

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Desenvolvimento Tecnológico
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Tese



**Síntese e aplicação de partículas de óxido de alumínio visando a proteção da
madeira**

Ezequiel Gallio

Pelotas, março de 2020.

Ezequiel Gallio

Síntese e aplicação de partículas de óxido de alumínio visando a proteção da madeira

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Darci Alberto Gatto

Co-Orientador: Prof^a. Dr^a. Patrícia Soares Bilhalva dos Santos
Prof. Dr. Rafael Beltrame

Pelotas, março de 2020.

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

G171s Gallio, Ezequiel

Síntese e aplicação de partículas de óxido de alumínio visando a proteção da madeira / Ezequiel Gallio ; Darci Alberto Gatto, orientador ; Patrícia Soares Bilhalva dos Santos, Rafael Beltrame, coorientadores. — Pelotas, 2020.
166 f. : il.

Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2020.

1. Métodos de síntese. 2. Alumina. 3. Pinus elliottii. 4. Deterioração. I. Gatto, Darci Alberto, orient. II. Santos, Patrícia Soares Bilhalva dos, coorient. III. Beltrame, Rafael, coorient. IV. Título.

CDD : 620.11063

Ezequiel Gallio

Síntese e aplicação de partículas de óxido de alumínio visando a proteção da madeira

Tese aprovada, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia da Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas.

Data da defesa: **03/03/2020.**

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Darci Alberto Gatto (Orientador)

Doutor em Recursos e Tecnologia de Produtos Florestais pela Universidade Federal de Santa Maria

Prof^a. Dr^a. Daniela Silva Lilge

Doutora em Recursos e Tecnologia de Produtos Florestais pela Universidade Federal de Santa Maria

Prof.^a Dr.^a Vanessa Sacramento Cerqueira

Doutora em Microbiologia Agrícola e do Ambiente pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dr.^a Silvia Helena Fuentes da Silva

Doutora em Engenharia de Materiais Renováveis pela Universidade do País Basco

Prof. Dr. Rogério Antônio Freitag

Doutor em Química Orgânica pela Universidade Federal de Santa Maria.

Dedico este trabalho a todos os familiares e amigos

Agradecimentos

À Deus, pela força e sabedoria para contornar os momentos difíceis.

À minha família inteira pelo apoio e suporte incondicional e por sempre acreditarem que com muito esforço os objetivos traçados podem ser atingidos, apesar dos percalços.

Ao meu orientador, Darci Alberto Gatto, pela amizade, auxílio e disponibilidade em aconselhar e ajudar na realização das tarefas propostas.

Aos coorientadores Patrícia Soares Bilhalva dos Santos e Rafael Beltrame, e aos professores e pesquisadores Paula Zanatta, André Luiz Missio e Pedro Henrique G. de Cademartori, pela ajuda e conselhos no desenvolvimento da pesquisa.

À todos os professores, adjuntos e colaboradores, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Aos colegas de pós-graduação Nidria Dias Cruz, Mário Antônio Pinto da Silva Júnior, Henrique Römer Schulz, Laíse Guerreiro, Andrey Pereira Acosta, Débora Duarte Ribes e demais colegas pela amizade e contribuições científicas para o desenvolvimento do trabalho.

Aos alunos de iniciação científica do Laboratório de Propriedades Físicas e Mecânicas da Madeira, do curso de Engenharia Industrial Madeireira e demais pesquisadores do Grupo de Pesquisa Ciência da Madeira, pela amizade e ajuda prestada para realizar as análises.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica do Sul (CEME-Sul), da Universidade Federal de Rio Grande (FURG), principalmente aos técnicos Rudmar Krumreick e Caroline Ruas, por realizarem as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET), e difração de raios X (DRX).

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de doutorado.

Aos demais colegas, amigos e funcionários não citados, mas que de uma forma ou outra contribuíram para a execução dessa pesquisa.

Obrigado!

***“Uma pessoa inteligente aprende com os seus erros,
uma pessoa sábia aprende com os erros dos outros”.***

(AUGUSTO CURY)

Resumo

GALLIO, Ezequiel. **Síntese e aplicação de partículas de óxido de alumínio visando a proteção da madeira.** 2020. 166 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2020.

Em um cotidiano tecnológico que busca cada vez mais por produtos viáveis economicamente e ambientalmente corretos almejando suprir a demanda de diversos setores, a utilização de partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3) torna-se uma alternativa promissora visando sua aplicação para a proteção da madeira. O Al_2O_3 se caracteriza por ser amplamente empregado em diversos setores industriais da sociedade, como eletroeletrônicos, catalisadores e formação de materiais compósitos. Mesmo possuindo ampla possibilidade de uso, a aplicação de partículas de óxido de alumínio em sua forma mais estável na proteção da madeira é pouco explorada. Tendo em vista que esse material renovável é combustível, e possui origem orgânica, o mesmo acaba se tornando passível de degradação por agentes xilófagos (como fungos e térmitas) e por agentes ambientais (radiação UV e chuva). Assim, a aplicação de partículas cerâmicas, como o Al_2O_3 , apresenta-se como uma alternativa promissora visando atenuar esses efeitos indesejáveis. Nesse contexto, o objetivo dessa pesquisa foi sintetizar partículas de Al_2O_3 pelos métodos de combustão e biossíntese, e posteriormente aplicar na espécie *Pinus elliottii* Engelm analisando alterações em propriedades físicas, mecânicas, térmicas e químicas, e na durabilidade natural da madeira após exposição a agentes xilófagos e ambientais. Para obter as partículas, a síntese por combustão foi realizada utilizando como reagentes ureia e nitrato nona hidratado, enquanto a biossíntese foi realizada com o óleo vegetal de babaçu (*Orbignya phalerata* Mart. ex Spreng.) como agente redutor e o nitrato de alumínio nona hidratado como agente precursor. Observou-se que o método de combustão possibilitou a obtenção de partículas cristalinas de fase alfa (α), a qual é a mais estável, enquanto pelo método de biossíntese obteve-se um material de característica amorfa. Após a impregnação na madeira e realização de todas as caracterizações, visualizou-se que as partículas melhoraram o desempenho da madeira quando submetida a um teste de retardamento de chamas, bem como, inibiram o desenvolvimento dos fungos apodrecedores *Trametes versicolor* e *Gloeophyllum trabeum* devido à formação de uma barreira física na madeira, demonstrando serem eficientes para essas finalidades. Quanto às propriedades físicas e mecânicas das madeiras envelhecidas artificialmente, a madeira que não foi impregnada com partículas sofreu maiores variações decorrentes da deterioração provocada pelas intempéries artificiais, principalmente na superfície da madeira. Logo, o tratamento com a impregnação de partículas de Al_2O_3 pode ser recomendado principalmente visando reduzir a inflamabilidade e proteger a madeira do ataque de xilófagos.

Palavras-chave: métodos de síntese, alumina, *Pinus elliottii*, deterioração.

Abstract

GALLIO, Ezequiel. **Synthesis and application of aluminum oxide particles aiming the wood protection**. 2020. 166 f. Thesis (Doctor Degree in Science and Engineering of Materials) – Science and Engineering of Materials Postgraduate Program, Center of Technological Development, Federal University of Pelotas, Pelotas, Brazil, 2020.

In a technological daily that seeks more for economically and environmentally correct products aiming to supply the demand of several sectors, the use of aluminum oxide particles becomes a promising alternative aiming its use for the protection of wood. These particles are characterized by being widely used in various industrial sectors of society, such as electronics, catalysts and the formation of composite materials. Even though it has a wide range of uses, the application of aluminum oxide particles in their most stable form to protect wood is very little explored. Considering that this renewable material is combustible, and has an organic origin, itself become susceptible to degradation by xylophagous agents (such as fungi and termites) and by environmental agents (UV radiation and rain). Thus, the application of ceramic particles, such as Al_2O_3 , presents itself as a promising alternative to mitigate these undesirable effects. In this context, the objective of this research was to synthesize particles of Al_2O_3 by the methods of combustion and biosynthesis, and after to apply on the *Pinus elliottii* Engelm specie analyzing changes in physical, mechanical, thermal and chemical properties, and in the natural durability of wood after exposure to xylophagous and environmental agents. To obtain the particles, the combustion synthesis was performed using urea and nonahydrate nitrate as reagents, while biosynthesis was carried out with babassu vegetable oil (*Orbignya phalerata* Mart. Ex Spreng.). It was observed that the combustion method made it possible to obtain crystalline particles and alpha phase (α), which is the most stable, while by the biosynthesis method, an amorphous material was obtained. After the impregnation inside the wood and performing all the characterizations, it was seen that the particles improved the performance of the wood when subjected to a flame retardation test, as well as, inhibited the development of the decaying fungi *Trametes versicolor* and *Gloeophyllum trabeum* due to the formation of a physical barrier in wood, proving to be efficient for these purposes. Regarding the physical and mechanical properties of artificially weathered wood, that was not impregnated with particles suffered greater variations due to the deterioration caused by artificial weathering, mainly on the surface of the wood. Therefore, this treatment with the impregnation of Al_2O_3 particle can be recommended mainly in order to reduce flammability and protect the wood from attack by xylophages.

Key-words: synthesis methods, alumina, *Pinus elliottii*, deterioration.

Lista de Figuras

Capítulo 1

- Figura 1** Composição química aproximada das classes de madeiras das coníferas e folhosas..... 23
- Figura 2** Diferenciação entre a formação das microfibrilas, da zona cristalina e zona amorfa da celulose..... 24

Capítulo 2

- Figura 1** Etapas da síntese de combustão visando obter partículas de alumina (Al_2O_3): A – material precursor; B – aquecimento do material; C – autoignição do material e formação de partículas; D – Resfriamento de partículas; E – material poroso (partículas) obtido por síntese de combustão..... 47
- Figura 2** Espectros FT-IR das partículas obtidas por processo de biossíntese (BS) e combustão com diferentes razões de nitrato/ureia (1:1; 1:2,5; 1:5; 1:7,5; 1:10)..... 51
- Figura 3** Padrões de difração de partículas obtidas por processo de biossíntese (BS) e combustão com diferentes razões de nitrato/ureia (1:1; 1:2,5; 1:5; 1:7,5; 1:10)..... 52
- Figura 4** Padrões de difração e índices de Miller (h, k, l) do óxido de alumínio (Al_2O_3) sintetizado e calcinado em diferentes faixas de temperaturas..... 54
- Figura 5** Valores de intensidades relativas (IR) e as respectivas posições 2θ dos 7 picos mais intensos das amostras de Al_2O_3 sintetizadas e calcinadas em diferentes faixas de temperaturas..... 55
- Figura 6** Distância interplanar (A) e tamanho de cristalito (B) do óxido de alumínio (Al_2O_3) sintetizado e calcinado em diferentes faixas de temperaturas..... 56
- Figura 7** Espectros FT-IR do óxido de alumínio (Al_2O_3) sintetizado e calcinado em diferentes faixas de temperaturas..... 57
- Figura 8** Curvas TGA do óxido de alumínio (Al_2O_3) sintetizado e calcinado em diferentes faixas de temperaturas..... 58
- Figura 9** Espectros EDS dos óxidos de alumínio (Al_2O_3) sintetizados via combustão da ureia e do nitrato de alumínio, e calcinados à 800 °C (A) e 1100 °C (B)..... 59

Figura 10	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do óxido de alumínio (Al_2O_3) sintetizado e calcinado em diferentes faixas de temperaturas (pó de partida: A – x10.000 e B – x20.000; calcinado à 800 °C: C – x10.000 e D – x20.000; calcinado à 1100 °C: E – x10.000 e F – x20.000).....	60
------------------	---	----

Capítulo 3

Figura 1	Aparato para realização do teste de retardamento de chamas, com haste retrátil (posições A e B).....	72
Figura 2	Curvas de degradação dos corpos de prova de <i>Pinus elliottii</i> submetidos ao teste de inflamabilidade, em que: C _{TRL} – controle; PAS – tratamento da madeira com poliacrilato de sódio; Al_2O_3 0,1%, 0,3% e 0,5% – tratamento da madeira com diferentes cargas de partículas de óxido de alumínio.....	77
Figura 3	Etapas envolvidas no teste de inflamabilidade da madeira: aquecimento na face inferior do corpo de prova (A, B); combustão inicial (C, D, E, F); aquecimento da face superior do corpo de prova (G, H); combustão final (I); término do teste (J).....	78
Figura 4	Espectros FT-IR das partículas de óxido de alumínio – Al_2O_3 (A) e da madeira de <i>Pinus elliottii</i> (B).....	82
Figura 5	Espectros FT-IR da madeira de <i>Pinus elliottii</i> impregnada com diferentes cargas de partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3), analisada na superfície (A) e no interior (B).....	84
Figura 6	Curvas da análise termogravimétrica – TGA (A) e da derivada termogravimétrica – DTG (B) da madeira controle (C _{TRL}) da madeira de <i>Pinus elliottii</i> e daquelas submetidas à impregnação com diferentes cargas de partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3).....	85
Figura 7	Variação percentual média da massa específica aparente ao teor de umidade de 12% – p_{12} (A) e do teor de umidade de equilíbrio – TU_E (B) do tratamento controle (C _{TRL}) da madeira de <i>Pinus elliottii</i> e daquelas tratadas com diferentes cargas de partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3), e posteriormente submetidas ao ensaio de envelhecimento artificial. * – difere significativamente com 5% de probabilidade de erro ($p < 0,05$) pelo teste F de Snedecor.....	87

Figura 8	Variação percentual média do módulo de ruptura (MOR), módulo de elasticidade – MOE (B) e dureza Janka (C) do tratamento controle (C _{TRL}) da madeira de <i>Pinus elliottii</i> e daquelas tratadas com diferentes cargas de partículas de óxido de alumínio (Al ₂ O ₃), e posteriormente submetidas ao ensaio de envelhecimento artificial. * – difere significativamente com 5% de probabilidade de erro (p < 0,05) pelo teste F de Snedecor.....	88
Figura 9	Espectros FT-IR do controle (C _{TRL}) do <i>Pinus elliottii</i> submetido ao envelhecimento artificial, analisando a superfície (A) e o interior (B) dos corpos de prova.....	90
Figura 10	Valores médios de razões de lignina/carboidratos (I ₁₅₀₉ /I ₈₉₀ ; I ₁₅₀₉ /I ₁₃₇₀ ; I ₁₅₀₉ /I ₁₄₂₀ ; I ₁₅₀₉ /I ₁₇₄₀) da superfície (A) e do interior (B) da madeira do tratamento controle (C _{TRL}) da madeira de <i>Pinus elliottii</i> submetida ao envelhecimento acelerado. Letras iguais para uma mesma razão não apresentam diferença significativa em 5% de probabilidade de erro conforme o teste F de Snedecor (p < 0,05).....	91
Figura 11	Espectros FT-IR do <i>Pinus elliottii</i> tratado com uma carga de 0,1% de partículas de óxido de alumínio (Al ₂ O ₃) submetida ao envelhecimento artificial, analisando a superfície (A) e o interior (B) dos corpos de prova.....	91
Figura 12	Valores médios de razões de lignina/carboidratos (I ₁₅₀₉ /I ₈₉₀ ; I ₁₅₀₉ /I ₁₃₇₀ ; I ₁₅₀₉ /I ₁₄₂₀ ; I ₁₅₀₉ /I ₁₇₄₀) da superfície (A) e do interior (B) da madeira de <i>Pinus elliottii</i> , tratada com carga de 0,1% de partículas de óxido de alumínio (Al ₂ O ₃), e submetida ao envelhecimento acelerado. Letras iguais para uma mesma razão não apresentam diferença significativa em 5% de probabilidade de erro conforme o teste F de Snedecor (p < 0,05).....	92
Figura 13	Espectros FT-IR do <i>Pinus elliottii</i> tratado com uma carga de 0,3% de partículas de óxido de alumínio (Al ₂ O ₃) submetida ao envelhecimento artificial, analisando a superfície (A) e o interior (B) dos corpos de prova.....	93
Figura 14	Valores médios de razões de lignina/carboidratos (I ₁₅₀₉ /I ₈₉₀ ; I ₁₅₀₉ /I ₁₃₇₀ ; I ₁₅₀₉ /I ₁₄₂₀ ; I ₁₅₀₉ /I ₁₇₄₀) da superfície (A) e do interior (B) da madeira de <i>Pinus elliottii</i> , tratada com carga de 0,3% de partículas de óxido de alumínio (Al ₂ O ₃), e submetida ao envelhecimento acelerado. Letras iguais para uma mesma razão não apresentam diferença significativa em 5% de probabilidade de erro conforme o teste F de Snedecor (p < 0,05).....	94
Figura 15	Espectros FT-IR do <i>Pinus elliottii</i> tratado com uma carga de 0,5% de partículas de óxido de alumínio (Al ₂ O ₃) submetida ao envelhecimento artificial, analisando a superfície (A) e o interior (B) dos corpos de prova.....	94

Figura 16	Valores médios de razões de lignina/carboidratos (I_{1509}/I_{890} ; I_{1509}/I_{1370} ; I_{1509}/I_{1420} ; I_{1509}/I_{1740}) da superfície (A) e do interior (B) da madeira de <i>Pinus elliottii</i> , tratada com carga de 0,5% de partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3), e submetida ao envelhecimento acelerado. Letras iguais para uma mesma razão não apresentam diferença significativa em 5% de probabilidade de erro conforme o teste F de Snedecor ($p < 0,05$).....	95
Figura 17	Curvas das análises termogravimétricas – TGA (A) e das derivadas termogravimétricas – DTG (B) do controle (C_{TRL}) e do mesmo tratamento submetido ao ensaio de envelhecimento acelerado ($C_{TRL} - ENV$) da madeira de <i>Pinus elliottii</i>	97
Figura 18	Curvas das análises termogravimétricas – TGA (A) e das derivadas termogravimétricas – DTG (B) do tratamento com carga de 0,1% de partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3 0,1%) e do mesmo tratamento submetido ao ensaio de envelhecimento acelerado (Al_2O_3 0,1% – ENV) da madeira de <i>Pinus elliottii</i>	98
Figura 19	Curvas das análises termogravimétricas – TGA (A) e das derivadas termogravimétricas – DTG (B) do tratamento com carga de 0,3% de partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3 0,3%) e do mesmo tratamento submetido ao ensaio de envelhecimento acelerado (Al_2O_3 0,3% – ENV) da madeira de <i>Pinus elliottii</i>	99
Figura 20	Curvas das análises termogravimétricas – TGA (A) e das derivadas termogravimétricas – DTG (B) do tratamento com carga de 0,5% de partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3 0,5%) e do mesmo tratamento submetido ao ensaio de envelhecimento acelerado (Al_2O_3 0,5% – ENV) da madeira de <i>Pinus elliottii</i>	100

Capítulo 4

Figura 1	Distribuição dos corpos de prova e dos micélios fúngicos nas placas de petri.....	116
Figura 2	Ilustração com a dimensão do corpo de prova e da posição de retirada da amostra para análise por MEV, em que: R – radial, L – longitudinal, T – tangencial.....	117
Figura 3	Espectros EDS dos tratamentos da madeira de <i>Pinus elliottii</i> : A – PE; B – PE + 0,1% Al_2O_3 ; C – PE + 0,3% Al_2O_3 ; D – PE + 0,5% Al_2O_3	120
Figura 4	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos tratamentos da madeira de <i>Pinus elliottii</i> : A – PE; B – PE + 0,1% Al_2O_3 ; C – PE + 0,3% Al_2O_3 ; D – PE + 0,5% Al_2O_3	120

Figura 5	Espectro FT-IR das partículas de alumina – Al_2O_3	122
Figura 6	Espectros FT-IR da madeira de <i>Pinus elliottii</i> (PE) tratada com diferentes cargas de partículas de alumina (Al_2O_3) analisando a superfície (A) e o interior (B) dos corpos de prova.....	123
Figura 7	Curvas da análise termogravimétrica – TGA (A) e da derivada termogravimétrica – DTG (B) da madeira de <i>Pinus elliottii</i> (PE) tratada com diferentes cargas de partículas de alumina (Al_2O_3).....	124
Figura 8	Fungo de podridão branca <i>Trametes versicolor</i> : A – início do teste com o controle; B – início do teste com a madeira tratada com 0,3% de carga de partículas de alumina (Al_2O_3); C – término do teste com a madeira controle; D – término do teste com a madeira tratada com 0,3% de carga de partículas de alumina (Al_2O_3). Fungo de podridão parda <i>Gloeophyllum trabeum</i> : A – início do teste com o controle; B – início do teste com a madeira tratada com 0,5% de carga de partículas de alumina (Al_2O_3); C – término do teste com a madeira controle; D – término do teste com a madeira tratada com 0,5% de carga de partículas de alumina (Al_2O_3).....	127
Figura 9	Corpos de prova sadios e deteriorados pelos fungos <i>Trametes versicolor</i> e <i>Gloeophyllum trabeum</i>	128
Figura 10	Espectros FT-IR da superfície (A) e do interior (B) da madeira de <i>Pinus elliottii</i> (PE) e da deteriorada pelos fungos apodrecedores <i>Trametes versicolor</i> (TV) e <i>Gloeophyllum trabeum</i> (GT).....	129
Figura 11	Valores médios de razões de lignina/carboidratos (I_{1509}/I_{890} ; I_{1509}/I_{1370} ; I_{1509}/I_{1420} ; I_{1509}/I_{1740}) da superfície (A) e do interior (B) da madeira de <i>Pinus elliottii</i> e da deteriorada pelos fungos apodrecedores <i>Trametes versicolor</i> e <i>Gloeophyllum trabeum</i> . Em que: linhas verticais apresentam o desvio padrão do tratamento e as médias seguidas pela mesma letra sobre as colunas não apresentam diferenças significativas em 5% de probabilidade de erro, conforme o teste F de Snedecor ($p < 0,05$).....	130
Figura 12	Espectros FT-IR da superfície – S (A) e do interior – I (B) da madeira de <i>P. elliottii</i> (PE) impregnada com 0,1% de carga de partículas de alumina (Al_2O_3) e da deteriorada pelos fungos apodrecedores <i>Trametes versicolor</i> (TV) e <i>Gloeophyllum trabeum</i> (GT).....	131

Figura 13	Valores médios de razões de lignina/carboidratos (I_{1509}/I_{890} ; I_{1509}/I_{1370} ; I_{1509}/I_{1420} ; I_{1509}/I_{1740}) da superfície (A) e do interior (B) da madeira de <i>Pinus elliottii</i> impregnada com 0,1% de carga de partículas de alumina (Al_2O_3) e da deteriorada pelos fungos apodrecedores <i>Trametes versicolor</i> (TV) e <i>Gloeophyllum trabeum</i> (GT). Em que: linhas verticais apresentam o desvio padrão do tratamento e as médias seguidas pela mesma letra sobre as colunas não apresentam diferenças significativas em 5% de probabilidade de erro, conforme o teste F de Snedecor ($p < 0,05$).....	131
Figura 14	Espectros FT-IR da superfície – S (A) e do interior – I (B) da madeira de <i>Pinus elliottii</i> (PE) impregnada com 0,3% de carga de partículas de alumina (Al_2O_3) e da deteriorada pelos fungos apodrecedores <i>Trametes versicolor</i> (TV) e <i>Gloeophyllum trabeum</i> (GT).....	132
Figura 15	Valores médios de razões de lignina/carboidratos (I_{1509}/I_{890} ; I_{1509}/I_{1370} ; I_{1509}/I_{1420} ; I_{1509}/I_{1740}) da superfície (A) e do interior (B) da madeira de <i>Pinus elliottii</i> (PE) impregnada com 0,3% de carga de partículas de alumina (Al_2O_3) e da deteriorada pelos fungos apodrecedores <i>Trametes versicolor</i> (TV) e <i>Gloeophyllum trabeum</i> (GT). Em que: linhas verticais apresentam o desvio padrão do tratamento e as médias seguidas pela mesma letra sobre as colunas não apresentam diferenças significativas em 5% de probabilidade de erro, conforme o teste F de Snedecor ($p < 0,05$).....	133
Figura 16	Espectros FT-IR da superfície – S (A) e do interior – I (B) da madeira de <i>Pinus elliottii</i> (PE) impregnada com 0,5% de carga de partículas de alumina (Al_2O_3) e da deteriorada pelos fungos apodrecedores <i>Trametes versicolor</i> (TV) e <i>Gloeophyllum trabeum</i> (GT).....	134
Figura 17	Valores médios de razões de lignina/carboidratos (I_{1509}/I_{890} ; I_{1509}/I_{1370} ; I_{1509}/I_{1420} ; I_{1509}/I_{1740}) da superfície (A) e do interior (B) da madeira de <i>Pinus elliottii</i> impregnada com 0,5% de carga de partículas de alumina (Al_2O_3) e da deteriorada pelos fungos apodrecedores <i>Trametes versicolor</i> e <i>Gloeophyllum trabeum</i> . Em que: linhas verticais apresentam o desvio padrão do tratamento e as médias seguidas pela mesma letra sobre as colunas não apresentam diferenças significativas em 5% de probabilidade de erro, conforme o teste F de Snedecor ($p < 0,05$).....	135
Figura 18	Curvas da análise termogravimétrica – TGA (A) e da 1ª derivada termogravimétrica – DTG (B) da madeira de <i>Pinus elliottii</i> (PE) deteriorada pelos fungos <i>Trametes versicolor</i> (TV) e <i>Gloeophyllum trabeum</i> (GT).....	137

- Figura 19** Curvas da análise termogravimétrica – TGA (A) e da derivada termogravimétrica – DTG (B) da madeira de *Pinus elliottii* (PE) impregnada com 0,1% de partículas de alumina (Al_2O_3) deteriorada pelos fungos *Trametes versicolor* (TV) e *Gloeophyllum trabeum* (GT)..... 139
- Figura 20** Curvas da análise termogravimétrica – TGA (A) e da derivada termogravimétrica – DTG (B) da madeira de *Pinus elliottii* (PE) impregnada com 0,3% de partículas de alumina (Al_2O_3) deteriorada pelos fungos *Trametes versicolor* (TV) e *Gloeophyllum trabeum* (GT)..... 140
- Figura 21** Curvas da análise termogravimétrica – TGA (A) e da derivada termogravimétrica – DTG (B) da madeira de *Pinus elliottii* (PE) impregnada com 0,5% de partículas de alumina (Al_2O_3) deteriorada pelos fungos *Trametes versicolor* (TV) e *Gloeophyllum trabeum* (GT)..... 141

Lista de Tabelas

Capítulo 2

Tabela 1	Propriedades das matérias primas dos reagentes utilizados para a síntese.....	45
Tabela 2	Equações para determinação de parâmetros complementares do óxido de alumínio analisado por DRX.....	49

Capítulo 3

Tabela 1	Equações para a determinação de propriedades físicas das madeiras tratadas, deterioradas por xilófagos e submetidas ao ensaio de envelhecimento artificial acelerado.....	73
Tabela 2	Valores médios e resumo da análise estatística para a massa específica aparente ao teor de umidade de 12% (p_{12}) e teor de umidade de equilíbrio (TU_E) do tratamento controle (C_{TRL}) da madeira de <i>Pinus elliottii</i> e daquelas tratadas com diferentes cargas de partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3).....	79
Tabela 3	Valores médios e resumo da análise estatística para o módulo de ruptura (MOR), módulo de elasticidade (MOE) e dureza Janka (MPa) do tratamento controle (C_{TRL}) da madeira de <i>Pinus elliottii</i> e daquelas tratadas com diferentes cargas de partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3).....	80
Tabela 4	Perdas de massa em diferentes faixas de temperaturas de degradação térmica dos tratamentos na madeira de <i>Pinus elliottii</i> com diferentes cargas de partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3) e daquelas submetidas ao envelhecimento artificial (ENV).....	101

Capítulo 4

Tabela 1	Caracterização dos tratamentos da madeira com alumina (Al_2O_3).....	114
Tabela 2	Relação entre os constituintes primários da madeira (C – celulose; H – hemiceluloses e L – lignina) com os tipos de ligação/vibração e as respectivas bandas correspondentes no espectro do infravermelho.....	122

Tabela 3	Massa residual (MR), perdas de massas em diferentes faixas de temperaturas, e temperaturas extrapoladas de início (T _{ONSET}), término (T _{ENDSET}) e no pico máximo (T _{MÁX}) de degradação da região das hemiceluloses e celulose, da madeira de <i>Pinus elliottii</i> (PE) impregnada com diferentes cargas de alumina (Al ₂ O ₃) deteriorada pelos fungos <i>Trametes versicolor</i> (TV) e <i>Gloeophyllum trabeum</i> (GT).....	124
Tabela 4	Resumo estatístico e valores percentuais médios de perda de massa (PM) da madeira de <i>Pinus elliottii</i> (PE) não tratada e da impregnada com diferentes cargas de partículas de alumina (Al ₂ O ₃) submetidas ao ataque dos fungos apodrecedores <i>Trametes versicolor</i> e <i>Gloeophyllum trabeum</i>	126
Tabela 5	Massa residual (MR), perdas de massas em diferentes faixas de temperaturas, e temperaturas extrapoladas de início (T _{ONSET}), término (T _{ENDSET}) e no pico máximo (T _{MÁX}) de degradação da região das hemiceluloses e celulose, da madeira de <i>Pinus elliottii</i> (PE) deteriorada pelos fungos <i>Trametes versicolor</i> (TV) e <i>Gloeophyllum trabeum</i> (GT).....	138
Tabela 6	Perdas de massas em diferentes faixas de temperaturas, e temperaturas extrapoladas de início (T _{ONSET}), término (T _{ENDSET}) e no pico máximo (T _{MÁX}) de degradação da região das hemiceluloses e celulose, da madeira de <i>Pinus elliottii</i> (PE) impregnada com 0,1% de partículas de alumina (Al ₂ O ₃) deteriorada pelos fungos <i>Trametes versicolor</i> (TV) e <i>Gloeophyllum trabeum</i> (GT).....	139
Tabela 7	Perdas de massas em diferentes faixas de temperaturas, e temperaturas extrapoladas de início (T _{ONSET}), término (T _{ENDSET}) e no pico máximo (T _{MÁX}) de degradação da região das hemiceluloses e celulose, da madeira de <i>Pinus elliottii</i> (PE) impregnada com 0,3% de partículas de alumina (Al ₂ O ₃) deteriorada pelos fungos <i>Trametes versicolor</i> (TV) e <i>Gloeophyllum trabeum</i> (GT).....	140
Tabela 8	Perdas de massas em diferentes faixas de temperaturas, e temperaturas extrapoladas de início (T _{ONSET}), término (T _{ENDSET}) e no pico máximo (T _{MÁX}) de degradação da região das hemiceluloses e celulose, da madeira de <i>Pinus elliottii</i> (PE) impregnada com 0,5% de partículas de alumina (Al ₂ O ₃) deteriorada pelos fungos <i>Trametes versicolor</i> (TV) e <i>Gloeophyllum trabeum</i> (GT).....	142

Sumário

Estrutura da Tese	22
Capítulo 1 – Revisão de Literatura	23
1 Madeira	23
1.1 <i>Pinus elliottii</i>	25
1.2 Deterioração por agentes biológicos, do ambiente e fogo	25
1.3 Proteção da madeira	28
2 Óxido de Alumínio (Al₂O₃) e a Proteção da Madeira	30
2.1 Síntese de partículas de óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	31
Referências	32
Capítulo 2 – Caracterização de partículas obtidas via dois métodos de síntese.....	41
Resumo	41
Palavras-chave	41
Characterization of particles obtained from two synthesis methods	41
Abstract.....	41
Keywords	42
1 Introdução	42
2 Metodologia	45
2.1 Métodos de síntese empregados para obtenção das partículas	45
2.2 Caracterização das partículas sintetizadas por dois processos	47
2.2.1 Espectroscopia no infravermelho.....	47
2.2.2 Difração de Raios-X (DRX)	48
2.3 Caracterização das partículas de alumina sintetizadas por combustão (1:2,5) e calcinadas	48
2.3.1 Difração de Raios-X (DRX).....	48
2.3.2 Características termoquímicas do Al ₂ O ₃ calcinado.....	49
2.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	49
3 Resultados e Discussão	50

3.1 Processos de síntese	50
3.2 Tratamentos de calcinação	53
4 Conclusões	61
Agradecimentos	62
Referências	62

Capítulo 3 – Propriedades tecnológicas de uma conífera impregnada com óxido de alumínio e submetida ao envelhecimento artificial.....67

Resumo	67
Palavras-chave	67
Technological properties of a conifer impregnated with aluminum oxide and subjected to artificial weathering	68
Abstract	68
Keywords	68
1 Introdução.....	68
2 Material e Métodos	70
2.1 Material utilizado e tratamentos com partículas de Al_2O_3	70
2.2 Modificação da madeira de pinus com partículas cerâmicas	71
2.3 Retardamento de chamas da madeira	72
2.4 Ensaio de envelhecimento artificial	73
2.5 Caracterização das propriedades das madeiras impregnadas e envelhecidas	73
2.5.1 Propriedades físicas.....	73
2.5.2 Propriedades mecânicas	74
2.5.3 Análise térmica e química das madeiras	74
2.6 Análise estatística dos resultados	75
3 Resultados e Discussão	76
3.1 Eficiência da impregnação de partículas de Al_2O_3 no retardamento de chamas.....	76
3.2 Caracterização de propriedades físicas e mecânicas da madeira de pinus impregnada com partículas de Al_2O_3	79
3.3 Caracterização de propriedades químicas e térmicas da madeira de pinus tratada com partículas de Al_2O_3	81

3.4 Caracterização de propriedades da madeira envelhecida artificialmente	87
3.4.1 Propriedades físicas.....	87
3.4.2 Propriedades mecânicas	88
3.4.3 Análise química qualitativa	89
3.4.4 Análise térmica	97
4 Conclusões	100
Agradecimentos	103
Referências	103
 Capítulo 4 – Durabilidade natural da madeira de <i>Pinus elliottii</i> impregnada com alumina.....	 110
 Resumo	 110
Palavras-chave	110
Natural durability of <i>Pinus elliottii</i> wood impregnated with alumina	110
Abstract.....	110
Keywords	111
1 Introdução.....	111
2 Material e Métodos	113
2.1 Material utilizado	113
2.2 Tratamentos e impregnação da alumina na madeira	114
2.3 Ensaio de biodeterioração com fungos	115
2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	116
2.5 Caracterização das madeiras deterioradas	117
2.5.1 Perda de massa.....	117
2.5.2 Análise química quantitativa e qualitativa	117
2.5.3 Estabilidade térmica	118
2.6 Análise estatística	119
3. Resultados e Discussão	119
3.1 Caracterização do pinus impregnado com partículas de alumina (Al_2O_3)	119
3.2 Durabilidade biológica do <i>Pinus</i> submetido ao apodrecimento por fungos	126
3.2.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).....	128

3.2.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	137
4 Conclusões	143
Agradecimentos	144
Referências	145
Capítulo 5 – Considerações Finais	151
Apêndices	153

Estrutura da Tese

Essa tese busca fornecer embasamento teórico e científico acerca de um modelo alternativo de síntese de óxido de alumínio (Al_2O_3) aos já consolidados no mercado, tendo em vista que essas partículas cerâmicas (devido as suas excelentes propriedades) possuem uma vasta possibilidade de aplicação, e um potencial ainda pouco explorado sobre sua utilização em conjunto com a madeira. Assim, esta pesquisa foi estruturada em capítulos, dos quais 3 são artigos científicos, visando destacar os resultados obtidos e facilitar a compreensão por parte do leitor a respeito do teor da pesquisa e temas abordados.

O **Capítulo 1**, por meio de uma breve revisão de literatura, busca fornecer ao leitor um embasamento teórico considerando os principais tópicos que foram abordados na pesquisa, bem como, apresentar novos tipos de métodos e aplicações para partículas inorgânicas na madeira.

Tendo em vista o elevado preço do óxido de alumínio ou alumina comercial, o **Capítulo 2** apresenta um método alternativo para a síntese de Al_2O_3 . Nesse trabalho, o método por combustão demonstrou ser eficiente visando a obtenção de partículas cerâmicas, como elevado grau de cristalinidade e estabilidade térmica, possibilitando sua aplicação em outras finalidades, como tratamentos visando sua impregnação na madeira.

No **Capítulo 3**, após aplicação no *Pinus elliottii* Engelm., se observa que o Al_2O_3 possui potencial para retardar a propagação de chamas, mesmo que não possua grande influência na proteção em função da exposição à luz UV e água. Outro resultado que merece destaque é a eficiência contra a deterioração provocada pelos fungos de podridão branca e parda *Trametes versicolor* e *Gloeophyllum trabeum*, respectivamente, abordado no artigo do **Capítulo 4**.

Ao final, o **Capítulo 5** é constituído pelas considerações finais em função dos objetivos alcançados, sugerindo novas pesquisas relacionadas à maneira de utilização dessas partículas na madeira.

Capítulo 1 – Revisão de Literatura

1 Madeira

A madeira é um compósito anisotrópico biopolimérico, poroso e higroscópico, formado pela união da matriz de celulose, hemicelulose e lignina, com extrativos orgânicos e elementos inorgânicos em quantidades reduzidas (MORAIS; NASCIMENTO; MELO, 2005; ROWELL, 2014; GARCEZ et al., 2016). Esse material possui estruturação complexa, originando-se da união de componentes principais ou fundamentais e metabólitos secundários ou acidentais (SEVERO; CALONEGO; SANSÍGOLO, 2006), variando entre as mais diversas espécies e classes (Figura 1).

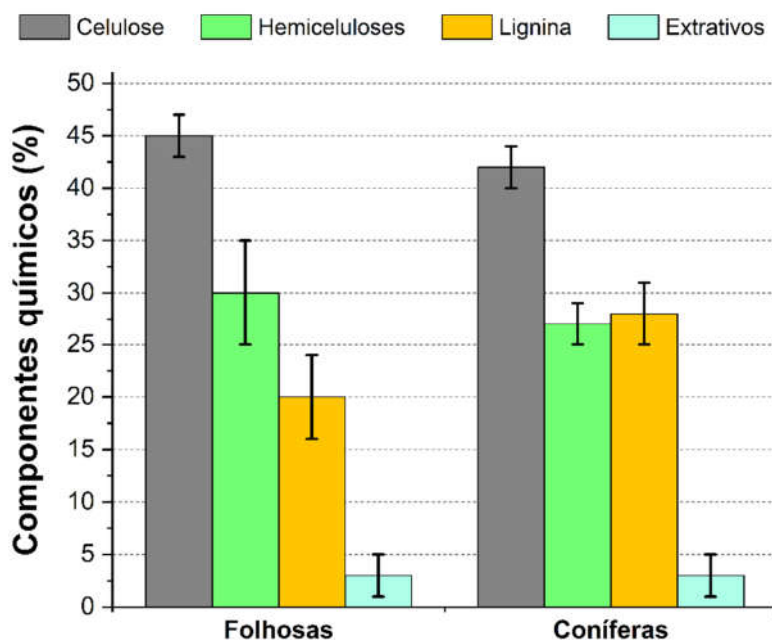


Figura 1. Composição química aproximada das classes de madeiras das coníferas e folhosas.

Fonte – Adaptado de MORAIS; NASCIMENTO; MELO (2005).

A celulose forma-se a partir da união de unidades de glucose ($C_6H_{12}O_6$), sendo que as moléculas desse componente químico se encontram aleatoriamente

organizadas, unidas por ligações de hidrogênio, e constituídas por zonas cristalinas e amorfas (Figura 2), dependendo do grau de polimerização (empacotamento) das moléculas (ROWELL et al., 2005). Conforme Garcez et al. (2016), trata-se do constituinte químico com maior representatividade na madeira, influenciando diretamente as características desse material.

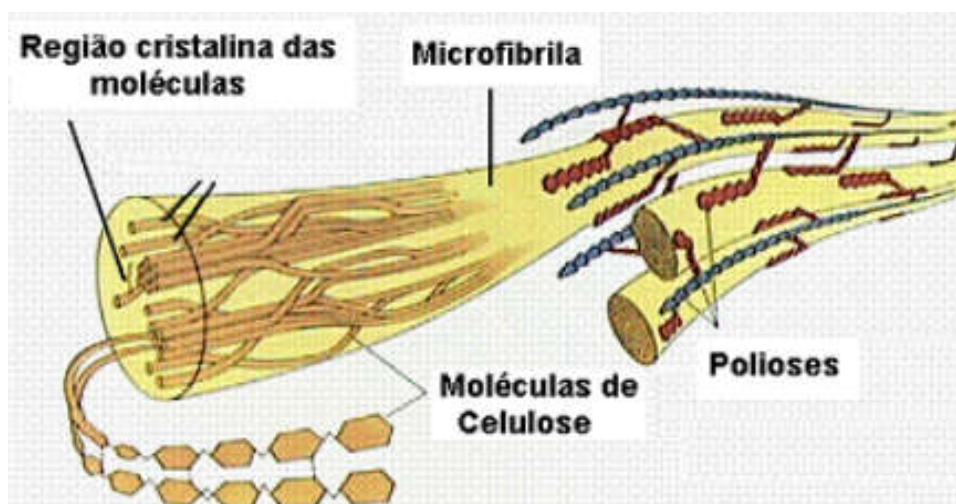


Figura 2. Diferenciação entre a formação das microfibrilas, da zona cristalina e zona amorfa da celulose.

Fonte – KLOCK et al. (2005).

Já as hemiceluloses, que se encontram intimamente associadas à celulose e contribuem como componente estrutural, são formadas em sua maioria por polissacarídeos com reduzido grau de polimerização, contendo principalmente xilopirranose, glucopirranose, galactopirranose, arabinopirranose, manopirranose, ácido glucopiranosilurônico, ácido galactopiranosilurônico, e menores quantidades de outros açúcares de difícil determinação (ROWELL et al., 2005), tornam-se as principais responsáveis pela absorção de umidade da madeira (ROWELL, 2014).

A lignina é um polímero amorfo e altamente complexo, formada a partir da biossíntese dos alcoóis cumarílico, coniferílico e sinapílico por processo de polimerização desencadeado pela ação de enzimas (ROWELL et al., 2005). Conforme Saliba et al. (2001), a lignina torna-se a principal responsável pela resistência mecânica da madeira. Já Braz et al. (2014) argumentaram que a celulose e a lignina atuam de maneira conjunta nas características mecânicas desse material.

Os constituintes acidentais ou extrativos da madeira são caracterizados por sua solubilidade em água ou solventes orgânicos neutros, compostos de substâncias fenólicas, taninos, óleos essenciais, ceras, ácidos graxos e outros componentes de baixo peso molecular (ROWELL et al., 2005; CARVALHO et al., 2009). Esses são associados à durabilidade natural da madeira, pois compostos como os fenóis, polifenóis e taninos, os quais compõem os extrativos, conferem aumento na resistência biológica diante da biodeterioração ocasionada por agentes xilófagos, a qual varia entre as diferentes espécies (OLIVEIRA et al., 2005; BARBOSA et al., 2007; PAES et al., 2013).

1.1 *Pinus elliottii*

Nas regiões Sul e Sudeste do Brasil, a espécie *Pinus elliottii* é a segunda conífera mais plantada por apresentar uma madeira de qualidade e extremamente versátil no que tange o uso ao qual se destina (AGUIAR et al., 2011). Espécies do gênero *Pinus* são caracterizadas por apresentarem rápido desenvolvimento (ALMEIDA et al. 2012), adaptando-se a diversas condições de crescimento desfavoráveis, como solo rasos e de baixa fertilidade, e susceptibilidade à geadas (GILMAN; WATSON, 1994; FLORIANO et al., 2009).

Em seu estudo com *Pinus elliottii* com 13 anos, Mattos et al. (2011) encontraram uma massa específica básica de aproximadamente 0,413 g/cm³. Assim, essa espécie pode ser utilizada para a obtenção de resina (extração do breu e da terebintina), construção civil, movelaria, painéis de aglomerado, chapas de MDF, celulose, papel e embalagens (BERNARDIS; POPOFF, 2009; FLORIANO et al., 2009; MISSIO et al., 2015).

Acerca da durabilidade e preservação do *Pinus elliottii* (com 26 anos de idade), Bernardis; Popoff (2009) observaram uma perda de massa de 21,45% após ensaio de apodrecimento acelerado com o fungo de podridão branca *Pycnoporus sanguineus*.

1.2 Deterioração por agentes biológicos, do ambiente e fogo

A madeira é um material passível de deterioração por agentes bióticos, tais quais os insetos e fungos, e abióticos, em que se enquadram o vento, a precipitação, a umidade e a radiação solar (ARAUJO; MAGALHÃES; OLIVEIRA, 2012; ABREU et al., 2013), devido a estrutura e composição química. Dentre os agentes xilófagos, os fungos e os térmitas são responsáveis por causarem danos significativos, pois sua fonte de alimento reside nos constituintes orgânicos presentes na parede celular (ISLAM et al., 2009, MOTTA et al., 2013; CORASSA et al., 2014).

Conforme Aguiar; Ferraz (2011), as substâncias utilizadas pelo metabolismo de agentes deterioradores de biomassa lignocelulósica são obtidas a partir da desestruturação da parede celular e despolimerização dos componentes principais, por meio do desenvolvimento do sistema metabólico complexo desses organismos.

Nesse contexto, o processo de deterioração por parte de fungos apodrecedores ocorre pela produção e liberação de enzimas lignocelulolíticas que despolimerizam a celulose, hemicelulose e lignina, convertendo-as em compostos de menor massa, possibilitando sua absorção (ARANTES; MILAGRES, 2009).

Ainda, existem dois tipos de fungos de podridão que possuem propriedades enzimáticas próprias: os de podridão branca, que decompõem de forma indistinta os constituintes principais da madeira, e os de podridão parda, os quais se caracterizam pela despolimerização dos polissacarídeos (celulose e hemicelulose) da parede celular (OLIVEIRA et al., 2005). As características relacionadas à resistência que esse material orgânico oferece ao ataque de xilófagos variam entre espécies diferentes e em uma mesma espécie (ABREU et al. 2013), dependendo de suas características tecnológicas.

Nesse contexto, as determinações das propriedades desse material são fundamentais visando uma recomendação adequada em função da finalidade a qual se destina (COSTA et al., 2011; VIDAL et al., 2015). A seleção de uma espécie inadequada compromete a qualidade do produto final, gerando custos para a manutenção e reposição de peças danificadas (PAES et al., 2013). Isso ocorre devido ao ataque de xilófagos alterar as características dos componentes químicos principais (celulose, hemiceluloses e lignina), afetando as propriedades inerentes a esse material.

Os fungos de podridão branca, por não apresentarem seletividade quanto ao componente químico a ser deteriorado, alteram todas as propriedades tecnológicas

da madeira, devido às alterações da composição química por meio da despolimerização de seus constituintes (OLIVEIRA et al., 2005; FACKLER; SCHWANNINGER, 2012).

Acerca da influência da biodeterioração provocada por fungos no teor de umidade de equilíbrio da madeira, Calonego et al. (2013) observaram que após o período de exposição ao fungo *Pycnoporus sanguineus*, houve aumento no valor percentual dessa propriedade no *Eucalyptus grandis* deteriorado, em comparação ao grupo controle.

O aumento no teor de umidade de equilíbrio indica que o material necessita de maior quantidade de umidade para entrar em equilíbrio com o ambiente ao qual se encontra, dificultando a secagem e propiciando o surgimento de defeitos. Stangerlin et al. (2010) notaram que o aumento nessa propriedade até condição saturada acarretou em redução na resistência mecânica da espécie de *Carya illinoensis*.

Malakani et al. (2014) observaram redução na massa e na resistência mecânica de amostras de *Fagus orientalis* expostas à deterioração pelo fungo de podridão branca *Coriolus versicolor*. Isso está associado às alterações nas características originais da celulose e hemiceluloses, resultantes de processo de despolimerização em função do ataque do xilófago, as quais podem contribuir para a redução da resistência mecânica (WINANDY; MORELL, 1993), em conjunto com a lignina.

Witomski; Olek; Bonarski (2016) notaram um decréscimo progressivo no módulo de elasticidade (MOE) da espécie *Pinus sylvestris* à medida que o período de exposição aos fungos de podridões branca e parda (*Trametes versicolor* e *Coniophora puteana*, respectivamente) aumentava. Ainda, a deterioração provocada pelo fungo *Coniophora puteana* em amostras de *Picea orientalis* resultou em alterações na composição química, sendo tal fato avaliado no estudo desenvolvido por Durmaz et al. (2016).

Considerando isso, a origem orgânica desse material não afeta somente sua durabilidade natural frente aos agentes xilófagos, mas também, a torna passível de ser degradada pelo fogo por tratar-se de um combustível (ZANATTA et al., 2018). Lowden; Huul (2013) complementaram que a celulose, hemiceluloses e lignina começam a se degradar liberando materiais voláteis, alcatrão e carvão carbonáceo, onde o primeiro componente a se degradar são as hemiceluloses (180 °C – 350 °C), seguida pela celulose (275 °C – 350 °C) e a lignina (250 °C – 500 °C).

Dentre os agentes associados ao ambiente, a radiação solar, a precipitação e a umidade são aqueles que causam mais danos à superfície da madeira, reduzindo seu valor agregado e uso para finalidades não estruturais (CADEMARTORI et al., 2015). Nesse contexto, a luz ultravioleta (UV) é a intempérie mais prejudicial à madeira, uma vez que causa a degradação em razão dos efeitos foto-oxidativos resultantes da exposição desse material (TEACĂ et al., 2013). Isso deve-se ao fato de que todos os componentes primários possuem capacidade de absorver luz UV, principalmente a lignina, sendo que essa diferença está associada a diversidade de grupamentos funcionais e ligações químicas que os compõem (COGULET; BLANCHET; LANDRY, 2016; BEJO et al., 2019).

Conforme Bejo et al. (2019), a segunda intempérie que mais causa danos é a precipitação, a qual exerce o papel de remover os componentes, resultantes da degradação por luz UV, do interior da madeira. Assim, como resultados da ação desses agentes, a madeira sofre com descoloração e rachaduras na superfície em razão de variações anatômicas, químicas e físicas, e principalmente pela degradação da celulose, hemiceluloses e lignina (CADEMARTORI et al., 2015). Os mesmos autores ainda complementaram que a deterioração da madeira em função da exposição desses materiais às intempéries é inevitável, resultando em mudanças nas características superficiais

Assim, devido à inflamabilidade e susceptibilidade desse material à degradação por agentes xilófagos e intempéries, faz-se necessária a adoção de técnicas e tratamentos que visem o aumento de sua resistência natural, bem como, a redução da inflamabilidade.

1.3 Proteção da madeira

A ampliação da durabilidade da madeira, quando submetida à deterioração por agentes biológicos e ambientais, pode ser obtida por meio da preservação da mesma (LIMA et al., 2014). Os tratamentos visam o aumento da vida útil desse material em função da utilização e ambiente ao qual se encontra, porém, deve-se considerar que nem todas as espécies são propensas a tratamentos preservantes (VIDAL et al., 2015).

O cerne das espécies madeiras é menos permeável que o alburno, dificultando o fluxo de solução preservante, causando decréscimo na eficácia do tratamento (LEBOW, 2010). Assim, espécies de coníferas (dentre elas o *Pinus elliottii*) são mais susceptíveis ao fluxo de solução preservante em seu interior, devido principalmente à sua constituição anatômica.

Contudo, para se efetuarem tratamentos que visem a proteção da madeira, faz-se necessário a adoção de métodos, os quais Lima et al. (2014) dividiram em caseiros e industriais respectivamente, caracterizados pela ausência ou presença de pressão aplicada no decorrer do processo. Souza et al. (2014) complementaram que os métodos caseiros apresentam um custo mais acessível. Já a utilização de tratamentos com vácuo e pressão possibilita maior eficácia, através de uma penetração mais eficiente e homogênea do tratamento no interior da madeira (GALVÃO; MAGALHÃES; MATTOS, 2004).

Dentre os produtos mais utilizados no mercado, o arseniato de cobre cromatado (CCA) e o borato de cobre cromatado (CCB) são produtos comercializados em larga escala pelo setor de preservação de madeiras, isso em virtude da elevada eficácia que apresentam no combate a deterioração provocada pelo ataque de agentes xilófagos (BRAND; ANZALDO; MORESCHI, 2006; VALLE et al., 2013; VIDAL et al., 2015). Nesses produtos, o cromo possui características de fixação do boro/arsênio (inseticidas) e do cobre (fungicida) na parede celular da madeira (GALVÃO, MAGALHÃES; MATTOS, 2004).

Entretanto, existem restrições quanto aos usos do CCA e do CCB. No caso do primeiro, o cobre e o arsênio possuem elevada toxicidade ao homem e ao ambiente, enquanto o CCB apresenta problemas de lixiviação excessiva com o decorrer do tempo, acarretando no decréscimo da eficácia do tratamento (BRAND; ANZALDO; MORESCHI, 2006; ISLAM et al., 2009; FERRARINI et al., 2012).

Nesse contexto, pesquisas como as desenvolvidas por Dong et al. (2016), Taghiyari; Rassam; Ahmadi-DavazdahEmam (2017), os quais impregnaram partículas inorgânicas na madeira tornam-se uma alternativa promissora visando a melhora das propriedades tecnológicas inerentes a esse material. Uyup et al. (2019) observaram melhora na durabilidade natural da madeira de *Hevea brasiliensis* impregnada com partículas de óxido de zinco (ZnO) e submetidas ao ensaio de apodrecimento com o fungo de podridão *Pycnoporus sanguineus*, devido ao efeito fungicida dessas partículas.

No caso de partículas sem atividade antifúngica, como o óxido de alumínio, a proteção é fornecida devido à formação de uma barreira física (GHORBANI; BIPARVA; HOSSEINZADEH, 2017), evitando que os agentes deterioradores acessem a parede celular da madeira.

2 Óxido de Alumínio (Al_2O_3) e a Proteção da Madeira

O óxido de alumínio ou alumina (Al_2O_3) destaca-se dentre as cerâmicas avançadas devido ao seu desempenho elevado, disponibilidade de obtenção e a excelente relação custo benefício (SILVA et al., 2014). Essas partículas possuem ótimas propriedades mecânicas, ópticas e elétricas, possuindo como características elevados módulo de elasticidade, resistência, estabilidade química e propriedades dielétricas desejáveis (VARGHESE et al., 2014; YALAMAÇ; TRAPANI; AKKURT, 2014). Diante disso, essas partículas possuem seu principal uso atrelado a membranas, catalisadores, tintas de alta performance, pigmentos, revestimentos, aplicações ambientais e energia (MEDEIROS et al., 2017; MURALI et al., 2017), dentre outras.

Em seus estudos, Das et al. (2013) observaram aumento na estabilidade termal, propriedades mecânicas e resistência ao fogo de pellets de polilactida (PLA), os quais foram incorporados com diferentes cargas de nanopartículas de alumina. Nesse contexto, Taghiary; Rassam; Ahmadi-DavazdahEmam (2017) notaram que a impregnação com Al_2O_3 resultou na melhora de propriedades físicas e mecânicas da madeira de *Populus nigra*.

Após realização do experimento, Ximenes; Evans (2006) concluíram que além de proporcionar eficiência na estabilidade térmica e dimensional, o tratamento com hidróxido de alumínio – $\text{Al}(\text{OH})_3$ resultou em aumento na resistência natural da espécie *Pinus sylvestris* ao ataque de fungo de podridão parda testado. Entretanto, os mesmos autores ressaltaram que devido os compostos à base de alumínio, como as partículas de Al_2O_3 , não possuem atividade antifúngica, a proteção conferida à madeira se deve exclusivamente a formação de uma barreira física.

2.1 Síntese de partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3)

Existem diversos métodos que podem ser utilizados tendo em vista a obtenção de Al_2O_3 , tais como a moagem mecânica, precipitação, sol gel e/ou Pechini, hidrotermal, hidrólise e combustão (Wang et al., 2009; Suchanek et al., 2010; Vasconcelos; Nunes; Vasconcelos, 2012; Salem; Chinelatto; Chinelatto, 2014; Singh et al., 2016).

Para a síntese por precipitação, Sobhani-Nasab; Mohsen (2016) misturaram os reagentes relacionados às partículas de interesse em uma solução aquosa, submetida à agitação magnética por 30 minutos. Decorrido o período, uma segunda solução contendo mais dois reagentes foi adicionada à solução mencionada acima sob agitação magnética durante 60 minutos à 50 °C, em que o material resultante foi lavado por diversas vezes (água destilada e etanol) e então seco à vácuo (80 °C por 2 horas).

Peiris; Jayasundera (2020) argumentaram que o método Pechini se trata do sol-gel modificado. Diante disso, os mesmos utilizaram o etileno glicol como agente surfactante (impedindo a aglomeração de partículas durante o processo) em solução contendo acetato de alumínio, ácido cítrico e água deionizada. Esses reagentes foram misturados e colocados em agitação inicialmente à 50 °C, e então submetida a um aumento gradativo de temperatura até a formação de um gel, o qual foi calcinado em diferentes faixas (500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C, 950 °C e 1000 °C).

Saleh et al. (2017) obtiveram partículas inorgânicas pelo método hidrotermal a partir das misturas de reagentes, submetendo a mesma à agitação magnética por 10 minutos. Os autores então transferiram 20 mL da mistura para uma autoclave de aço inoxidável Teflonlined a qual posteriormente foi selada e submetida a uma temperatura de 120 °C durante 5 horas, em que ao final do processo, a mistura foi arrefecida à temperatura ambiente e o pó branco separado da solução por meio de centrifugação e lavagem com água quente e etanol.

A obtenção de hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) a partir da hidrólise do respectivo fosfato consiste em continuamente pequenas quantidades de água deionizada em um reator sob temperatura constante de 373 K, onde após concluída a reação (verificada por meio dos precipitados em solução), a solução foi resfriada em temperatura ambiente (WANG et al., 2009).

Entretanto, a maior parte desses métodos necessita do emprego de elevadas temperaturas, quantidade de reagentes e tempo envolvido, e assim, a síntese por processo de combustão se sobressai, por se tratar de um método simples, rápido e economicamente viável (NOROUZBEIGI; EDRISSI, 2011). Conforme os mesmos autores, o desenvolvimento desse processo consiste em uma reação proveniente da mistura em solução de um nitrato metálico e um combustível (em que as quantidades são determinadas em função da composição química dos mesmos) e posterior exposição a uma temperatura elevada.

Medeiros et al. (2017) obtiveram partículas de Al_2O_3 nas fases alfa (α) e theta (θ) por processo de combustão de uma mistura de ureia e nitrato de alumínio nonahidratado. Em virtude do Al_2O_3 possuir diversas fases metaestáveis, e almejando obter a formação de partículas em sua fase mais estável (α), é necessário que a reação exotérmica durante a sua formação seja superior à 1.000 °C (LEVIN et al., 1997; MATORI et al., 2012; MEDEIROS et al., 2017).

Referências

- ABREU, L. B.; LIMA, J. T.; RABELO, G. F.; GOMES, F. C.; TRUGILHO, P. F.; ELOY, F. S. Avaliação não destrutiva de estruturas de madeiras em edifício histórico de Tiradentes. **Cerne**, Lavras, v. 19, n. 3, p. 481-487, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-77602013000300016>.
- AGUIAR, A. V.; SOUSA, V. A.; FRITZSONS, E.; PINTO JUNIOR, J. E. Programa de melhoramento de pinus da Embrapa Florestas. **Documentos – 233**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), Colombo, PR, 83 p., 2011. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/61074/1/Documento-233.pdf>>.
- AGUIAR, A.; FERRAZ, A. Mecanismos envolvidos na biodegradação de materiais lignocelulósicos e aplicações tecnológicas correlatas. **Química Nova**, v. 34, n. 10, p. 1729-1738, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422011001000006>.
- ALMEIDA, N. F.; BORTOLETTO JÚNIOR, G.; MENDES, R. F.; SURDI, P. G. Avaliação da madeira de *Pinus elliottii* var. *elliottii* x *Pinus caribaea* var. *hondurensis* para produção de compensados. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 40, n. 96, p. 435-443, 2012. Disponível em: <<https://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr96/cap01.pdf>>.

ARANTES, V.; MILAGRES, A. M. F. Relevância de compostos de baixa massa molar produzidos por fungos e envolvidos na biodegradação da madeira. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1586-1595, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000600043>.

ARAUJO, H. J. B.; MAGALHÃES, W. L. E.; OLIVEIRA, L. C. Durabilidade de madeira de eucalipto citriodora (*Corymbia citriodora* (Hook.) K.D. Hill & L.A.S. Johnson) tratada com CCA em ambiente amazônico. **Acta Amazônica**, Manaus, v. 42, n. 1, p. 49-58, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0044-59672012000100006>.

BARBOSA, A. P.; NASCIMENTO, C. S.; MORAIS, J. W. Estudos de propriedades antitérmicas de extratos bruts de madeira e casca de espécies florestais da Amazônia Central, Brasil. **Acta Amazônica**, Manaus, v. 27, n. 2, p. 213-218, 2007. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0044-59672007000200006>.

BEJO, L.; TOLVAJ, L.; KANNAR, A.; PREKLET, E. Effect of water leaching on photodegraded spruce wood monitored by IR spectroscopy. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry**, v. 382, 111948, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.111948>.

BERNARDIS, A. C.; POPOFF, O. Durability of *Pinus elliottii* wood impregnated with quebracho colorado (*Schinopsis balansae*) bio-protectives extracts and CCA. **Maderas: Ciencia y tecnología**, Concepción, v. 11, n. 2, p. 107-115, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-221X2009000200002>.

BRAND, M. A.; ANZALDO, J.; MORESCHI, J. C. Novos produtos para o tratamento preservante da madeira. "Perspectivas de pesquisa e utilização". **Floresta**, Curitiba, v. 36, n. 1, p. 129-138, 2006. DOI: 10.5380/rf.v36i1.5600.

BRAZ, R. L.; OLIVEIRA, J. T. S.; ROSADO, A. M.; VIDAURRE, G. B.; PAES, J. B.; TOMAZELLO FILHO, M.; LOIOLA, P. L. Caracterização anatômica, física e química da madeira de clones de *Eucalyptus* cultivados em áreas sujeitas à ação de ventos. **Ciência da Madeira**, Pelotas, v. 5, n. 2, p. 127-137, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.15210/cmad.v5i2.4790>.

CADEMARTORI, P. H. G.; MISSIO, A. L.; MATTOS, B. D.; GATTO, D. A. Natural weathering performance of three fast-growing *Eucalypt* woods. **Maderas. Ciencia y tecnología**, Concepción, v. 17, n. 4, p. 799-808, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-221X2015005000069>.

CALONEGO, F. W.; ANDRADE, M. C. N.; NEGRÃO, D. R.; ROCHA, C. D.; MINHONI, M. T. A.; LATORRACA, J. V.; SEVERO, E. T. D. Behavior of the brown-rot fungus *Gloeophyllum trabeum* on termally-modified *Eucalyptus grandis* wood.

Floresta e Ambiente, Seropédica, v. 20, n. 3, p. 417-423, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.4322/floram.2013.028>.

CARVALHO, W.; CANILHA, L.; FERRAZ, A.; MILAGRES, A. M. F. Uma visão sobre a estrutura, composição química e biodegradação da madeira. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2191-2195, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000800033>.

COGULET, A.; BLANCHET, P.; LANDRY, V. Wood degradation under UV irradiation: a lignin characterization. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 158, p. 184-191, 2016. DOI: [10.1016/j.jphotobiol.2016.02.030](https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2016.02.030).

CORASSA, J. N.; PIRES, E. M.; ANDRADE NETO, V. R.; TARIGA, T. C. Térmitas associados à degradação de cinco espécies florestais em campo de apodrecimento. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 21, n. 1, p. 78-84, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.4322/floram.2014.014>.

COSTA, M. A.; COSTA, A. F.; PASTORE, T. C. M.; BRAGA, J. W. B.; GONÇALEZ, J. C. Caracterização do ataque de fungos apodrecedores de madeiras através da colorimetria e da espectroscopia de infravermelho. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 21, n. 3, p. 567-577, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.5902/198050983814>.

DAS, K.; RAY, S. S.; CHAPPLE, S.; WESLEY-SMITH, J. Mechanical, thermal, and fire properties of biodegradable polylactide/boehmite alumina composites. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 18, p. 6083-6091, 2013. DOI: [10.1021/ie4004305](https://doi.org/10.1021/ie4004305).

DONG, Y.; YAN, Y.; MA, H.; ZHANG, S.; LI, J.; XIA, C.; SHI, S. Q.; CAI, L. In-situ chemosynthesis of ZnO nanoparticles to endow wood with antibacterial and UV-resistance properties. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 33, n. 3, p. 266-270, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.03.018>.

DURMAZ, S.; ÖZGENÇ, Ö.; BOYACI, İ. H.; YILDIZ, Ü. C.; ERIŞİR, E. Examination of the chemical changes in spruce wood degraded by brown-rot fungi using FT-IR and FT-Raman spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, v. 85, n. p. 202-207, 2016. DOI: doi.org/10.1016/j.vibspec.2016.04.020.

FACKLER, K.; SCHWANNINGER, M. How spectroscopy and microspectroscopy of degraded wood contribute to understand fungal wood decay. **Applied Microbiology and Biotechnology**, 96, p. 587–599, 2012. DOI: 10.1007/s00253-012-4369-5.

FERRARINI, S. F.; SANTOS, H. S.; MIRANDA, L. G.; AZEVEDO, C. M. N.; PIRES, M. J. R.; MAIA, S. M. Classificação de resíduos de madeira tratada com preservativos à base de arseniato de cobre cromatado e de boro/flúor. **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1767-1771, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012000900012>.

FLORIANO, E. P.; SCHNEIDER, P. R.; FINGER, C. A. G.; FLEIG, F. D. Análise econômica da produção de *Pinus elliottii* na serra do sudeste, Rio Grande do Sul. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 19, n. 4, p. 393-406, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.5902/19805098895>.

GALVÃO, A. P. M.; MAGALHÃES, W. L. E.; MATTOS, P. P. Processos práticos para preservar a madeira. **Documentos 96**, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), Embrapa Florestas, 2004, 49 p.

GARCEZ, M. R.; SANTOS, T.; GARCEZ, E. O.; GATTO, D. A. Propriedades físicas de compósitos cimento-madeira com serragem de *Pinus elliottii* tratada. **Ciência da Madeira**, Pelotas, v. 7, n. 2, p. 70-80, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.15210/cmad.v7i2.5083>.

GHORBANI, M.; BIPARVA, P.; HOSSEINZADEH, S. Effect of colloidal sílica nanoparticles extracted from agricultural waste on physical, mechanical and antifungal properties of wood polymer composite. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 76, n.2, p. 749-757, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00107-017-1157-z>.

GILMAN, E. F.; WATSON, D. G. *Pinus elliottii* – slash pine. **Fact Sheet ST – 463**. Environmental Horticulture Department, Florida Cooperative Extension Service, Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida. 1994. 4 p. Disponível em: <<http://hort.ufl.edu/trees/PINELLA.pdf>>.

ISLAM, M.; SHAMS, I.; ILIAS, G. N. M.; HANNAN, O. Protective antifungal effect of neem (*Azadirachta indica*) extracts on mango (*Mangifera indica*) and rain tree (*Albizia saman*) wood. **International biodeterioration & Biodegradation**, v. 63, p. 241-243, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2008.07.010>.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da madeira**. Apostila, 3ª edição, Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal,

Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005. 86 p. Disponível em: <
<http://www.madeira.ufpr.br/disciplinasklock/quimicadamadeira/Quimica%20da%20Madeira%202013.pdf>>.

LEBOW, S. T. Mechanical properties of wood. In: _____. **Wood handbook**: wood as an engineering material. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, Wisconsin: U.S., 2010. Cap. 15, p.1-27. Disponível em: <
https://www.fpl.fs.fed.us/documnts/fplgtr/fpl_gtr190.pdf>.

LEVIN, I.; BENDERSKY, L. A.; BRANDON, D. G., RÜHLE, M. Cubic to monoclinic phase transformations in alumina. **Acta Materialia**, v. 45, n. 9, p. 3659-3669, 1997. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(97\)00040-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00040-2).

LIMA, F. C. C.; SARTORI, M. S.; SEVERO, E. T. D.; CALONEGO, F. W. Tratamento de seis espécies de *Eucalyptus* spp., utilizando arseniato de cobre cromatado (CCA-C) em método industrial com autoclave. **Revista Científica Eletrônica de Engenharia Florestal**, Garça, v. 23, n. 1, p. 71-80, 2014. Disponível em: <
<http://hdl.handle.net/11449/140395>>.

LOWDEN, L. A.; HULL, T. R. Flammability behaviour of wood and a review of the methods for its reduction. **Fire Science Reviews**, v. 2, n. 4, 2013, 19 p. DOI: <https://doi.org/10.1186/2193-0414-2-4>.

MALAKANI, M.; KHADEMIESLAM, H.; HOSSEINIHASHEMI, S. K.; ZEINALY, F. Influence of fungal decay on chemi-mechanical properties of beech wood (*Fagus orientalis*). **Cellulose Chemistry And Technology**, v. 48, n. 1-2, p. 97-103, 2014. Disponível em: <
https://www.researchgate.net/publication/268815065_Influence_of_Fungal_Decay_o_o_Chemi-Mechanical_Properties_of_Beech_Wood_Fagus_orientalis>.

MATORI, K. A.; WAH, L. C.; HASHIM, M.; ISMAIL, I.; ZAID, M. H. M. Phase transformations of α -alumina made from waste aluminum via a precipitation technique. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 13, p. 16812-16821, 2012. DOI: 10.3390/ijms131216812.

MATTOS, B. D.; GATTO, D. A.; STANGERLIN, D. M.; CALEGARI, L.; MELO, R. R.; SANTINI, E. J. Variação axial da densidade básica da madeira de três espécies de gimnospermas. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, Pernambuco, v. 6, n. 1, p. 121-126, 2011. DOI:10.5039/agraria.v6i1a1080.

MEDEIROS, R. L. B. A.; OLIVEIRA, A. A. S.; MELO, V. R. M.; MACEDO, H. P.; CARVALHO, A. F. M.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F. Estudo da influência da razão combustível/oxidante e da potência do micro-ondas na formação da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ via reação de combustão. **Cerâmica**, v. 63, n. 367, p. 272-280, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132017633672055>.

MISSIO, A. L.; CADEMARTORI, P. H. G.; MATTOS, B. D.; WEILER, M.; GATTO, D. A. Propriedades mecânicas da madeira resinada de *Pinus elliottii*. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 45, n. 8, p. 1432-1438, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/0103-8478cr20130475>.

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. Análise da madeira de *Pinus oocarpa* parte I – estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v. 29, n. 3, p. 461-470, 2005. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-67622005000300014>.

MOTTA, J. P.; OLIVEIRA, J. T. S.; PAES, J. B.; ALVES, R. C.; DAMBROZ, G. B. V. Resistência natural da madeira de *Tectona grandis* em ensaio de laboratório. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.43, n.8, p.1393-1398, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-84782013005000097>.

MURALI, M.; SUGANTHI, P.; ATHIF, P.; SADIQ BUKHARI, A.; SYED MOHAMED, H. E.; BASU, H.; SINGHAL, R. K. Histological alterations in the hepatic tissues of Al_2O_3 nanoparticles exposed freshwater fish *Oreochromis mossambicus*. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 44, p. 125-131, 2017. DOI: doi.org/10.1016/j.jtemb.2017.07.001.

NOROUZBEIGI, R.; EDRISSI, M. Preparation of nano alumina powder via combustion synthesis: porous structure optimization via Taguchi L16 design. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 11, p. 4052-4058, 2011. DOI: doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04675.x.

OLIVEIRA, J. T. S.; SOUZA, L. C.; DELLA LUCIA, R. M.; SOUZA JUNIOR, W. P. Influência dos extrativos na resistência ao apodrecimento de seis espécies de madeira. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v.29, n.5, p.819-826, 2005. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-67622005000500017>.

PAES, J. B.; MEDEIROS NETO, P. N.; LIMA, C. R.; FREITAS, M. F.; DINIZ, C. E. F. Efeitos dos extrativos e cinzas na resistência natural de quatro madeiras a cupins xilófagos. **Cerne**, Lavras, v. 19, n. 3, p. 299-405, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-77602013000300006>.

PEIRIS, S.D.N.S.; JAYASUNDERA, A.C.A. Synthesis, characterization and phase transition of highly porous γ - alumina nanoparticles. **International Journal for Research in Applied Sciences and Biotechnology**, v. 7, n. 1, 6 p. DOI: dx.doi.org/10.2139/ssrn.3541013.

ROWELL, R. M.; PETTERSEN, R.; HAN, J. S.; ROWELL, J. S.; TSHABALALA, M. A. Cell wall chemistry. In: _____. **Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites**. Boca Raton, CRC Press LLC, 2005. p. 35-74.

ROWELL, R. M. Acetylation of wood – a review. **International Journal of Lignocellulosic Products**, v. 1, n. 1, p. 1-28, 2014. Disponível em: <http://ijlp.gau.ac.ir/article_1920_030939ec16feb1297e84cbd62e5f3f37.pdf>.

SALEH, S. M.; SOLIMAN, A. M.; SHARAF, M. A.; KALE, V.; GADGIL, B. Influence of solvent in the synthesis of nano-structured ZnO by hydrothermal method and their application in solar-still. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.5, n. 1, p. 1219-1226, 2017. DOI: doi.org/10.1016/j.jece.2017.02.004.

SALEM, R. E. P.; CHINELATTO, A. S. A.; CHINELATTO, A. L. Síntese de pós de alumina por meio de um método Pechini modificado com adição de sementes em diferentes atmosferas de calcinação. **Cerâmica**, v. 60, n. 353, p. 108-116, 2014. DOI: dx.doi.org/10.1590/S0366-69132014000100016.

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VILOSO, D. Ligninas – métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 31, n. 5, p. 917-928, 2001. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-84782001000500031>.

SEVERO, E. T. D.; CALONEGO, F. W.; SANSÍGOLO, C. A. Composição química da madeira de *Eucalyptus citriodora* em função das direcções estruturais. **Silva Lusitana**, v. 14, n. 1, p. 113-126, 2006. Disponível em: <<http://www.scielo.mec.pt/pdf/slu/v14n1/v14n1a09.pdf>>.

SILVA, M. V.; STAINER, D.; AL-QURESHI, H. A.; HOTZA, D. Blindagens cerâmicas para aplicações balísticas: uma revisão. **Cerâmica**, v. 60, p. 323-331, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132014000300003>.

SINGH, I. B.; GUPTA, A.; DUBEY, S.; SHAFEEQ, M.; BANERJEE, P.; SINHA, A. S. K. Sol-gel synthesis of nanoparticles of gamma alumina and their application in defluoridation of water. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 77, n. 2, p. 416-422, 2016. DOI: doi.org/10.1007/s10971-015-3869-z.

SOBHANI-NASAB, A.; MOHSEN, B. Synthesis and characterization of AgO nanostructures by precipitation method and its photocatalyst application. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, p. 1191-1196, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3873-7>.

SOUZA, J. T.; MENEZES, W. M.; BALENA, F. L. C.; BELTRAME, R.; FILIPINI, F. R. Tratamento preservante da madeira de *Eucalyptus benthamii* pelo método de substituição de seiva. **Ciência da Madeira**, Pelotas, v. 5, n. 1, p. 14-24, 2014. DOI: 10.12953/2177-6830.v05n01a02.

STANGERLIN, D. M.; MELO, R. R.; GATTO, D. A.; CADEMARTORI, P. H. G. Propriedades de flexão estática da madeira de *Carya illinoensis* em duas condições de umidade. **Ciência da Madeira**, Pelotas, v. 1, n. 2, p. 70-79, 2010. DOI: 10.12953/2177-6830.v01n02a06.

SUCHANEK, W. L. Hydrothermal synthesis of alpha alumina (α -Al₂O₃) powders: study of the processing variables and growth mechanisms. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 2, p. 399-412, 2010. DOI: doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03399.x.

TAGHIYARI, H. R.; RASSAM, G.; AHMADI-DAVAZDAHEMAM, K. Effects of densification on untreated and nano-aluminum-oxide impregnated poplar wood. **Journal of Forestry Research**, v. 28, n. 2, p. 403-410, 2017. DOI: 10.1007/s11676-016-0321-3.

TEACĂ, C.; ROȘU, D.; BODÎRLĂU, R.; ROȘU, L. Structural changes in wood under artificial UV light irradiation determined by FTIR spectroscopy and color measurements – a brief review. **BioResources**, v. 8, n. 1, p. 1478-1507, 2013. DOI: 10.15376/biores.8.1.1478-1507.

UYUP, M. K. A.; KHADIRAN, T.; HUSAIN, H.; SALIM, S.; SIAM, N. A.; HUA, L. S. resistance improvement of rubberwood treated with zinc oxide nanoparticles and phenolic resin against white-rot fungi, *Pycnoporus sanguineus*. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 21, n. 4, p. 457-466, 2019. DOI: 10.4067/S0718-221X2019005000403.

VALLE, M. L. A.; SILVA, J. C.; DELLA LUCIA, R. M.; EVANGELISTA, W. V. Retenção e penetração de cca em madeira de primeira e segunda rotação de *Eucalyptus urophylla* S.T. Blake. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 23, n. 2, p. 481-490, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.5902/198050989292>.

VARGHESE, N.; HARIHARAN, M.; CHERIAN, A. B.; SREENIVASAN, P. V.; PAUL, J.; ANTONY, A. PVA-Assisted synthesis and characterization of nano α -alumina. **International Journal of Scientific and Research Publications**, v. 4, n. 10, 2014. Disponível: < <http://www.ijsrp.org/research-paper-1014.php?rp=P343250>>.

VASCONCELOS, D. C. L.; NUNES, E. H. M.; VASCONCELOS, W. L. AES and FTIR characterization of sol-gel alumina films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 358, n. 11, p. 1374-1379, 2012. DOI: doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.03.017.

VIDAL, J. M.; EVANGELISTA, W. V.; SILVA, J. C.; JANKOWSKY, I. P. Preservação de madeiras no Brasil: histórico, cenário atual e tendências. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 25, n. 1, p. 257-271, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-509820152505257>.

WANG, Y.; WANG, J.; SHEN, M.; WANG, W. Synthesis and properties of thermostable γ -alumina prepared by hydrolysis of phosphide aluminum. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 467, n. 1-2, p. 405-412, 2009. DOI: [10.1016/j.jallcom.2007.12.007](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.12.007).

WINANDY, J. E.; MORELL, J. J. Relationship between incipient decay, strength, and chemical composition of douglas-fir heartwood. **Wood and Fiber Science**, v. 25, n. 3, p. 278-288, 1993. Disponível em: <<https://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf1993/winan93a.pdf>>.

WITOMSKI, P.; OLEK, W.; BONARSKI, J. T. Changes in strength of Scots pine wood (*Pinus sylvestris* L.) decayed by brown rot (*Coniophora puteana*) and white rot (*Trametes versicolor*). **Construction and Building Materials**, v. 102, part 1, p. 162-166, 2016. DOI: doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.109.

XIMENES, F. A.; EVANS, P. D. Protection of Wood using oxy-aluminium compounds. **Forest Products Journal**, v. 56, n. 11-12, p. 116-122, 2006.

YALAMAÇ, E.; TRAPANI, A.; AKKURT, S. Sintering and microstructural investigation of gamma-alpha alumina powders. **Engineering Science and Technology, an International Journal**, v. 17, n. 1, p. 2-7, 2014. DOI: doi.org/10.1016/j.jestch.2014.02.001.

ZANATTA, P.; PERES, M. L.; GALLIO, E.; RIBES, D. D.; LAZAROTTO, M.; GATTO, D. A.; MOREIRA, M. L. Redução da inflamabilidade da madeira de *Pinus elliottii* modificada com partículas de TiO₂. **Revista Matéria**, v. 23, n. 1, e-12147, 2018. DOI: [10.1590/S1517-707620180001.0481](https://doi.org/10.1590/S1517-707620180001.0481).

Capítulo 2 – Caracterização de partículas obtidas via dois métodos de síntese

Resumo

O objetivo deste estudo foi sintetizar partículas de Al_2O_3 por dois métodos: biossíntese e combustão, caracterizando-as posteriormente após tratamentos de calcinação. Na biossíntese, utilizou-se como agente redutor o óleo vegetal de babaçu (*Orbignya phalerata* Mart. ex Spreng.) e o nitrato de alumínio nonahidratado como agente precursor. Este último, também foi utilizado como reagente em conjunto com diferentes proporções de ureia na síntese por combustão. A caracterização das partículas foi realizada em duas etapas: a) das partículas obtidas pelos dois métodos de síntese, por difração de Raios-X (DRX) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR); b) de partículas calcinadas em diferentes faixas de temperatura por DRX, FT-IR, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise termogravimétrica (TGA). Analisando os difratogramas de raios X, verificou-se que por meio do processo de biossíntese não foi possível obter partículas de óxido de alumínio cristalinas, enquanto que com o método por combustão, utilizando principalmente as proporções de 1:2,5 e 1:5, foi possível a obtenção de partículas cristalinas. Esses resultados foram corroborados por meio dos espectros resultantes da análise FT-IR, pelas variações de intensidades e posição das bandas. Em função das características das partículas, para a calcinação em 800 °C e 1100 °C, selecionou-se o pó obtido pelo processo de combustão, com a proporção nitrato/ureia de 1:2,5. Essas partículas apresentaram-se distribuídas na forma de placas sobrepostas, de fase α , tamanho de cristalito de 38,1nm. As calcinações não afetaram a fase das partículas, entretanto, acarretaram na variação nas intensidades relativas dos picos de difração, e no aumento do tamanho de cristalito e da distância interplanar. Verificou-se que a calcinação retardou o princípio de degradação térmica, causando variações nas intensidades dos espectros FT-IR. Assim, o método de síntese por combustão demonstrou ser eficiente na obtenção de nanopartículas $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, aonde a calcinação em 1100 °C contribuiu positivamente principalmente na estabilidade térmica e nos grupamentos funcionais das partículas.

Palavras-chave: alumina, combustão, biossíntese

Characterization of particles obtained from two synthesis methods

Abstract

The objective of this study was to synthesize Al_2O_3 particles by two methods, biosynthesis and combustion, and to characterize them after calcination treatments. In the biosynthesis, babassu vegetable oil (*Orbignya phalerata* Mart. ex Spreng.) was used as reducing agent and aluminum nitrate nonahydrate was used as precursor

agent. The latter was also used as a reagent together with different proportions of urea in the synthesis by combustion. The particle characterization was performed in two steps: a) X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) for the particles obtained from the two synthesis methods; b) XRD, FT-IR, scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetric analysis (TGA) for the particles calcined in different temperature ranges. Analysis of the X-ray diffractograms verified that it was not possible to obtain crystalline aluminum oxide particles by means of a biosynthesis process, whereas it was possible to obtain crystalline particles with the combustion method, mainly using ratios of 1:2.5 and 1:5. These results were corroborated through the spectra resulting from the FT-IR analysis, due the variations in intensities and the position of the peaks. Regarding the particle characteristics, for the calcination at 800 °C and 1100 °C, the powder obtained by the combustion process with a nitrate/urea ratio of 1:2.5 was selected. These particles were distributed in the form of overlapping slabs, of α -phase, with a crystallite size of 38.1 nm. The calcinations temperatures did not affect the particles phase, however, they caused a variation in the relative intensities of the diffraction peaks, and an increase in crystallite size and interplanar distance. We verified that the calcination delayed the beginning of thermal degradation, causing variations in the FT-IR spectra intensities. Thus, the synthesis method by combustion proved to be efficient in obtaining α -Al₂O₃ nanoparticles, where the calcination at 1100 °C contributed positively mainly in the thermal stability and functional groups of the particles.

Keywords: alumina, combustion, biosynthesis,

1 Introdução

O óxido de alumínio (Al₂O₃) é um material cerâmico atrativo para diversos setores industriais devido a ampla possibilidade de utilizações. Dentre estas, destacam-se as aplicações dos materiais nanoestruturados como suportes catalíticos, biomateriais, microeletrônicos, materiais cuja aplicação esteja associada à exposição em elevadas temperaturas, materiais elétricos, biomateriais, abrasivos, revestimentos, isolantes (MEDEIROS et al., 2017; MATORI et al., 2012).

Este material apresenta algumas características e propriedades especiais, visto que as partículas possuem uma densidade aproximada de 3,95 g.cm⁻³, ponto de fusão de 2072 °C, ponto de ebulição de 2977 °C, módulo de elasticidade e resistência elevados, boa estabilidade térmica e química, propriedades dielétricas e alta dureza, alta força mecânica e boa resistência a choques térmicos (VARGUESE et al., 2014; MATORI et al., 2012).

Ainda que o óxido de alumínio seja amplamente explorado, e consequentemente considerado uma cerâmica clássica, esse material continua despertando o interesse de diversos pesquisadores. Nesse contexto, diferentes métodos de aquisição de pós cerâmicos podem ser empregados visando a obtenção de nanopartículas de óxido de alumínio tais como, o sol-gel, o hidrotermal, por precipitação, vitrocerâmica e síntese por precursores poliméricos (KIRANMAYI, P.; MANYASREE, D.; RAVI KUMAR et al., 2018; MATORI et al., 2012; LÚCIO-ORTIZ et al., 2011; YANG; LIU; OUYANG, 2010; VEIGA et al., 2019).

Entretanto, além de alguns desses métodos necessitarem de demasiado tempo e recursos (com reagentes e equipamentos), existem fatores como a temperatura, a rota e o tipo de síntese, os quais influenciam diretamente na morfologia, superfície, tamanho e fase, estando estas características diretamente correlacionadas com as propriedades das nanopartículas, determinando a aplicabilidade desse material (VARGUESE et al., 2014; NOROUZBEIGI; EDRISSI, 2011).

Neste contexto, um processo alternativo à ser aplicado visando atenuar esses problemas é a síntese verde. Trata-se de um método baseado na redução de sais metálicos em meio líquido, utilizando extratos de plantas como agente redutor, condições brandas de temperatura, pressão atmosférica e tempo reduzido, além de permitir a utilização de resíduos provenientes de outros processos, e não gerar compostos tóxicos durante a síntese (SUTRADHAR; DEBNATH; SAHA, 2013).

Uma possível fonte de matéria-prima vegetal visando o uso como agente redutor no processo de biossíntese é o óleo extraído das amêndoas da espécie *Orbignya phalerata* Mart. ex Spreng. Esta palmeira é uma espécie nativa da flora brasileira, seus frutos (e derivados dos mesmos) podem ser empregados na indústria alimentícia, medicinal e farmacêutica (SILVA; PARENTE, 2001). Apesar do conhecimento acerca dessa espécie vegetal, estudos que abordem o uso do óleo como agente redutor em processo de biossíntese são escassos/inexistentes.

Outro processo eficiente visando à síntese de partículas de alumina é pelo método de combustão, o qual possibilita a obtenção de um material em escala nanométrica (tamanho de cristalito de aproximadamente 50nm) em um curto espaço de tempo (MEDEIROS et al., 2017).

Nesse processo são necessários somente dois compostos: a ureia (combustível) e o nitrato de alumínio (material precursor), onde a quantidade desses é determinada por meio da razão estequiométrica em função das valências de

oxidação e redução. O resultado dessa reação química é a obtenção do óxido de alumínio e a liberação de nitrogênio, gás carbônico e água, conforme a equação 1 (ZHURAVLEV et al., 2013; MATORI et al., 2012).



O óxido de alumínio pode apresentar-se na forma de estruturas polimórficas como a γ (gama), δ (delta), θ (theta) e α (alfa) ou amorfa (LEVIN et al., 1997). A sequência de transformações polimórficas em função do aumento da temperatura pode ser descrita da seguinte maneira: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SALEM; CHINELATTO; CHINELATTO, 2014). As fases γ , δ e θ são consideradas fases intermediárias (de transição), metaestáveis, com estrutura do tipo espinélio (WANG et al., 2009; ŁODZIANA; PARLINSKI, 2003; CAI et al., 2003), termodinamicamente instáveis quando comparadas à $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

De todas as fases do óxido de alumínio, a mais estável termodinamicamente é a α (SALEM; CHINELATTO; CHINELATTO, 2014; MEDEIROS et al., 2017), também denominada de “coríndon”. A $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é formada por processo de crescimento e nucleação em função do aumento da temperatura, apresentando estrutura hexagonal e densidade teórica aproximada de $3,98 \text{ g.cm}^{-3}$ (YALAMAÇ; TRAPANI; AKKURT, 2014; LAMOURI et al., 2017). Considerando que na síntese por combustão a temperatura atua diretamente nas modificações das fases do óxido de alumínio, o coríndon é obtido, quando utilizado o nitrato de alumínio como material precursor, em temperaturas superiores à 1000°C com a glicina, ou, logo após a combustão com a ureia (ZHURAVLEV et al., 2013).

Por causa dos requisitos tecnológicos cada vez mais exigentes, processos de produção cada vez mais elaborados, têm demandado materiais com a fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Visando uma futura aplicação na madeira, essa fase torna-se interessante por tratar-se de um material cerâmico, ou seja, inorgânico, com elevada estabilidade térmica e resistência mecânica, e baixa condutividade elétrica (SUCHANEK, 2010), podendo contribuir para a melhora de propriedades tecnológicas inerentes a esse material.

Baseado nesse contexto, este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar pós cerâmicos da fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano estruturados obtidos via síntese por combustão e biossíntese, usando nitrato de alumínio nonahidratado, ureia e óleo vegetal de babaçu como compostos reagentes. Investigou-se a influência que a

calcinação em duas faixas de temperaturas acarretou na fase requerida, no tamanho do cristalito, na morfologia, no grupamento funcional e na estabilidade térmica das partículas.

2 Metodologia

2.1 Métodos de síntese empregados para obtenção das partículas

O processo de biossíntese consistiu na obtenção de partículas a partir da reação do nitrato de alumínio nonahidratado – $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (agente oxidante) e com o óleo vegetal extraído por processo de prensagem a quente ($60\text{ }^\circ\text{C}$) das amêndoas da espécie *Orbignya phalerata* Mart. ex Spreng. Para o preparo da solução precursora (100 ml), dissolveu-se 3,75 gramas de nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) em 40 ml de álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), enquanto 20 ml de óleo de babaçu foram diluídos em 40 ml de acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$).

Após a mistura dos reagentes em um Erlenmeyer lacrado, a solução foi submetida à agitação magnética, com temperatura de $70\text{ }^\circ\text{C}$, durante 60 minutos, observando-se a formação de partículas. A solução com as partículas foi filtrada, e posteriormente, as mesmas foram submetidas a tratamento térmico durante 3 horas em forno mufla, ajustado com temperatura de $700\text{ }^\circ\text{C}$.

O outro processo de síntese empregado, via reação de combustão, consistiu em utilizar o nitrato de alumínio nonahidratado – $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ como agente oxidante, e a ureia – $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ como combustível ou agente redutor, conforme exposto na tabela 1, a qual apresenta propriedades das matérias primas.

Tabela 1. Propriedades das matérias primas dos reagentes utilizados para a síntese.

Composto	Nitrato de Alumínio Nonahidratado	Ureia
Fórmula	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$
Pureza (%)	99,0	99,8
Marca	Vetec	Synth
Peso Molecular	375,13 g/mol	60,06 g/mol
Valência de Oxidação-Redução	- 15	+ 6

A proporção molar, nitrato de alumínio/ureia, visando a combustão completa do material precursor ficou em 1:2,5. A quantidade de combustível necessária para oxidar completamente o nitrato foi determinada por meio da razão estequiométrica (Apêndice A), baseada na química do propelente, relação entre a valência na reação de oxidação/redução do nitrato de alumínio e a valência na reação de oxidação/redução da ureia (RINGUEDÉ; LABRINCHA; FRADE, 2001; MEDEIROS et al., 2017).

Para o cálculo do balanço estequiométrico, considerou-se que os átomos de nitrogênio eram neutros, os carbonos e hidrogênios redutores (valências +4 e +1, respectivamente) e o oxigênio era o elemento oxidante, com valência -2, onde obteve-se a composição estequiométrica (Φ) quando o somatório das valências foi igual a zero (NOROUZBEIGI; EDRISSI, 2011), representado por meio da equação 2.

$$\Phi = \frac{\sum (\text{coeficiente estequiométrico elemento oxidante}) \times (\text{valência})}{\sum (\text{coeficiente estequiométrico elemento redutor}) \times (\text{valência})} = 0 \quad (2)$$

Após definidas as quantidades dos compostos químicos, o material precursor foi colocado em um cadinho de porcelana e encaminhado a um forno tipo mufla, previamente ajustado com temperatura de 500°C e com a tampa aberta para que a concentração de oxigênio estivesse presente no momento da autoignição (NOROUZBEIGI; EDRISSI, 2011). Transcorridos 10 minutos, observou-se a formação de um material poroso, de coloração esbranquiçada (Figura 1), o qual foi posteriormente moído com a utilização de almofariz e pistilo e peneirado com uma peneira de malha de 325 *mesh*.

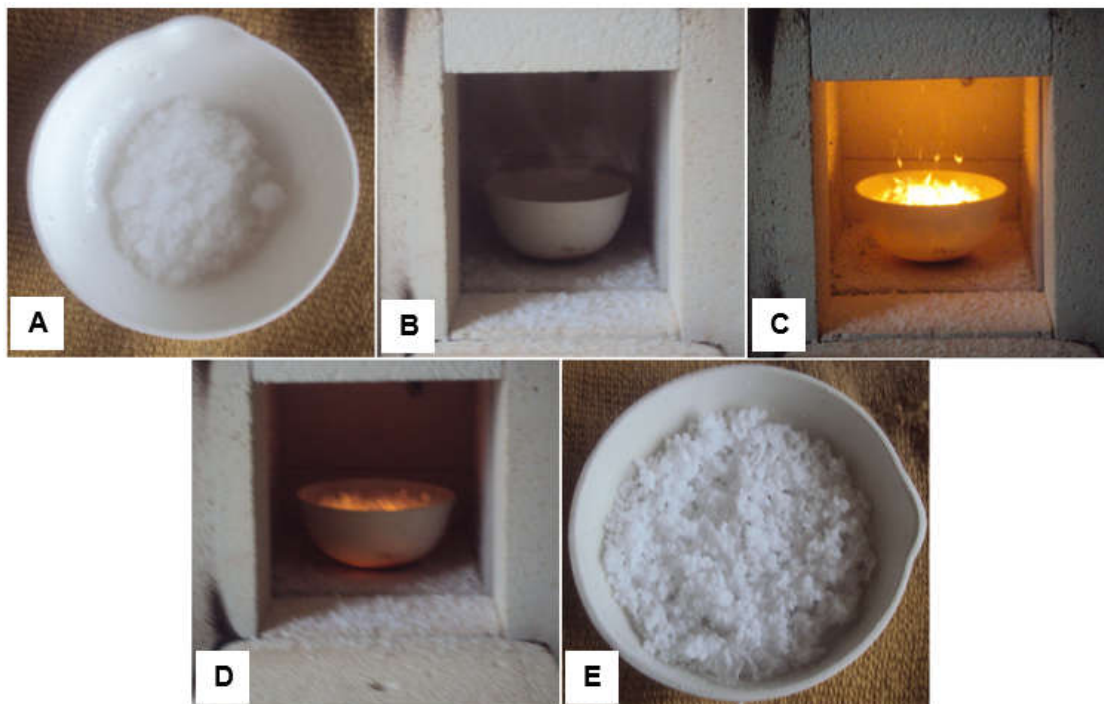


Figura 1. Etapas da síntese de combustão visando obter partículas de alumina (Al_2O_3): A – material precursor; B – aquecimento do material; C – autoignição do material e formação de partículas; D – Resfriamento de partículas; E – material poroso (partículas) obtido por síntese de combustão.

Fonte – Autor (2020).

O material resultante foi novamente encaminhado ao forno tipo mufla visando o processo de calcinação em duas faixas de temperaturas ($800\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$), durante 3 horas, caracterizando assim o total de três tratamentos: o pó de partida, o calcinado à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ e aquele calcinado à $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.2 Caracterização das partículas sintetizadas por dois processos

2.2.1 Espectroscopia no infravermelho

A análise qualitativa da composição química das partículas, por meio da identificação dos grupamentos funcionais, foi realizada em um espectrômetro Jasco FT/IR-4000, equipado com dispositivo de refletância total atenuada (ATR). O

parâmetro considerado foi a transmitância, sendo as varreduras efetuadas na região entre 4.000 até 600 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} .

2.2.2 Difração de Raios-X (DRX)

Visando identificar as fases dos espectros presentes nos pós sintetizados, realizou-se a análise de difração de raios-X. Para tanto, utilizou-se um equipamento difratômetro Bruker, modelo D8 Advance. Os parâmetros utilizados para as análises foram: tubo de cobre (Cu), comprimento de onda (λ) de 1,5418Å, tensão de 40 kV, corrente de 40 mA. As varreduras foram efetuadas em um intervalo de 10 até 90°, no modo 2 θ , usando um passo de 0,05° com acumulação de 1 s/ponto.

Os planos cristalográficos foram determinados por meio da ficha CIF 60419, disponibilizada pela base de dados do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), e o uso do *software Mercury 4.0.0* (obtido junto ao *Cambridge Crystallographic Data Centre – CCDC*).

2.3 Caracterização das partículas de alumina sintetizadas por combustão (1:2,5) e calcinadas

2.3.1 Difração de Raios-X (DRX)

Os efeitos dos tratamentos de calcinação nas fases das partículas de óxido de alumínio foram analisados por meio da difração de Raios-X (DRX), adotando-se os mesmos parâmetros e equipamento utilizados na caracterização das partículas (item 2.2.1) obtidas via processo de biossíntese e por combustão.

Em conjunto com a identificação das fases, descrita no item determinaram-se alguns parâmetros complementares: a distância interplanar (d) pela lei de *Bragg* (NGUYEN et al., 2018) na equação (3), a intensidade relativa (IR) na equação (4) e o tamanho do cristalito (T_c) por *Debye-Scherrer* (VEIGA et al., 2019) na equação (5),

sendo estes determinados por meio das equações apresentadas na tabela 2. A largura na metade da altura do pico de difração (β) foi obtida diretamente por meio do uso do software Origin.

Tabela 2. Equações para determinação de parâmetros complementares do óxido de alumínio analisado por DRX.

$$d = \frac{\lambda}{2 * \sin\theta} \quad (3)$$

$$IR = \left(\frac{I}{I_{100\%}} \right) * 100 \quad (4)$$

$$Tc = \frac{k * \lambda}{\beta * \cos\theta} \quad (5)$$

Em que: d – distância interplanar (Å); λ é – comprimento de onda da radiação eletromagnética (em angstroms ou nanômetros); θ – ângulo de difração (radianos); IR – percentual de intensidade relativa do pico de difração (%); I – intensidade do pico de difração observado (u. a.); $I_{100\%}$ – intensidade do maior pico de difração (u. a.); Tc – tamanho médio do cristalito (nm); k – constante relacionada a forma das partículas ($k = 0,91$); β – largura na metade da altura do respectivo pico de difração (radianos).

2.3.2 Características termoquímicas do Al_2O_3 calcinado

A influência dos tratamentos de calcinação em diferentes temperaturas nos grupamentos funcionais foi analisada por meio da técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) equipado com dispositivo de refletância total atenuada (ATR). Utilizou-se o mesmo equipamento e parâmetros empregados na caracterização dos pós obtidos via diferentes processos de síntese (item 2.2.1).

O perfil de degradação térmico das partículas de alumina, avaliado pela estabilidade térmica, foi analisado por meio da análise termogravimétrica (TGA). Realizou-se essa análise em um equipamento Shimadzu DTG-60, adotando-se temperatura inicial de 30 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, até a temperatura final de 1000 °C, sob atmosfera inerte e com fluxo de gás nitrogênio.

2.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia estrutural e a composição elementar do óxido de alumínio foram verificadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Shimadzu, modelo SSX-550 Superscan, equipado com uma sonda de espectroscopia de Raios-X por dispersão em energia (EDS).

Visando desagregar as partículas, as mesmas foram adicionadas em água destilada e submetidas a banho de ultrassom durante 20 minutos. Finalizada esta etapa, e com o uso de uma pera e pipeta graduada, uma pequena quantidade de sobrenadante foi adicionada sobre uma lamínula de vidro, e posteriormente seca em estufa (à 60 °C) até a completa remoção da umidade. As lamínulas contendo as partículas foram fixadas em suporte contendo fita de carbono, sendo posteriormente recobertas com ouro. Efetuaram-se varreduras com magnificações de 10.000 e 20.000 vezes.

3 Resultados e Discussão

3.1 Processos de síntese

Considerando que cada composto químico apresenta uma banda de vibração característica no espectro do infravermelho, a mesma pode ser empregada visando analisar as ligações e os componentes químicos presentes nas partículas sintetizadas pelos dois métodos.

Nesse contexto, notam-se variações nas intensidades e posições das bandas nos espectros (Figura 2), indicando modificações dos grupos funcionais presentes nas amostras analisadas em função do método de síntese (biossíntese e combustão) e quantidade de combustível na reação de combustão (ureia) que foram empregados.

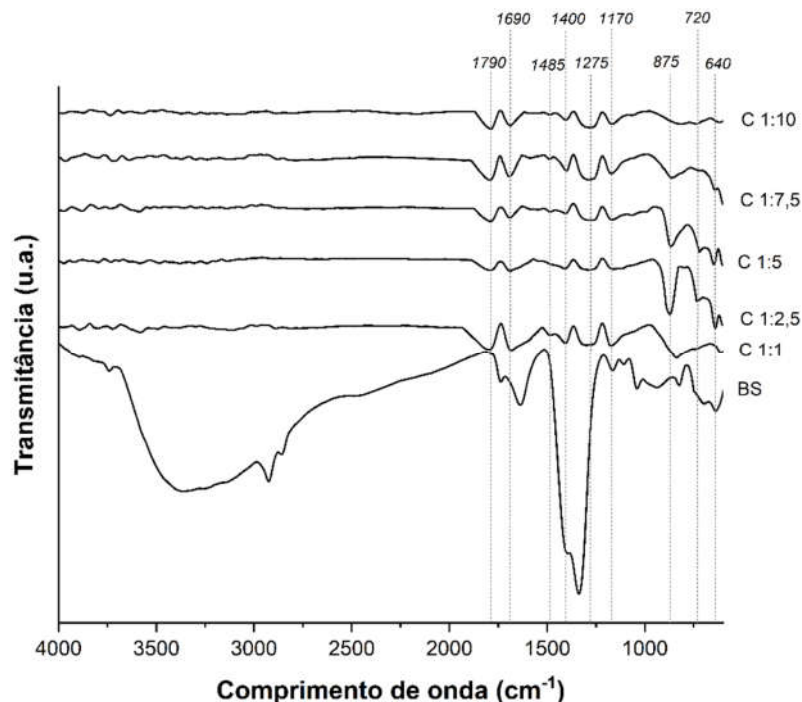


Figura 2. Espectros FT-IR das partículas obtidas por processo de biossíntese (BS) e combustão com diferentes razões de nitrato/ureia (1:1; 1:2,5; 1:5; 1:7,5; 1:10).

Fonte – Autor (2020).

Observando os espectros, nota-se que por meio do processo de biossíntese não foi possível a obtenção de partículas com arranjo cristalino. Nesse contexto, o óxido de alumínio é caracterizado por apresentar bandas na região do espectro próximas 1400cm^{-1} a 1600cm^{-1} , bem como, múltiplas bandas existentes na região compreendida entre 500cm^{-1} e 900cm^{-1} , os quais compõem um material contendo partículas com elevado grau de cristalinidade (GIRI et al., 2004; YANG; LIU; OUYANG, 2010).

As bandas em 1590cm^{-1} , 1485cm^{-1} , 1365cm^{-1} , 875cm^{-1} , 720cm^{-1} e 640cm^{-1} estão associadas às vibrações nas ligações $\text{Al}-\text{O}$ e $\text{Al}=\text{O}$ (GHEZELGHESHLAGHI et al., 2018; KIRANMAYI, P.; MANYASREE, D.; RAVI KUMAR, 2018; VARGHESE et al., 2014; VASCONCELOS; NUNES; VASCONCELOS, 2012; RAVEH; TSAMERET; GROSSMAN, 1996).

A ausência de bandas características de um material cristalino (870cm^{-1} e 720cm^{-1}) nas partículas provenientes do processo de biossíntese atesta a natureza amorfa das partículas, sendo as demais bandas presentes relacionadas às ligações

(duplas ou simples) entre Al e O, não estando estas necessariamente relacionadas com a natureza das partículas.

Nos padrões de difração de Raios-X das partículas obtidas por diferentes processos de síntese (Figura 3), nota-se que não houve formação de óxido de alumínio cristalino por meio da biossíntese, enquanto a combustão provou ser um método eficiente na obtenção do óxido almejado (Al_2O_3), indo de acordo com o observado nos espectros FTIR.

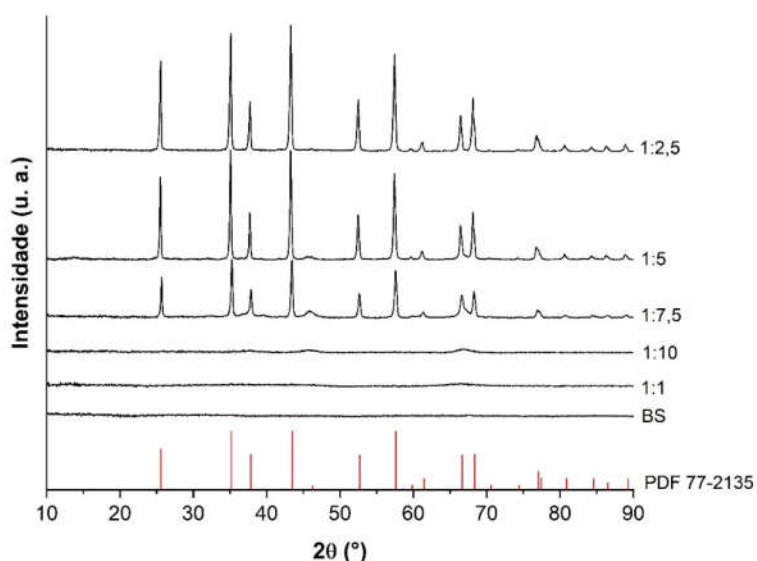


Figura 3. Padrões de difração de partículas obtidas por processo de biossíntese (BS) e combustão com diferentes razões de nitrato/ureia (1:1; 1:2,5; 1:5; 1:7,5; 1:10).

Fonte – Autor (2020).

Observa-se que as variações nas proporções de ureia, mantendo-se a quantidade de nitrato de alumínio constante, causaram alterações nas fases. Enquanto nas proporções de 1:1 e 1:10, houve a formação de óxido de alumínio amorfo, as demais razões possibilitaram a obtenção de material cristalino. A medida que a razão nitrato/ureia aumentava (1:2,5; 1:5; 1:7,5), a intensidade dos picos diminuía, observando-se tal fato principalmente em 47° .

A quantidade de combustível, neste caso a ureia, possui influência direta na temperatura da chama e consequentemente na fase do material formado após a reação de combustão (MEDEIROS et al., 2017).

Nesse contexto, a proporção de nitrato de alumínio nonahidratado e ureia mais adequada para a realização da síntese por combustão foi a de 1:2,5, a qual proporcionou a obtenção do óxido de alumínio em sua fase mais estável (α). Isso é corroborado pelos picos de difração encontrarem-se em posições semelhantes aos picos referentes da ficha cristalográfica código 60419 (PDF 77-2135) da base de dados do ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), indicando que se trata de um material de estrutura romboédrica e constituído pela fase α -Al₂O₃, sendo denominado de coríndon.

Quanto às proporções de reagentes (nitrato/ureia), considerando o método da combustão, verifica-se que as partículas apresentaram o mesmo comportamento já observado no FTIR, aonde conforme aumentava-se a proporção de ureia, a cristalinidade das partículas diminuía.

Logo, considerando os dois métodos de síntese, as razões nitrato/ureia empregadas na síntese por combustão e análise dos resultados obtidos por meio da difração de Raios-X (DRX) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), os tratamentos de calcinação nas temperaturas de 800 °C e 1100 °C foram realizados nas partículas obtidas pelo processo de combustão, na proporção nitrato/ureia de 1:2,5.

3.2 Tratamentos de calcinação

Os padrões dos espectros de difração do óxido de alumínio sintetizado por combustão (razão molar nitrato/ureia de 1:2,5), e dos calcinados em diferentes faixas de temperatura (800 °C e 1100 °C) mostram-se semelhantes (Figura 4), independentemente das temperaturas, comprovando a elevada estabilidade da fase α da alumina, atingida já no processo de síntese por combustão.

Esse espectro (pó de partida), por apresentar a fase α -Al₂O₃ logo após a síntese, possui um diferencial frente a outros trabalhos, tais como os desenvolvidos por Matori et al. (2012) e Yang et al., (2017), os quais obtiveram predominantemente a fase mais estável após tratamentos de calcinação em temperaturas próximas à 1200 °C. No presente trabalho, nota-se que as amostras calcinadas nas temperaturas de 800 °C e 1100 °C mantiveram os picos da fase α -Al₂O₃ anteriormente formada. Nesse

contexto, o método por combustão tende a formar alumina estável (α - Al_2O_3) em função da chama atingir uma temperatura superior aos 1000 °C (MEDEIROS et al., 2017).

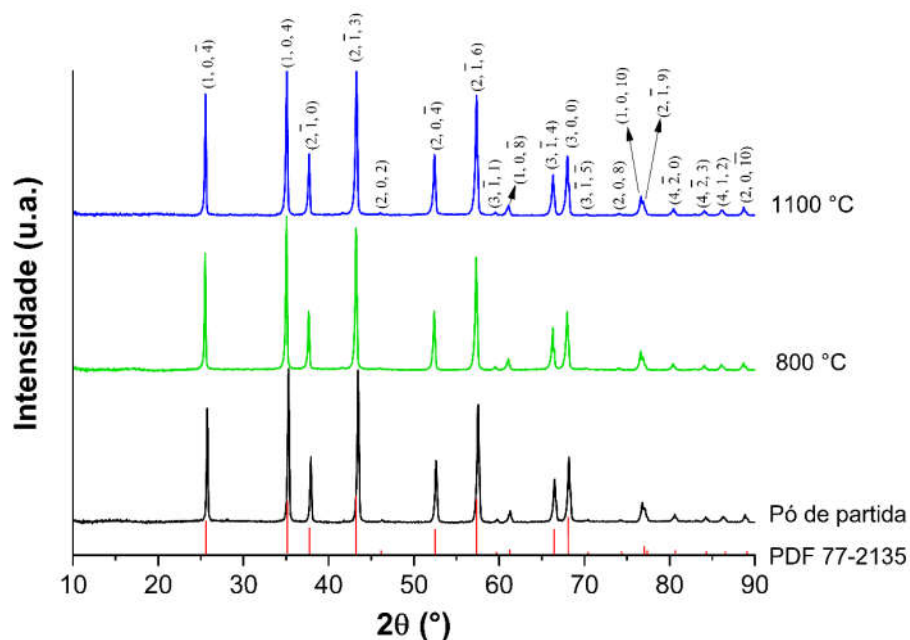


Figura 4. Padrões de difração e índices de Miller (h, k, l) do óxido de alumínio (Al_2O_3) sintetizado e calcinado em diferentes faixas de temperaturas.

Fonte – Autor (2020).

Isso demonstra ser possível a obtenção de aluminas estáveis em temperaturas inferiores, podendo-se obter o coríndon em temperaturas próximas aos 750 °C (ZHURAVLEV et al., 2013). Tal fato foi observado no presente estudo, sendo formada a alumina mais estável (α) já no processo de síntese por reação de combustão utilizando ureia (representada pelo pó de partida), isso em virtude da reação exotérmica atingir uma temperatura de aproximadamente 1000 °C (verificada no mostrador digital da mufla).

Os picos mais intensos encontram-se nos ângulos de 35,38°, 43,57°, 57,67° e 25,81° (Figura 5). Observam-se variações nas intensidades relativas dos picos em função dos tratamentos de calcinação, ocorrendo alterações na ordem de dominância dos mesmos.

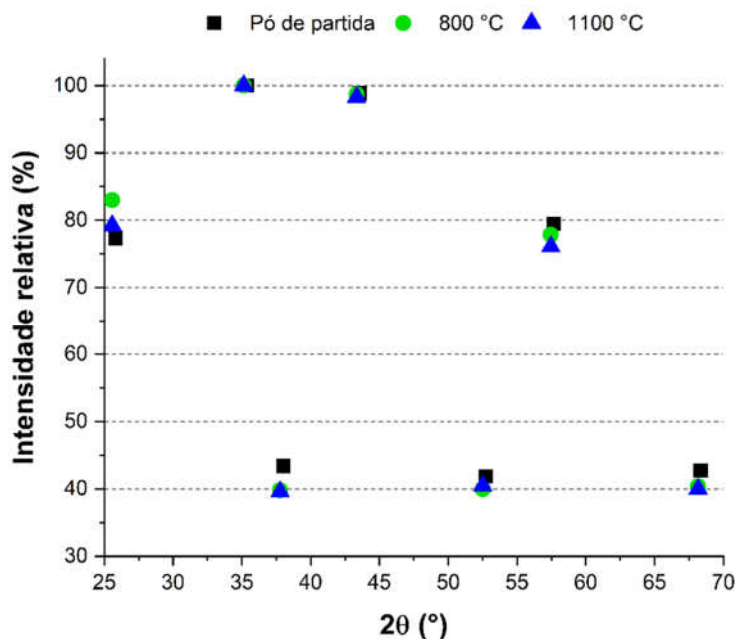


Figura 5. Valores de intensidades relativas (IR) e as respectivas posições 2θ dos 7 picos mais intensos das amostras de Al_2O_3 sintetizadas e calcinadas em diferentes faixas de temperaturas.

Essas alterações nas intensidades estão atreladas principalmente às variações na cristalinidade do material analisado, pois ambas estão diretamente correlacionadas, e/ou às mudanças dos componentes (Al por exemplo) na estrutura do material (ROCHA JUNIOR; ANGÉLICA; NEVES, 2016), em função da aplicação dos tratamentos térmicos.

Nota-se ainda um leve deslocamento dos picos de difração ($0,2^\circ$) dos óxidos de alumínio calcinados para ângulos 2θ menores, fato esse comprovado pelo aumento na distância interplanar – d (Figura 6 – A), principalmente no intervalo compreendido entre os ângulos de 25° e 34° .

O tamanho médio estimado do cristalito (T_c), calculado por meio da equação de Debye-Scherrer e possuindo como referência os 7 picos mais intensos de cada tratamento variou de 38,1 nm à 42,8 nm (Figura 6 – B). Esses tamanhos encontram-se em conformidade com pesquisas encontradas na literatura, com dimensões variando de 40 nm e 35 nm (KIRANMAYI, P.; MANYASREE, D.; RAVI KUMAR, 2018; MURALI et al., 2017).

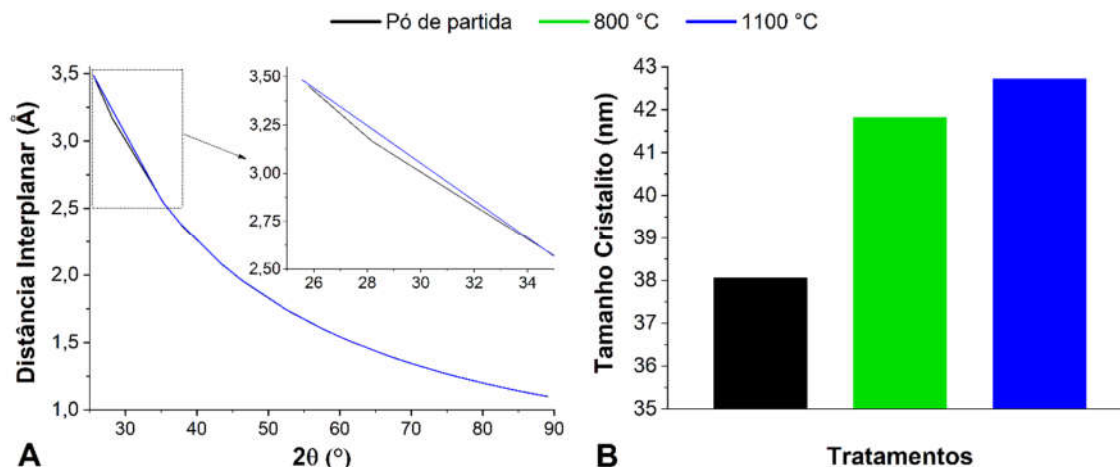


Figura 6. Distância interplanar (A) e tamanho de cristalito (B) do óxido de alumínio (Al_2O_3) sintetizado e calcinado em diferentes faixas de temperaturas.

Fonte – Autor (2020).

Observou-se que o tamanho do cristalito aumentou em função dos tratamentos de calcinação, quando comparados ao tratamento de síntese (pó de partida). Isso deve-se à elevação da temperatura, a qual inicia o processo de nucleação, acarretando assim no aumento das dimensões dos cristalitos (COSTA et al., 2011; SILVA et al., 2011).

Quanto a influência dos tratamentos de calcinação nos grupamentos funcionais do óxido de alumínio obtido via síntese por combustão, analisados por FT-IR, nota-se que as diferentes temperaturas acarretaram em variações principalmente nas intensidades das bandas dos espectros (Figura 7). Isso é demonstrado principalmente pelo surgimento de uma banda fraca em 790 cm^{-1} , o aumento nas intensidades 1590 cm^{-1} , 1485 cm^{-1} , 1365 cm^{-1} , 875 cm^{-1} e 720 cm^{-1} , e a redução na banda de 640 cm^{-1} , relacionadas as ligações Al e O.

Considerando que a cristalinidade do óxido de alumínio, quando analisados pelos espectros FT-IR, é dada pela presença de múltiplas bandas entre 900 e 500 cm^{-1} (GIRI et al., 2004), notou-se que as temperaturas de calcinação causaram pequenas variações na cristalinidade das partículas, quando comparadas ao pó de partida. As bandas em aproximadamente 1215 cm^{-1} , 1445 cm^{-1} e 1740 cm^{-1} estão associadas às impurezas adsorvidas nas amostras, tais como os resquícios da combustão do material precursor e a umidade do ambiente (ZHURAVLEV et al., 2013; LUCIO-ORTIZ, et al., 2011; MONTANARI et al., 2011; COSTA et al., 1999).

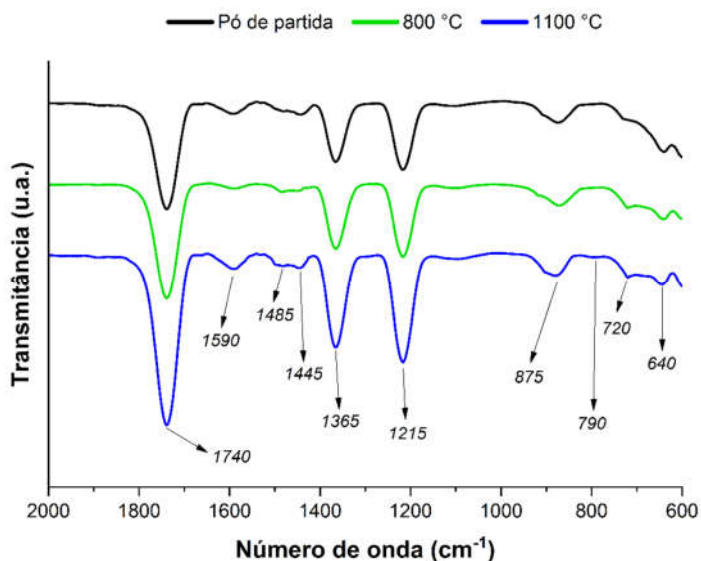


Figura 7. Espectros FT-IR do óxido de alumínio (Al_2O_3) sintetizado e calcinado em diferentes faixas de temperaturas.

Fonte – Autor (2020).

O tratamento mais estável termicamente, em função do aumento da temperatura, foi aquele calcinado à 1100 °C (Figura 8), sendo a maior perda de massa (2,34%) constatada no tratamento em que a alumina foi calcinada à 800 °C. Observou-se que o óxido de alumínio sintetizado (pó de partida) perdeu massa inicialmente em aproximadamente 252 °C, enquanto nos demais tratamentos isso ocorreu nas temperaturas de 477 °C (800 °C) e 550 °C (1100 °C).

Este fato indicou que o material sintetizado apresentou maior instabilidade térmica, em faixas de temperaturas inferiores, em relação aos calcinados. Em seus estudos, Zhuravlev et al. (2013) observaram que o óxido de alumínio obtido via síntese por combustão, com diferentes concentrações de ureia, apresentou uma perda de massa que variou de 2,6% a 6,3%.

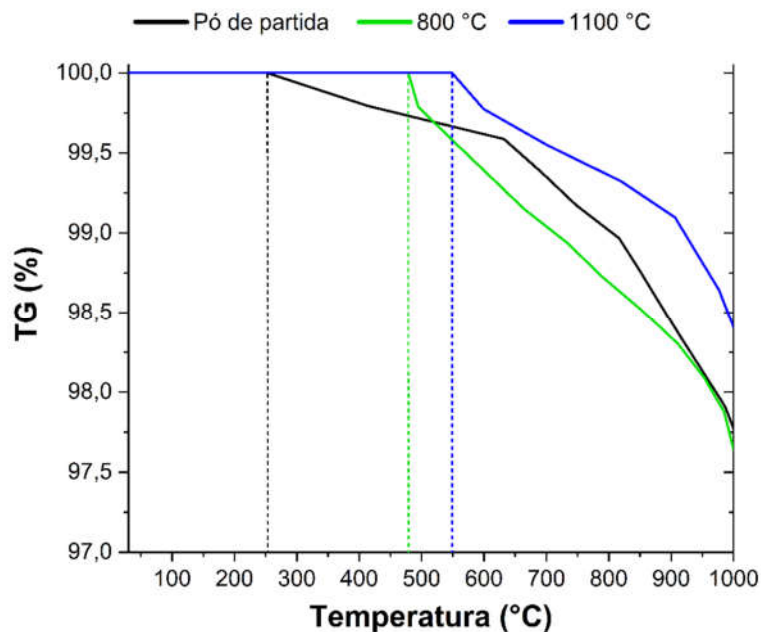


Figura 8. Curvas TGA do óxido de alumínio (Al_2O_3) sintetizado e calcinado em diferentes faixas de temperaturas.

Fonte – Autor (2020).

Singh et al. (2016) notaram que durante o processo térmico, a bohemita foi convertida em alumina em uma temperatura de 450 °C à 500 °C, perdendo ao final do evento aproximadamente 25% de sua massa. Isso possibilita constatar que o óxido de alumínio obtido no presente estudo apresentou maior estabilidade térmica frente aos óxidos sintetizados acima.

Uma estimativa quantitativa da composição química das partículas foi analisada pela espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), à qual comprovou se tratar de um material rico em alumínio e oxigênio (Figura 9).

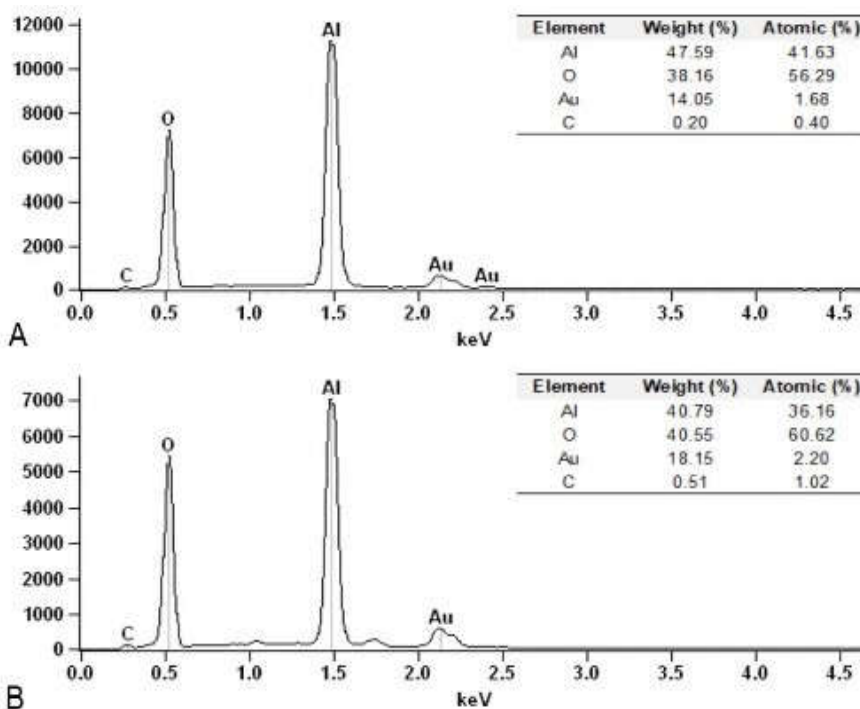


Figura 9. Espectros EDS dos óxidos de alumínio (Al_2O_3) sintetizados via combustão da ureia e do nitrato de alumínio, e calcinados à 800 °C (A) e 1100 °C (B).

Fonte – Autor (2020).

As frações de carbono e ouro estão associadas com a fita de fixação (composta de carbono) e do pó de recobrimento, respectivamente. Quanto à morfologia estrutural das nanopartículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, verifica-se que independentemente do tratamento de calcinação, os pós estão dispostos em aglomerados na forma de placas (Figura 10).

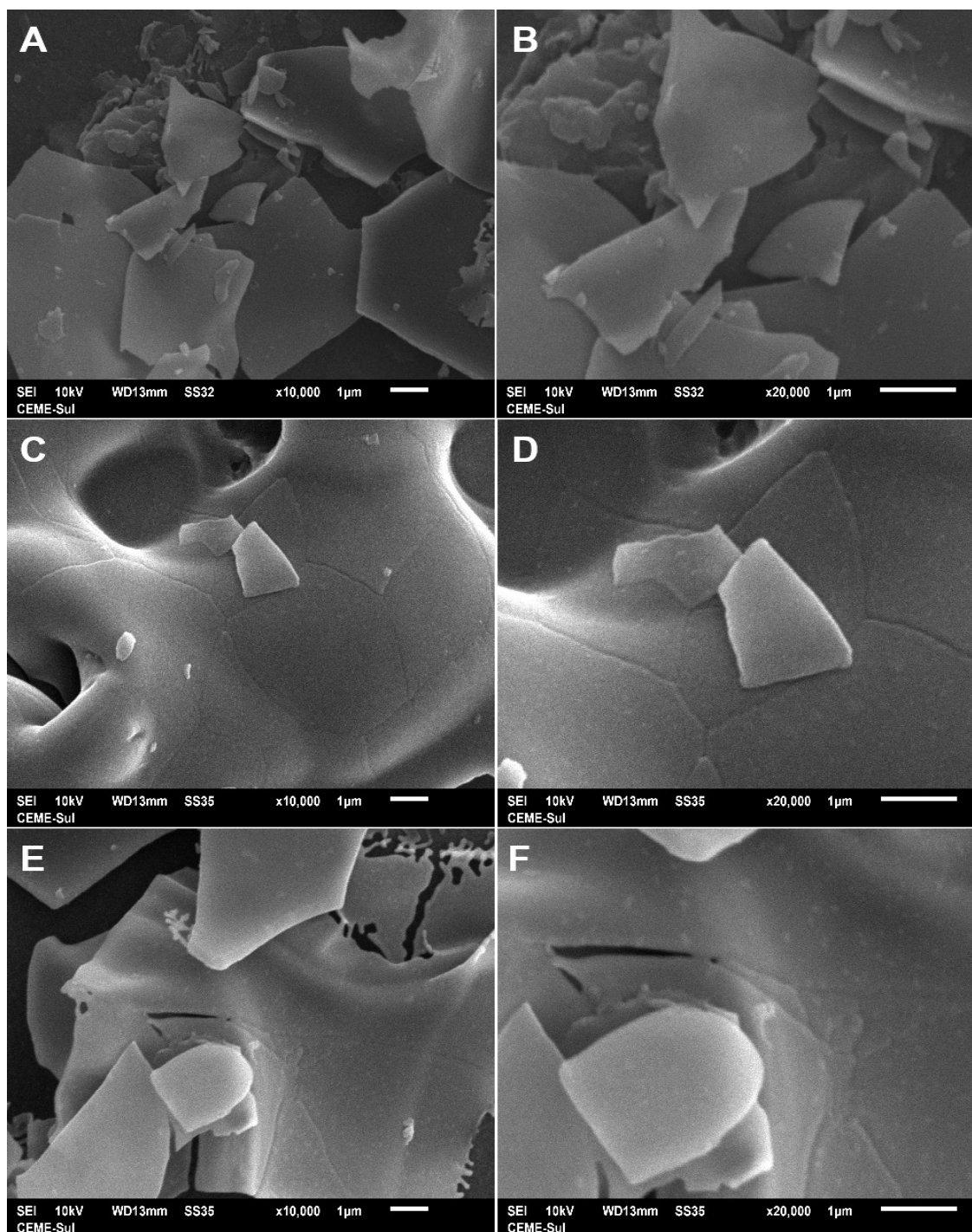


Figura 10. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do óxido de alumínio (Al_2O_3) sintetizado e calcinado em diferentes faixas de temperaturas (pó de partida: A – x10.000 e B – x20.000; calcinado à 800 °C: C – x10.000 e D – x20.000; calcinado à 1100 °C: E – x10.000 e F – x20.000).

Fonte – Autor (2020).

Os tratamentos de calcinação proporcionaram melhora na visibilidade do contorno do grão. Quando analisado por microscopia eletrônica de varredura, dependendo da magnificação empregada na visualização de imagens, é recorrente a observação das distribuições dos aglomerados na forma de placas sobrepostas (KIRANMAYI, P.; MANYASREE, D.; RAVI KUMAR, 2018; LAMOURI et al., 2017).

4 Conclusões

A adoção do processo de biossíntese utilizando óleo vegetal de babaçu (*Orbignya phalerata* Mart. ex Spreng.) como agente redutor e nitrato de alumínio nonahidratado como agente oxidante impossibilitou a obtenção de partículas de óxido de alumínio cristalinas. Nesse contexto, a adoção do processo de síntese por combustão utilizando nitrato de alumínio e ureia como reagentes demonstrou ser eficiente na obtenção das partículas de óxido de alumínio.

A variação da proporção de ureia, considerando uma quantidade constante de nitrato de alumínio, afetou diretamente a formação do óxido de alumínio cristalino, aonde o mesmo formou-se nas razões nitrato/ureia de 1:2,5 e 1:5,0.

Desse modo, o óxido de alumínio obtido via processo de combustão, com razão molar nitrato ureia de 1:2,5, possuiu como característica a fase mais estável (α ou coríndon), comprovada pela ficha cristalográfica utilizada, tamanho de cristalito de aproximadamente 38 nm, e morfologia estrutural distribuída na forma de placas.

Os tratamentos de calcinação em temperaturas de 800 °C e 1100 °C, nas partículas obtidas pela razão molar 1:2,5 (nitrato/ureia) não modificaram a fase, entretanto, aumentaram a distância interplanar e o tamanho do cristalito, retardando o início da degradação térmica em função do aumento da temperatura, e causando variações nas intensidades das bandas nos espectros FT-IR.

Tais tratamentos não mudaram a morfologia do pó de partida, sendo que independentemente da temperatura de calcinação aplicada, o material apresentou-se na forma de placas. Por fim, todas as técnicas aplicadas contribuíram na caracterização e identificação de propriedades inerentes ao material obtido.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Os autores agradecem ao Centro de Microscopia Eletrônica do Sul (CEME-SUL), localizado na Universidade de Rio Grande (FURG), pela disponibilidade e por realizar as análises de difração de Raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Referências

- CAI, S.; RASHKEEV, S. N.; PANTELIDES, S. T.; SOHLBERG, K. Phase transformation mechanism between γ - and θ -alumina. **Physical Review B**, v. 67, 224104, 2003. DOI: 10.1103/PhysRevB.67.224104.
- COSTA, A. F.; PIMENTEL, P. M.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; AQUINO, F. M. Síntese e caracterização de espinélios à base de ferritas com gelatina como agente direcionador. **Cerâmica**, v. 57, n. 343, p. 352-355, 2011. DOI: dx.doi.org/10.1590/S0366-69132011000300015.
- COSTA, T. M. H.; GALLAS, M. R.; BENVENUTTI, E. V.; JORNADA, J. A. H. Study of nanocrystalline γ - Al_2O_3 produced by high-pressure compaction. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 21, p. 4278-4284, 1999. DOI: 10.1021/jp983791o.
- GHEZELGHESHLAGHI, S.; MEHRNIA, M. R.; HOMAYOONFAL, M.; MONTAZER-RAHMATI, M. M. Al_2O_3 /poly acrylonitrile nanocomposite membrane: from engineering design of pores to efficient biological macromolecules separation. **Journal of Porous Materials**, v. 25, n. 4, p. 1161-1181, 2018. DOI: doi.org/10.1007/s10934-017-0527-6.
- GIRI, V. S.; SARATHI, R.; CHAKRAVARTHY, S. R.; VENKATASESHAIAH, C. Studies on production and characterization of nano- Al_2O_3 powder using wire explosion technique. **Materials Letters**, v. 58, n. 6, p. 1047-1050, 2004. DOI: doi.org/10.1016/j.matlet.2003.08.015.
- KIRANMAYI, P.; MANYASREE, D.; RAVI KUMAR, R. V. S. S. N. Synthesis, characterization and antibacterial activity of aluminium oxide nanoparticle.

International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, v. 10, n. 1, p. 32-35, 2018. DOI: 10.22159/ijpps.2018v10i1.20636.

LAMOURI, S.; HAMIDOUCHE, M.; BOUAOUADJA, N.; BELHOUCHE, H.; GARNIER, V.; FANTOZZI, G.; TRELKAT, J. F. Control of the γ -alumina to α -alumina phase transformation for an optimized alumina densification. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 56, n. 2, p. 47-54, 2017. DOI: doi.org/10.1016/j.bsecv.2016.10.001.

LEVIN, I.; BENDERSKY, B. D.; BRANDON, D. G.; RÜHLE, M. Cubic to monoclinic phase transformations in alumina. **Acta Materialia**, v. 45, n. 9, p. 3659-3669, 1997. DOI: doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00040-2.

ŁODZIANA, Z.; PARLIŃSKI, K. Dynamical stability of the α and θ phases of alumina. **Physical Review B**, v. 67, 174106, 2003. DOI: doi.org/10.1103/PhysRevB.67.174106.

LÚCIO-ORTIZ, C. J.; DE LA ROSA, J. R.; RAMIREZ, A. H.; HEREDIA, J. A. D. R.; ANGEL, P.; MUÑOZ-AGUIRRE, S.; LEÓN-COVIÁN, L. M. Synthesis and characterization of Fe doped mesoporous Al_2O_3 by sol-gel method and its use in trichloroethylene combustion. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 58, n. 2, p. 374-384, 2011. DOI: doi.org/10.1007/s10971-011-2403-1.

MATORI, K. A.; WAH, L. C.; HASHIM, M.; ISMAIL, I.; ZAID, M. H. Phase transformations of α -alumina made from waste aluminum via a precipitation technique. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 13, n. 12, p. 16812-16821, 2012. DOI: doi.org/10.3390/ijms131216812.

MEDEIROS, R. L. B. A.; OLIVEIRA, A. A. S.; MELO, V. R. M.; MACEDO, H. P.; CARVALHO, A. F. M.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F. Estudo da influência da razão combustível/oxidante e da potência do micro-ondas na formação da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ via reação de combustão. **Cerâmica**, v. 63, n. 367, p. 272-280, 2017. DOI: dx.doi.org/10.1590/0366-69132017633672055.

MONTANARI, T.; CASTOLDI, L.; LIETTI, L.; BUSCA, G. Basic catalysis and catalysis assisted by basicity: FT-IR and TPD characterization of potassium-doped alumina. **Applied Catalysis A: General**, v. 400, n. 1-2, p. 61-69, 2011. DOI: doi.org/10.1016/j.apcata.2011.04.016.

MURALI, M.; SUGANTHI, P.; ATHIF, P.; SADIQ BUKHARI, A.; SYED MOHAMED, H. E.; BASU, H.; SINGHAL, R. K. Histological alterations in the hepatic tissues of Al_2O_3 nanoparticles exposed freshwater fish *Oreochromis mossambicus*. **Journal of**

Trace Elements in Medicine and Biology, v. 44, p. 125-131, 2017. DOI: doi.org/10.1016/j.jtemb.2017.07.001.

NGUYEN, T.; SIERRA, E.; EGUIRAUN, H.; LIZUNDIA, E. Iridescent cellulose nanocrystal films: the link between structural colour and Bragg's law. **European Journal of Physics**, v. 39, n. 4, 2018. DOI: doi.org/10.1088/1361-6404/aab598.

NOROUZBEIGI, R.; EDRISSI, M. Preparation of nano alumina powder via combustion synthesis: porous structure optimization via Taguchi L₁₆ design. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 11, p. 4052-4058, 2011. DOI: doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04675.x.

RAVEH, A.; TSAMERET, Z. K.; GROSSMAN, E. Surface characterization of thin layers of aluminium oxide. **Surface and Coatings Technology**, v. 88, n. 1-3, p. 103-111, 1997. DOI: doi.org/10.1016/S0257-8972(95)02757-2.

RINGUEDÉ, A.; LABRINCHA, J. A.; FRADE, J. R. A combustion synthesis method to obtain alternative cermet materials for SOFC anodes. **Solid State Ionics**, v. 141-142, n. 1, p. 549-557, 2001. DOI: doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00744-5.

ROCHA JUNIOR, C. A. F.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Síntese de zeólita do tipo faujasita: comparação entre caulim beneficiado e caulim *flint*. **Cerâmica**, v. 61, n. 358, p. 259-268, 2015. DOI: dx.doi.org/10.1590/S0366-69132015613581900.

SALEM, R. E. P.; CHINELATTO, A. S. A.; CHINELATTO, A. L. Síntese de pós de alumina por meio de um método Pechini modificado com adição de sementes em diferentes atmosferas de calcinação. **Cerâmica**, v. 60, n. 353, p. 108-116, 2014. DOI: dx.doi.org/10.1590/S0366-69132014000100016.

SILVA, T. P.; RAUBACH, C. W.; ULLMANN, M. A.; CARREÑO, N. L. V.; CAVA, S.; GONÇALVES, M. R. F.; NUNES, M. R. Desenvolvimento e caracterização de partículas nanorecobertas à base de nanoargilas de haloisita. **Cerâmica**, v. 57, n. 341, p. 115-121, 2011. DOI: dx.doi.org/10.1590/S0366-69132011000100015.

SILVA, B. P.; PARENTE, J. P. An anti-inflammatory and immunomodulatory polysaccharide from *Orbignya phalerata*. **Fitoterapia**, v. 72, n. 8, p. 887-893, 2001. DOI: doi.org/10.1016/S0367-326X(01)00338-0.

SINGH, I. B.; GUPTA, A.; DUBEY, S.; SHAFEEQ, M.; BANERJEE, P.; SINHA, A. S. K. Sol-gel synthesis of nanoparticles of gamma alumina and their application in

defluoridation of water. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 77, n. 2, p. 416-422, 2016. DOI: doi.org/10.1007/s10971-015-3869-z.

SUCHANEK, W. L. Hydrothermal synthesis of alpha alumina (α -Al₂O₃) powders: study of the processing variables and growth mechanisms. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 2, p. 399-412, 2010. DOI: doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03399.x.

SUTRADHAR, P.; DEBNATH, N.; SAHA, M. Microwave-assisted rapid synthesis of alumina nanoparticles using tea, coffee and triphala extracts. **Advances in Manufacturing**, v. 1, n. 4, p. 357-361, 2013. DOI: doi.org/10.1007/s40436-013-0043-0.

TSIRELSON, V. G.; ANTIPIN, M. YU.; GERR, R. G.; OZEROV, R. P.; STRUCHKOV, YU. T. Ruby structures peculiarities derived from X-Ray diffraction data localization of chromium atoms. **Physica Status Solidi (a)**, v. 87, n. 2, p. 425-433, 1985. DOI: 10.1002/pssa.2210870204.

VARGHESE, N.; HARIHARAN, M.; CHERIAN, A. B.; SREENIVASAN, P. V.; PAUL, J.; ANTONY. A. PVA-Assisted synthesis and characterization of nano α -alumina. **International Journal of Scientific and Research Publications**, v. 4, n. 10, 2014.

VASCONCELOS, D. C. L.; NUNES, E. H. M.; VASCONCELOS, W. L. AES and FTIR characterization of sol-gel alumina films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 358, n. 11, p. 1374-1379, 2012. DOI: doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.03.017.

VEIGA, F. C. T.; GONZÁLEZ, R. F.; EGEA, J. J.; CAVA, S. S.; SOUZA, V. C. Mixed electrical conduction of calcium aluminates synthesized by polymeric precursors. **Materials Research**, v. 22, n. 1, e20180271, 2019. DOI: dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2018-0271.

WANG, Y.; WANG, J.; SHEN, M.; WANG, W. Synthesis and properties of thermostable γ -alumina prepared by hydrolysis of phosphide aluminum. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 467, n. 1-2, p. 405-412, 2009. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.12.007.

YALAMAÇ, E.; TRAPANI, A.; AKKURT, S. Sintering and microstructural investigation of gamma-alpha alumina powders. **Engineering Science and Technology, an International Journal**, v. 17, n. 1, p. 2-7, 2014. DOI: doi.org/10.1016/j.jestch.2014.02.001.

YANG, H.; LIU, M.; OUYANG, J. Novel synthesis and characterization of nanosized γ -Al₂O₃ from kaolin. **Applied Clay Science**, v. 47, n. 3-4, p. 438-443, 2010. DOI: doi.org/10.1016/j.clay.2009.12.021.

ZHURAVLEV, V. D.; BAMBUROV, V. G.; BEKETOV, A. R.; PERELYAEVA, L. A.; BAKLANOVA, I. V.; SIVTSOVA, O. V.; VASIL'EV, V. G.; VLADIMIROVA, E. V.; SHEVCHENKO, V. G.; GRIGOROV, I. G. Solution combustion synthesis of α -Al₂O₃ using urea. **Ceramics International**, v. 39, n. 2, p. 1379-1384, 2013. DOI: doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.078.

Capítulo 4 – Propriedades tecnológicas de uma conífera impregnada com óxido de alumínio e submetida ao envelhecimento artificial

Resumo

Um dos principais problemas relacionados à madeira é que se trata de um material combustível, e também, apresenta um declínio em sua qualidade com o passar do tempo em função da exposição aos agentes ambientais, como a radiação UV e a precipitação. Assim, este trabalho visou caracterizar propriedades tecnológicas da madeira de *Pinus elliottii* Engelm., e então após impregnar diferentes cargas (0,1%, 0,3% e 0,5%) de partículas inorgânicas de óxido de alumínio (Al_2O_3), avaliar se tais partículas propiciariam proteção na madeira submetida ao ensaio de envelhecimento artificial acelerado. Para tanto, o Al_2O_3 foi impregnado por meio do uso de método de vácuo e pressão. Avaliaram-se as propriedades em duas etapas: 1) influência do Al_2O_3 na madeira; 2) variações em propriedades devido à exposição ao envelhecimento artificial. As propriedades físicas avaliadas foram a massa específica aparente à 12% de umidade ($\rho_{12\%}$) e o teor de umidade de equilíbrio (TU_E), enquanto as mecânicas consistiram na avaliação da dureza Janka e do módulo de elasticidade (MOE) e ruptura (MOR), obtidos pelo ensaio de flexão estática. As características térmicas foram avaliadas por análise termogravimétrica (TGA) e teste de retardamento de chamas, enquanto a composição química foi analisada por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR). Foi notado que os tratamentos com Al_2O_3 resultaram em variações na $\rho_{12\%}$, enquanto o TU_E aumentou. Nas mecânicas, observou-se reduções para a maioria dos tratamentos em comparação ao controle. A impregnação de Al_2O_3 demonstrou ser uma alternativa eficiente visando o retardamento de chamas, principalmente a carga de 0,3%. Os espectros FT-IR apresentaram variações nos grupamentos funcionais das amostras tratadas, enquanto a análise TGA demonstrou que os tratamentos reduziram a estabilidade térmica da madeira. No geral, o envelhecimento artificial causou reduções nas propriedades mecânicas e na $\rho_{12\%}$, enquanto o TU_E aumentou, sendo as alterações (no geral) mais intensas para a madeira não tratada. Enquanto a estabilidade térmica aumentou nas madeiras envelhecidas, os espectros FT-IR apresentaram maiores variações na superfície em comparação ao interior (comprovados pelos valores de intensidade relativa das razões lignina/carboidratos). Ainda, no interior ficou evidenciado pelos espectros FT-IR nas madeiras envelhecidas a presença de Al_2O_3 . Logo, a incorporação de partículas de Al_2O_3 na madeira de *P. elliottii* mostrou-se uma alternativa promissora, principalmente na proteção da madeira contra a propagação de chamas, enquanto as técnicas de TGA e FT-IR provaram-se importantes ferramentas visando analisar variações na composição química da madeira.

Palavras-chave: *Pinus elliottii*, Al_2O_3 , inflamabilidade, envelhecimento.

Technological properties of a conifer impregnated with aluminum oxide and subjected to artificial weathering

Abstract

One of the main problems related to wood is that it is a combustible material, and also, it presents a decline in its quality over time due to exposure to environmental agents, such as UV radiation and precipitation. Thus, this work aimed to characterize technological properties of *Pinus elliottii* Engelm. Wood, and then after impregnating different loads (0.1%, 0.3% and 0.5%) of inorganic aluminum oxide particles (Al_2O_3), evaluate whether such particles would provide protection in the wood subjected to the accelerated artificial weathering test. For this, Al_2O_3 was impregnated using a vacuum and pressure method. The properties were evaluated in two stages: 1) influence of Al_2O_3 on wood; 2) variations in properties due to exposure to artificial weathering. The physical properties evaluated were the apparent density at 12% moisture content ($\rho_{12\%}$) and the equilibrium moisture content (TU_E), while the mechanics consisted of the evaluation of Janka hardness and the modulus of elasticity (MOE) and rupture (MOR), obtained by the static bending test. The thermal characteristics were evaluated by thermogravimetric analysis (TGA) and flame retardancy test, while the chemical composition was analyzed by infrared spectroscopy by Fourier transform (FT-IR). It was noted that treatments with Al_2O_3 resulted in variations in $\rho_{12\%}$, while TU_E increased. In mechanics, reductions were observed for most treatments compared to control. The impregnation of Al_2O_3 proved to be an efficient alternative aiming at flame retardation, mainly the 0.3% load. The FT-IR spectra showed variations in the functional groups of the treated samples, while the TGA analysis demonstrated that the treatments reduced the thermal stability of the wood. In general, artificial weathering caused reductions in mechanical properties and $\rho_{12\%}$, while TU_E increased, with changes (in general) being more intense for untreated wood. While the thermal stability increased in the aged wood, the FT-IR spectra showed greater variations in the surface compared to the interior (confirmed by the values of relative intensity of the lignin / carbohydrate ratios). In addition, the presence of Al_2O_3 was evidenced by the FT-IR spectra in aged wood. Therefore, the incorporation of Al_2O_3 particles in the Pine wood proved to be a promising alternative, mainly in protecting the wood against the spread of flames, while the TGA and FT-IR techniques proved to be important tools to analyze variations in the chemical composition of wood.

Keywords: *Pinus elliottii*, Al_2O_3 , flammability, weathering

1 Introdução

A madeira de pinus é uma das matérias primas mais apreciadas pelo setor madeireiro nacional. Destaca-se em virtude de que dos 7,83 milhões de hectares de

florestas plantadas no Brasil no ano de 2018, 1,6 milhões de hectares (ou 20,43% do total) correspondem aos plantios de espécies do gênero *Pinus* (IBÁ, 2019). As espécies desse gênero, principalmente o *Pinus elliottii*, apresentam potencial no mercado devido à ampla gama de possibilidades de aplicação, as quais variam desde a resinagem, até em usos mais nobres como na fabricação de celulose, papel, móveis e na construção civil, além de se tratar de uma espécie de rápido crescimento (MISSIO et al., 2015).

Entretanto, em função de sua origem orgânica, é susceptível à degradação por agentes biológicos (fungos e térmitas) ou por agentes relacionados ao ambiente (radiação ultravioleta, precipitação, umidade), os quais acabam comprometendo sua vida útil (AYDEMIR et al., 2016). Dentre as intempéries ou agentes relacionados ao ambiente, a chuva, a luz do sol e a umidade são responsáveis por degradar a superfície do material, reduzindo seu valor estético e agregado (CADEMARTORI et al., 2015).

A radiação UV é responsável por causar os maiores danos na superfície da madeira, uma vez que possui a capacidade de degradar esse material por meio de processo de despolimerização da celulose e lignina (TEACĂ et al., 2013). Já a chuva é a segunda mais prejudicial à madeira, pois carrega (lixivia) os componentes da madeira provenientes do processo de degradação em função da radiação UV (BEJO et al., 2019).

Nesse contexto, para compreender as alterações resultantes do processo de degradação em função de agentes ambientais, a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e análise termogravimétrica (TGA). Isso porque essas análises possuem como característica sua simplicidade e rapidez na aquisição de resultados, atenuando a necessidade da demanda em excesso de tempo, recursos e infraestrutura. Isso ficou comprovado por Popescu et al. (2011), Bonifazi et al. (2015), Zborowska et al. (2016), Poletto (2017) e Herrera et al. (2018), os quais obtiveram resultados satisfatórios em suas pesquisas quando utilizaram essas técnicas visando compreender as variações térmicas e químicas decorrentes de processos de degradação.

Assim, almejando aumentar a vida útil desse material e manter ou melhorar suas propriedades tecnológicas, faz-se necessária a aplicação de tratamentos que o modifiquem. Por isso, a impregnação de partículas inorgânicas se mostra uma alternativa promissora visando a proteção e a melhora das propriedades de materiais

orgânicos (AYDEMIR et al., 2016) como a madeira contra as intempéries. Isso se deve à sua presença, visto que ocorre a limitação da exposição dos constituintes químicos da madeira à radiação UV, dificultando a degradação destes.

Logo, o objetivo desse estudo foi avaliar a influência que a impregnação de partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3) exerceram em propriedades físicas, mecânicas, térmicas e químicas da madeira de *Pinus elliottii* Engelm. Analisar as alterações nessas propriedades em função da exposição à um teste de envelhecimento artificial acelerado. Verificar a possibilidade de empregar as técnicas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e análise termogravimétrica (TGA) como ferramentas complementares de análise, buscando compreender as alterações nas características químicas da madeira.

2 Material e Métodos

2.1 Material utilizado e tratamentos com partículas de Al_2O_3

Para a realização deste trabalho, a partir do lenho juvenil de três tábuas da madeira *Pinus elliottii* Engelm. (idade aproximada de 25 anos), confeccionaram-se 50 corpos de prova (cp's) bem orientados e completamente isentos de defeitos para o ensaio de flexão estática (e envelhecimento artificial) e 50 cp's para o teste de retardamento de chamas.

Esses cp's foram então encaminhados a uma sala climatizada, com temperatura (20 ± 3 °C) e umidade relativa ($65 \pm 3\%$) controladas, permanecendo nessas condições até massa constante após três pesagens sucessivas. Finalizada a etapa de estabilização, selecionaram-se aleatoriamente 40 cp's, os quais foram divididos igualmente em 4 tratamentos (10 por tratamento), visando realizar os tratamentos com partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3), obtidas via síntese por combustão e calcinadas à 1.000 °C, resultantes do experimento desenvolvido e descrito no item 2.1, do Capítulo 3 (p. 54).

2.2 Modificação da madeira de pinus com partículas cerâmicas

Os tratamentos de modificação da madeira de *P. elliottii* foram realizados com o uso de um cilindro de tratamento horizontal de pequeno porte. O experimento, como um todo, consistiu em 5 tratamentos:

- I) CTRL – madeira não tratada;
- II) Al_2O_3 0,1% – madeira tratada com uma carga de partículas de 0,1%;
- III) Al_2O_3 0,3% – madeira tratada com uma carga de partículas de 0,3%;
- IV) Al_2O_3 0,5% – madeira tratada com uma carga de partículas de 0,5%;
- V) PAS – madeira tratada com poliacrilato de sódio (PAS) na quantidade de 5% em função da carga de 0,5% de partículas de Al_2O_3 ;

Os quatro primeiros tratamentos citados (I, II, III, IV) foram submetidos ao envelhecimento artificial e também ao retardamento de chamas, enquanto o último (V) foi destinado somente ao segundo teste citado. Este, por sua vez, foi efetuado visando avaliar se o dispersante por si só influenciava no retardo de chamas.

Quanto à impregnação, utilizou-se o processo de vácuo-pressão (célula-cheia), onde inicialmente gerou-se um vácuo de 15 minutos, permitindo a retirada do ar do interior da madeira e do cilindro de tratamento. Na sequência, por diferença de pressão entre os ambientes interno e externo à câmara do cilindro, inseriu-se a solução, e então, aplicou-se uma pressão positiva de $\approx 8 \text{ kgf.cm}^{-2}$ por um período de 1 hora e 30 minutos.

Para definir a quantidade de partículas, considerou-se uma proporção igual entre a massa das partículas e da água destilada, ou seja, uma razão mg/mg. Tal proporção também foi utilizada para definir a quantidade de dispersante em função da carga de partículas. Nesse contexto, utilizou-se uma carga de 5% de dispersante em função da carga de partículas que compunha a respectiva solução, visando mantê-las suspensas na mesma.

Após os tratamentos no cilindro, os cp's ficaram acondicionados novamente em ambiente climatizado (item 2.1) visando nova estabilização e fixação das partículas na madeira. Na sequência, selecionaram-se 5 cp's de cada tratamento para a realização do teste de envelhecimento artificial (testemunhas negativas), onde os demais cp's permaneceram na sala climatizada, servindo como testemunhas positivas.

2.3 Retardamento de chamas da madeira

A influência que os tratamentos da madeira com partículas de alumina (Al_2O_3) e poliacrilato de sódio (PAS) exerceram na susceptibilidade desse material entrar em ignição e propagar as chamas foi verificada por meio de um teste de retardamento, adaptando-se a metodologia utilizada por Zanatta et al. (2018).

Para isso, 10 cp's de cada tratamento ($2 \times 2 \times 2\text{cm}^3$) foram suspensos e fixados, com auxílio de um tripé com uma haste de metal ajustável (Figura 1) posicionados sobre uma balança analítica ($\pm 0,01\text{ g}$), a aproximadamente 10 cm de altura em relação à chama aberta propagada por um bico de Bunsen alimentado com gás butano.

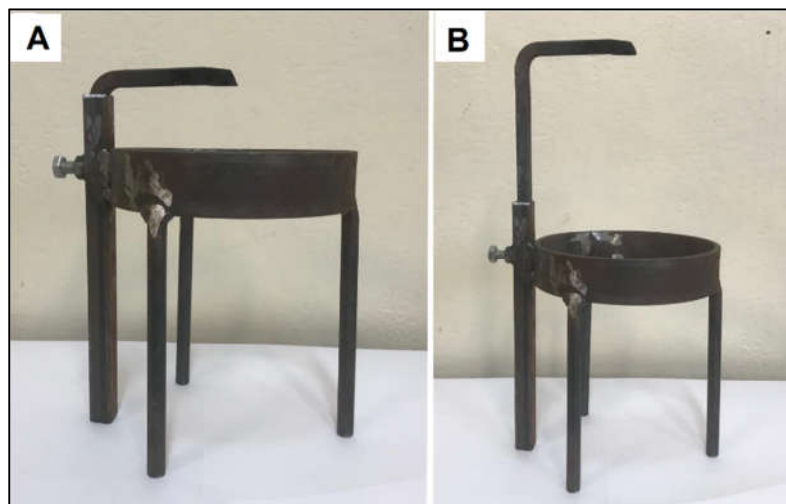


Figura 1. Aparato para realização do teste de retardamento de chamas, com haste retrátil (posições A e B).

Fonte – Autor (2020).

Nesse contexto, o retardamento de chamas foi avaliado de maneira quantitativa e qualitativa por meio da perda de massa no decorrer do tempo e o momento em que ocorreu a ignição nos cp's, por análise *in loco* e aquisição de imagens. O teste foi finalizado no momento em que a perda de massa foi superior ou igual à 80%.

2.4 Ensaio de envelhecimento artificial

A simulação dos efeitos de intempéries (luz UV, água e condensação) na madeira foi realizada pelo teste de envelhecimento artificial, baseando-se na norma G 154 da *American Society for Testing and Materials* (ASTM G 154, 2006), expondo os cp's às intempéries durante 240 ciclos ininterruptos (720 horas).

Para tanto, o ciclo de funcionamento adotado foi constituído por 8h de luz UV, 3h45min de condensação e 15 minutos de spray de água. Para esse ensaio, foram utilizados cp's com dimensões radial x tangencial x longitudinal de 1,5 cm x 1,5 cm x 25 cm, respectivamente.

2.5 Caracterização das propriedades das madeiras impregnadas e envelhecidas

2.5.1 Propriedades físicas

A influência da impregnação com partículas de Al_2O_3 em propriedades físicas da madeira de *P. elliotii* foi avaliada por meio de alterações na massa específica aparente ao teor de umidade de 12% ($\rho_{12\%}$) e no teor de umidade de equilíbrio (TU_E), conforme as equações e adaptações de procedimentos metodológicos mostrados na tabela 1. Os corpos de prova continham dimensões de 15 mm x 15 mm x 30 mm (radial x tangencial x longitudinal).

Tabela 1. Equações para a determinação de propriedades físicas das madeiras tratadas, deterioradas por xilófagos e submetidas ao ensaio de envelhecimento artificial acelerado.

Propriedade / Parâmetro	Equação	Referência
Massa Específica Aparente	$\rho_{12} = \frac{M_{12}}{V_{12}}$	ASTM D 2395 (2017)
Teor de Umidade de Equilíbrio	$TU_E = \left(\frac{M_{12} - M_0}{M_0} \right) * 100$	ASTM D 2395 (2017)

Em que: ρ_{12} – massa específica aparente à 12% de umidade (g/cm^3); M_{12} – massa da amostra na condição de 12% de umidade (g); V_{12} – volume da amostra na condição de 12% de umidade (cm^3); TU_E – teor de umidade de equilíbrio das amostras (%); M_0 – massa da amostra seca em estufa na condição de 0% de umidade (g).

As condições de umidade saturadas e secas à 0% de umidade foram determinadas pela imersão em água e secagem em estufa (ajustada à 103 ± 2 °C), respectivamente, verificadas por meio da estabilização da massa em três aferições consecutivas. Enquanto as dimensões dos corpos de prova foram determinadas com o uso de paquímetro digital (precisão de $\pm 0,01$ mm), pelo método estereométrico (dimensões lineares), as massas foram determinadas em balança analítica de precisão ($\pm 0,01$ g).

2.5.2 Propriedades mecânicas

Os ensaios de flexão estática e dureza Janka procederam conforme adaptações das recomendações descritas pela normatização ASTM D 143 (2014). Ambos foram conduzidos em uma máquina universal de ensaios EMIC (modelo DL 300), equipada com célula de carga de 3 toneladas e sistema computadorizado de aquisição de dados. Por meio da realização do ensaio de flexão estática obteve-se o módulo de elasticidade (MOE) e o módulo de ruptura (MOR).

Já a dureza Janka foi representada pela resistência, em MPa, que os cp's ofereceram a penetração de uma esfera com 1 cm de diâmetro na face tangencial, até uma profundidade de aproximadamente 0,56 cm.

2.5.3 Análise térmica e química das madeiras

As avaliações das variações na estabilidade térmica e na composição química das madeiras tratadas, não tratadas e envelhecidas artificialmente, foram realizadas por meio da interpretação dos resultados provenientes das análises termogravimétrica (TGA) e da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), respectivamente. Para ambas, utilizaram-se cp's cúbicos (1 cm de aresta), obtidos junto àqueles previamente testados no ensaio de flexão estática.

A análise qualitativa da composição química por meio do FT-IR se deu por meio da interpretação dos espectros resultantes da média de 32 varreduras no modo absorbância. O equipamento utilizado foi um espectroscópio Jasco (modelo FT-IR 4100), com dispositivo de refletância total atenuada (ATR), sendo as leituras efetuadas na região do espectro que variou de 600 até 4000 cm^{-1} , e os picos normalizados na banda de 1030 cm^{-1} (mais representativo da madeira).

As leituras, por sua vez, foram realizadas em dois locais distintos: uma na superfície da face tangencial e outra à aproximadamente 2 mm de profundidade em relação a essa mesma face. As intensidades relativas das razões $I_{\text{Lignina}}/I_{\text{Carboidratos}}$ foi determinada adaptando-se a metodologia utilizada por PANDEY; PITMAN (2003), e usando como referência a banda de 1509 cm^{-1} (associada à lignina) devido à sua pureza. As bandas relacionadas aos carboidratos estavam localizadas no espectro em: 890 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} e 1740 cm^{-1} .

Já a estabilidade térmica foi avaliada por meio da curva de perda de massa em função do aumento da temperatura obtida junto à análise TGA em um equipamento NAVAS, modelo TGA 1000. A análise consistiu na adoção de dois perfis de degradação térmica:

- I) rampa de umidade caracterizada pela temperatura inicial ($\approx 30^\circ\text{C}$) até 105°C ;
- II) rampa final que variou de 105°C até 600°C ;
- III) toda a análise foi executada em atmosfera inerte, com fluxo de gás nitrogênio, e uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto.

2.6 Análise estatística dos resultados

O delineamento utilizado foi o inteiramente casualizado (DIC). Os resultados das propriedades físicas e mecânicas foram analisados quanto a sua normalidade e homogeneidade da variância pelos testes de Shapiro-Wilk e Levene, respectivamente. A análise da variância simples, pelo teste LSD (*Least Significant Difference*) de Fisher com 5% de probabilidade de erro, foi dividida em duas etapas:

- I) Comparação da influência de diferentes cargas de partículas em propriedades físicas e mecânicas. Constatada a existência de diferenças

significativas, realizou-se o teste de comparação de médias (LSD Fisher) em 5% de probabilidade de erro.

II) Influência exercida pelo envelhecimento nas propriedades analisadas. A existência de diferenças significativas com 5% de probabilidade de erro foi avaliada por meio do teste F de Snedecor, por se tratar de dois tratamentos (envelhecida e não envelhecida).

Também se avaliou pelo teste F de Snedecor a existência de diferenças significativas entre as razões $I_{\text{Lignina}}/I_{\text{Carboidrato}}$ dos tratamentos, comparando a madeira envelhecida e a não envelhecida.

3 Resultados e Discussão

3.1 Eficiência da impregnação de partículas de Al_2O_3 no retardamento de chamas

A impregnação de partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3) na madeira de *Pinus elliottii* acarretou em melhora na resistência desse material ao teste de inflamabilidade (Figura 2). Enquanto o controle (C_{TRL}) perdeu 80% de sua massa inicial com 6 minutos, as madeiras tratadas com diferentes cargas de partículas apresentaram essa mesma perda de massa com aproximadamente: 6 minutos (Al_2O_3 0,1%), 13 minutos (Al_2O_3 0,3%) e 10 minutos (Al_2O_3 0,5%).

O melhor tratamento com partículas (Al_2O_3 0,3%) apresentou uma melhora quando comparado ao C_{TRL} de 7 minutos. Considerando que as partículas de Al_2O_3 possuem elevada estabilidade térmica, sua deposição na superfície da madeira forma uma barreira protetora, dificultando a exposição da madeira à fonte de calor.

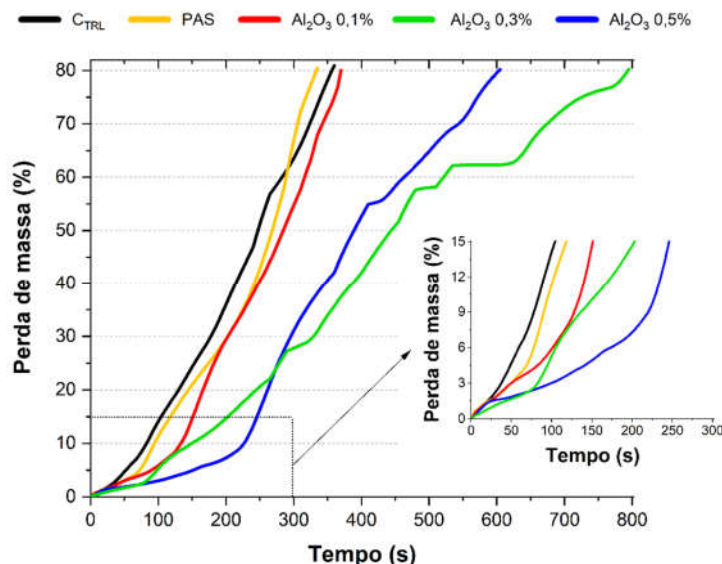


Figura 2. Curvas de degradação dos corpos de prova de *Pinus elliottii* submetidos ao teste de inflamabilidade, em que: C_{TRL} – controle; PAS – tratamento da madeira com poliacrilato de sódio; Al₂O₃ 0,1%, 0,3% e 0,5% – tratamento da madeira com diferentes cargas de partículas de óxido de alumínio.

Fonte – Autor (2020).

Ainda, em um estágio inicial de degradação, nota-se que o tratamento Al₂O₃ 0,3% inicialmente perdeu mais massa quando comparado ao Al₂O₃ 0,5%, entretanto, após 20% de perda de massa, os dois tratamentos se inverteram. Isso estava relacionado à maior deposição de partículas na superfície da madeira tratada com 0,5%. No instante em que essa camada em excesso de partículas é removida da superfície da madeira, à qual foi deteriorada, a madeira fica mais exposta a ação do calor, facilitando assim a propagação das chamas.

Neste instante, enquanto o tratamento com 0,5% de Al₂O₃ pode ter sido mais eficiente inicialmente na superfície da madeira, o excesso de partículas pode ter bloqueado o acesso e transporte (no processo de impregnação) de outras no interior desse material, tornando o tratamento como um todo menos eficiente no interior. Nos apêndices B, C, D, E e F é possível observar os modelos obtidos para cada um dos tratamentos em função tempo de queima e da perda de massa.

Assim, um tratamento com carga intermediária de partículas pode ser ineficaz em um estágio inicial, entretanto, permite que uma maior quantidade de partículas seja inserida no interior da madeira, protegendo a mesma. Zanatta et al. (2018) argumentaram que quando as partículas que recobrem a superfície da madeira são

removidas, aquelas que se localizam no interior formam uma barreira protetora, reduzindo a velocidade de avanço da chama. Isso em conjunto com a própria madeira, que quando queimada, forma uma crosta (carvão) na camada externa, e limita a liberação de gases e troca de oxigênio com o ambiente (LOWDEN; HULL, 2013; CHU et al., 2017).

Quanto ao tempo transcorrido para a primeira combustão (exemplificada na Figura 3), verificou-se que o melhor tratamento foi o Al_2O_3 0,3% pois retardou o início da ignição em aproximadamente 3,5 minutos, quando comparado ao C_{TRL} . Os tempos até a primeira ignição em cada tratamento foram: C_{TRL} – 250 segundos; PAS – 295 segundos; Al_2O_3 0,1% – 325 segundos; Al_2O_3 0,3% – 465 segundos; Al_2O_3 0,5% – 395 segundos.

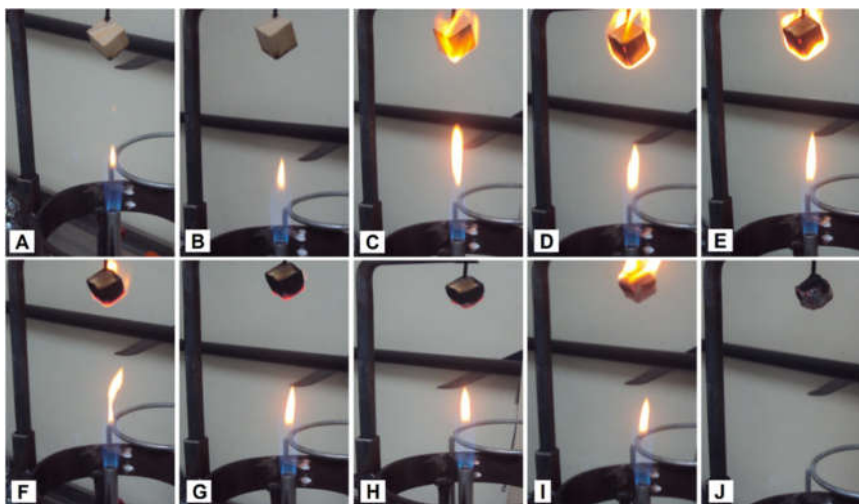


Figura 3. Etapas envolvidas no teste de inflamabilidade da madeira: aquecimento na face inferior do corpo de prova (A, B); combustão inicial (C, D, E, F); aquecimento da face superior do corpo de prova (G, H); combustão final (I); término do teste (J).

Fonte – Autor (2020).

Nesse contexto, a incorporação de partículas inorgânicas na madeira limita a exposição dos constituintes principais a chama, bem como, dificultam a troca de gases com o ambiente. Além disso, a camada externa de carvão formada após a combustão acaba reduzindo a quantidade de gases voláteis emitidos durante a queima, auxiliando no retardamento de propagação da chama.

O tratamento de madeira com partículas inorgânicas apresentou resultados satisfatórios também em outros estudos. Zanatta et al. (2018), por meio da síntese e

incorporação de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) na madeira de *P. elliotii*, observaram que nesse tratamento, o compósito levou aproximadamente 10 minutos para perder 80% de sua massa, enquanto a madeira não tratada demorou 5 minutos.

Já Sun et al. (2012) realizando a síntese e depositando partículas de dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO) na madeira de álamo, observaram que enquanto a madeira não tratada demorou 6 minutos e 30 segundos para perder 80% de massa, a adição das partículas proporcionou uma melhora de aproximadamente 10 minutos no tempo total de propagação da chama. Em ambos os trabalhos, notam-se que os resultados obtidos se assemelham aos do presente estudo.

3.2 Caracterização de propriedades físicas e mecânicas da madeira de pinus impregnada com partículas de Al_2O_3

A madeira de lenho juvenil de *P. elliotii* utilizada neste trabalho possuía uma massa específica aparente ao teor de umidade de 12% (ρ_{ap}) de $0,467 \text{ g/cm}^3$ (Tabela 2). Esse valor é um pouco inferior em relação ao obtido por Missio et al. (2015) para o lenho juvenil dessa mesma espécie, com média de idade de 30 anos ($0,581 \text{ g/cm}^3$).

Tabela 2. Valores médios e resumo da análise estatística para a massa específica aparente ao teor de umidade de 12% (ρ_{12}) e teor de umidade de equilíbrio (TU_E) do tratamento controle (C_{TRL}) da madeira de *Pinus elliotii* e daquelas tratadas com diferentes cargas de partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3).

Tratamentos	$\rho_{12} \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$	$\text{TU}_E \text{ (}\%\text{)}$
C_{TRL}	0,467 (0,047) a	12,69 (0,12) a
Al_2O_3 0,1%	0,449 (0,015) a	12,98 (0,11) b
Al_2O_3 0,3%	0,482 (0,055) a	12,83 (0,21) ab
Al_2O_3 0,5%	0,441 (0,033) a	12,79 (0,20) a

Em que: valores entre parênteses e sobrescritos apresentam o desvio padrão do tratamento, e médias seguidas pela mesma letra nas colunas não apresentam diferença significativa em 5% de probabilidade de erro, conforme o teste LSD de Fisher.

O tratamento com as partículas não resultou em alterações significativas na ρ_{12} das madeiras impregnadas com partículas de Al_2O_3 quando comparadas ao C_{TRL} , sendo que enquanto os tratamentos Al_2O_3 0,1% e Al_2O_3 0,5% diminuíram com a

impregnação (3,85% e 5,57%, respectivamente), o Al_2O_3 0,3% aumentou (3,21%). Impregnando nanopartículas de óxido de alumínio (Al_2O_3) na madeira de *Populus nigra*, Taghiary; Rassam; Ahmadi-DavazdahEmam (2017) também não observaram variações na massa específica do material.

Isso foi corroborado na pesquisa desenvolvida por Moya et al. (2014), os quais não notaram variações na ρ_{12} das espécies *Acacia mangium* (0,550 g/cm³) e *Cedrela odorata* (0,470 g/cm³) após impregnação com nanopartículas de prata.

Em virtude da ρ ser determinada pela razão da quantidade de massa em determinado volume de material, o aumento superior do volume quando comparado à massa, proporciona uma redução no valor da massa específica, sendo tal fato observado neste estudo em dois dos três tratamentos com partículas.

Já o teor de umidade de equilíbrio (TU_E) aumentou para todos os tratamentos com partículas, contudo, foi significativo somente para o tratamento Al_2O_3 0,1% (2,28%). Tal fato foi observado também por Moya et al. (2014) nas espécies *A. mangium* e *C. odorata*, onde essas espécies tiveram seu TU_E elevado após a impregnação de nanopartículas de prata. No caso do presente estudo, a deposição de partículas na superfície da madeira provoca o aumento no TU_E devido ao Al_2O_3 apresentar elevada afinidade com a água.

Acerca das propriedades mecânicas, a madeira de *P. elliotii* apresentava um módulo de ruptura (MOR) de 82,46 MPa, módulo de elasticidade de 10.361,0 MPa e dureza Janka no plano tangencial de 21,88 MPa.

Tabela 3. Valores médios e resumo da análise estatística para o módulo de ruptura (MOR), módulo de elasticidade (MOE) e dureza Janka (MPa) do tratamento controle (C_{TRL}) da madeira de *Pinus elliotii* e daquelas tratadas com diferentes cargas de partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3).

Tratamento	MOR (MPa)	MOE (MPa)	Janka (MPa)
C_{TRL}	82,46 (13,14) a	10.361,0 (1.003,6) a	21,88 (1,20) ab
Al_2O_3 0,1%	69,30 (14,65) a	8.216,1 (1.750,7) b	20,89 (1,07) ab
Al_2O_3 0,3%	70,33 (10,38) a	7.751,1 (1.254,7) b	19,50 (2,51) b
Al_2O_3 0,5%	71,03 (8,06) a	7.891,1 (1.307,7) b	23,44 (1,17) a

Em que: valores entre parênteses e sobrescritos apresentam o desvio padrão do tratamento, e médias seguidas pela mesma letra nas colunas não apresentam diferença significativa em 5% de probabilidade de erro, conforme o teste LSD de Fisher.

Enquanto Schulz et al. (2019) obtiveram um MOR de 62,45 MPa, MOE de 6.730,22MPa e dureza Janka de 47,38 MPa para o *P. elliotii* com 20 anos, Missio et

al. (2015) determinaram, para a madeira juvenil dessa mesma espécie com 30 anos, valores de 67,59 MPa e 6.822,32 MPa para o MOR e o MOE, respectivamente.

A impregnação de Al_2O_3 resultou aumento no módulo de ruptura (MOR) conforme a carga de partículas aumentava, mesmo sendo inferior ao C_{TRL} : 15,96% (0,1%), 14,71% (0,3%) e 13,86% (0,5%).

Tal tendência foi observada no módulo de elasticidade (MOE), os quais diferiram do C_{TRL} para todas as cargas aplicadas: 20,70% (Al_2O_3 0,1%), 25,19% (Al_2O_3 0,3%) e 23,84% (Al_2O_3 0,5%). Já a dureza Janka diferiu somente para a carga de 0,5% de partículas, quando comparada ao tratamento com 0,3%. Taghiary; Rassam; Ahmadi-DavazdahEmam (2017) observaram uma pequena melhora nas propriedades mecânicas avaliadas após impregnação de nanopartículas de Al_2O_3 na madeira de *P. nigra*.

Entretanto, partindo do pressuposto que quanto maior o teor de umidade da madeira, até o ponto de saturação das fibras, menor é sua resistência mecânica (MVONDO et al., 2017), o aumento no TU_E acaba reduzindo os valores relacionados às propriedades mecânicas desse material. Contudo, pequenas variações nessa propriedade física não tendem a influenciar significativamente os parâmetros de resistência. A aplicação de outros tratamentos os quais modificam as características originais da madeira, como a impregnação e polimerização do metil metacrilato (MMA), tendem a distribuir de forma homogênea as tensões na parede celular (DING; KOUBAAA; CHAALA, 2013), aumentando a resistência mecânica.

Logo, as variações observadas no presente estudo estão associadas às características anatômicas da madeira, bem como, à quantidade e distribuição das partículas na superfície e no interior.

3.3 Caracterização de propriedades químicas e térmicas da madeira de pinus tratada com partículas de Al_2O_3

As variações decorrentes da impregnação de partículas nas propriedades físicas e mecânicas avaliadas e mudanças na composição química dos materiais podem ser analisadas por meio da interpretação de espectros provenientes da realização da técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de

Fourier. Nos espectros obtidos, cada grupamento funcional (o qual compõe um material) é unido por ligações entre seus elementos químicos, as quais vibram em um comprimento ou número de onda definido no espectro infravermelho, após interagir com um feixe de radiação emitido a partir de uma fonte.

Nesse contexto, as partículas de Al_2O_3 e a madeira podem ser facilmente caracterizados quando analisados os grupamentos funcionais presentes na região do espectro compreendida entre 2000 e 600 cm^{-1} (Figura 4).

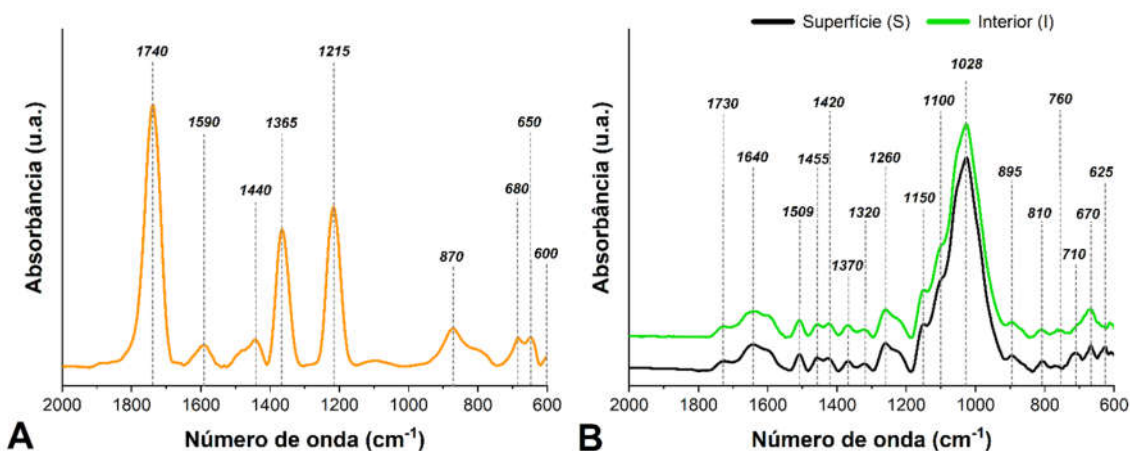


Figura 4. Espectros FT-IR das partículas de óxido de alumínio – Al_2O_3 (A) e da madeira de *Pinus elliottii* (B).

Fonte – Autor (2020).

Lúcio-Ortiz et al. (2011) observaram que o Al_2O_3 pode ser caracterizada pela presença de bandas entre 1600 cm^{-1} até 1400 cm^{-1} , enquanto a presença de múltiplas bandas entre 600 e 1000 cm^{-1} é resultado da formação de um material cristalino, formado principalmente pela união do alumínio (Al) e do oxigênio (O), unidos por ligação simples (ZHOU; ANTONIETTI; NIEDERBERGER, 2007; PARIDA et al., 2009; LIU et al., 2012).

Já Raveh; Tsameret; Grossman (1996) argumentaram que o surgimento de uma banda intensa em 1365 cm^{-1} se deve à vibração na ligação dupla do grupamento funcional resultante da união entre Al e O. Conforme Yang; Liu; Ouyang (2010) e Zhuravlev et al. (2013), as bandas em 1740 cm^{-1} e 1215 cm^{-1} associam-se à presença de água adsorvida nas partículas e de impurezas presentes no meio o qual ocorreu a combustão, ou devido a resquícios de componentes químicos desse processo.

No caso da madeira, os principais grupamentos funcionais, em termos qualitativos e quantitativos, que caracterizam esse material podem ser analisados na região do espectro que varia de 1800 cm^{-1} a 600 cm^{-1} , denominada de impressão digital ou *fingerprint* (PANDEY; PITMAN, 2003).

Assim, acerca do *P. elliottii* nessa região do espectro (2000 cm^{-1} – 600 cm^{-1}), as bandas são atribuídas aos seguintes grupamentos funcionais e componentes químicos: 1730 cm^{-1} – estiramento nas ligações C=O não conjugadas das xilanas nas hemiceluloses (GANNE-CHÉDEVILLE et al., 2012; YILGOR et al., 2013), 1640 cm^{-1} – deformação nas ligações H–O–H da água e nas ligações C=O conjugadas dos grupos carbonil da lignina (YILGOR et al., 2013; SHANG; YAN; WANG, 2013), 1509 cm^{-1} – vibração nas ligações C=C do esqueleto do anel aromático da lignina (GANNE-CHÉDEVILLE et al., 2012; DARWISH; EL HADIDI; MANSOUR, 2013).

As bandas de 1455 cm^{-1} e 1420 cm^{-1} são atribuídas as deformações nas ligações C–H dos carboidratos e da lignina, e deformações nas ligações C–H dos carboidratos, respectivamente (DARWISH; EL HADIDI; MANSOUR, 2013; YILGOR et al., 2013; SUN et al., 2015). Enquanto a banda de 1370 cm^{-1} associa-se às deformações nas ligações do grupamento funcional C–H das hemiceluloses e da celulose, a de 1320 cm^{-1} apresenta as vibrações nas ligações C–H da celulose, e a de 1260 cm^{-1} encontra-se atrelada ao estiramento nas ligações C–O nas unidades guaiacil de anéis de lignina (GANNE-CHÉDEVILLE et al., 2012; YILGOR et al., 2013; SUN et al., 2015).

A presença de uma banda em 1150 cm^{-1} indica a presença de celulose e hemiceluloses devido à ocorrência de estiramentos nas ligações C–O–C, de lignina em 1100 cm^{-1} devido estiramento em anéis aromáticos, e da celulose, hemiceluloses e lignina em 1028 cm^{-1} por meio de estiramentos em grupamentos funcionais com ligações C–H e deformações das unidades guaiacil da lignina (DARWISH; EL HADIDI; MANSOUR, 2013; YILGOR et al., 2013; SHANG; YAN; WANG, 2013).

A banda de 895 cm^{-1} caracteriza a presença de deformações nas ligações C–H da celulose e hemiceluloses, a de 810 cm^{-1} deformação fora do plano nas ligações C–H dos anéis de lignina (PANDEY; PITMAN, 2003; TOMAK et al., 2013; GANNE-CHÉDEVILLE et al., 2012). As bandas de 760 cm^{-1} e 625 cm^{-1} (lignina) correspondem a celulose e a lignina, respectivamente, enquanto a banda de 670 cm^{-1} se refere a presença das hemiceluloses e da celulose por meio de dobramentos fora do plano

das ligações O—H (SHANG; YAN; WANG, 2013). Já a banda de 710 cm^{-1} não foi identificada.

A adição de diferentes cargas de partículas de Al_2O_3 acarretou em variação das posições e intensidades nas bandas do espectro na superfície e interior da madeira (Figura 5 e Apêndices G à J). Na superfície da madeira, considerando o tratamento Al_2O_3 0,5%, nota-se o surgimento de uma banda em 1555 cm^{-1} e a redução e aumento de intensidade em 1455 cm^{-1} e 1090 cm^{-1} , respectivamente.

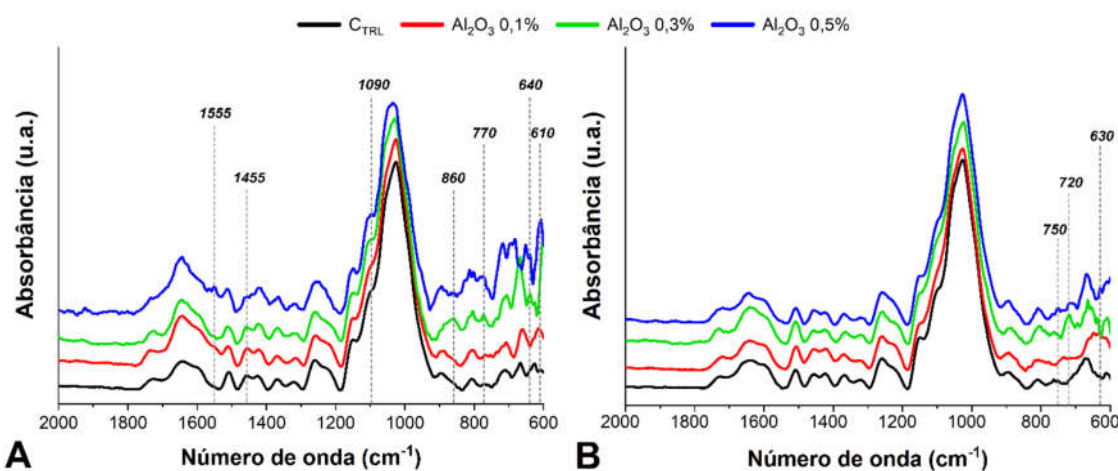


Figura 5. Espectros FT-IR da madeira de *Pinus elliotii* impregnada com diferentes cargas de partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3), analisada na superfície (A) e no interior (B).

Fonte – Autor (2020).

Em 860 cm^{-1} , 770 cm^{-1} , 640 cm^{-1} e 610 cm^{-1} , visualizam-se surgimentos de bandas para os tratamentos Al_2O_3 0,3% e Al_2O_3 0,5%. Essas alterações são resultado da presença de partículas na superfície da madeira, principalmente pelas vibrações nas ligações Al—O. No interior (Figura 4.6 – B), as principais modificações podem ser visualizadas pelo surgimento de bandas em 750 cm^{-1} , 720 cm^{-1} e 630 cm^{-1} nos espectros da madeira impregnada com as cargas de 0,3% e 0,5% de partículas de Al_2O_3 .

Uma forma viável, visando compreender a influência que a impregnação com diferentes cargas de partículas de Al_2O_3 exerceu nas características térmicas da madeira de *P. elliotii*, é por meio da interpretação das curvas da análise termogravimétrica (TGA) e da 1ª derivada termogravimétrica (DTG). Logo, percebe-se que a impregnação com partículas de Al_2O_3 resultou em modificações nas

características térmicas da madeira de *P. elliotii*, principalmente na região associada à degradação das hemiceluloses e da celulose (Figura 6).

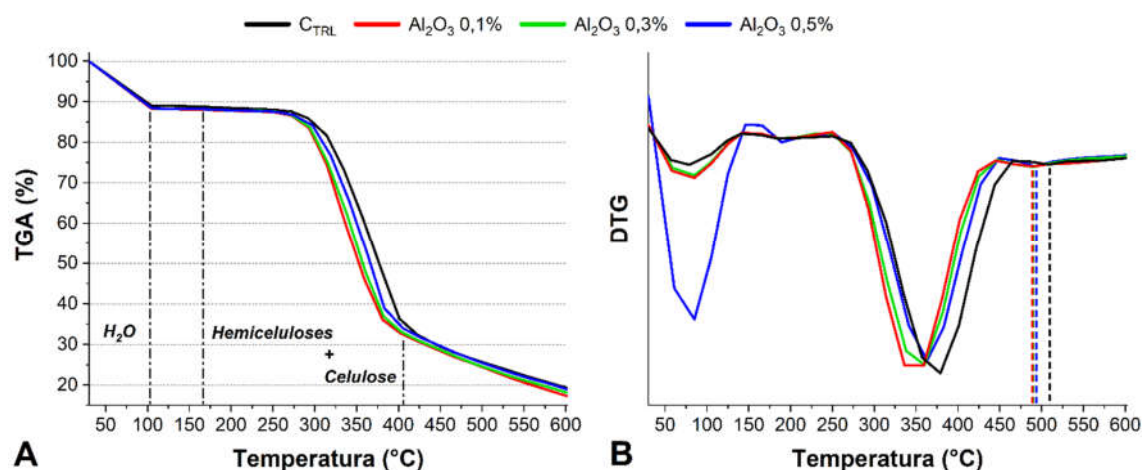


Figura 6. Curvas da análise termogravimétrica – TGA (A) e da derivada termogravimétrica – DTG (B) da madeira controle (C_{TRL}) da madeira de *Pinus elliotii* e daquelas submetidas à impregnação com diferentes cargas de partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3).

Fonte – Autor (2020).

Na região relacionada à perda de massa em função da remoção de umidade da madeira (temperatura ambiente até 105 °C) foi semelhante para todos os tratamentos, entretanto, a impregnação com partículas resultou em uma perda mais intensa no tratamento Al_2O_3 0,5%. Isso está associado a afinidade existente entre as partículas e a água, tendendo assim a perder mais umidade quando exposta a uma fonte de calor. De 100 °C a aproximadamente 160 °C a perda de massa tende a permanecer constante, e acima de 170 °C iniciam-se fases de desvolatilização dos componentes químicos principais da madeira (CHANDRASEKARAN; RAMACHANDRAN; SUBBIAH, 2017).

O maior perfil de degradação em função do aumento de temperatura foi observado de 160 °C até 400 °C, ocorrendo uma perda de massa aproximada de 55%. Isso também foi observado em outros trabalhos, tais como os desenvolvidos por Cademartori et al. (2015) e Dong et al. (2016).

Essa região compreende principalmente a faixa de degradação das hemiceluloses e da celulose. A impregnação com diferentes cargas de partículas de Al_2O_3 possibilitou que o material fosse degradado em uma temperatura inferior, alterando assim suas características térmicas. Conforme Aydemir et al. (2016), uma

distribuição heterogênea de partículas na superfície e no interior da madeira pode tornar o tratamento ineficaz.

Isso fica evidente quando se consideram as temperaturas extrapoladas de início (T_{ONSET}) e término (T_{ENDSET}) do evento térmico, e a temperatura máxima ($T_{MÁX}$) em que ocorreu a maior taxa de degradação desses componentes. Para o C_{TRL} , a T_{ONSET} foi de 310,8 °C, a T_{ENDSET} de 408,5 °C e a $T_{MÁX}$ de 378,9 °C, enquanto que para os tratamentos com partículas a T_{ONSET} , T_{ENDSET} e $T_{MÁX}$ foram respectivamente de: 291,9 °C, 380,3 °C e 354,3 °C (Al_2O_3 0,1%), 293,4 °C, 386,2 °C e 359,3 °C (Al_2O_3 0,3%), 305,8 °C, 390,2 °C e 364,1 °C (Al_2O_3 0,5%). Todavia, se observou que o aumento na carga de partículas melhorou a estabilidade térmica.

Dos três constituintes principais da madeira (celulose, hemiceluloses e lignina), as hemiceluloses são consideradas as mais instáveis termicamente, possuindo um perfil de degradação térmico que varia de 180 °C à 380 °C, apresentando um pico de degradação máximo em 290 °C (ALFREDSEN et al., 2012; GASPAROVIC et al., 2012).

Já a celulose, mais organizada estruturalmente, apresenta elevada estabilidade térmica quando comparada às hemiceluloses, possuindo um perfil de degradação térmico que varia de 240 °C até 400 °C, sendo que o pico máximo de degradação se encontra em aproximadamente 350 °C (CHANDRASEKARAN; RAMACHANDRAN; SUBBIAH, 2017; DONG et al., 2016).

Ainda, a formação de uma curvatura suave em todos os tratamentos acima de 450 °C indicou a maior taxa de degradação da lignina. Entretanto, esse componente químico é degradado termicamente nas temperaturas iniciais, porém, por possuir uma estruturação complexa, apresenta uma taxa de degradação lenta e contínua durante todo o evento térmico (YANG et al., 2007). Analisando isso, se percebeu que a degradação desse componente foi mais intensa nas madeiras tratadas com partículas devido a maior curvatura nessa região e pela máxima taxa de degradação ser observada em uma temperatura inferior quando comparada ao C_{TRL} .

Quando se consideram os perfis de degradação térmico e os espectros FT-IR, pode-se associar esses resultados à deposição irregular de partículas no interior e na superfície da madeira tratada. Isso influenciou diretamente na estabilidade térmica e grupamentos funcionais dos tratamentos aqui avaliados.

3.4 Caracterização de propriedades da madeira envelhecida artificialmente

3.4.1 Propriedades físicas

A exposição ao envelhecimento artificial acelerado não resultou em alterações significativas na ρ_{12} (Figura 7). Entretanto, após o ensaio, as madeiras impregnadas com partículas de Al_2O_3 apresentaram uma tendência de aumento nessa propriedade, enquanto o C_{TRL} diminuiu.

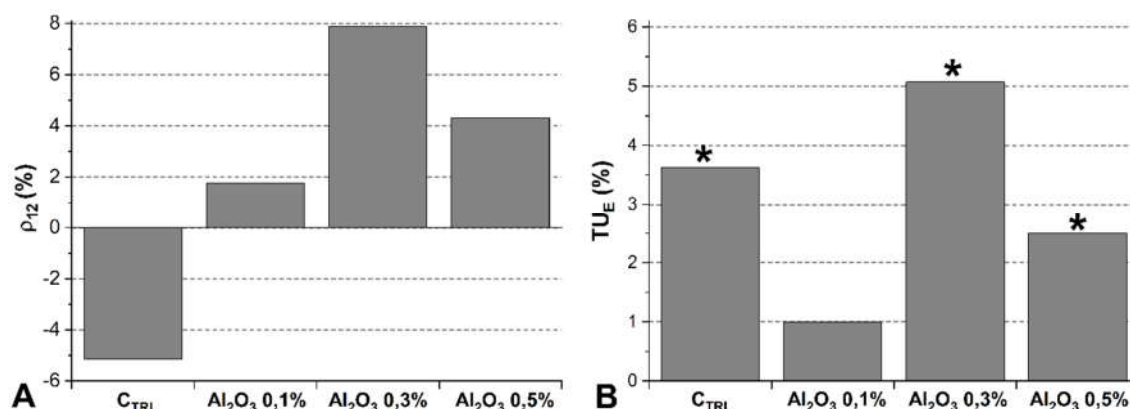


Figura 7. Variação percentual média da massa específica aparente ao teor de umidade de 12% – ρ_{12} (A) e do teor de umidade de equilíbrio – TU_E (B) do tratamento controle (C_{TRL}) da madeira de *Pinus elliotii* e daquelas tratadas com diferentes cargas de partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3), e posteriormente submetidas ao ensaio de envelhecimento artificial. * – difere significativamente com 5% de probabilidade de erro ($p < 0,05$) pelo teste F de Snedecor.

Fonte – Autor (2020).

Já para o TU_E , foram observados aumentos para todos os tratamentos após o envelhecimento artificial. Contudo, madeiras tratadas com a carga de 0,1% de partículas de Al_2O_3 não foram afetadas significativamente.

Mesmo ocorrendo a degradação dos constituintes químicos, o TU_E pode aumentar devido ao surgimento de microfissuras na parede da madeira (CADEMARTORI et al., 2015) em função do envelhecimento, disponibilizando novos sítios ativos de hidroxilas (OH^-), os quais possuem a capacidade de adsorver umidade, elevando os valores dessa propriedade.

3.4.2 Propriedades mecânicas

O envelhecimento artificial reduziu a maioria dos valores percentuais relacionados aos parâmetros mecânicos para todos os tratamentos (Figura 8). Esse decréscimo diferiu principalmente no MOR e MOE do C_{TRL} quando comparados aos tratamentos com cargas de partículas.

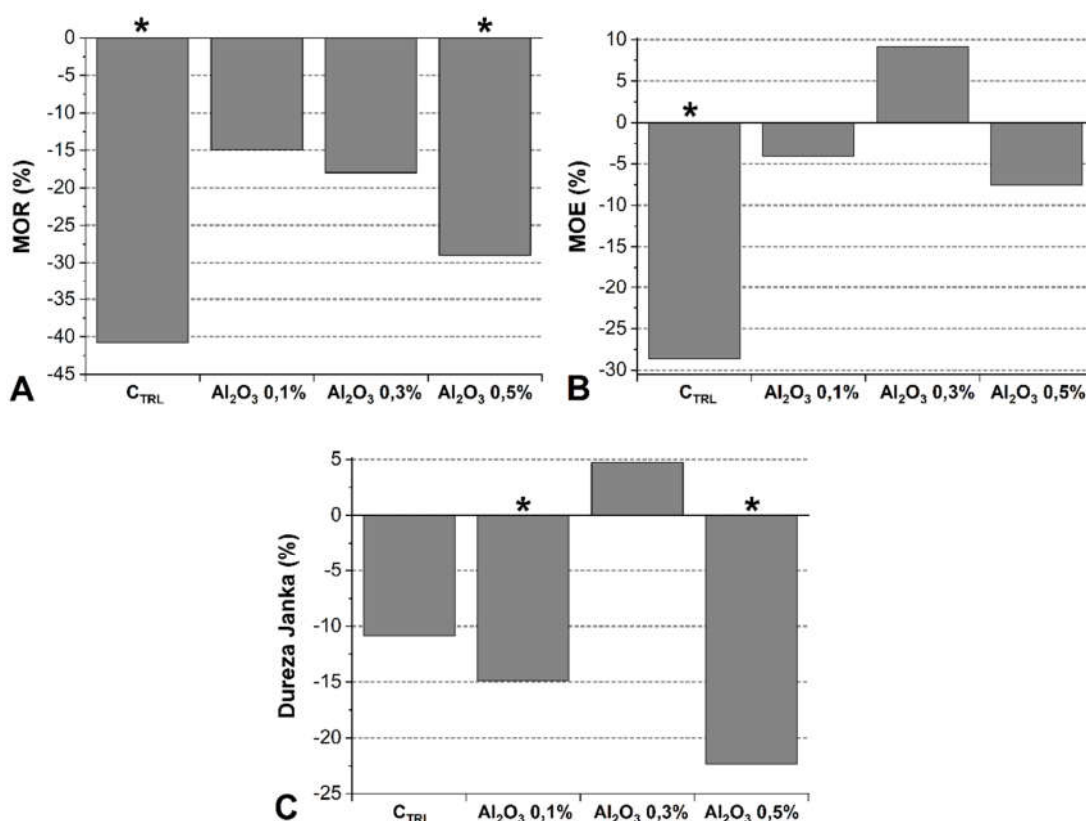


Figura 8. Variação percentual média do módulo de ruptura (MOR), módulo de elasticidade – MOE (B) e dureza Janka (C) do tratamento controle (C_{TRL}) da madeira de *Pinus Elliottii* e daquelas tratadas com diferentes cargas de partículas de óxido de alumínio (Al₂O₃), e posteriormente submetidas ao ensaio de envelhecimento artificial. * – difere significativamente com 5% de probabilidade de erro ($p < 0,05$) pelo teste F de Snedecor.

Fonte – Autor (2020).

Ainda, a carga de 0,5% de Al₂O₃ diferiu das demais no que tange ao MOR. Na dureza Janka, as cargas de 0,1% e 0,5% de Al₂O₃ diferiram dos demais tratamentos em virtude do maior decréscimo dessa propriedade após a exposição à água e

radiação ultravioleta. As reduções nos valores dos parâmetros relacionados às propriedades mecânicas após o ensaio de envelhecimento artificial se deve principalmente às variações na composição química da madeira em função do processo de despolimerização dos constituintes principais, sendo este fato resultante da exposição aos agentes responsáveis pelo envelhecimento.

Durante a realização do ensaio de envelhecimento, grupamentos funcionais provenientes da degradação da celulose, hemiceluloses, lignina e dos extrativos são removidos da madeira por processo de lixiviação (HERRERA et al., 2018). Nesse contexto, os mesmos autores observaram reduções de 9,09% e 27,17% para o MOE e MOR, respectivamente, da espécie *P. radiata* submetida ao ensaio de envelhecimento artificial, assim como Tomak et al. (2014), para a madeira de *P. sylvestris* (MOE – 13%; MOR – 24%).

Entretanto, a adição de Al_2O_3 dificultou a exposição (e consequente degradação) dos componentes químicos aos agentes de deterioração, promovendo a proteção desta. Isso deve-se a presença das partículas na superfície e interior desse material evitarem a formação de marcas superficiais e fissuras microscópicas (AYDEMIR et al., 2016).

Por fim, em um panorama geral das propriedades mecânicas avaliadas, a carga média (Al_2O_3 0,3%) conferiu maior proteção à madeira deteriorada em razão da escassez de partículas com 0,1% e aglomeração destas na superfície em função do tratamento com carga mais alta (Al_2O_3 0,5%).

3.4.3 Análise química qualitativa

A exposição da madeira de *P. elliotii* ao envelhecimento artificial acarretou em variações nos grupamentos funcionais relacionados aos tratamentos (Apêndices K à P). Isso pode ser visualizado devido à redução da intensidade nas bandas de 1730 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} , e o desaparecimento ocorrido em 1509 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} e 1260 cm^{-1} na superfície da madeira envelhecida artificialmente (Figura 9), sugerindo que os principais componentes degradados devido a ação da luz UV e água, nessa região, foram as hemiceluloses e a lignina. Em contrapartida, as bandas em 1150 cm^{-1} e 1100

cm^{-1} aumentaram de intensidade, indicando a degradação dos carboidratos e lignina, ocorrendo a liberação de outros grupamentos funcionais.

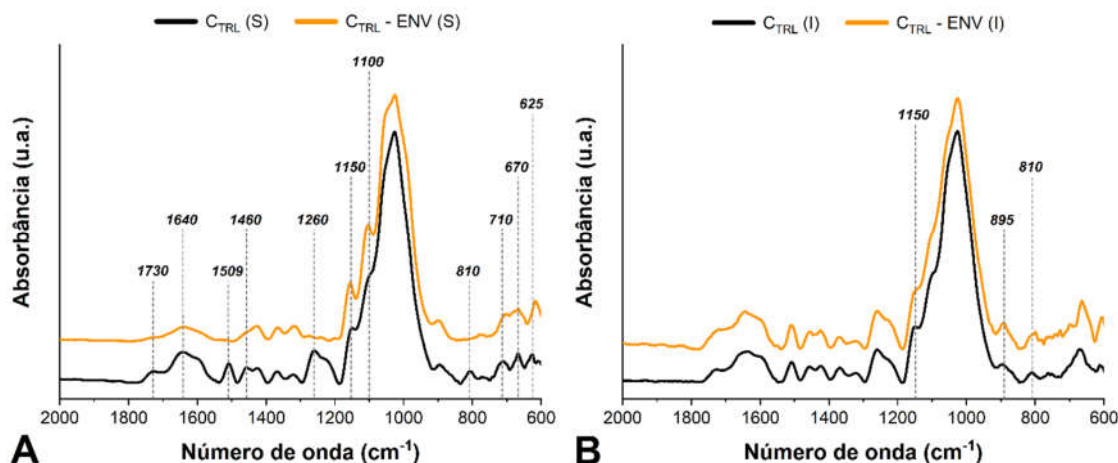


Figura 9. Espectros FT-IR do controle (C_{TRL}) do *Pinus elliotii* submetido ao envelhecimento artificial, analisando a superfície (A) e o interior (B) dos corpos de prova.

Fonte – Autor (2020).

A redução de intensidade das bandas em 710 cm^{-1} e 670 cm^{-1} , e o desaparecimento em 810 cm^{-1} , comprovam que o envelhecimento artificial causou a degradação dos três componentes principais da superfície da madeira. No interior da madeira de *P. elliotii*, nota-se que as principais alterações são o aumento nas intensidades nas bandas de 895 cm^{-1} e 810 cm^{-1} , e redução na banda de 1150 cm^{-1} , da madeira envelhecida, indicando a degradação da celulose e hemiceluloses, lignina e carboidratos, respectivamente.

Para o tratamento C_{TRL} , observa-se que o envelhecimento artificial na superfície da madeira de *P. elliotii* aumentou a taxa de degradação da lignina em comparação aos carboidratos para as razões I_{1509}/I_{1370} , I_{1509}/I_{1420} e I_{1509}/I_{1740} (Figura 10).

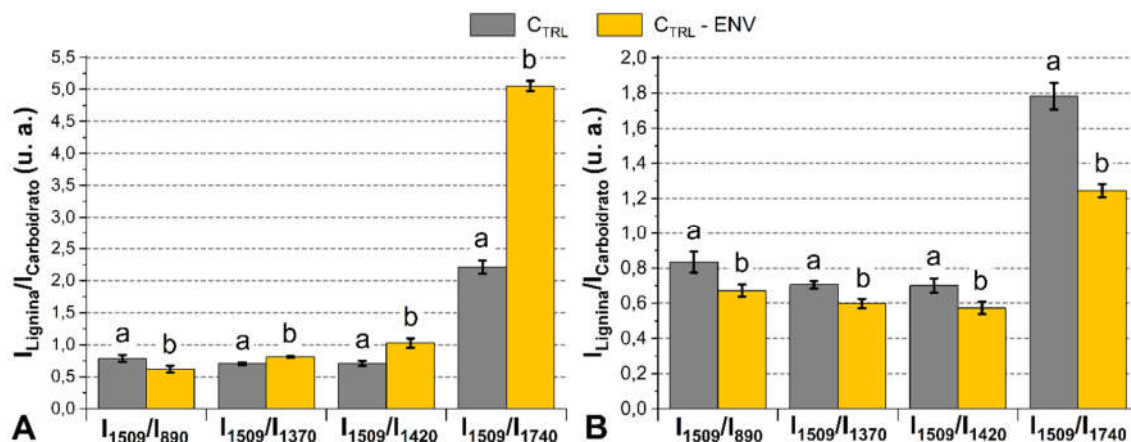


Figura 10. Valores médios de razões de lignina/carboidratos (I_{1509}/I_{890} ; I_{1509}/I_{1370} ; I_{1509}/I_{1420} ; I_{1509}/I_{1740}) da superfície (A) e do interior (B) da madeira do tratamento controle (C_{CTRL}) da madeira de *Pinus elliotii* submetida ao envelhecimento acelerado. Letras iguais para uma mesma razão não apresentam diferença significativa em 5% de probabilidade de erro conforme o teste F de Snedecor ($p < 0,05$).

Fonte – Autor (2020).

No interior, nota-se a ocorrência de um comportamento oposto à superfície, sendo que a degradação da lignina foi superior que os carboidratos em todas as razões analisadas (I_{1509}/I_{890} , I_{1509}/I_{1370} , I_{1509}/I_{1420} e I_{1509}/I_{1740}). Assim como para o tratamento C_{CTRL} , o envelhecimento na superfície da madeira tratada com uma carga de 0,1% de Al_2O_3 provocou diversas alterações na composição química quando se observam os espectros FT-IR (Figura 11).

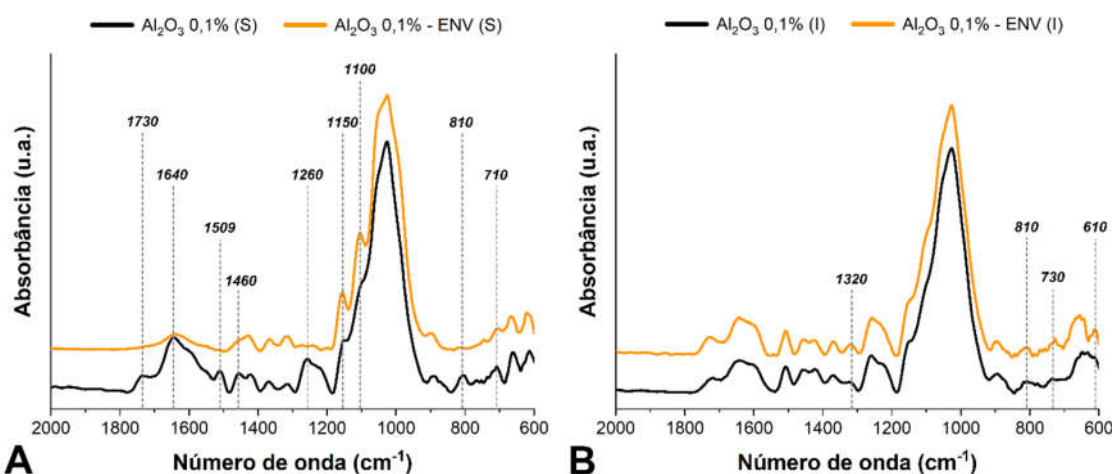


Figura 11. Espectros FT-IR do *Pinus elliotii* tratado com uma carga de 0,1% de partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3) submetida ao envelhecimento artificial, analisando a superfície (A) e o interior (B) dos corpos de prova.

Fonte – Autor (2020).

Tendo em vista que as partículas aplicadas na madeira são cerâmicas (inorgânicas), a degradação pode ser comprovada por meio do desaparecimento das bandas em: 1730 cm^{-1} (hemiceluloses), 1509 cm^{-1} (lignina), 1260 cm^{-1} (hemiceluloses e lignina) e 810 cm^{-1} (lignina). Já as bandas em 1640 cm^{-1} (lignina e água adsorvida na madeira), 1460 cm^{-1} (hemiceluloses e lignina) e 710 cm^{-1} (carboidratos) reduziram de intensidade, enquanto as de 1150 cm^{-1} (celulose e hemiceluloses) e 1100 cm^{-1} (lignina) aumentaram.

As bandas de 1320 cm^{-1} (celulose e lignina), 810 cm^{-1} (lignina), 730 cm^{-1} (carboidratos) e 610 cm^{-1} aumentaram de intensidade no interior da madeira após o envelhecimento acelerado, indicando a degradação dos componentes químicos e surgimento de novos grupamentos funcionais.

Na superfície, o envelhecimento acelerado degradou uma maior taxa de carboidratos em comparação à lignina para o tratamento Al_2O_3 0,1% (Figura 12). Entretanto, no interior, nota-se na razão o aumento (I_{1509}/I_{890}) e reduções (I_{1509}/I_{1370} e I_{1509}/I_{1740}) da lignina em detrimento aos carboidratos.

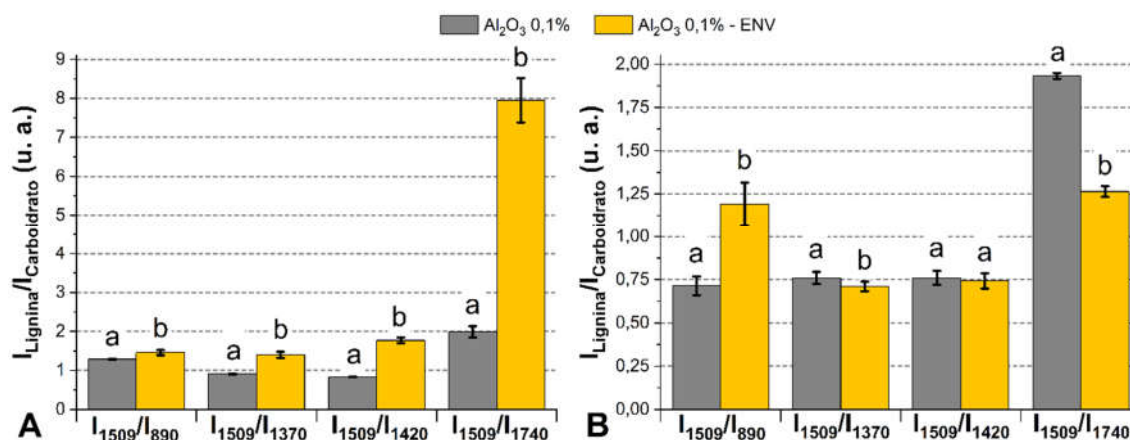


Figura 12. Valores médios de razões de lignina/carboidratos (I_{1509}/I_{890} ; I_{1509}/I_{1370} ; I_{1509}/I_{1420} ; I_{1509}/I_{1740}) da superfície (A) e do interior (B) da madeira de *Pinus Elliottii*, tratada com carga de 0,1% de partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3), e submetida ao envelhecimento acelerado. Letras iguais para uma mesma razão não apresentam diferença significativa em 5% de probabilidade de erro conforme o teste F de Snedecor ($p < 0,05$).

Fonte – Autor (2020).

Quanto aos espectros FT-IR da superfície e do interior (Figura 13) da madeira de *P. elliottii* tratada com uma carga de 0,3% de partículas Al_2O_3 , notam-se variações nos espectros FT-IR principalmente na superfície da madeira envelhecida.

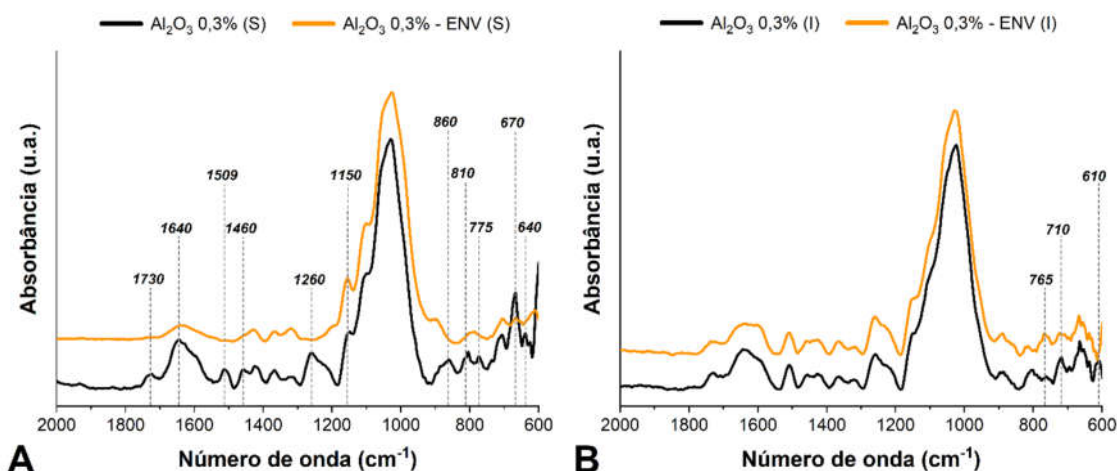


Figura 13. Espectros FT-IR do *Pinus elliottii* tratado com uma carga de 0,3% de partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3) submetida ao envelhecimento artificial, analisando a superfície (A) e o interior (B) dos corpos de prova.

Fonte – Autor (2020).

Isso pode ser visualizado por meio do desaparecimento das bandas associadas à holocelulose (1730 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1260 cm^{-1} , 860 cm^{-1} , 670 cm^{-1} , 640 cm^{-1}) e lignina (1509 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1260 cm^{-1} , 810 cm^{-1} , 775 cm^{-1}) e diminuição da intensidade em 1640 cm^{-1} (lignina e água). No interior, as principais alterações são o aumento na intensidade em 765 cm^{-1} (lignina) e diminuição em 710 cm^{-1} e 610 cm^{-1} .

Acerca das variações nas razões de lignina e carboidratos na superfície da madeira tratada com 0,3% de Al_2O_3 , visualiza-se uma taxa de degradação de carboidratos maior que a de lignina para todas as razões (Figura 14). No interior, a única razão em que a lignina foi degradada em maior proporção que os carboidratos foi a I_{1509}/I_{890} .

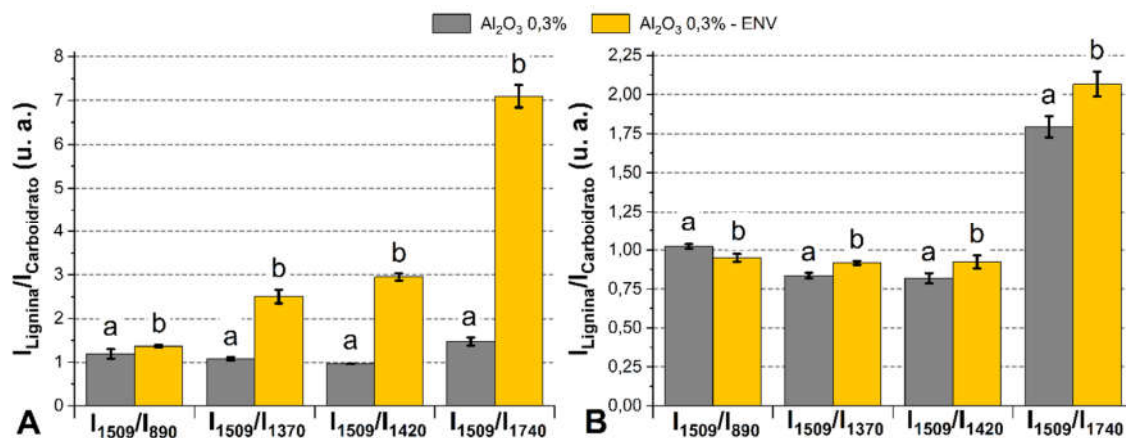


Figura 14. Valores médios de razões de lignina/carboidratos (I_{1509}/I_{890} ; I_{1509}/I_{1370} ; I_{1509}/I_{1420} ; I_{1509}/I_{1740}) da superfície (A) e do interior (B) da madeira de *Pinus elliotii*, tratada com carga de 0,3% de partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3), e submetida ao envelhecimento acelerado. Letras iguais para uma mesma razão não apresentam diferença significativa em 5% de probabilidade de erro conforme o teste F de Snedecor ($p < 0,05$).

Fonte – Autor (2020).

Assim como para o tratamento controle, Al_2O_3 0,1% e Al_2O_3 0,3%, o tratamento com 0,5% de carga de partículas de Al_2O_3 , apresentou as maiores variações de intensidades nos espectros FT-IR da superfície (Figura 15). Enquanto as intensidades em 1150 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} aumentaram, em 1640 cm^{-1} , 895 cm^{-1} , 710 cm^{-1} e 610 cm^{-1} diminuíram. As bandas que desapareceram após o envelhecimento artificial foram: 1730 cm^{-1} , 1509 cm^{-1} , 1260 cm^{-1} , 810 cm^{-1} , 685 cm^{-1} e 650 cm^{-1} .

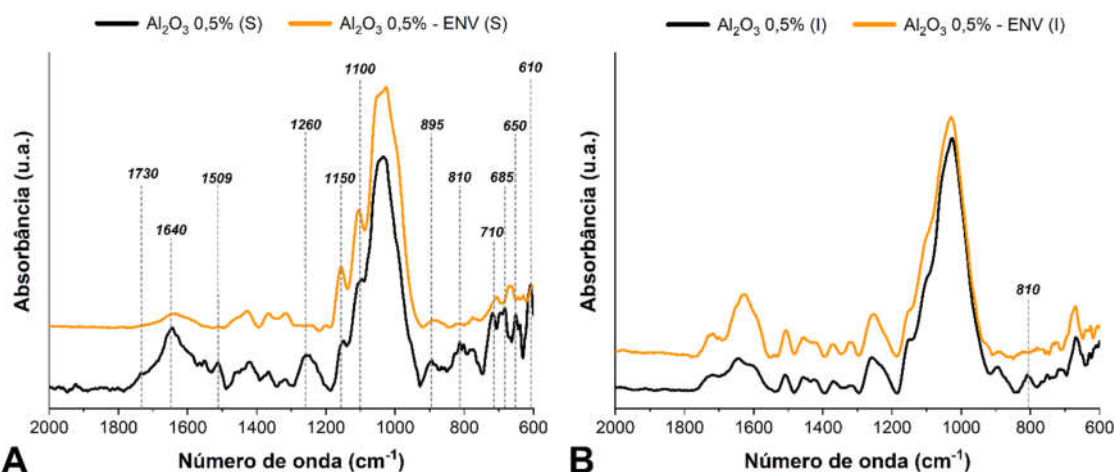


Figura 15. Espectros FT-IR do *Pinus elliotii* tratado com uma carga de 0,5% de partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3) submetida ao envelhecimento artificial, analisando a superfície (A) e o interior (B) dos corpos de prova.

Fonte – Autor (2020).

Já no interior percebe-se o aumento das intensidades em 1730 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} (com deslocamento para 1630 cm^{-1}), 1509 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} e 1320 cm^{-1} . Ainda, nota-se a redução de intensidades nas bandas de 890 cm^{-1} e 810 cm^{-1} .

O aumento na razão $I_{\text{Lignina}}/I_{\text{Carboidrato}}$ na superfície (Figura 16) indica que a taxa de degradação dos carboidratos foi superior à da lignina nas madeiras envelhecidas. No interior, a lignina foi mais degradada quando comparada ao controle na razão I_{1509}/I_{890} .

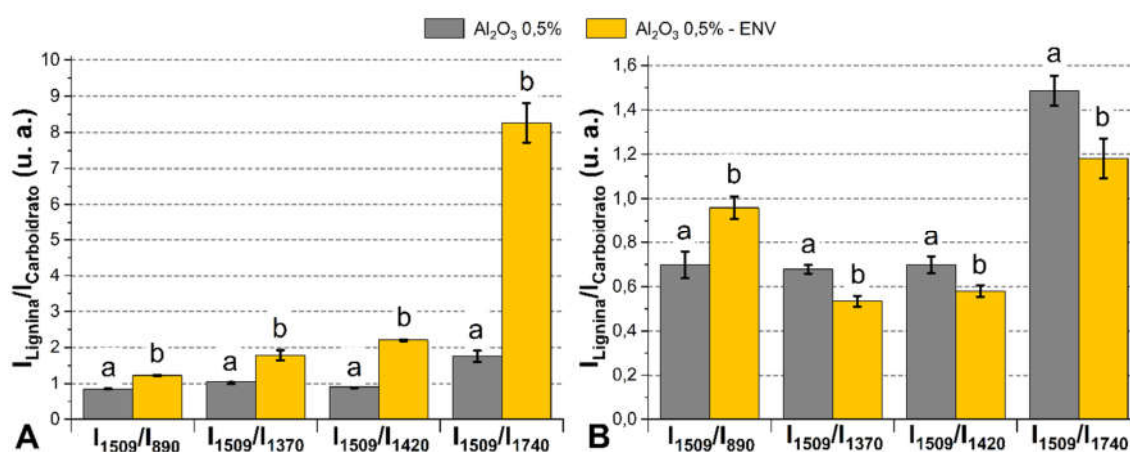


Figura 16. Valores médios de razões de lignina/carboidratos (I_{1509}/I_{890} ; I_{1509}/I_{1370} ; I_{1509}/I_{1420} ; I_{1509}/I_{1740}) da superfície (A) e do interior (B) da madeira de *Pinus elliottii*, tratada com carga de 0,5% de partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3), e submetida ao envelhecimento acelerado. Letras iguais para uma mesma razão não apresentam diferença significativa em 5% de probabilidade de erro conforme o teste F de Snedecor ($p < 0,05$).

Fonte – Autor (2020).

Mudanças de intensidades e deslocamento de bandas no espectro estão associadas em variações na composição química da madeira, desde a degradação dos constituintes químicos, até a liberação de grupamentos funcionais em função da quebra de ligações envolvendo outros grupos.

A madeira é constituída de celulose, hemiceluloses, lignina e extrativos, os quais são constituídos por diferentes grupamentos funcionais como grupos carbonil, aldeídos, ácidos carboxílicos, dentre outros, que são susceptíveis a alterações quando expostos a uma fonte de luz UV (TEAÇA et al., 2013). Nesse contexto, os mesmos autores complementaram que essa luz tem facilidade em ser absorvida pelas

camadas superficiais da madeira, não tendo influência significativa no interior, sendo tal fato observado nos espectros FT-IR do presente estudo.

A celulose e a lignina são susceptíveis ao processo de degradação em função da exposição à luz UV, os fragmentos (grupamentos funcionais) resultantes desse processo, como os compostos cromóforos, são removidos por meio da ação da água (BEJO et al., 2019). Além dos grupamentos provenientes do processo de degradação dos componentes químicos, as partículas de Al_2O_3 , por não estarem fortemente ligadas quimicamente à madeira, podem ser lixiviadas, deixando a superfície desse material exposto às intempéries. Entretanto, no interior, por formarem uma barreira física no interior dos elementos anatômicos, tornam-se mais difíceis de serem removidas. Isso explica também a presença de algumas bandas remanescentes associadas à Al_2O_3 nos espectros FT-IR no interior da madeira.

As alterações de intensidade na banda de 1730 cm^{-1} , associadas às hemiceluloses, indicam que a luz UV causou a degradação nas ligações $\text{C}=\text{O}$ das xilanas desse componente químico, enquanto a redução de intensidade nas bandas de 1640 cm^{-1} e 1509 cm^{-1} indica elevada degradação da lignina. Lesar et al. (2011) também observaram reduções de intensidade das bandas de 1730 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} e 1510 cm^{-1} da madeira de *Picea abies* exposta à luz UV. Em contrapartida, à medida que se tem redução na intensidade em 1509 cm^{-1} , devido ao efeito de despolimerização dos grupos carboxílicos nessa região, a intensidade na banda de 1730 cm^{-1} aumenta devido ao processo de foto-oxidação (ZBOROWSKA et al., 2016; POLETTTO, 2017).

As variações recorrentes nas intensidades nas bandas em 1460 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} , 1320 cm^{-1} e 1260 cm^{-1} , representam degradação da lignina/carboidratos, carboidratos, celulose/hemiceluloses e lignina, respectivamente. A pequena variação observada na banda de 1370 cm^{-1} deve-se a esta não ser significativamente afetada pela luz UV, enquanto o aumento de intensidade em 1150 cm^{-1} deve-se a maior taxa de degradação da lignina, propiciando que os carboidratos apareçam em maior concentração (BONIFAZI et al., 2015; ZBOROWSKA et al., 2016; POLETTTO, 2017).

Considerando que a lignina é o composto mais susceptível a fotodegradação (CADEMARTORI et al., 2015), os demais componentes (carboidratos) caracterizados pelas bandas em 895 cm^{-1} , 760 cm^{-1} , 710 cm^{-1} , 670 cm^{-1} e 625 cm^{-1} tendem a não desaparecer em função da exposição à luz UV, entretanto, mudar de posição no espectro, indo de acordo com o argumentado por Cogulet; Blanchet; Landry (2016).

3.4.4 Análise térmica

A exposição da madeira de *P. elliottii* ao ensaio de envelhecimento acelerado, acarretou em variações na estabilidade térmica, avaliada por meio da análise termogravimétrica (TGA), do tratamento controle envelhecido ($C_{TRL} - ENV$) quando comparado ao material não envelhecido – C_{TRL} (Figura 17 e Apêndices Q e R). Essa diferença é visualizada principalmente na região relacionada à umidade (até 105 °C) e aquela associada à degradação da celulose e das hemiceluloses (200 °C – 400 °C).

Nas temperaturas extrapoladas considerando o início (T_{ONSET}) e o término (T_{ENDSET}) do evento térmico da degradação desses últimos componentes, o C_{TRL} iniciou a T_{ONSET} em 310,8 °C, enquanto o $C_{TRL} - ENV$ começou se degradar 319,9 °C. Quanto ao T_{ENDSET} , o C_{TRL} finalizou em 408,5 °C, enquanto o $C_{TRL} - ENV$ em 406,0 °C.

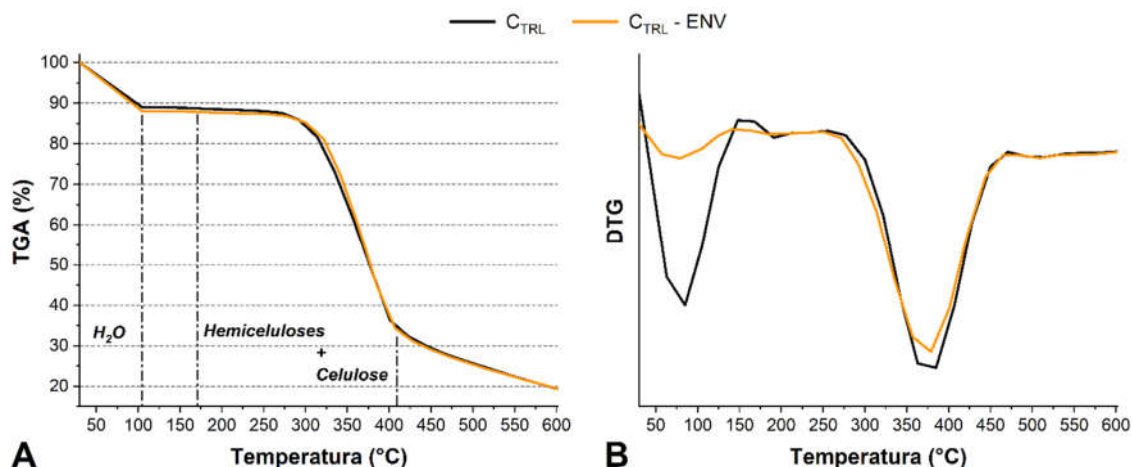


Figura 17. Curvas das análises termogravimétricas – TGA (A) e das derivadas termogravimétricas – DTG (B) do controle (C_{TRL}) e do mesmo tratamento submetido ao ensaio de envelhecimento acelerado ($C_{TRL} - ENV$) da madeira de *Pinus elliottii*.

Fonte – Autor (2020).

Nas curvas da 1ª derivada termogravimétrica – DTG, nota-se que na região da umidade, $C_{TRL} - ENV$ apresentou uma menor intensidade de degradação quando

comparada ao C_{TRL} , indicando que houve degradação de grupamentos funcionais hidroxilas (O—H) relacionados à umidade durante o ensaio de envelhecimento.

Isso também foi observado na região correspondente à celulose e hemiceluloses, onde observou-se que mesmo apresentando um pico máximo de degradação superior, o C_{TRL} perdeu massa com maior intensidade nessa região em comparação ao $C_{TRL} - ENV$. Ainda, verifica-se que ambos os tratamentos tiveram intensidades semelhantes de degradação da lignina, devido a formação de uma curvatura suave em aproximadamente 500 °C.

Quanto ao tratamento com 0,1% de carga de partículas (Al_2O_3 0,1%), nota-se que a maior diferença não se encontra na região da umidade, e sim, na região de degradação da celulose e das hemiceluloses (Figura 18). Nesse contexto, a madeira envelhecida (Al_2O_3 0,1% – ENV) apresentou maior estabilidade térmica nessa região, em virtude do deslocamento para temperaturas superiores quando comparada à não envelhecida (Al_2O_3 0,1%). Tal afirmação é comprovada pelas temperaturas T_{ONSET} e T_{ENDSET} associadas aos tratamentos: Al_2O_3 0,1% ($T_{ONSET} - 291,9$ °C; $T_{ENDSET} - 380,3$ °C) e Al_2O_3 0,1% – ENV ($T_{ONSET} - 310,0$ °C; $T_{ENDSET} - 401,0$ °C).

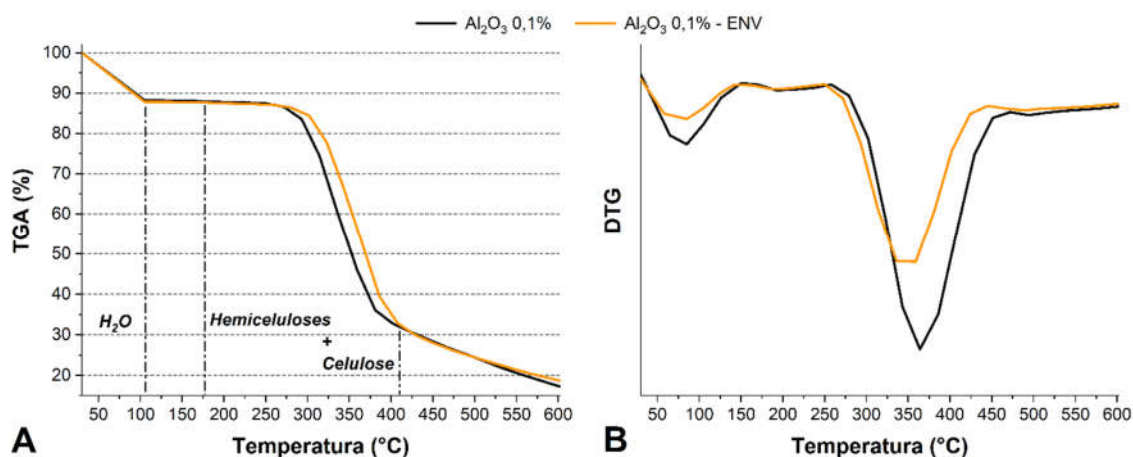


Figura 18. Curvas das análises termogravimétricas – TGA (A) e das derivadas termogravimétricas – DTG (B) do tratamento com carga de 0,1% de partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3 0,1%) e do mesmo tratamento submetido ao ensaio de envelhecimento acelerado (Al_2O_3 0,1% – ENV) da madeira de *Pinus elliottii*.

Fonte – Autor (2020).

Todos os argumentos descritos acima vão de acordo com as menores intensidades de degradação na Al_2O_3 0,1% – ENV em ambas as regiões, além de os picos de degradação máximos entre os dois tratamentos encontrarem-se próximos

(Al_2O_3 0,1%: 354,3 °C e Al_2O_3 0,1% – ENV: 364,1 °C). A lignina no tratamento Al_2O_3 0,1% apresentou uma degradação mais abrupta e intensa em 500 °C, enquanto que para o Al_2O_3 0,1% – ENV isso ocorreu em 480 °C de maneira mais suave.

Assim como o observado para o tratamento Al_2O_3 0,1%, o envelhecimento das madeiras tratadas com uma carga de 0,3% de partículas (Al_2O_3 0,3% – ENV) retardou o processo de degradação térmica na região da celulose e das hemiceluloses (Figura 19), quando comparada à não envelhecida (Al_2O_3 0,3%). Enquanto o tratamento não submetido ao envelhecimento artificial iniciou (T_{ONSET}) e finalizou (T_{ENDSET}) a degradação nas temperaturas extrapoladas de 294,3 °C e 386,2 °C, respectivamente, o tratamento Al_2O_3 0,3% – ENV iniciou em 311,7 °C e terminou em 400,3 °C., respectivamente.

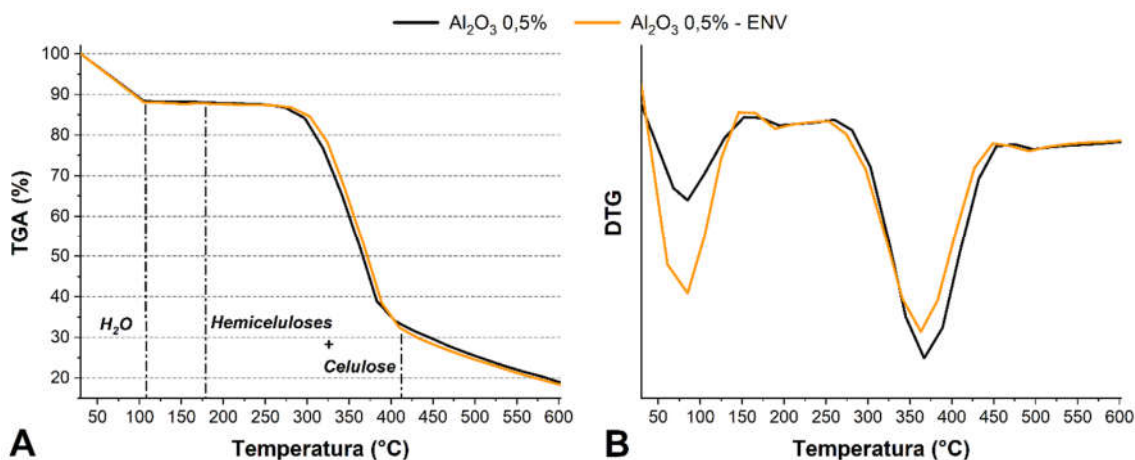


Figura 19. Curvas das análises termogravimétricas – TGA (A) e das derivadas termogravimétricas – DTG (B) do tratamento com carga de 0,3% de partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3 0,3%) e do mesmo tratamento submetido ao ensaio de envelhecimento acelerado (Al_2O_3 0,3% – ENV) da madeira de *Pinus elliottii*.

Fonte – Autor (2020).

Mesmo encontrando-se próximos, os picos de temperaturas em que ocorreram as degradações máximas variaram entre os tratamentos (Al_2O_3 0,3%: 359,3 °C; Al_2O_3 0,3% – ENV: 365,0 °C). Entretanto, tanto na região relacionada à umidade, quanto na região correspondente às hemiceluloses e a celulose, a intensidade de degradação foi maior no tratamento Al_2O_3 0,3% – ENV.

Na faixa de degradação principalmente da lignina, o Al_2O_3 0,3% apresentou uma degradação mais suave e duradoura, enquanto o Al_2O_3 0,3% – ENV teve

degradação térmica mais intensa e curta, e em ambos os tratamentos a temperatura da máxima intensidade de degradação da lignina foi em aproximadamente 500 °C.

Dentre os tratamentos com partículas, os quais foram posteriormente submetidos ao envelhecimento artificial, aquele com 0,5% de carga de partículas (Figura 20) foi o que apresentou maior semelhança entre a madeira envelhecida – Al_2O_3 0,5% – ENV e a sadia – Al_2O_3 0,5%. Enquanto na primeira região (H_2O) as curvas se sobrepõem, na segunda (hemiceluloses + celulose) o tratamento Al_2O_3 0,5% – ENV se apresenta um pouco mais estável termicamente. Isso é refletido respectivamente nas temperaturas extrapoladas T_{ONSET} e T_{ENDSET} dos tratamentos: 305,8 °C e 390,2 °C (Al_2O_3 0,5%) e 311,7 °C e 401,0 °C (Al_2O_3 0,5% – ENV).

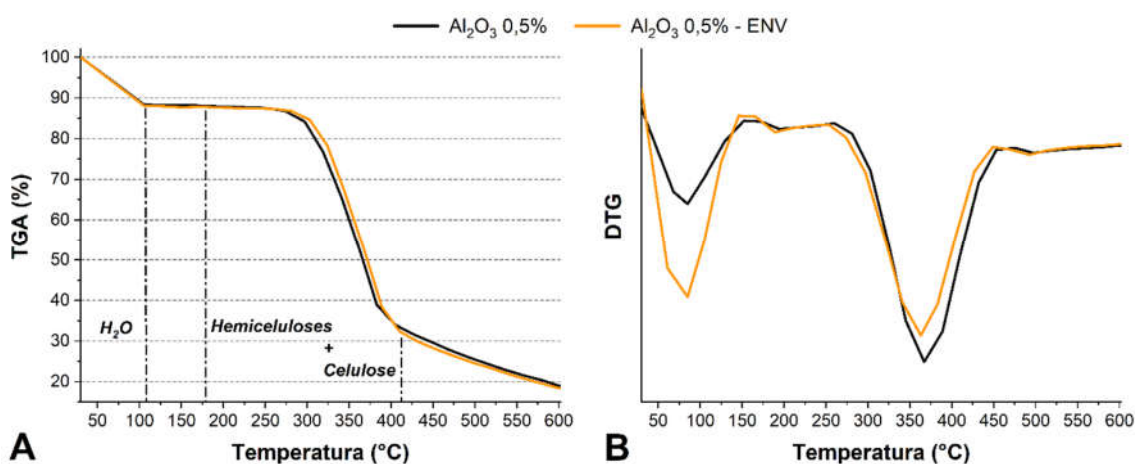


Figura 20. Curvas das análises termogravimétricas – TGA (A) e das derivadas termogravimétricas – DTG (B) do tratamento com carga de 0,5% de partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3 0,5%) e do mesmo tratamento submetido ao ensaio de envelhecimento acelerado (Al_2O_3 0,5% – ENV) da madeira de *Pinus elliottii*.

Fonte – Autor (2020).

Acerca da DTG, notou-se que na primeira região a madeira envelhecida teve maior intensidade de degradação que a do controle, enquanto na segunda região esse fato se inverteu. Em ambos os tratamentos, a temperatura do pico máximo de degradação ficou em aproximadamente 365 °C. Assim também, como a temperatura de máxima degradação da lignina para ambos os tratamentos ($\approx$ 495 °C).

Como uma visualização geral, verificou-se que o envelhecimento resultou numa maior perda de massa em função da perda de umidade (Tabela 4). Ao passo que de 105 °C até 300 °C, a maior parte dos tratamentos que foram submetidos ao

envelhecimento artificial acelerado apresentou perda de massa superior aos respectivos controles. Essa tendência se inverteu acima dos 300 °C para a maioria dos tratamentos.

Tabela 4. Perdas de massa em diferentes faixas de temperaturas de degradação térmica dos tratamentos na madeira de *Pinus elliottii* com diferentes cargas de partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3) e daquelas submetidas ao envelhecimento artificial (ENV).

Tratamento	Faixas de Temperatura (°C)					MR (%)
	30 - 105	105 - 200	200 - 300	300 - 400	> 400	
C _{TRL}	11,05	0,47	4,06	47,83	21,44	15,15
C _{TRL} - ENV	12,00	0,31	2,48	47,57	22,62	15,02
Al_2O_3 0,1%	11,80	0,41	7,23	47,49	20,59	12,48
Al_2O_3 0,1% - ENV	12,14	0,32	3,09	49,44	20,05	14,96
Al_2O_3 0,3%	11,62	0,54	6,64	47,91	19,77	13,52
Al_2O_3 0,3% - ENV	12,47	0,45	2,48	49,30	21,34	13,96
Al_2O_3 0,5%	11,60	0,56	4,80	48,22	20,33	14,49
Al_2O_3 0,5% - ENV	11,88	0,57	2,64	49,90	21,07	13,94

A maior massa residual foi observada nos tratamentos sem impregnação de partículas. Isso possivelmente deve-se a natureza das partículas as quais possuem afinidade com a água, além das mesmas terem sido removidas da superfície e permanecido no interior da madeira. Nesse contexto, assim como no presente estudo, Popescu et al. (2011) observaram que a madeira de *Tilia cordata* apresentou melhora em sua estabilidade térmica após exposição a luz UV durante diferentes períodos (100, 200, 300, 400, 500 e 600 horas).

Isso deve-se principalmente ao fato dos agentes relacionados ao envelhecimento artificial (luz UV e umidade) afetarem as hemiceluloses, celulose e lignina da superfície da madeira (CADEMARTORI et al., 2015), devido a degradação recorrente do processo de despolimerização desses constituintes. Isso tende a reduzir a perda de massa decorrente do evento de termodegradação em função da remoção destes.

Tal fato foi observado também por Liu; Morrell; Yan (2018), os quais notaram que a madeira de *Populus tomentosa* também apresentou melhora na estabilidade térmica na região de degradação das hemiceluloses e da celulose, isso após a realização de um tratamento térmico de 120 °C durante 4 horas.

Além da perda de massa, a redução na instabilidade térmica da madeira envelhecida também está associada ao surgimento de novos compostos devido a degradação dos componentes principais da madeira. Herrera et al. (2018) e Popescu et al. (2011) complementaram que durante o envelhecimento ocorrem quebras de ligações na madeira, as quais acabam gerando novos produtos provenientes da degradação, tais como o dióxido de carbono e compostos inorgânicos, os quais são caracterizados por serem não combustíveis, dificultando assim a termodegradação.

4 Conclusões

A incorporação de diferentes cargas de partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3) na madeira de *Pinus elliottii* resultou em variações nas propriedades físicas, mecânicas, térmicas e químicas avaliadas. Nesse contexto destaca-se o decréscimo nas propriedades mecânicas decorrentes principalmente de questões anatômicas.

Nas características químicas, foi comprovado que as partículas de Al_2O_3 encontravam-se presentes na superfície e no interior da madeira, sendo tais fatos comprovados pela análise dos espectros provenientes da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR). Isso permitiu identificar a maior concentração de partículas na superfície em comparação ao interior, indicando que o tratamento não foi homogêneo em toda a madeira.

Acerca da estabilidade térmica, verificada por meio da análise termogravimétrica (TGA), os tratamentos com Al_2O_3 reduziram essa característica principalmente na região associada à degradação das hemiceluloses e da celulose ($180\text{ }^\circ\text{C} - 400\text{ }^\circ\text{C}$).

Entretanto, a inflamabilidade da madeira, principalmente aquela impregnada com carga de 0,3% de partículas de Al_2O_3 , reduziu significativamente em comparação com a não tratada (aproximadamente 7 minutos), indicando que essas partículas possuem propriedades para serem utilizadas visando desenvolver produtos para o retardamento de chamas.

Quanto ao envelhecimento artificial, notou-se que as partículas funcionaram como uma barreira física, limitando a degradação da madeira quando exposta às intempéries. Isso colaborou para que o decréscimo dos parâmetros relacionados às

propriedades físicas e mecânicas fosse menor quando comparado ao ocorrido com a madeira não modificada pela adição de partículas. Acerca das mudanças na composição química, o envelhecimento artificial acarretou em variações nos espectros FT-IR, principalmente nas bandas associadas à lignina, e o aumento na estabilidade térmica da madeira envelhecida (analisada por TGA) devido principalmente à degradação dos constituintes químicos.

Por fim, a utilização conjunta das técnicas FT-IR e TGA provou ser eficiente visando a compreensão das variações recorrentes na composição química da madeira de *P. elliotii* impregnada com diferentes cargas de partículas de Al_2O_3 e posteriormente, submetida ao ensaio de envelhecimento artificial.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Referências

ALFREDSEN, G.; BADER, T. K.; DIBDIAKOVA, J.; FILBAKK, T.; BOLLMUS, S.; HOFSTETTER, K. Thermogravimetric analysis for wood decay characterization. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 70, n. 4, p. 527-530, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00107-011-0566-7>.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard test methods for density and specific gravity (relative density) of wood and wood-based materials. **ASTM D 2395 – 17**. West Conshohocken, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard test methods for small clear specimens of timber. **ASTM D 143 – 94**. Philadelphia, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard practice for operating fluorescent light apparatus for UV exposure of nonmetallic materials. **ASTM G 154 – 06**. West Conshohocken, 2006.

AYDEMIR, D.; CIVI, B.; ALSAN, M.; CAN, A.; SIVRIKAYA, H.; GUNDUZ, G.; WANG, A. mechanical, morphological and thermal properties of nano-boron nitride treated wood materials. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 18, n. 1, p. 19-32, 2016. DOI: 10.4067/S0718-221X2016005000003.

BEJO, L.; TOLVAJ, L.; KANNAR, A.; PREKLET, E. Effect of water leaching on photodegraded spruce wood monitored by IR spectroscopy. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry**, v. 382, 111948, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.111948>

BONIFAZI, G.; CALIENNO, L.; CAPOBIANCO, G.; LO MONACO, A.; PELOSI, C.; PICCHIO, R.; SERRANTI, S. Modeling color and chemical changes on normal and red heart beech wood by reflectance spectrophotometry, Fourier Transform Infrared spectroscopy and hyperspectral imaging. **Polymer Degradation and Stability**, v. 113, p. 10-21, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.01.001>.

CADEMARTORI, P. H. G.; MISSIO, A. L.; MATTOS, B. D.; GATTO, D. A. Natural weathering performance of three fast-growing *Eucalypt* woods. **Maderas. Ciencia y tecnología**, Concepción, v. 17, n. 4, p. 799-808, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-221X20150050000069>.

CHANDRASEKARAN, A.; RAMACHANDRAN, S.; SUBBIAH, S. Determination of kinetic parameters in the pyrolysis operation and thermal behavior of *Prosopis juliflora* using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 233, p. 413-422, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.119>.

CHU, D.; MU, J.; ZHANG, L.; LI, Z. Promotion effect of NP fire retardant pre-treatment on heat-treated poplar wood. Part 1: color generation, dimensional stability, and fire retardancy. **Holzforschung**, v. 71, n. 3, 2017, 9 p. DOI: 10.1515/hf-2016-0082.

COGULET, A.; BLANCHET, P.; LANDRY, V. Wood degradation under UV irradiation: a lignin characterization. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 158, p. 184-191, 2016. DOI: 10.1016/j.jphotobiol.2016.02.030.

DARWISH, S. S.; EL HADIDI, N. M. N.; MANSOUR, M. The effect of fungal decay on *Ficus sycomorus* wood. **International Journal of Conservation Science**, v. 4, n.

3, p. 271-282, 2013. Disponível em: < <https://scholar.cu.edu.eg/?q=nesrin/files/ijcs-13-26-darwish.pdf> >.

DING, W. D.; KOU BAA, A.; CHAALA, A. Mechanical properties of MMA-hardened hybrid poplar wood. **Industrial Crops and Products**, v. 46, p. 304-310, 2013. DOI: doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.02.004

DONG, Y.; YAN, Y.; MA, H.; ZHANG, S.; LI, J.; XIA, C.; SHI, S. Q.; CAI, L. In-situ chemosynthesis of ZnO nanoparticles to endow wood with antibacterial and UV-resistance properties. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 33, n. 3, p. 266-270, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.03.018>.

GANNE-CHÉDEVILLE, C.; JÄÄSKELÄINEN, A.; FROIDEVAUX, J.; HUGHES, M.; NAVI, P. Natural and artificial ageing of spruce wood as observed by FTIR-ATR and UVR spectroscopy. **Holzforschung**, v. 66, p. 163-170, 2012. DOI: [10.1515/HF.2011.148](https://doi.org/10.1515/HF.2011.148).

GAŠPAROVIČ, L.; LABOVSKÝ, J.; MARKOŠ, J.; JELEMENSKÝ, L'. Calculation of kinetic parameters of the thermal decomposition of wood by distributed activation energy model (DAEM). **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 26, n. 1, p. 45-53, 2012. Disponível em: < <https://hrcak.srce.hr/79392> >.

HERRERA, R.; ARRESE, A.; HOYOS-MARTINEZ, P. L.; LABIDI, J.; LLANO-PONTE, R. Evolution of thermally modified wood properties exposed to natural and artificial weathering and its potential as an element for façades systems. **Construction and Building Materials**, v. 172, p. 233-242, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.157>.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES (IBÁ). **Relatório IBÁ 2019: ano base 2018**. 80 f. 2019. Disponível: < <https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/iba-relatorioanual2019.pdf> >.

LESAR, B.; PAVLIČ, M.; PETRIČ, M.; ŠKAPIN, A. S.; HUMAR, M. Wax treatment of wood slows photodegradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 7, p. 1271-1278, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.04.006>.

LIU, C.; SHIH, K.; GAO, Y.; LI, F.; WEI, L. Dechlorinating transformation of propachlor through nucleophilic substitution by dithionite on the surface of alumina. **Journal of Soils and Sediments**, v. 12, n. 5, p. 724-733, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11368-012-0506-0>

LIU, R.; MORRELL, J. J.; YAN, L. Thermogravimetric analysis studies of thermally-treated glycerol impregnated poplar wood. **BioResources**, v. 13, n. 1, p.1563-1575, 2018. DOI: 10.15376/biores.13.1.1563-1575.

LOWDEN, L. A.; HULL, T. R. Flammability behaviour of wood and a review of the methods for its reduction. **Fire Science Reviews**, v. 2, n. 4, 2013, 19 p. DOI: <https://doi.org/10.1186/2193-0414-2-4>.

LÚCIO-ORTIZ, C. J.; DE LA ROSA, J. R.; RAMIREZ, A. H.; HEREDIA, J. A. D. R.; ANGEL, P.; MUÑOZ-AGUIRRE, S.; LEÓN-COVIÁN, L. M. Synthesis and characterization of Fe doped mesoporous Al₂O₃ by sol-gel method and its use in trichloroethylene combustion. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 58, n. 2, p. 374-384, 2011. DOI: doi.org/10.1007/s10971-011-2403-1.

MISSIO, A. L.; CADEMARTORI, P. H. G.; MATTOS, B. D.; WEILER, M.; GATTO, D. A. Propriedades mecânicas da madeira resinada de *Pinus elliottii*. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 45, n. 8, p. 1432-1438, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/0103-8478cr20130475>.

MOYA, R.; BERROCAL, A.; RODRIGUEZ-ZUÑIGA, A.; VEJA-BAUDRIT, J.; NOGUERA, S. C. Effect of silver nanoparticles on white-rot wood decay and some physical properties of three tropical wood species. **Wood and Fiber Science**, v. 46, n. 4, p. 527-538, 2014. Disponível em: < <https://wfs.swst.org/index.php/wfs/article/view/1063> >.

MVONDO, R. R. N.; MEUKAN, P.; JEONG, J.; MENESES, D. S.; NKENG, E. G. Influence of water content on the mechanical and chemical properties of tropical wood species. **Results in Physics**, v. 7, p. 2096-2103, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.06.025>.

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, n. 3, p. 151-160, 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0964-8305\(03\)00052-0](https://doi.org/10.1016/S0964-8305(03)00052-0).

PARIDA, K. M.; PRADHAN, A. C.; DAS, J.; SAHU, N. Synthesis and characterization of nano-sized porous gamma-alumina by control precipitation method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, n. 1, p. 244-248, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.076>.

POLETTTO, M. Comparative study of wood flour photodegradation of two wood species submitted to artificial weathering, **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 19, n. 2, p. 141-148, 2017. DOI: 10.4067/S0718-221X2017005000012 2017.

POPESCU, C.; SPIRIDON, I.; TIBIRNA, C. M.; VASILE, C. A thermogravimetric study of structural changes of lime wood (*Tilia cordata* Mill.) induced by exposure to simulated accelerated UV/Vis-light. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 217, n. 1, p. 207-212, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.10.010>

RAVEH, A.; TSAMERET, Z. K.; GROSSMAN, E. Surface characterization of thin layers of aluminium oxide. **Surface and Coatings Technology**, v. 88, n. 1-3, p. 103-111, 1997. DOI: [doi.org/10.1016/S0257-8972\(95\)02757-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(95)02757-2).

SCHULZ, H. R.; GALLIO, E.; ACOSTA, A. P.; BARBOSA, K. T.; GATTO, D. A. Efeito da furfurilação em propriedades físicas e mecânicas da madeira de *Pinus elliottii*. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 24, n. 3, e-12442, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620190003.0756>.

SHANG, J.; YAN, S.; WANG, Q. Degradation mechanism and chemical component changes in *Betula platyphylla* wood by wood-rot fungi. **BioResources**, v. 8, n. 4, p. 6066-6077, 2013. DOI: 10.15376/biores.8.4.6066-6077.

SUN, Q. F.; LU, Y.; XIA, Y. Z.; YANG, D. J.; LI, J.; LIU, Y. X. Flame retardancy of wood treated by TiO₂/ZnO coating. **Surface Engineering**, v. 28, n. 8, p. 555-559, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1179/1743294412Y.0000000027>.

SUN, B.; HUANG, A.; WANG, Y.; LIU, J. Natural bamboo (*Neosinocalamus affinis* Keng) fiber identification using FT-IR and 2D-IR correlation spectroscopy. **Journal of Natural Fibers**, v. 12, n. 1, p. 1-11, 2015. DOI: 10.1080/15440478.2013.796907.

TAGHIARY, H. R.; RASSAM, G.; AHMADI-DAVAZDAHEMAM, K. Effects of densification on untreated and nano-aluminum-oxide impregnated poplar wood. **Journal of Forestry Research**, v. 28, n. 2, p. 403-410, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11676-016-0321-3>

TEAȚĂ, C.; ROȘU, D.; BODÎRLĂU, R.; ROȘU, L. Structural changes in wood under artificial UV light irradiation determined by FTIR spectroscopy and color measurements – a brief review. **BioResources**, v. 8, n. 1, p. 1478-1507, 2013. Disponível em: https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_08_1_1478_Teaca_Review_Structural_Changes_Wood_UV >.

TOMAK, E. D.; TOPALOGU, E.; GUMUSKAYA, E.; YILDIZ, U. C.; AY, N. An FT-IR study of the changes in chemical composition of bamboo degraded by brown-rot fungi. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 85, p. 131-138, 2013. DOI: 10.1016/j.ibiod.2013.05.029.

TOMAK, E. D.; USTAOMER, D.; YILDIZ, S.; PESMAN, E. Changes in surface and mechanical properties of heat treated wood during natural weathering. **Measurement**, v. 53, p. 30-39, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2014.03.018>.

YANG, H.; YANG, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v.86, p.1781–1788, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>.

YANG, H.; LIU, M.; OUYANG, J. Novel synthesis and characterization of nanosized γ -Al₂O₃ from kaolin. **Applied Clay Science**, v. 47, n. 3-4, p. 438-443, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.12.021>

YILGOR, N.; DOGU, D.; MOORE, R.; TERZI, E.; KARTAL, S. N. Evaluation of fungal deterioration in *Liquidambar orientalis* Mill. heartwood by FT-IR and light microscopy. **BioResources**, v. 8, n. 2, p. 2805-2826, 2013. DOI: 10.15376/biores.8.2.2805-2826.

ZANATTA, P.; PERES, M. L.; GALLIO, E.; RIBES, D. D.; LAZAROTTO, M.; GATTO, D. A.; MOREIRA, M. L. Redução da inflamabilidade da madeira de *Pinus elliottii* modificada com partículas de TiO₂. **Revista Matéria**, v. 23, n. 1, e-12147, 2018. DOI: 10.1590/S1517-707620180001.0481.

ZBOROWSKA, M.; STACHOWIAK-WENCEK, A.; WALISZEWSKA, B.; PRĄDZYŃSKI, W. Colorimetric and ftir atr spectroscopy studies of degradative effects of ultraviolet light on the surface of exotic ipe (*Tabebuia* sp.) wood. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 50, n. 1, p. 71-76, 2016. Disponível em: < [http://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT1\(2016\)/p.71-76.pdf](http://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT1(2016)/p.71-76.pdf) >.

ZHOU, S.; ANTONIETTI, M.; NIEDERBERGER, M. Low-temperature synthesis of γ -alumina nanocrystals from aluminum acetylacetonate in nonaqueous media. **Small**, v. 3, n. 5, p. 736-767, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1002/smll.200700027>.

ZHURAVLEV, V. D.; BAMBUROV, V. G.; BEKETOV, A. R.; PERELYAEVA, L. A.; BAKLANOVA, I. V.; SIVTSOVA, O. V.; VASIL'EV, V. G.; VLADIMIROVA, E. V.; SHEVCHENKO, V. G.; GRIGOROV, I. G. Solution combustion synthesis of α -Al₂O₃

using urea. **Ceramics International**, v. 39, n. 2, p. 1379-1384, 2013. DOI: doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.078.

Capítulo 5 – Durabilidade natural da madeira de *Pinus elliottii* impregnada com alumina

Resumo

Tendo em vista que a madeira possui origem biológica, a mesma se torna um material susceptível à deterioração por agentes xilófagos, dentre eles, os fungos apodrecedores. Uma alternativa promissora visando atenuar à deterioração provocada por esses xilófagos é o preenchimento dos espaços vazios da madeira com partículas inorgânicas. Diante disso, o objetivo deste trabalho consistiu em impregnar três cargas distintas (0,1%; 0,3%; 0,5%) de partículas de alumina (Al_2O_3) na madeira de *Pinus elliottii* Engelm., avaliando alterações em propriedades tecnológicas de interesse, bem como, a eficiência na proteção contra o ataque de fungos apodrecedores. A Al_2O_3 foi impregnada na madeira por processo de vácuo-pressão. Alterações em características térmicas e químicas da madeira foram avaliadas por análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR). A microscopia eletrônica de varredura (MEV) em conjunto com a sonda de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) comprovaram a presença de Al_2O_3 no interior da madeira. No ensaio de biodeterioração, utilizaram-se os fungos apodrecedores *Trametes versicolor* e *Gloeophyllum trabeum*, avaliando-se a perda de massa, e modificações na estabilidade térmica (TGA) e grupamentos funcionais na superfície e interior (FT-IR) das madeiras. A impregnação de diferentes cargas com Al_2O_3 modificou os espectros FT-IR (indicando a presença de partículas na superfície e interior) e melhorou a estabilidade térmica da madeira, principalmente a carga de 0,5%. Quanto à deterioração provocada pelos fungos, os tratamentos com cargas de 0,3% e 0,5% reduziram a perda de massa em comparação aos tratamentos controle (91,47% e 91,58%), para os fungos *T. versicolor* e *G. trabeum*, respectivamente. Quanto aos espectros FT-IR, verificou-se variações de intensidades, deslocamentos e surgimentos de novas bandas nas madeiras deterioradas, além de variações nas razões $\text{I}_{\text{Lignina}}/\text{I}_{\text{Carboidrato}}$ indicando degradação por parte dos fungos. A estabilidade térmica, avaliada por TGA, aumentou na região associada à umidade, e diminuiu na região que corresponde às hemiceluloses e celulose, indicando a liberação e remoção de grupamentos funcionais. Logo, o tratamento com Al_2O_3 demonstrou ser eficiente na proteção da madeira frente aos fungos de podridão testados, sendo que as técnicas de FT-IR e TGA demonstraram ser úteis para compreender as variações na composição química da madeira.

Palavras-chave: conífera, fungo apodrecedor, proteção da madeira, Al_2O_3

Natural durability of *Pinus elliottii* wood impregnated with alumina

Abstract

Considering that the wood has biological origin, it becomes a material susceptible to deterioration by xylophagous agents, among them, the rotting fungi. A promising alternative aiming to mitigate the deterioration caused by these xylophages is to fill the empty spaces in the wood with inorganic particles. Therefore, the objective of this was to impregnate three different loads (0.1%; 0.3%; 0.5%) of alumina particles (Al_2O_3) in the *Pinus elliottii* Engelm. wood, evaluating changes in technological properties of interest, as well as, the efficiency in protection against the decaying fungi. Al_2O_3 was impregnated in the wood by a vacuum-pressure process. Changes in the thermal and chemical characteristics of the wood were evaluated by thermogravimetric analysis (TGA) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). Scanning electron microscopy (SEM) together with the dispersive energy spectroscopy probe (EDS) proved the presence of Al_2O_3 inside the wood. In the biodeterioration test, the decaying fungi *Trametes versicolor* and *Gloeophyllum trabeum* were used, evaluating the mass loss, changes in thermal stability (TGA) and functional groups on the surface and interior (FT-IR) of the wood. The impregnation of different loads with Al_2O_3 modified the FT-IR spectra (indicating the presence of particles on the surface and interior) and improved the thermal stability of the wood, mainly the 0.5% load. As for the deterioration caused by the fungi, the treatments with loads of 0.3% and 0.5% reduced the mass loss in comparison to the control treatments (91.47% and 91.58%), for the fungi *T. versicolor* and *G. trabeum*, respectively. About for the FT-IR spectra, were verified that variations in intensities, displacements and the appearance of new bands in deteriorated wood, as well as variations in the $I_{\text{Lignin}}/I_{\text{Carbohydrate}}$ ratios indicating degradation by the fungi. Thermal stability, evaluated by TGA, increased in the region associated to moisture, and decreased in the region that corresponds to hemicelluloses and cellulose, indicating the release and removal of functional groups. Therefore, the treatment with Al_2O_3 proved to be efficient in protecting the wood against the tested rot fungi, and the FT-IR and TGA techniques proved to be useful in order to understand the variations in the chemical composition of the wood.

Keywords: coniferous, rot fungus, wood protection, Al_2O_3

1 Introdução

O *Pinus elliottii* é uma das espécies madeireiras mais utilizadas pelo respectivo setor, visando seu uso em diversas finalidades. Pode ser empregada na fabricação de móveis e de papel, na construção civil, indústria de celulose e na utilização da resina extraída visando à obtenção do breu e terebintina (MISSIO et al., 2015). Contudo, mesmo sendo um material de excelente qualidade, existe certa restrição por parte da sociedade no que tange a utilização da madeira.

Isso ocorre pelo fato desse material possuir uma origem biológica, tornando-se assim passível de deterioração pelo ataque de agentes xilófagos, o que acaba comprometendo seu uso. Dentre esses agentes, os fungos são os principais degradadores de biomassa lignocelulósica (SHANG; YAN; WANG, 2013). Esses xilófagos reconhecem na parede celular da madeira uma fonte de nutrientes proveniente da degradação dos constituintes principais (celulose, hemiceluloses e lignina).

Quando se consideram os fungos apodrecedores, os de podridão branca e parda merecem destaque por possuírem características enzimáticas próprias, as quais lhes possibilitam degradar os constituintes químicos da madeira (STANGERLIN et al., 2013). Enquanto os fungos de podridão branca possuem a capacidade de utilizar a celulose, hemicelulose e a lignina presentes na parede da madeira, fungos de podridão parda priorizam a celulose e hemicelulose em detrimento à lignina (BARI et al., 2015; SHANG; YAN; WANG, 2013).

Dentre os fungos de podridão branca, o *Trametes versicolor* se destaca por possuir uma vasta quantidade de enzimas, tornando-o capaz de atacar e degradar a maioria das plantas lignificadas (BARI et al., 2019). Já fungos de podridão parda, como o *Gloeophyllum trabeum*, caracterizam-se por possuir e empregar um sistema único visando degradar os polissacarídeos da madeira (KOJIMA et al., 2016).

Diante disso, Uyup et al. (2019) destacaram que uma maneira de melhorar a durabilidade da madeira frente ao ataque desses xilófagos é por meio da impregnação de partículas nesse material, permitindo que estas penetrem e preencham os espaços porosos. Por se tratar de uma partícula inorgânica, não sendo passível de degradação em função do ataque de fungos, o óxido de alumínio (Al_2O_3) se torna uma alternativa promissora na proteção da madeira.

O mesmo vem sendo empregado em diversos setores industriais e tecnológicos para diversas finalidades, tais como: adsorvente de substâncias, catalisadores e suportes catalíticos (YANG; LIU; OUYANG, 2010; LÚCIO-ORTIZ et al., 2011). No que tange a proteção da madeira, Ghorbani; Biparva; Hosseinzadeh (2017) e Moya et al. (2017), obtiveram resultados satisfatórios impregnando partículas inorgânicas nesse material contra o ataque de fungos apodrecedores.

Por diversas vezes, a variação na composição química da madeira degradada por xilófagos é efetuada por análises químicas quantitativas, as quais empregam métodos destrutivos na amostra (MORAIS et al., 2017). Entretanto, para que essas

análises se tornem menos onerosas, é possível aplicar técnicas que não destruam a madeira, apresentando rapidez e resultados confiáveis (ALMEIDA COSTA et al., 2011). Assim Özgenç et al. (2017) argumentaram que as análises químicas podem ser realizadas por meio de métodos como a espectroscopia vibracional, a qual é extremamente confiável e não demanda de demasiado tempo para ser desenvolvida.

Pandey; Pitman, 2003; Tomak et al. (2013), Bari et al. (2015) e Uyup et al. (2019) analisaram satisfatoriamente as variações na composição química de madeiras submetidas a testes com fungos apodrecedores por meio da análise por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR). Outra técnica que pode complementar a espectroscopia FT-IR é a análise termogravimétrica (TGA).

Tem-se conhecimento que os resultados gerados para a madeira remetem ao percentual de perda de massa em função da perda de umidade, voláteis, hemiceluloses, celulose e lignina, devido ao aumento da temperatura (AYDEMIR et al., 2016). Logo, por meio desta técnica também se torna possível analisar as variações na composição química da madeira decorrentes do processo de degradação por parte dos fungos.

Diante disso, este estudo objetivou verificar a eficiência da impregnação de diferentes cargas de partículas de alumina (Al_2O_3) na espécie *Pinus elliottii* Engelm., visando a proteção dessa madeira contra o ataque do fungo de podridão branca *Trametes versicolor* (L.) Lloyd e de podridão parda *Gloeophyllum trabeum* (Pers.) Murrill. Avaliou-se a eficiência da utilização das técnicas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier e análise termogravimétrica para compreender os mecanismos de degradação dos fungos e as mudanças ocasionadas pelos ataques na composição química das madeiras analisadas.

2 Material e Métodos

2.1 Material utilizado

Os corpos de prova utilizados para os ensaios de biodeterioração foram confeccionados a partir de madeira juvenil proveniente de tábuas da espécie *Pinus*

elliottii Engelm., com aproximadamente 30 anos, enquanto as partículas de alumina utilizadas foram obtidas por meio de processo de combustão utilizando ureia e nitrato de alumínio, na proporção de 2,5:1, e calcinadas à 1.000 °C, estando essas caracterizadas no capítulo 2.

Para o ensaio com os fungos de podridão branca e parda, respectivamente o *Trametes versicolor* (L.) Lloyd e *Gloeophyllum trabeum* (Pers.) Murrill, confeccionaram-se os cp's com as dimensões de 15 mm x 15 mm x 9 mm (onde a menor dimensão corresponde ao comprimento - sentido axial).

Após confeccionados, estes ficaram acondicionados em sala climatizada (65±5% de umidade relativa e 20±2 °C de temperatura) até estabilização da massa, submetendo-os posteriormente aos tratamentos com as partículas de alumina.

2.2 Tratamentos e impregnação da alumina na madeira

O experimento foi dividido em 4 tratamentos (Tabela 1), os quais foram compostos por 6 repetições (cp's) cada. Para a impregnação das partículas na madeira por meio do processo de célula cheia (Bethell), utilizou-se um cilindro de tratamento de pequeno porte (30 cm de comprimento e 10 cm de diâmetro), desenvolvida por colaboradores do grupo de pesquisa Ciência da Madeira. Para o preparo da solução utilizou-se uma carga de 5% de dispersante (Poliacrilato de Sódio – PAS), na forma de pó, em função da carga de partículas.

Tabela 1. Caracterização dos tratamentos da madeira com alumina (Al₂O₃).

Al ₂ O ₃ (%)		H ₂ O Destilada		Dispersante	Nomenclatura
%	Gramas	Litros	Gramas	Gramas	
-	-	-	-	-	PE
0,1	1	1	1000	0,05	PE + 0,1% Al ₂ O ₃
0,3	3	1	1000	0,15	PE + 0,3% Al ₂ O ₃
0,5	5	1	1000	0,25	PE + 0,5% Al ₂ O ₃

Com o uso de uma bomba, gerou-se um vácuo inicial por 15 minutos visando à retirada de ar do interior da câmara, e dos poros e capilares da madeira. Por diferença

de pressão entre os ambientes (interno e externo do cilindro de tratamento), introduziu-se o tratamento, submetendo o conteúdo no interior da câmara a uma pressão de 8 kgf/cm² durante 90 minutos, aplicando-se um vácuo final.

Após tratadas, as amostras foram pesadas e mensuradas, visando à obtenção da massa e volume úmidos, e então, ficaram acondicionadas novamente em câmara climatizada, nas condições citadas anteriormente, permitindo assim a fixação da solução preservante no interior da madeira.

2.3 Ensaios de biodeterioração com fungos

O ensaio de biodeterioração com os fungos apodrecedores de madeira *Gloeophyllum trabeum* (cepa LPF-203) e *Trametes versicolor* (cepa LPF-108) transcorreu por meio de adaptações da normativa europeia UNE-ENV 12.038 (2002) e experimento realizado por Dos Santos et al. (2016). Esses xilófagos foram cedidos pelo Setor de Biodegradação e Preservação da Madeira, do Laboratório de Produtos Florestais – LPF, do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA, de Brasília – DF.

Inicialmente, em uma capela de fluxo laminar previamente esterilizada, efetuou-se a repicagem dos isolados por meio da adição de um disco de cultura fúngica com aproximadamente 1 cm de diâmetro em placas petri contendo como meio de cultura BDA (ágar batata-dextrose), previamente esterilizados em autoclave vertical (121 °C de temperatura e pressão de 1,1 atm, durante 20 minutos). Finalizada a repicagem, as placas petri contendo o micélio fúngico foram postas em câmara de BOD, ajustada com 75% de umidade e 22 °C de temperatura, durante 15 dias, propiciando o desenvolvimento do fungo.

Por sua vez, os corpos de prova do grupo controle e tratados passaram por processo de descontaminação em autoclave vertical (121 °C e 1,1 atm de temperatura e pressão, durante 40 minutos). Após o processo de esterilização, os mesmos foram secos em estufa (60±3 °C), até estabilização da massa, e novamente autoclavados.

Transcorrido esse período, a partir dos micélios fúngicos previamente repicados e desenvolvidos, retiraram-se dois pedaços em forma de quadrado

($\approx 1,44\text{cm}^2$) os quais foram postos em direções opostas em placa petri contendo o meio de cultura e os corpos de prova (Figura 1).

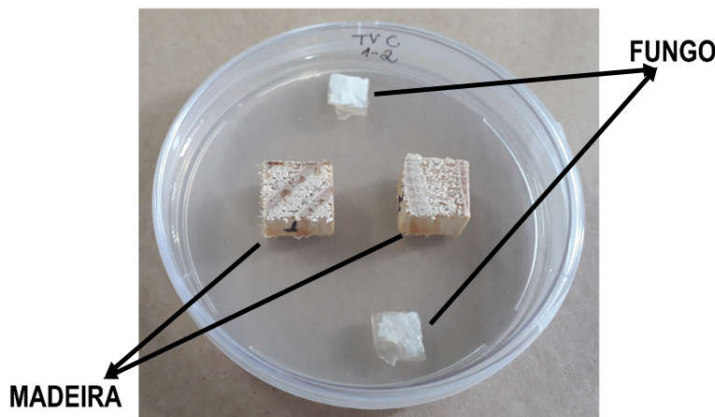


Figura 1. Distribuição dos corpos de prova e dos micélios fúngicos nas placas de petri.

Fonte – Autor (2020).

Finalizada essa etapa, as placas petri foram novamente encaminhadas à câmara BOD (mesmas condições citadas anteriormente), por um período de 14 semanas. Finalizado o teste, removeu-se o micélio dos fungos dos corpos de prova com o auxílio de espátula e pincel, secando-os novamente em estufa até nova estabilização, permitindo a obtenção da massa e do volume finais.

2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das partículas, a presença e a composição elementar das mesmas no interior das madeiras tratadas foram avaliadas com o uso de um microscópio eletrônico de varredura – MEV Shimadzu (modelo SSX-550 Superscan), equipado com sonda de espectroscopia de Raios-X por dispersão em energia (EDS).

A partir dos cubos de madeira, e com uso de bisturi e lâmina, retiraram-se pequenos pedaços de madeira com dimensões aproximadas de 2 mm x 6 mm x 10 mm (radial x tangencial x longitudinal). A análise foi realizada na face radial interior da amostra (Figura 2), com magnificação de 1.500 x, sendo efetuado o recobrimento da face a ser analisada com pó de ouro.

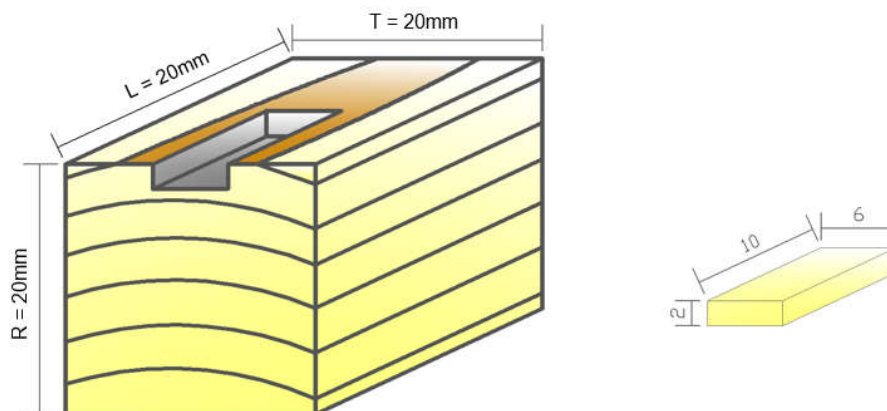


Figura 2. Ilustração com a dimensão do corpo de prova e da posição de retirada da amostra para análise por MEV, em que: R – radial, L – longitudinal, T – tangencial.

Fonte: Autor (2020).

2.5 Caracterização das madeiras deterioradas

2.5.1 Perda de massa

A única propriedade física avaliada foi o percentual de perda de massa (PM) decorrente do processo de deterioração biológica com os fungos. Essa por sua vez foi determinada adaptando-se à normativa D 2017 (2005) da *American Society for Testing Materials* (ASTM), e por meio da equação 1, em que as massas (MI – massa inicial e MF – massa final) foram adquiridas com o uso de balança de precisão ($\pm 0,001g$).

$$PM (\%) = \left(\frac{M_I (g) - M_F (g)}{M_I (g)} \right) * 100 \quad (1)$$

2.5.2 Análise química quantitativa e qualitativa

As variações da composição química decorrentes do processo de degradação após a exposição aos fungos de podridão branca e parda foram avaliadas por meio da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) com dispositivo de refletância total atenuada (ATR) para a análise qualitativa a qual possibilitou verificar as variações nos grupamentos funcionais das madeiras submetidas à deterioração pelos fungos.

Em espectroscópio Jasco FT-IR 4.100, os cp's tiveram varreduras efetuadas na face tangencial e no centro. Esta última foi possível por meio da seção deste em duas partes iguais, efetuada no sentido longitudinal do cp. As varreduras foram efetuadas utilizando-se o modo de absorbância, na região do espectro compreendida entre 600 e 2000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros resultantes foram normalizados na banda de 1030 cm^{-1} por essa ser característica para amostras de madeira.

Ainda, visando complementar a análise FT-IR, e devido a sobreposição de componentes químicos em uma região do espectro, efetuou-se uma análise quantitativa (intensidade relativa de razões lignina/carboidrato) por meio do uso dos espectros e sua normalização na banda de 1509 cm^{-1} (devido a sua pureza), e pela razão desta banda em específico, não possuir interferência dos demais constituintes químicos (PANDEY; PITMAN, 2003; ALMEIDA COSTA et al., 2011). As bandas utilizadas, visando representar os carboidratos, foram: 890 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} e 1740 cm^{-1} .

2.5.3 Estabilidade térmica

Por meio da análise termogravimétrica (TGA) foi possível verificar a influência que a deterioração dos componentes químicos, provocada pela exposição aos fungos, exerceu na estabilidade térmica da madeira. Essa análise foi efetuada em um equipamento TGA (Navas, modelo TGA 1000), adotando-se os seguintes parâmetros de uma rampa inicial de umidade variando da temperatura ambiente até 105 °C e uma rampa de análise que iniciou em 105 °C até 600 °C, sob atmosfera inerte com fluxo de gás nitrogênio à uma vazão de 10 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ e sob uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.6 Análise estatística

O delineamento utilizado no experimento foi o inteiramente casualizado (DIC). Os resultados da perda de massa foram submetidos à teste de homogeneidade de variâncias (Levene) e normalidade dos dados (Shapiro-Wilk), onde foi constatado que os mesmos atenderam os dois preceitos, possibilitando a realização do teste paramétrico.

A análise da variância simples e o teste de comparação de médias, ambos pelo teste LSD (*“Least Significant Difference”*) de Fisher, em 5% de probabilidade de erro. Com essa mesma probabilidade, e por meio do teste F de Snedecor, foi verificada a existência de diferenças significativas entre as razões de $L_{\text{Lignina}}/I_{\text{Carboidrato}}$ das madeiras deterioradas pelos fungos em comparação aos respectivos controles.

3. Resultados e Discussão

3.1 Caracterização do pinus impregnado com partículas de alumina (Al_2O_3)

A natureza biológica da madeira de *Pinus elliottii* e das partículas foi comprovada pelos espectros obtidos pela sonda de espectroscopia de raios X por dispersão em energia – EDS (Figura 3). Enquanto a madeira *in natura* apresenta os elementos ouro (utilizado no recobrimento da amostra biológica), carbono e oxigênio, os demais tratamentos apresentam também o elemento alumínio no espectro EDS.

Nas micrografias obtidas por meio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi possível comprovar a presença de partículas de Al_2O_3 na forma de pequenas placas retangulares no interior da madeira de *P. elliottii* (Figura 4 e Apêndices S à V).

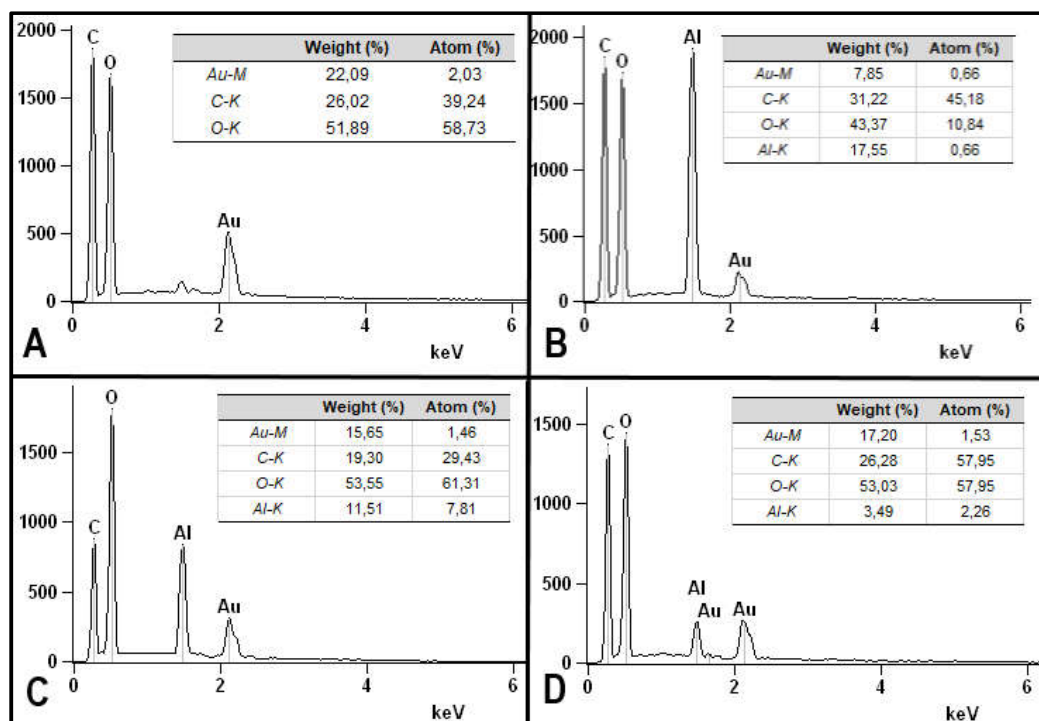


Figura 3. Espectros EDS dos tratamentos da madeira de *Pinus elliottii*: A – PE; B – PE + 0,1% Al_2O_3 ; C – PE + 0,3% Al_2O_3 ; D – PE + 0,5% Al_2O_3 .

Fonte – Autor (2020).

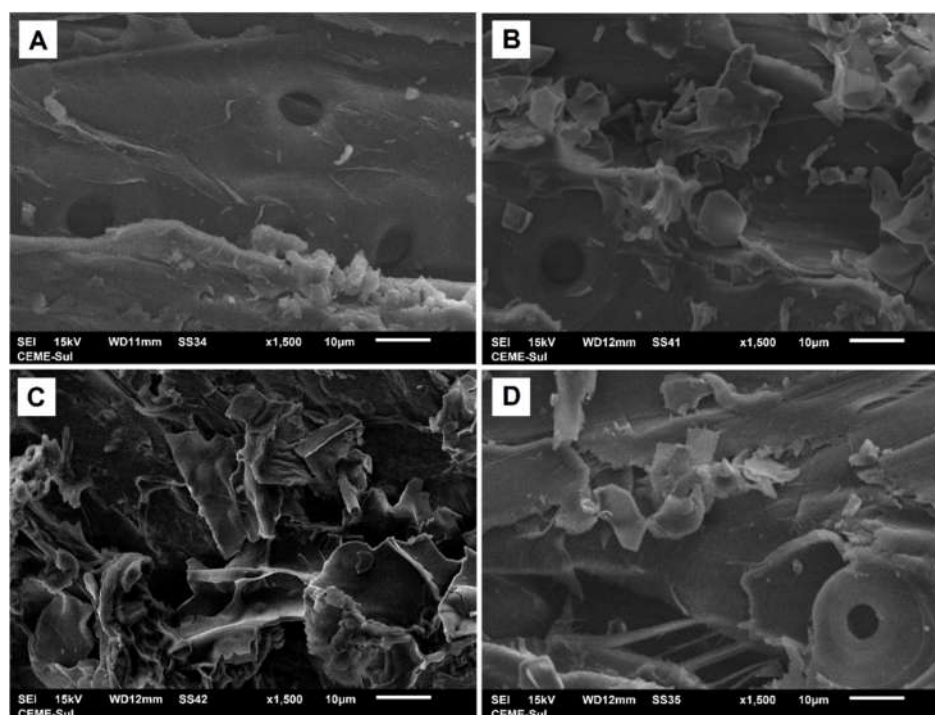


Figura 4. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos tratamentos da madeira de *Pinus elliottii*: A – PE; B – PE + 0,1% Al_2O_3 ; C – PE + 0,3% Al_2O_3 ; D – PE + 0,5% Al_2O_3 .

Fonte – Autor (2020).

Uma alternativa viável e rápida para conhecer a composição química de um material pode ser realizada por meio da análise por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR). Essa análise permite determinar os principais grupamentos funcionais presentes em uma amostra, devido aos mesmos apresentarem vibrações nas ligações dos seus elementos quando expostos a uma fonte de radiação de infravermelho, em uma região específica do espectro. Isso possibilitou identificar os grupamentos funcionais os quais caracterizam a alumina (Figura 5).

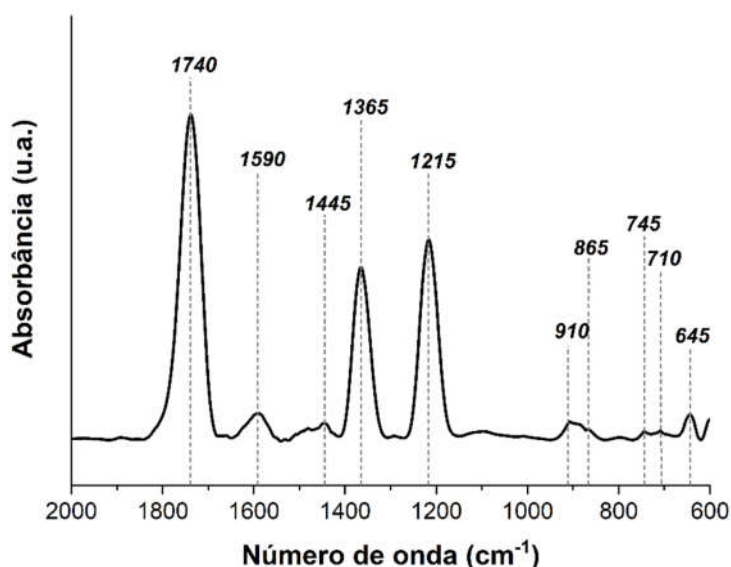


Figura 5. Espectro FT-IR das partículas de alumina – Al_2O_3 .

Fonte – Autor (2020).

As bandas de 645 cm^{-1} , 710 cm^{-1} , 745 cm^{-1} , 865 cm^{-1} , 910 cm^{-1} , 1445 cm^{-1} e 1590 cm^{-1} são associadas às vibrações de estiramento nas ligações Al–O das partículas de alumina, enquanto a banda de 1365 cm^{-1} apresenta como característica o estiramento nas ligações do grupamento funcional Al=O (PARIDA et al., 2009; LUCIO-ORTIZ et al., 2011; LIU et al., 2012; REYES et al., 2013).

Enquanto bandas que se encontram na região do espectro compreendida entre 1600 e 1400 cm^{-1} caracterizam a formação da alumina, as bandas de 1215 cm^{-1} e 1740 cm^{-1} são resultantes da presença de impurezas e de umidade nas partículas

(YANG; LIU; OUYANG, 2010; ZHURAVLEV et al., 2013), possivelmente no momento da realização da análise.

Para a madeira, o estudo de sua composição química por FT-IR pode ser realizado na região do espectro compreendida entre 1800 e 600 cm^{-1} , à qual é denominada de impressão digital (“*fingerprint*”), por possuir a maior quantidade de grupamentos funcionais característicos desse material (PANDEY; PITMAN, 2003; YILGOR et al., 2013). Assim, na tabela 2 é possível visualizar os principais grupamentos funcionais obtidos por meio da análise dos espectros da madeira de *P. elliottii* na região de 2000 a 600 cm^{-1} .

Tabela 2. Relação entre os constituintes primários da madeira (C – celulose; H – hemiceluloses e L – lignina) com os tipos de ligação/vibração e as respectivas bandas correspondentes no espectro do infravermelho.

Número de onda (cm^{-1})	Tipo de vibração / Ligação	Componente químico	Referência
670	Dobramento fora do plano das ligações O – H	C / H	1
810	Deformação fora do plano na ligação C – H do anel aromático	L	2 / 3 / 4
890	Deformação na ligação C – H	C / H	3 / 5 / 6
1030	Estiramento nas ligações C – O, C = O e C – C	C / H / L	4 / 7 / 8
1260	Estiramento nas ligações C – O	H / L	5 / 6 / 7
1320	Vibração nas ligações C – H	C	3 / 4 / 7
1370	Deformação na ligação C – H	C / H	5 / 7 / 8
1420	Vibração de esqueleto aromático em conjunto com deformações nas ligações C – H dentro e fora do plano	C / H / L	2 / 4
1460	Deformação na ligação C – H	L / H	5 / 6 / 8
1509	Vibração na ligação C = C do anel aromático	L	4 / 5 / 9
1640	Estiramento na ligação C = O e deformação na ligação do grupo funcional O – H ₂	L / H ₂ O	4 / 7
1740	Estiramento na ligação C = O nas xilanas	H	3 / 5 / 7

Em que: 1 – Shang; Yan; Wang (2013); 2 – Özgenç et al. (2017); 3 – Ganne-Chédeville et al. (2012); 4 – Yilgor et al. (2013); 5 – Pandey; Pitman (2003); 6 – Tomak et al. (2013); 7 – Sun et al. (2015); 8 – Gonultas; Candan (2018); 9 – Popescu; Gradinariu; Popescu (2016).

Analisando a modificação causada pela impregnação de diferentes cargas de Al_2O_3 na superfície e no interior (Figura 6) da madeira de *P. elliottii*, nota-se que as maiores modificações são decorrentes das variações de intensidades dos picos. No entanto, na superfície, notou-se o surgimento de bandas em 1700 cm^{-1} , 1550 cm^{-1} ,

760 cm^{-1} e 630 cm^{-1} , enquanto as bandas de 1640 cm^{-1} e 1509 cm^{-1} diminuíram, e a banda de 1460 cm^{-1} aumentou de intensidade para o tratamento com carga de 0,5% de partículas (PE + Al_2O_3 0,5%). Também se observou o surgimento de uma banda em 720 cm^{-1} para as madeiras impregnadas com as cargas de 0,1% e 0,3% de Al_2O_3 (PE + Al_2O_3 0,1% e PE + Al_2O_3 0,3%, respectivamente).

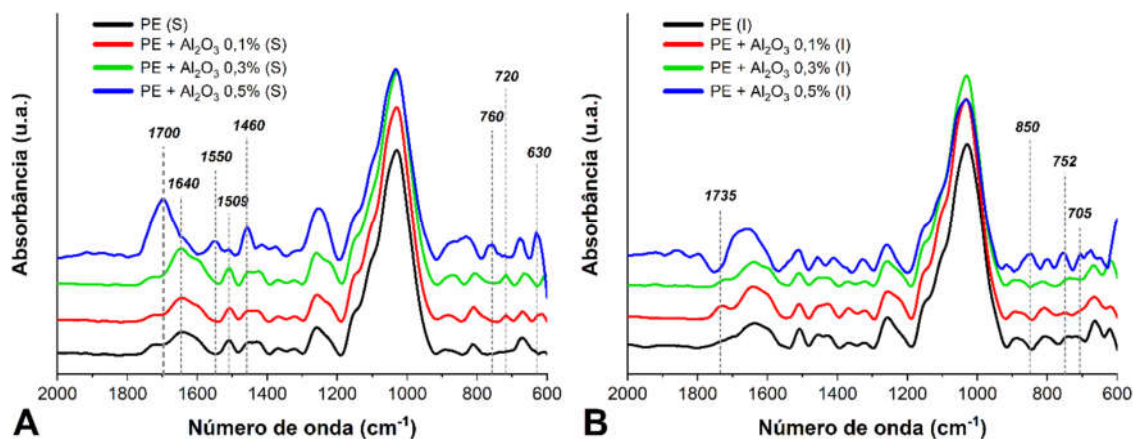


Figura 6. Espectros FT-IR da madeira de *Pinus elliotii* (PE) tratada com diferentes cargas de partículas de alumina (Al_2O_3) analisando a superfície (A) e o interior (B) dos corpos de prova.

Fonte – Autor (2020).

No interior, as principais alterações são notadas no desaparecimento da banda em 1735 cm^{-1} do tratamento PE + Al_2O_3 0,5%. Para este mesmo tratamento, se observa o surgimento de três bandas em 850 cm^{-1} , 752 cm^{-1} e 705 cm^{-1} . Para o tratamento PE + Al_2O_3 0,3% é visível o surgimento de uma banda em 752 cm^{-1} . As alterações dos espectros na superfície e no interior comprovam a presença de partículas de Al_2O_3 na madeira de *P. elliotii*.

Acerca das curvas da análise termogravimétrica (TGA) e as suas respectivas 1ª derivadas (DTG), nota-se que na região referente à perda de massa em função da remoção de umidade (temperatura ambiente até 105 °C) nenhum dos tratamentos na madeira de *P. elliotii* afetou intensamente a estabilidade térmica nessa região (Figura 7). Assim, Azizi; Moraveji; Najafabadi (2017) observaram a existência de três estágios bem definidos de degradação térmica da madeira: I) temperatura ambiente até aproximadamente 250 °C; II) de 250 °C até 400 °C; III) de 400 °C até 600 °C.

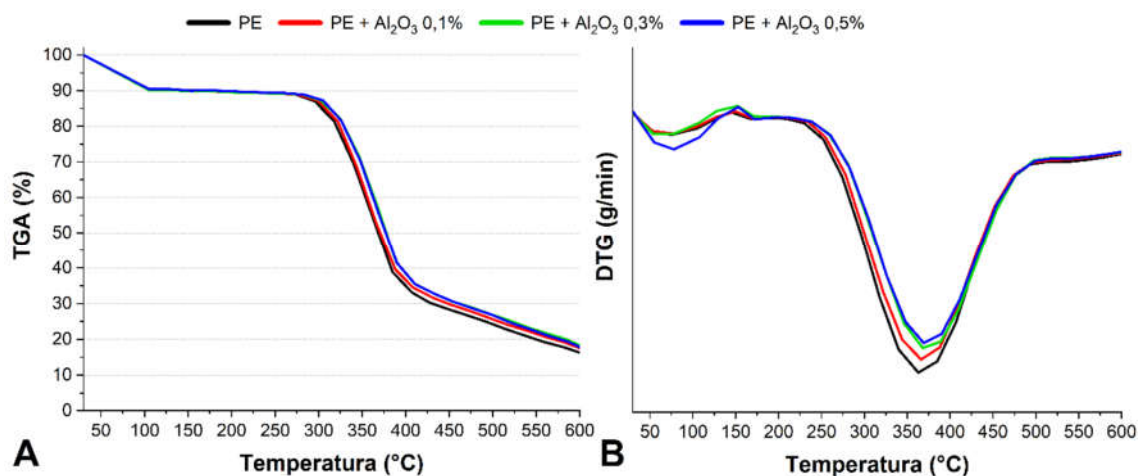


Figura 7. Curvas da análise termogravimétrica – TGA (A) e da derivada termogravimétrica – DTG (B) da madeira de *Pinus elliotii* (PE) tratada com diferentes cargas de partículas de alumina (Al_2O_3).

Fonte – Autor (2020).

A impregnação das partículas de Al_2O_3 melhorou a estabilidade térmica principalmente na região de 250 °C até 400 °C. Esses fatos foram comprovados por meio da análise das temperaturas extrapoladas do início e do término (T_{ONSET} e T_{ENDSET} , respectivamente) do evento térmico de degradação das hemiceluloses e da celulose, e da temperatura em que ocorreu o pico máximo ou mais intenso (T_{MAX}) de degradação (Tabela 3).

Tabela 3. Massa residual (MR), perdas de massas em diferentes faixas de temperaturas, e temperaturas extrapoladas de início (T_{ONSET}), término (T_{ENDSET}) e no pico máximo (T_{MAX}) de degradação da região das hemiceluloses e celulose, da madeira de *Pinus elliotii* (PE) impregnada com diferentes cargas de alumina (Al_2O_3) deteriorada pelos fungos *Trametes versicolor* (TV) e *Gloeophyllum trabeum* (GT).

Tratamentos	T_{ONSET} (°C)	T_{ENDSET} (°C)	T_{MAX} (°C)
PE	315,7	391,4	363,3
PE + 0,1% Al_2O_3	314,7	395,0	365,9
PE + 0,3% Al_2O_3	325,9	396,0	367,6
PE + 0,5% Al_2O_3	322,4	396,7	368,4

Tratamentos	Perda de massa (%) / Faixas de temperatura (°C)					MR (%)
	30 - 105	105 - 200	200 - 300	300 - 400	> 400	
PE	9,75	0,78	3,98	50,67	18,49	16,33
PE + 0,1% Al_2O_3	9,79	0,50	2,75	50,24	19,15	17,57
PE + 0,3% Al_2O_3	9,83	0,70	2,08	48,96	20,05	18,38
PE + 0,5% Al_2O_3	9,53	0,76	2,13	49,15	20,54	17,89

Todos os tratamentos com Al_2O_3 elevaram as temperaturas para os três parâmetros analisados (T_{ONSET} , T_{ENDSET} e T_{MAX}). Ainda, esses tratamentos tiveram uma menor perda de massa em comparação ao controle de 105 °C até 400 °C, apresentando maior massa residual (MR) ao final da análise.

Nessa região (≈ 200 °C à 400 °C), por se apresentar na forma de duas estruturas completamente diferentes, uma amorfa e outra cristalina (celulose amorfa e cristalina, respectivamente), a celulose é o componente químico primário mais estável termicamente, sendo fato oposto descrito em relação às hemiceluloses (ALFREDSEN et al., 2012; SEBIO-PUÑAL et al., 2012).

O processo de degradação térmica das hemiceluloses se inicia próximo aos 200 °C, possuindo seu ápice em 290 °C, e degradando-se totalmente em 380 °C, enquanto a celulose degrada-se no intervalo compreendido entre 250 °C e 380 °C, com pico máximo em 350 °C (GAŠPAROVIČ et al., 2012). Ainda, nessa região as perdas de massas resultantes do processo de degradação térmica chegam a ser superiores à 50%. Isso é corroborado observando resultados obtidos no desenvolvimento de trabalhos por outros pesquisadores, tais como Aydemir et al. (2016) e Azizi; Moraveji; Najafabadi (2017).

Por fim, na última região (acima de 400 °C), associada à lignina, percebe-se que as partículas de Al_2O_3 melhoraram a estabilidade térmica da madeira. Isso se deve principalmente a esse componente químico apresentar uma estrutura complexa, e sofrer com a influência do calor ainda em temperaturas inferiores, uma vez que seus grupamentos funcionais passam por processos de despolimerização devido à ocorrência de conversões químicas complexas, possibilitando assim que esse componente seja degradado de uma maneira lenta e gradual durante todo o processo térmico (MODES et al., 2017).

Nesse contexto, outros autores observaram melhora na estabilidade térmica da madeira impregnada com partículas. Aydemir et al. (2016) impregnaram nitreto de boro na madeira de *Pinus sylvestris* e observaram melhora na estabilidade térmica do material, principalmente na faixa de temperatura compreendida entre 200 °C e 400 °C.

Os mesmos argumentaram ainda que uma dispersão mais homogênea das partículas no interior e na superfície da madeira poderia tornar o tratamento ainda mais eficaz. Já Uyup et al. (2019) observaram uma pequena melhora na estabilidade

térmica da madeira de *Hevea brasiliensis* impregnada com partículas de óxido de zinco (ZnO).

3.2 Durabilidade biológica do *Pinus* submetido ao apodrecimento por fungos

A impregnação do *Pinus elliottii* com partículas de alumina (Al_2O_3) proporcionou uma redução na perda de massa (PM) resultante da exposição aos fungos de podridão branca (*Trametes versicolor*) e parda (*Gloeophyllum trabeum*), principalmente para as cargas de partículas de 0,3% e 0,5%, respectivamente (Tabela 4).

Tabela 4. Resumo estatístico e valores percentuais médios de perda de massa (PM) da madeira de *Pinus elliottii* (PE) não tratada e da impregnada com diferentes cargas de partículas de alumina (Al_2O_3) submetidas ao ataque dos fungos apodrecedores *Trametes versicolor* e *Gloeophyllum trabeum*.

Tratamento	<i>T. versicolor</i>	<i>G. trabeum</i>
PE	35,16 (4,24) c	3,92 (0,33) b
PE + 0,1% Al_2O_3	16,52 (1,51) b	2,90 (0,53) b
PE + 0,3% Al_2O_3	3,00 (0,48) a	3,78 (0,39) b
PE + 0,5% Al_2O_3	18,39 (7,42) b	0,33 (0,16) a
F	24,66 *	4,70 *

Em que – valores entre parênteses e sobrescritos apresentam o desvio padrão do tratamento, e médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem significativamente entre si, em 5% de probabilidade de erro pelos testes F e LSD Fisher; * : significativo em 5% de probabilidade de erro ($p < 0,05$); ^{NS} : não significativo em 5% de probabilidade de erro ($p \geq 0,05$).

Para o fungo *T. versicolor* a PM apresentou uma redução aproximada de 91,5%, comparando a madeira não tratada (PE) com aquela submetida a uma carga de 0,3% de Al_2O_3 (PE + 0,3% Al_2O_3). Já para o fungo *G. trabeum* a comparação entre o tratamento controle com o mais eficiente (PE + 0,5% Al_2O_3) proporcionou uma redução de 91,6%.

As diferenças entre as perdas de massa resultantes dos ataques dos fungos podem estar associadas ao desenvolvimento e especificidade dos mesmos. Na figura 8 é possível visualizar as condições de desenvolvimento dos fungos *T. versicolor* e *G. trabeum*, do início até o término de 14 semanas (momento em que foi encerrado o teste).

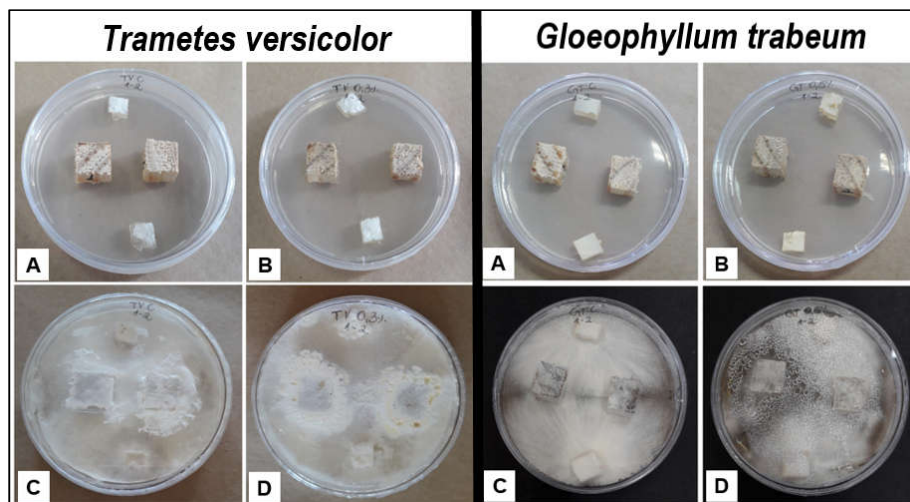


Figura 8. Fungo de podridão branca *Trametes versicolor*: A – início do teste com o controle; B – início do teste com a madeira tratada com 0,3% de carga de partículas de alumina (Al_2O_3); C – término do teste com a madeira controle; D – término do teste com a madeira tratada com 0,3% de carga de partículas de alumina (Al_2O_3). Fungo de podridão parda *Gloeophyllum trabeum*: A – início do teste com o controle; B – início do teste com a madeira tratada com 0,5% de carga de partículas de alumina (Al_2O_3); C – término do teste com a madeira controle; D – término do teste com a madeira tratada com 0,5% de carga de partículas de alumina (Al_2O_3)

Fonte – Autor (2020).

Em um teste submetendo a madeira de *Betula platyphylla* ao fungo apodrecedor *Trametes versicolor*, Shang; Yan; Wang (2013) observaram uma perda de massa de 44,72%, enquanto, Almeida Costa et al. (2011) tiveram uma PM de aproximadamente 60% para a madeira de *Simarouba amara*.

Acerca do *G. trabeum*, Stangerlin et al. (2013) notaram que decorrido o período de 14 semanas, a espécie *Dipteryx odorata* apresentou uma perda de massa de 2,9%, enquanto o *Cariniana micrantha* perdeu aproximadamente 42,6% de sua massa. Já Almeida Costa et al. (2011) obtiveram uma perda de massa de aproximadamente 15% para a madeira de *Carapa guianensis*.

Impregnando a madeira de *Populus deltoides* com nanopartículas de sílica, Ghorbani; Biparva; Hosseinzadeh (2017) notaram que a perda de massa em função do ataque do *T. versicolor* reduziu de 29,00% para 1,85%. Nesse contexto, a principal maneira que as partículas de Al_2O_3 protegem a madeira contra a deterioração por parte da ação de fungos apodrecedores é devido à formação de uma barreira física, limitando a área de atuação das hifas desenvolvidas pelos micélios fúngicos que liberam na parede celular. Os mesmos autores acima ainda complementaram que a melhora na resistência biológica de madeiras tratadas com partículas pode estar

associada com a redução da umidade ou a formação de uma barreira física, inibindo a ação das hifas.

Na figura 9 é possível observar a deterioração provocada pelos fungos *T. versicolor* e *G. trabeum* nos corpos de prova em cada tratamento e a coloração dos mesmos, aonde após o ataque do *T. versicolor* a madeira adquiriu tonalidade mais clara quando comparada aquela atacada pelo *G. trabeum*.

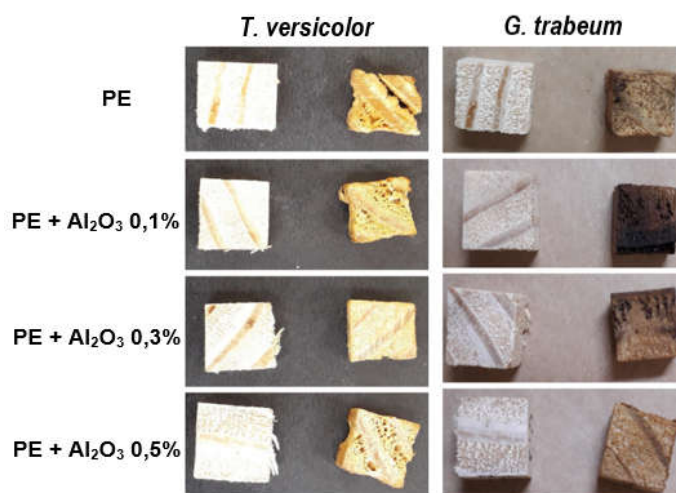


Figura 9. Corpos de prova sadios e deteriorados pelos fungos *Trametes versicolor* e *Gloeophyllum trabeum*.

Fonte – Autor (2020).

Isso vai de acordo com o observado por Shang; Yan; Wang (2013), os quais relacionaram a variação de cor com a especificidade de degradação do fungo: os de podridão branca possuem capacidade de degradar grupamentos funcionais da lignina, da celulose e das hemiceluloses (madeira tonalidade mais clara), enquanto os fungos de podridão parda possuem preferência em degradar grupamentos funcionais da celulose e das hemiceluloses (madeira mais escura).

3.2.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

A degradação resultante da exposição aos fungos apodrecedores *T. versicolor* e *G. trabeum* resultou em alterações nas intensidades de picos dos espectros na

superfície da madeira de *P. elliotii* não tratada (Figura 10). A banda de 1725 cm^{-1} , associada às hemiceluloses, desaparece no espectro da madeira submetida ao ataque do fungo *G. trabeum*.

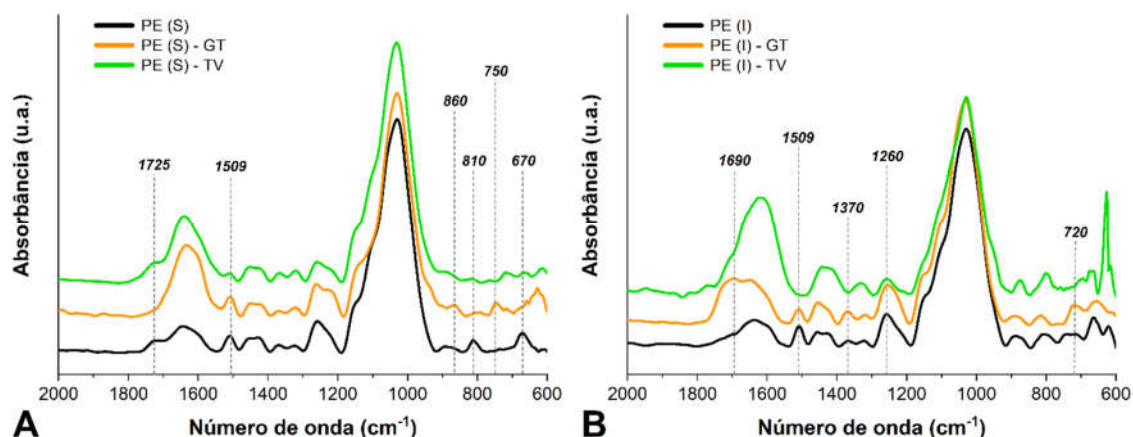


Figura 10. Espectros FT-IR da superfície (A) e do interior (B) da madeira de *Pinus elliotii* (PE) e da deteriorada pelos fungos apodrecedores *Trametes versicolor* (TV) e *Gloeophyllum trabeum* (GT).

Fonte – Autor (2020).

Entretanto, observa-se o surgimento de uma banda em 750 cm^{-1} e o deslocamento de outra de 890 cm^{-1} para 860 cm^{-1} . A degradação por parte do ataque do fungo *T. versicolor* acarretou na redução de intensidade em duas bandas relacionadas à lignina (1509 cm^{-1} e 810 cm^{-1}), e também em uma associada à celulose e às hemiceluloses (670 cm^{-1}). No interior da madeira o ataque do fungo *G. trabeum* resultou em aumentos nas intensidades das bandas em 1640 cm^{-1} e 1370 cm^{-1} , relacionadas à lignina/água e aos carboidratos, respectivamente, e o surgimento de duas bandas novas: uma suave em aproximadamente 1725 cm^{-1} e outra em 720 cm^{-1} .

Já para o espectro associado ao ataque do fungo de podridão branca (*T. versicolor*), verifica-se o desaparecimento de uma banda relacionada à lignina (1509 cm^{-1}) e de outra associada aos carboidratos (1370 cm^{-1}). A ocorrência de variações nas intensidades das bandas em 1460 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} e 1260 cm^{-1} indicam que houve modificações nas quantidades de celulose, hemicelulose e lignina.

Também foi observado o deslocamento de algumas bandas para números de onda menores (1640 cm^{-1} para 1605 cm^{-1} ; 890 cm^{-1} para 870 cm^{-1} ; 810 cm^{-1} para 790 cm^{-1}). Verificou-se que a maioria das razões $I_{\text{Lignina}}/I_{\text{Carboidrato}}$ variaram

significativamente em função do tipo de fungo. Enquanto a redução dessa razão indica uma maior taxa de deterioração da lignina, o aumento demonstra que os carboidratos são deteriorados em maior proporção em comparação à lignina.

Assim, as madeiras (superfície) expostas ao fungo *G. trabeum* apresentaram redução quando comparadas ao tratamento controle para todas as razões lignina/carboidrato (I_{1509}/I_{890} ; I_{1509}/I_{1370} ; I_{1509}/I_{1420} ; I_{1509}/I_{1740}), indicando uma maior taxa de degradação da lignina em comparação aos carboidratos (Figura 11).

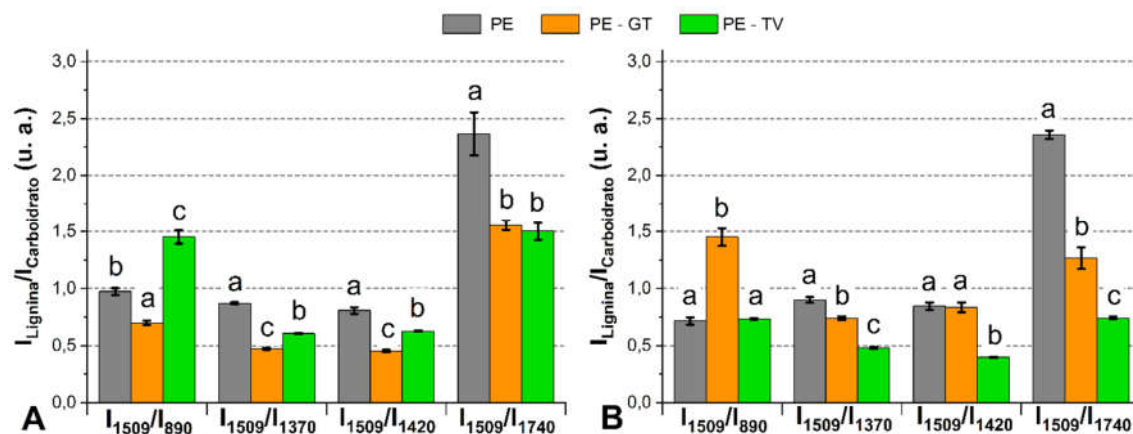


Figura 11. Valores médios de razões de lignina/carboidratos (I_{1509}/I_{890} ; I_{1509}/I_{1370} ; I_{1509}/I_{1420} ; I_{1509}/I_{1740}) da superfície (A) e do interior (B) da madeira de *Pinus elliotii* e da deteriorada pelos fungos apodrecedores *Trametes versicolor* e *Gloeophyllum trabeum*. Em que: linhas verticais apresentam o desvio padrão do tratamento e as médias seguidas pela mesma letra sobre as colunas não apresentam diferenças significativas em 5% de probabilidade de erro, conforme o teste F de Snedecor ($p < 0,05$).

Fonte – Autor (2020).

Já para o fungo *T. versicolor*, a razão I_{1509}/I_{890} aumentou indicando degradação dos carboidratos, ao passo que para as razões I_{1509}/I_{1370} , I_{1509}/I_{1420} e I_{1509}/I_{1740} observou-se uma maior taxa de deterioração da lignina quando comparada à celulose e as hemiceluloses. Acerca das variações da razão $I_{Lignina}/I_{Carboidrato}$ no interior da madeira de *P. elliotii*, observam-se variações significativas para a maioria das razões em função do ataque dos dois fungos apodrecedores. Para o fungo *G. trabeum*, a única razão que aumentou foi a I_{1509}/I_{890} , indicando maior taxa de degradação da celulose e das hemiceluloses em comparação ao controle.

Na superfície da madeira de *P. elliotii* impregnada com 0,1% de Al_2O_3 , observa-se o desaparecimento de bandas em 1365 cm^{-1} e 720 cm^{-1} após o ataque do fungo de podridão branca, e no interior, nota-se que a banda em 615 cm^{-1} desapareceu

devido à deterioração provocada por ambos os fungos (Figura 12). Outra alteração é a ausência de uma banda em 755 cm^{-1} em função do ataque do fungo *T. versicolor*.

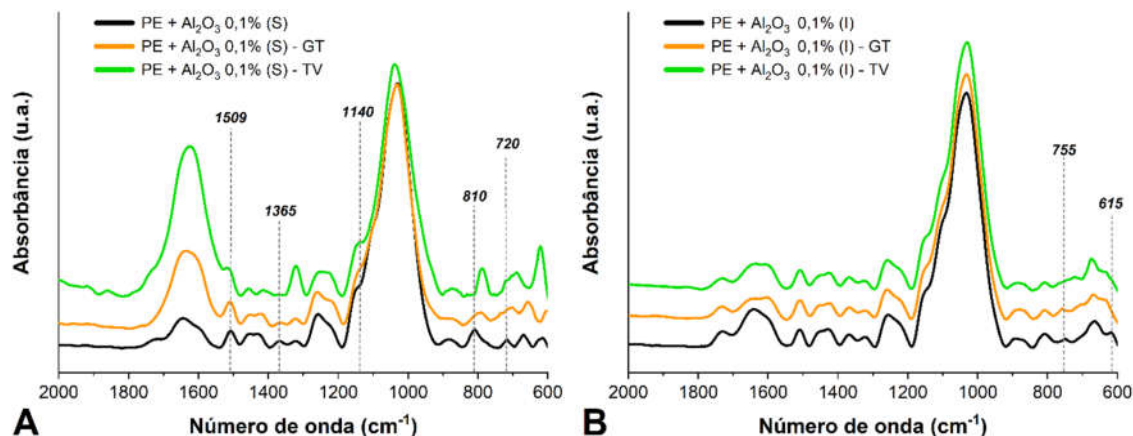


Figura 12. Espectros FT-IR da superfície – S (A) e do interior – I (B) da madeira de *P. Elliottii* (PE) impregnada com 0,1% de carga de partículas de alumina (Al_2O_3) e da deteriorada pelos fungos apodrecedores *Trametes versicolor* (TV) e *Gloeophyllum trabeum* (GT).

Fonte – Autor (2020).

Observa-se que ambos os fungos deterioraram preferencialmente a lignina em detrimento aos carboidratos, devido às reduções significativas das razões I_{1509}/I_{890} , I_{1509}/I_{1370} , I_{1509}/I_{1420} na superfície (Figura 13).

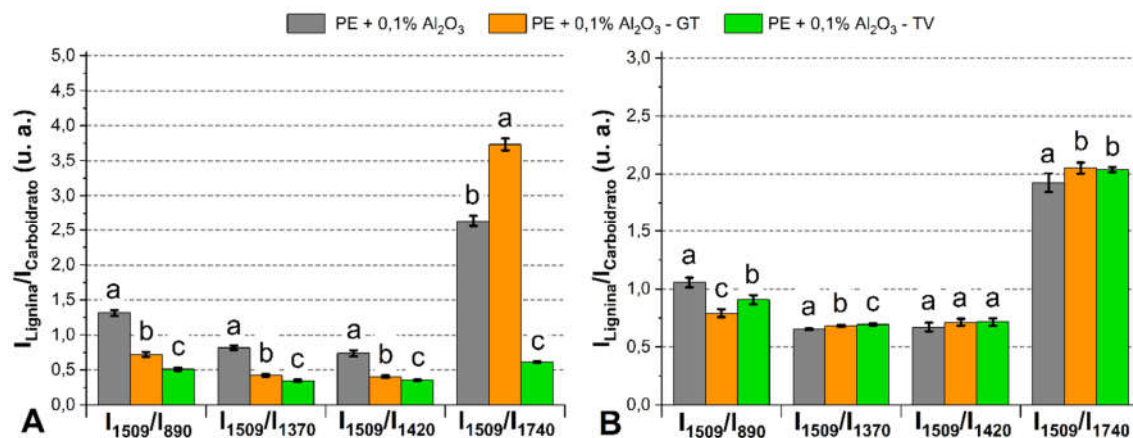


Figura 13. Valores médios de razões de lignina/carboidratos (I_{1509}/I_{890} ; I_{1509}/I_{1370} ; I_{1509}/I_{1420} ; I_{1509}/I_{1740}) da superfície (A) e do interior (B) da madeira de *Pinus Elliottii* impregnada com 0,1% de carga de partículas de alumina (Al_2O_3) e da deteriorada pelos fungos apodrecedores *Trametes versicolor* (TV) e *Gloeophyllum trabeum* (GT). Em que: linhas verticais apresentam o desvio padrão do tratamento e as médias seguidas pela mesma letra sobre as colunas não apresentam diferenças significativas em 5% de probabilidade de erro, conforme o teste F de Snedecor ($p < 0,05$).

Fonte – Autor (2020).

Na razão I_{1509}/I_{1740} , verifica-se a preferência do fungo de podridão parda em deteriorar os carboidratos, enquanto o *T. versicolor* (podridão branca) metabolizou preferencialmente a lignina. No interior, somente a razão I_{1509}/I_{890} indica que houve maior taxa de deterioração de lignina em comparação com os carboidratos, sendo que as demais razões (I_{1509}/I_{1370} , I_{1509}/I_{1420} e I_{1509}/I_{1740}) apresentaram um comportamento inverso.

Enquanto a banda de 1740 cm^{-1} (hemiceluloses) desapareceu após a exposição ao fungo *G. trabeum*, nota-se uma redução em 1509 cm^{-1} (lignina) para ambos os fungos na superfície da madeira, bem como, o surgimento de uma banda em 770 cm^{-1} (Figura 14). Já as bandas em 720 cm^{-1} e 670 cm^{-1} (celulose e hemiceluloses) desaparecem após o ensaio com o *T. versicolor*.

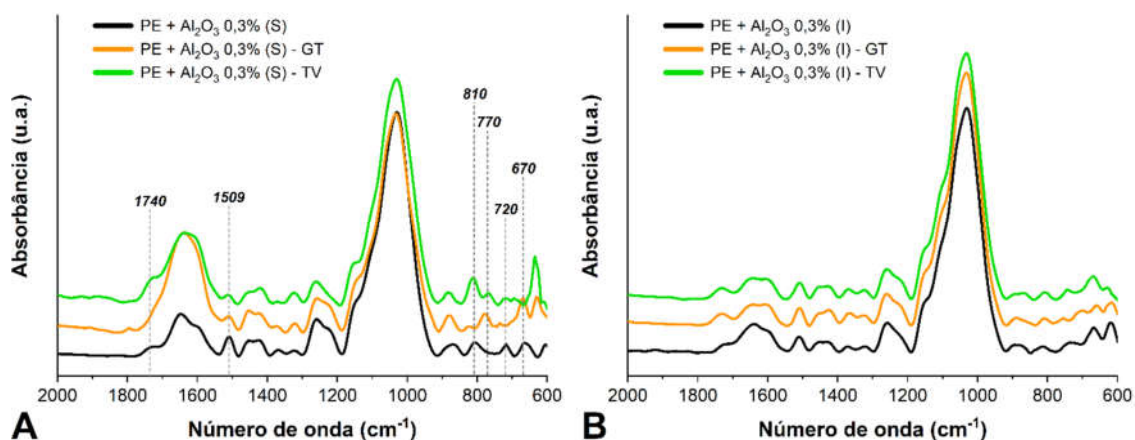


Figura 14. Espectros FT-IR da superfície – S (A) e do interior – I (B) da madeira de *Pinus elliotii* (PE) impregnada com 0,3% de carga de partículas de alumina (Al_2O_3) e da deteriorada pelos fungos apodrecedores *Trametes versicolor* (TV) e *Gloeophyllum trabeum* (GT).

Fonte – Autor (2020).

Tal fato ocorre com a madeira submetida ao ataque do *G. trabeum* em 810 cm^{-1} (lignina). No interior, os espectros assemelham-se em toda a região analisada, indicando que não houve grandes mudanças na composição química, fato esse corroborado pelas reduzidas perdas de massa provocadas pelos fungos para esse tratamento: *T. versicolor* – 3,00% e *G. trabeum* – 3,78%.

A razão I_{1509}/I_{890} mostra maior proporção de deterioração da celulose e das hemiceluloses quando comparadas à lignina, para o *G. trabeum* e o *T. versicolor*, na superfície da madeira (Figura 15). Já as demais razões na superfície revelam que a lignina foi removida em maior quantidade que os carboidratos.

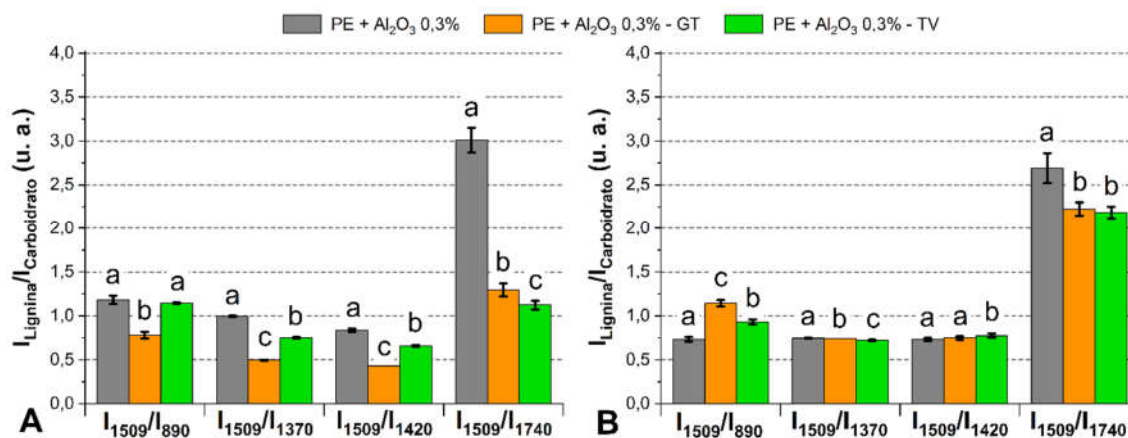


Figura 15. Valores médios de razões de lignina/carboidratos (I_{1509}/I_{890} ; I_{1509}/I_{1370} ; I_{1509}/I_{1420} ; I_{1509}/I_{1740}) da superfície (A) e do interior (B) da madeira de *Pinus elliottii* (PE) impregnada com 0,3% de carga de partículas de alumina (Al_2O_3) e da deteriorada pelos fungos apodrecedores *Trametes versicolor* (TV) e *Gloeophyllum trabeum* (GT). Em que: linhas verticais apresentam o desvio padrão do tratamento e as médias seguidas pela mesma letra sobre as colunas não apresentam diferenças significativas em 5% de probabilidade de erro, conforme o teste F de Snedecor ($p < 0,05$)

Fonte – Autor (2020).

No interior, percebe-se que os valores das razões se encontram mais próximos da madeira sadia, indicando que o mesmo foi menos afetado pela exposição aos fungos que a superfície. Entretanto, percebe-se que o *G. trabeum* e o *T. versicolor* tiveram a maior taxa de deterioração dos carboidratos (razões I_{1509}/I_{1370} e I_{1509}/I_{1740}).

Na superfície da madeira impregnada com 0,5% de Al_2O_3 , é possível visualizar que as bandas em 1700 cm^{-1} e 1460 cm^{-1} praticamente desaparecem, e em 1640 cm^{-1} (lignina e água) aumenta de intensidade (Figura 16). Além da degradação resultante do ataque dos fungos, a remoção do excesso de partículas em função da umidade (que antes formavam uma barreira física na superfície) facilita a interação do feixe de radiação com os grupamentos funcionais da madeira.

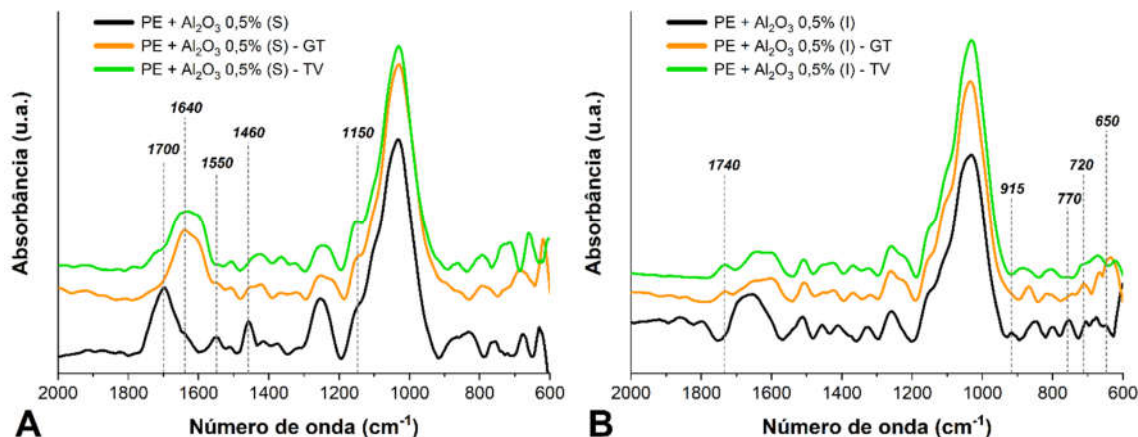


Figura 16. Espectros FT-IR da superfície – S (A) e do interior – I (B) da madeira de *Pinus elliotii* (PE) impregnada com 0,5% de carga de partículas de alumina (Al_2O_3) e da deteriorada pelos fungos apodrecedores *Trametes versicolor* (TV) e *Gloeophyllum trabeum* (GT).

Fonte – Autor (2020).

Isso acarreta no aumento da intensidade dos picos dos espectros deteriorados, deixando-os mais visíveis. Há de se destacar que a banda em 1150 cm^{-1} , vibração na ligação C – O – C na celulose e nas hemiceluloses (PANDEY; PITMAN, 2003), aumenta de intensidade nos espectros das madeiras deterioradas, enquanto em 890 cm^{-1} (celulose e hemiceluloses) desaparece na madeira deteriorada pelo *G. trabeum*.

No interior, é possível observar que a exposição ao *T. versicolor* e ao *G. trabeum* resultou no aumento da intensidade na banda de 1740 cm^{-1} . Pode-se notar o desaparecimento de bandas em função da especificidade dos fungos: *T. versicolor* (915 cm^{-1} ; 770 cm^{-1} ; 720 cm^{-1} e 650 cm^{-1}) e *G. trabeum* (915 cm^{-1} e 770 cm^{-1}).

Na superfície, os ataques de ambos os fungos acarretaram em variações significativas nas razões, indicando preferência de degradação dos carboidratos em detrimento à lignina (Figura 17). A única exceção foi o *G. trabeum* que degradou uma maior taxa de carboidratos considerando a razão I_{1509}/I_{890} . No interior, analisando todas as razões, ficou evidente a preferência de ambos os fungos em degradar os carboidratos em comparação com a lignina.

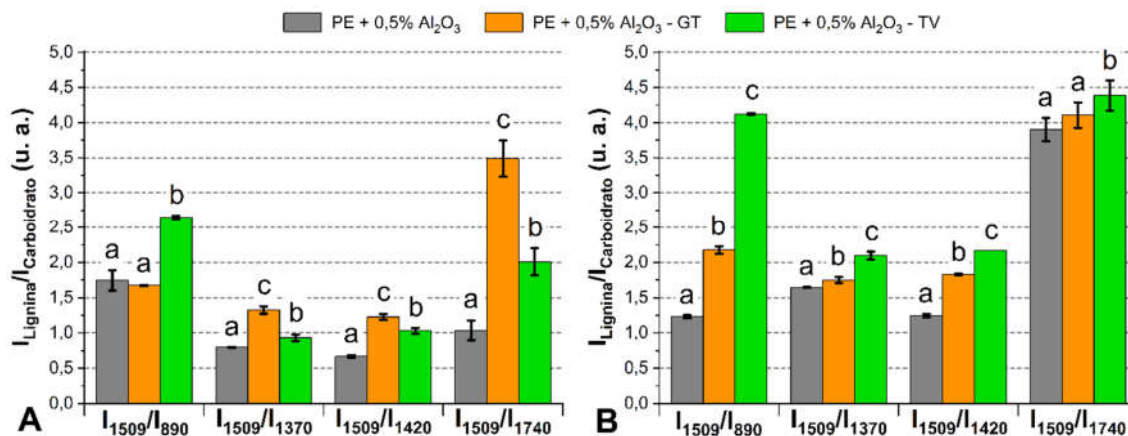


Figura 17. Valores médios de razões de lignina/carboidratos (I_{1509}/I_{890} ; I_{1509}/I_{1370} ; I_{1509}/I_{1420} ; I_{1509}/I_{1740}) da superfície (A) e do interior (B) da madeira de *Pinus Elliottii* impregnada com 0,5% de carga de partículas de alumina (Al_2O_3) e da deteriorada pelos fungos apodrecedores *Trametes versicolor* e *Gloeophyllum trabeum*. Em que: linhas verticais apresentam o desvio padrão do tratamento e as médias seguidas pela mesma letra sobre as colunas não apresentam diferenças significativas em 5% de probabilidade de erro, conforme o teste F de Snedecor ($p < 0,05$).

Fonte – Autor (2020).

Enquanto o fungo *T. versicolor* não possui especificidade quanto à degradação de determinados componentes químicos, o *G. trabeum* prefere degradar as hemiceluloses e a celulose em detrimento à lignina (STANGERLIN et al., 2013; BARI et al., 2015; POPESCU, GRADINARIU; POPESCU, 2016). Logo, a variação de intensidade, o deslocamento, o surgimento ou o desaparecimento de bandas se associam com as variações na quantidade de componentes químicos presentes na madeira resultantes do ataque dos fungos, bem como, surgimento de novos grupamentos funcionais resultantes do processo de degradação por parte dos fungos (BACKA; BROLIN; NILSSON, 2001).

No processo de degradação, esses organismos liberam vários tipos de enzimas que convertem por meio de processo de hidrólise (KARIM et al., 2017; ANDLAR et al., 2018), as macromoléculas presentes na parede celular da madeira em moléculas menores, visando facilitar o processo de digestão por parte desses xilófagos. Isso acarreta no surgimento de novas bandas, uma vez que as cadeias dos polímeros são quebradas, originando/liberando novos grupamentos funcionais em diferentes bandas do espectro (BARI et al., 2015).

A variação na intensidade da banda de 1740 cm^{-1} deve-se à degradação das hemiceluloses por parte dos fungos, indicando o surgimento ou desaparecimento de substâncias cromóforas (ALMEIDA COSTA et al., 2011). O aumento na intensidade

dessa banda é relacionado com o processo de clivagem nos esqueletos aromáticos que compõem as hemiceluloses, devido à ação de enzimas liberadas pelos fungos (BARI et al., 2015; POPESCU; GRADINARIU; POPESCU, 2016). Tomak et al. (2013) observaram em seus estudos que a medida que a perda de massa aumentava, a intensidade na banda de 1740 cm^{-1} reduzia.

Já a elevação na intensidade na banda de 1640 cm^{-1} deve-se ao aumento na quantidade de grupos carbonila presentes na amostra deteriorada, bem como, o aumento da água de absorção após a deterioração da lignina (PANDEY; PITMAN, 2003; POPESCU; GRADINARIU; POPESCU, 2016). Por ser de elevada pureza e baixa susceptibilidade em ser influenciado por outros fatores (ALMEIDA COSTA et al., 2011), a redução de intensidade na banda de 1509 cm^{-1} torna-se um claro indicativo da ocorrência de degradação da lignina. Essa afirmação pode ser corroborada quando se observa o espectro da madeira não tratada exposta ao ataque do fungo *T. versicolor*.

Tanto no interior, quanto na superfície, essa banda (1509 cm^{-1}) relacionada à lignina praticamente desaparece, enquanto para o fungo *G. trabeum* se nota redução de intensidade, podendo estar correlacionado com as perdas de massa das madeiras não tratadas: 35,16% (*T. versicolor*) e 3,92% (*G. trabeum*). Darwish; El Hadidi; Mansour (2013) destacaram que em 1460 cm^{-1} , a ausência ou redução da intensidade de absorção dessa banda indica que ocorreu um processo de despolimerização, afetando os teores de celulose e lignina das madeiras atacadas pelos fungos.

Em virtude de as bandas de 1425 cm^{-1} e 1370 cm^{-1} se relacionarem a presença majoritária dos carboidratos e lignina, e dos carboidratos, respectivamente, a redução nas intensidades dos mesmos indicam a degradação desses compostos (TOMAK et al., 2013). Entretanto, Darwish; El Hadidi; Mansour (2013) argumentaram que o aumento de intensidade em 1425 cm^{-1} e 1370 cm^{-1} na madeira deteriorada se deve à elevação da lignina residual.

A variação da intensidade nas bandas de 1320 cm^{-1} e 1260 cm^{-1} é atribuída à degradação da celulose, hemiceluloses e em derivados da lignina siringil durante o ataque do fungo (BARI et al., 2015; KARIM et al., 2017).

As reduções das intensidades dessas bandas (1030 cm^{-1} e 890 cm^{-1}) são atribuídas à degradação da lignina e dos carboidratos. Entretanto, conforme Darwish; El Hadidi; Mansour (2013), durante o processo de degradação, os fungos liberam enzimas que causam a hidrólise de ligações relacionadas a dois anéis de

glucopirranose, acarretando na liberação de grupos aldeídos, originando grupamentos funcionais no espectro.

O aumento da intensidade em 1030 cm^{-1} deve-se também ao aumento da lignina guaiaxil relacionada aos componentes dos carboidratos. Já a degradação da celulose e hemiceluloses pode ser observada com a redução acentuada das intensidades nas bandas de 890 cm^{-1} e 670 cm^{-1} (PANDEY; PITMAN, 2003; SHANG; YAN; WANG, 2013).

3.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Por meio da interpretação das curvas TGA e DTG (Figura 18), é possível observar que, na região relacionada à umidade, as madeiras de *P. elliotii* submetidas ao ataque do fungo de podridão branca *T. versicolor* (PE – TV) e de podridão parda *G. trabeum* (PE – GT) perderam menos massa quando comparadas à controle (PE).

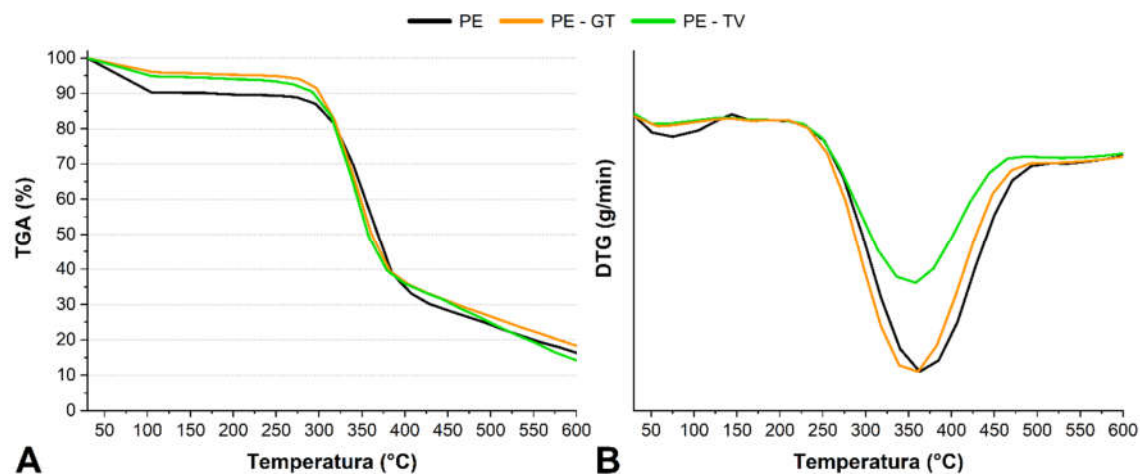


Figura 18. Curvas da análise termogravimétrica – TGA (A) e da 1ª derivada termogravimétrica – DTG (B) da madeira de *Pinus elliotii* (PE) deteriorada pelos fungos *Trametes versicolor* (TV) e *Gloeophyllum trabeum* (GT).

Fonte – Autor (2020).

Essa tendência se manteve até aproximadamente $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, região que compreende a degradação principalmente das hemiceluloses e da celulose. Nessa região o tratamento PE apresentou maior estabilidade térmica frente às

degradadas pelos fungos. Ainda, na região acima de 400 °C, percebe-se que o PE teve a lignina degradada em maior intensidade (devido à presença de uma curvatura mais intensa), indicando que a mesma foi removida nos demais tratamentos da madeira como resultado do ataque dos fungos.

Isso fica evidenciado quando são analisadas a T_{ONSET} , T_{ENDSET} e a $T_{MÁX}$ de degradação relacionadas à região das hemiceluloses e da celulose (Tabela 5). O ataque dos fungos, quando analisadas a T_{ONSET} e T_{ENDSET} , reduziu a estabilidade térmica do PE, pois tais eventos iniciaram e terminaram em temperaturas inferiores quando comparados ao controle.

Mesmo apresentando a menor $T_{MÁX}$, o PE – TV apresentou uma taxa de degradação menos intensa quando comparado aos outros dois tratamentos. Ao final do ensaio, a maior massa residual foi observada no tratamento PE – GT.

Tabela 5. Massa residual (MR), perdas de massas em diferentes faixas de temperaturas, e temperaturas extrapoladas de início (T_{ONSET}), término (T_{ENDSET}) e no pico máximo ($T_{MÁX}$) de degradação da região das hemiceluloses e celulose, da madeira de *Pinus elliotii* (PE) deteriorada pelos fungos *Trametes versicolor* (TV) e *Gloeophyllum trabeum* (GT).

Tratamentos	T_{ONSET} (°C)	T_{ENDSET} (°C)	$T_{MÁX}$ (°C)
PE	315,7	391,4	363,3
PE – GT	303,9	369,2	358,3
PE – TV	302,4	376,3	361,3

Tratamentos	Perda de massa (%) / Faixas de temperatura (°C)					MR (%)
	30 - 105	105 - 200	200 - 300	300 - 400	> 400	
PE	9,75	0,78	3,98	50,67	18,49	16,33
PE – GT	3,91	0,87	5,40	53,60	17,86	18,36
PE – TV	5,09	0,94	6,43	51,73	21,58	14,23

Al_2O_3 , o tratamento com maior perda de massa em função da remoção da umidade foi o PE + Al_2O_3 0,1% (Figura 19). No intervalo correspondente principalmente à degradação da celulose (300 °C a 400 °C), as madeiras submetidas ao ataque do *T. versicolor* e *G. trabeum*, apresentaram maior perda de massa frente ao controle, entretanto, nota-se que a menor intensidade de degradação ocorreu no PE + Al_2O_3 0,1% – GT. Acima dos 450 °C, é possível perceber que a maior intensidade de degradação na região da lignina ocorreu na madeira atacada pelo fungo *T. versicolor*.

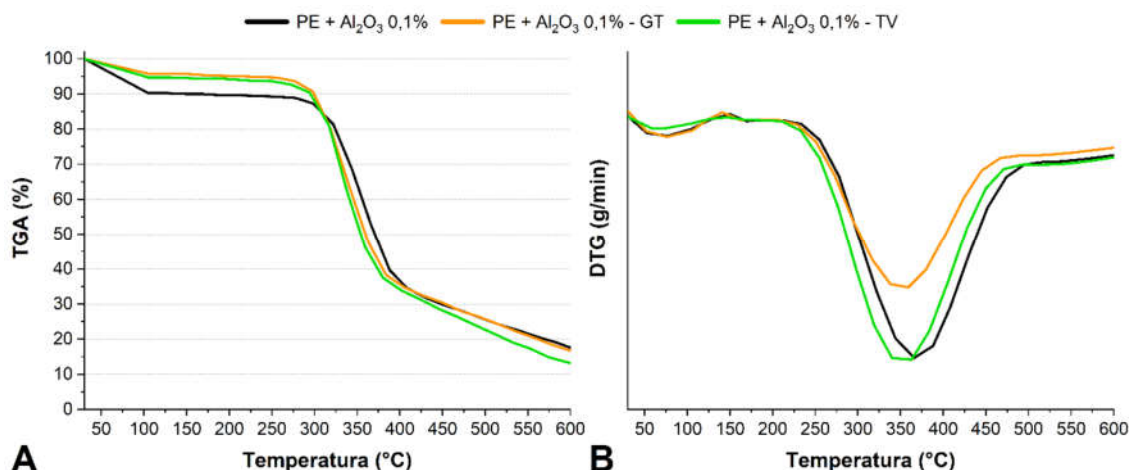


Figura 19. Curvas da análise termogravimétrica – TGA (A) e da derivada termogravimétrica – DTG (B) da madeira de *Pinus elliotii* (PE) impregnada com 0,1% de partículas de alumina (Al_2O_3) deteriorada pelos fungos *Trametes versicolor* (TV) e *Gloeophyllum trabeum* (GT).

Fonte – Autor (2020).

Isso é confirmado devido à ação dos fungos ter deslocado a T_{ONSET} , T_{ENDSET} e $T_{\text{MÁX}}$, nessa região, para faixas de temperaturas inferiores (Tabela 6). No intervalo compreendido entre 200 °C e 400 °C, as maiores perdas de massa foram observadas para as madeiras submetidas ao ataque dos fungos, e ao final da análise, a maior massa residual foi observada para o tratamento PE + Al_2O_3 0,1%.

Tabela 6. Perdas de massas em diferentes faixas de temperaturas, e temperaturas extrapoladas de início (T_{ONSET}), término (T_{ENDSET}) e no pico máximo ($T_{\text{MÁX}}$) de degradação da região das hemiceluloses e celulose, da madeira de *Pinus elliotii* (PE) impregnada com 0,1% de partículas de alumina (Al_2O_3) deteriorada pelos fungos *Trametes versicolor* (TV) e *Gloeophyllum trabeum* (GT).

Tratamentos	T_{ONSET} (°C)	T_{ENDSET} (°C)	$T_{\text{MÁX}}$ (°C)
PE + Al_2O_3 0,1%	314,7	395,0	365,9
PE + Al_2O_3 0,1% – GT	299,9	376,3	363,1
PE + Al_2O_3 0,1% – TV	299,9	369,2	360,0

Tratamentos	Perda de massa (%) / Faixas de temperatura (°C)					MR (%)
	30 - 105	105 - 200	200 - 300	300 - 400	> 400	
PE + Al_2O_3 0,1%	9,79	0,50	2,75	50,24	19,15	17,57
PE + Al_2O_3 0,1% – GT	4,24	0,75	5,39	54,24	18,64	16,74
PE + Al_2O_3 0,1% – TV	5,31	0,51	6,44	53,80	20,75	13,19

Inicialmente, o PE + Al_2O_3 foi o tratamento que perdeu mais massa na região associada à umidade, entretanto, isso se inverteu após os 250 °C, onde dentre as madeiras degradadas pelos fungos, aquela exposta ao *T. versicolor* (PE + Al_2O_3 0,3%

– TV) apresentou a maior estabilidade térmica na região correspondente às hemiceluloses e à celulose (250 °C – 400 °C) (Figura 20).

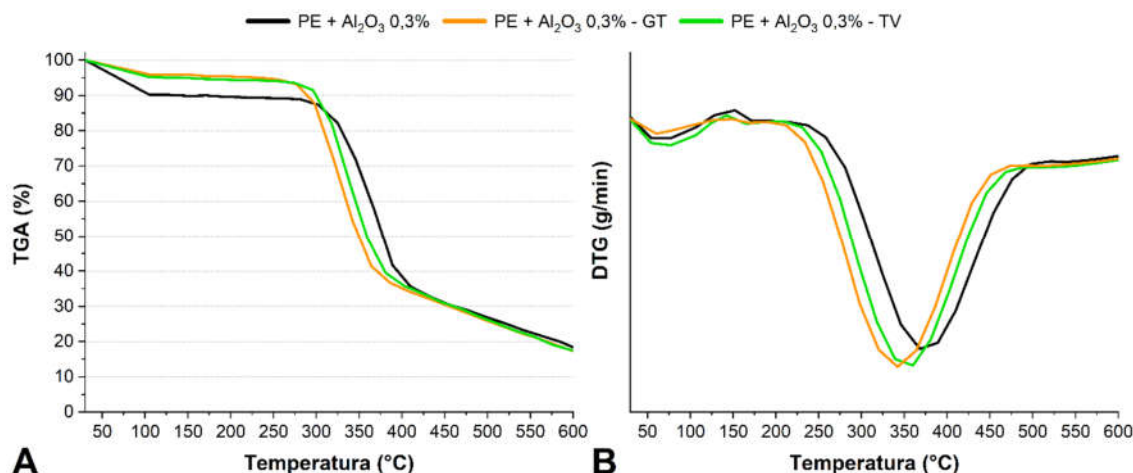


Figura 20. Curvas da análise termogravimétrica – TGA (A) e da derivada termogravimétrica – DTG (B) da madeira de *Pinus elliottii* (PE) impregnada com 0,3% de partículas de alumina (Al₂O₃) deteriorada pelos fungos *Trametes versicolor* (TV) e *Gloeophyllum trabeum* (GT).

Fonte – Autor (2020).

Acima dos 400 °C o tratamento controle foi aquele que se manteve mais estável termicamente, indicando menor taxa de degradação da lignina. Percebe-se, ainda, que as intensidades das curvas são semelhantes nessa região. A redução da T_{ONSET}, T_{ENDSET} e T_{MAX} corroboram o exposto acima, visto que todos os parâmetros das madeiras deterioradas pelos fungos tiveram suas temperaturas deslocadas para faixas menores quando comparados ao tratamento controle (Tabela 7).

Tabela 7. Perdas de massas em diferentes faixas de temperaturas, e temperaturas extrapoladas de início (T_{ONSET}), término (T_{ENDSET}) e no pico máximo (T_{MAX}) de degradação da região das hemiceluloses e celulose, da madeira de *Pinus elliottii* (PE) impregnada com 0,3% de partículas de alumina (Al₂O₃) deteriorada pelos fungos *Trametes versicolor* (TV) e *Gloeophyllum trabeum* (GT).

Tratamentos	T _{ONSET} (°C)	T _{ENDSET} (°C)	T _{MAX} (°C)
PE + Al ₂ O ₃ 0,3%	325,9	396,0	367,6
PE + Al ₂ O ₃ 0,3% – GT	289,6	364,4	342,8
PE + Al ₂ O ₃ 0,3% – TV	303,9	372,4	360,1

Tratamentos	Perda de massa (%) / Faixas de temperatura (°C)					MR (%)
	30 - 105	105 - 200	200 - 300	300 - 400	> 400	
PE + Al ₂ O ₃ 0,3%	9,83	0,70	2,08	48,96	20,05	18,38
PE + Al ₂ O ₃ 0,3% – GT	4,06	0,53	9,54	50,89	17,66	17,32
PE + Al ₂ O ₃ 0,3% – TV	4,83	0,79	4,36	54,00	18,55	17,47

Ao final do processo de degradação térmica, a maior massa residual é apresentada pelo tratamento PE + Al₂O₃ 0,3%, mesmo que este tenha perdido mais massa na região da umidade.

O tratamento PE + Al₂O₃ 0,5% perdeu mais massa em função da degradação térmica quando comparado àqueles submetidos ao ensaio de apodrecimento com os fungos *T. versicolor* e *G. trabeum* na região da umidade (Figura 21).

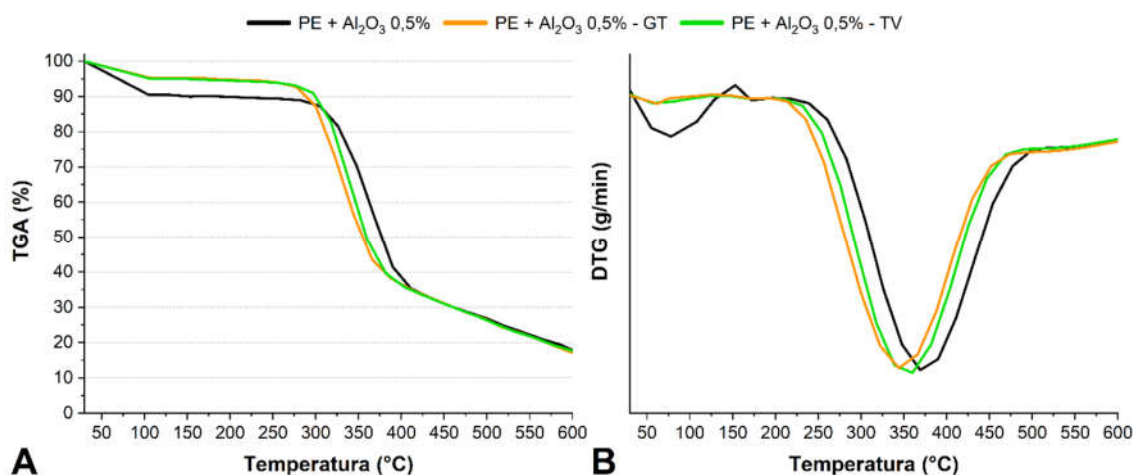


Figura 21. Curvas da análise termogravimétrica – TGA (A) e da derivada termogravimétrica – DTG (B) da madeira de *Pinus elliotii* (PE) impregnada com 0,5% de partículas de alumina (Al₂O₃) deteriorada pelos fungos *Trametes versicolor* (TV) e *Gloeophyllum trabeum* (GT).

Fonte – Autor (2020).

Entretanto, observa-se a ocorrência de uma inversão no perfil térmico, em que as madeiras deterioradas pelos fungos apresentam maior instabilidade térmica frente ao controle, sendo que a intensidade de degradação nessa região e na da lignina é semelhante para os três tratamentos.

Em ambos os tratamentos relacionados ao ataque dos fungos visualiza-se um aumento na instabilidade térmica dessas madeiras, quando são considerados como parâmetros de avaliação a T_{ONSET}, T_{ENDSET} e T_{MÁX} (Tabela 8). O PE + Al₂O₃ 0,5% possuiu a maior perda de massa de 30 °C até 200 °C, e acima dos 400 °C, apresentando também a maior massa residual ao final da análise.

As menores perdas de massa dos tratamentos submetidos ao ataque dos fungos *T. versicolor* e *G. trabeum* na região associada à umidade (temperatura ambiente à 105 °C), quando comparados aos respectivos tratamentos controle,

indicam que os fungos degradaram a madeira, uma vez que removeram grupamentos funcionais responsáveis pela absorção de umidade desse material.

Tabela 8. Perdas de massas em diferentes faixas de temperaturas, e temperaturas extrapoladas de início (T_{ONSET}), término (T_{ENDSET}) e no pico máximo (T_{MAX}) de degradação da região das hemiceluloses e celulose, da madeira de *Pinus elliottii* (PE) impregnada com 0,5% de partículas de alumina (Al_2O_3) deteriorada pelos fungos *Trametes versicolor* (TV) e *Gloeophyllum trabeum* (GT).

Tratamentos	T_{ONSET} (°C)	T_{ENDSET} (°C)	T_{MAX} (°C)
PE + Al_2O_3 0,5%	322,4	396,7	368,4
PE + Al_2O_3 0,5% – GT	292,0	368,4	344,0
PE + Al_2O_3 0,5% – TV	304,7	373,2	361,2

Tratamentos	Perda de massa (%) / Faixas de temperatura (°C)					MR (%)
	30 - 105	105 - 200	200 - 300	300 - 400	> 400	
PE + Al_2O_3 0,5%	9,53	0,76	2,13	49,15	20,54	17,89
PE + Al_2O_3 0,5% – GT	4,64	0,55	7,91	50,68	19,09	17,13
PE + Al_2O_3 0,5% – TV	4,88	0,51	4,79	53,60	18,55	17,67

Assim como o fato ocorrido no presente estudo, Popescu et al. (2010) observaram que após expor a madeira de tília ao fungo *Chaetomium globosum* por 133 dias, a madeira apresentou uma melhora na estabilidade térmica devido a liberação de grupamentos funcionais com elevada afinidade com a água, resultantes da ação de enzimas. Já Liu; Morrell; Yan (2018) notaram que a estabilidade térmica da madeira de *Populus tomentosa* também melhorou em decorrência da realização de tratamento de termorretificação à 120 °C durante 4 horas.

Há de se considerar que ambas as alternativas são viáveis, uma vez que, ao passo em que ocorre a quebra de ligações e liberação de grupamentos funcionais que possuem afinidade com a água, a melhora da estabilidade térmica na região associada a umidade também pode estar associada a degradação e remoção desses grupos funcionais em função do ataque dos fungos.

Dentre os constituintes principais, as hemiceluloses são as mais susceptíveis à degradação pelos fungos. Bari et al. (2018) observaram que o constituinte primário degradado em maior quantidade na madeira de *Fagus orientalis* pelos fungos de podridão *Pleurotus ostreatus* e *T. versicolor* foram estes. Já Gao et al. (2016) notaram que a taxa de degradação das hemiceluloses nas madeiras de *Eucalyptus urophylla* e *Pinus massoniana* diminuiu após a exposição ao ataque do fungo *G. trabeum*, assim como o ocorrido no presente estudo.

Acerca da celulose, sabe-se que os fungos apodrecedores preferem degradar a celulose amorfa devido a mesma não apresentar um arranjo bem definido, permitindo a passagem das hifas fúngicas e liberação de enzimas nas macromoléculas visando sua quebra. Assim como no caso das hemiceluloses, Gao et al. (2016) observaram que a taxa de degradação térmica da celulose diminuiu após o ataque do fungo *G. trabeum* nas madeiras de *Eucalyptus urophylla* e *Pinus massoniana*.

Entretanto, o aumento nessa taxa quando se comparam os tratamentos submetidos ao ataque dos fungos com os respectivos controles, deve-se a maior deterioração provocada pelos fungos nestes últimos (POPESCU et al., 2010). É válido salientar que a partir do momento que um componente é removido da madeira, ele não pode mais ser degradado termicamente.

Quanto à lignina, em todos os tratamentos os perfis de degradação térmica mostraram-se semelhantes. As intensidades de perda de massa variam em função da especificidade do fungo (POPESCU et al., 2010). Isso considerando que a lignina, dos três componentes principais, conforme Gao et al. (2016), é a mais difícil de ser degradada tanto do ponto de vista térmico, quanto biológico.

É importante ressaltar que foi possível traçar um paralelo entre a perda de massa da madeira em função da deterioração provocada pelos fungos e os resultados obtidos por meio da aplicação das técnicas de FT-IR e TGA. Isso ficou evidente devido as maiores alterações nos espectros FT-IR (e nas razões lignina/carboidrato) e nas curvas termogravimétricas provenientes da análise TGA, estarem associadas aos tratamentos em que ocorreram as maiores perdas de massa.

Logo, essas duas técnicas, e a análise da razão $I_{\text{Lignina}}/I_{\text{Carboidrato}}$, se provaram ferramentas eficientes visando analisar a influência que a deterioração provocada pelos fungos acarretou na composição química e na estabilidade térmica da madeira de *P. elliotii*.

4 Conclusões

A impregnação de diferentes cargas (0,1%; 0,3%; 0,5%) de partículas de alumina (Al_2O_3) acarretou em variações nas características térmicas e químicas da

madeira de *Pinus elliottii* Engelm. Isso ficou evidenciado pela melhora na estabilidade térmica, verificada por meio da análise termogravimétrica – TGA, em função do aumento da carga de partículas de Al_2O_3 , principalmente na região correspondente à degradação das hemiceluloses e da celulose (180 °C à 400 °C).

Já na composição química, avaliada por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier – FT-IR, o surgimento de novos grupamentos funcionais nas amostras impregnadas comprovaram a presença de partículas de Al_2O_3 , tanto na superfície, quanto no interior da madeira. Por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS) foi possível comprovar a presença de Al_2O_3 no interior da madeira na forma de placas retangulares em sua maioria.

Acerca da durabilidade natural, a impregnação de partículas de Al_2O_3 provou ser uma alternativa eficiente tendo em vista a proteção da madeira contra o ataque do fungo de podridão branca *Trametes versicolor* e o de podridão parda *Gloeophyllum trabeum*. Isso ficou evidenciado pelas reduções na perda de massa dos tratamentos com 0,3% (PE + Al_2O_3 0,3%) e 0,5% (PE + Al_2O_3 0,5%) de carga de partículas, para os fungos *T. versicolor* e *G. trabeum* respectivamente, quando comparados aos seus respectivos tratamentos controle. Tal proteção está associada principalmente pela formação de uma barreira física no interior da madeira, limitando o acesso das hifas à parede celular da madeira.

Ambas as análises utilizadas (FT-IR e TGA) provaram ser ferramentas valiosas visando compreender a influência que a deterioração causada pelos fungos apodrecedores exerceram nos grupamentos funcionais e na estabilidade térmica da madeira. Enquanto as variações da composição química resultaram em variações de intensidade, deslocamento e surgimento de novas bandas nos espectros FT-IR, foi observado que a estabilidade térmica na região das hemiceluloses e da celulose (180 °C até 400 °C) reduziu nas madeiras deterioradas, indicando que a degradação acarretou tanto na liberação, quanto na remoção de grupamentos funcionais, os quais afetaram diretamente as características térmicas e químicas dessa madeira.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Os autores agradecem ao Centro de Microscopia Eletrônica do Sul (CEME-SUL), localizado na Universidade de Rio Grande (FURG), pela disponibilidade e por realizar a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Referências

ALFREDSEN, G.; BADER, T. K.; DIBDIAKOVA, J.; FILBAKK, T.; BOLLMUS, S.; HOFSTETTER, K. Thermogravimetric analysis for wood decay characterization. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 70, n. 4, p. 527-530, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00107-011-0566-7>.

ALMEIDA COSTA, M.; COSTA, A. F.; PASTORE, T. C. M.; BRAGA, J. W. B.; GONÇALEZ, J. C. Caracterização do ataque de fungos apodrecedores de madeiras através da colorimetria e da espectroscopia de infravermelho. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 21, n. 3, p. 567-577, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.5902/198050983814>.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard test method of accelerated laboratory test of natural decay resistance of woods. **ASTM D 2017**. Annual book of ASTM standards. ASTM, West Conshohocken, PA. 2005.

ANDLAR, M.; REZIĆ, T.; MARDETKO, N.; KRACHER, D.; LUDWIG, R.; ŠANTEK, B. Lignocellulose degradation: an overview of fungi and fungal enzymes involved in lignocellulose degradation. **Engineering in Life Sciences**, v. 18, n. 11, p. 768-778, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1002/elsc.201800039>.

AYDEMIR, D.; CIVI, B.; ALSAN, M.; CAN, A.; SIVRIKAYA, H.; GUNDUZ, G.; WANG, A. mechanical, morphological and thermal properties of nano-boron nitride treated wood materials. **Maderas. Ciencia y tecnologia**, v. 18, n. 1, p. 19-32, 2016. DOI: 10.4067/S0718-221X2016005000003.

AZIZI, K.; MORAVEJI, M. K.; NAJAFABADI, H. A. Characteristics and kinetics study of simultaneous pyrolysis of microalgae *Chlorella vulgaris*, wood and polypropylene through TGA. **Bioresource Technology**, v. 243, p. 481-491, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.155>.

BACKA, S.; BROLIN, A.; NILSSON, T. Characterisation of fungal degraded birch wood by FTIR and Py-GC. **Holzforschung**, v. 55, n. 3, p. 225-232, 2001. DOI: 10.1515/HF.2001.037.

BARI, E.; NAZARNEZHAD, N.; KAZEMI, S. M.; GHANBARY, M. A. T.; MOHEBBY, B.; SCHMIDT, O.; CLAUSEN, C. A. Comparison between degradation capabilities of the white rot fungi *Pleurotus ostreatus* and *Trametes versicolor* in beech wood. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 104, p. 231-237, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.03.033>.

BARI, E.; MOHEBBY, B.; NAJI, H. R.; OLADI, R.; YILGOR, N.; NAZARNEZHAD, N.; OHNO, K. M.; NICHOLAS, D. D. Monitoring the cell wall characteristics of degraded beech wood by white-rot fungi: anatomical, chemical, and photochemical study. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 20, n. 1, p. 35-56, 2018. DOI: 10.4067/S0718-221X2018005001401.

BARI, E.; DARYAEI, M. G.; KARIM, M.; BAHMANI, M.; SCHMIDT, O.; WOODWARD, S.; GHANBARY, M. A. T.; SISTANI, A. Decay of *Carpinus betulus* wood by *Trametes versicolor* - an anatomical and chemical study. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 137, p. 68-77, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2018.11.011>.

DARWISH, S. S.; EL HADIDI, N. M. N.; MANSOUR, M. The effect of fungal decay on *Ficus sycomorus* wood. **International Journal of Conservation Science**, v. 4, n. 3, p. 271-282, 2013. Disponível em: < <https://scholar.cu.edu.eg/?q=nesrin/files/ijcs-13-26-darwish.pdf> >.

DOS SANTOS, P. S. B.; ERDOCIA, X.; GATTO, D. A.; LABIDI, J. Bio-oil from base catalyzed depolymerization of organosolv lignin as an antifungal agent for wood. **Wood Science and Technology**, v. 50, n. 3, p. 599-615, 2016. DOI: 10.1007/s00226-015-0795-8.

GANNE-CHÉDEVILLE, C.; JÄÄSKELÄINEN, A.; FROIDEVAUX, J.; HUGHES, M.; NAVI, P. Natural and artificial ageing of spruce wood as observed by FTIR-ATR and UVR spectroscopy. **Holzforschung**, v. 66, p. 163-170, 2012. DOI: 10.1515/HF.2011.148.

GAO, Z.; FAN, Q.; HE, Z.; WANG, Z.; WANG, X.; SUN, J. Effect of biodegradation on thermogravimetric and chemical characteristics of hardwood and softwood by brown-rot fungus. **Bioresource Technology**, v. 211, p. 443-450, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.128>.

GAŠPAROVIČ, L.; LABOVSKÝ, J.; MARKOŠ, J.; JELEMENSKÝ, L'. Calculation of kinetic parameters of the thermal decomposition of wood by distributed activation energy model (DAEM). **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 26, n. 1, p. 45-53, 2012. Disponível em: < <https://hrcak.srce.hr/79392> >.

GHORBANI, M.; BIPARVA, P.; HOSSEINZADEH, S. Effect of coloidal sílica nanoparticles extracted from agricultural waste on physical, mechanical and antifungal properties of wood polymer composite. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 76, n.2, p. 749-757, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00107-017-1157-z>.

GONULTAS, O.; CANDAN, Z. Chemical characterization and FTIR spectroscopy of thermally compressed eucalyptus wood panels. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 20, n. 3, p. 431-442, 2018. DOI: 10.4067/S0718-221X2018005031301.

KARIM, M.; DARYAEI, M. G.; TORKAMAN, J.; OLADI, R.; GHANBARY, M. A. T.; BARI, E.; YILGOR, N. Natural decomposition of hornbeam wood decayed by the white rot fungus *Trametes versicolor*. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 89, n. 4, p. 2647-2655, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/0001-3765201720160714>.

KOJIMA, Y.; VÁRNAL, A.; ISHIDA, T.; SUNAGAWA, N.; PETROVIC, D. M.; IGARASHI, K.; JELLISON, J.; GOODELL, B.; ALFREDSSEN, G.; WESTERENG, B.; EIJSINK, V. G. H.; YOSHIDA, M. Characterization of an LPMO from the brown-rot fungus *Gloeophyllum trabeum* with broad xyloglucan specificity, and its action on cellulose-xyloglucan complexes. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 82, n. 22, p. 6557-6572, 2016. DOI: 10.1128/AEM.01768-16.

LIU, R.; MORRELL, J. J.; YAN, L. Thermogravimetric analysis studies of thermally-treated glycerol impregnated poplar wood. **BioResources**, v. 13, n. 1, p.1563-1575, 2018. DOI: 10.15376/biores.13.1.1563-1575.

LIU, C.; SHIH, K.; GAO, Y.; LI, F.; WEI, L. Dechlorinating transformation of propachlor through nucleophilic substitution by dithionite on the surface of alumina. **Journal of Soils and Sediments**, v. 12, n. 5, p. 724-733, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11368-012-0506-0>

LÚCIO-ORTIZ, C. J.; DE LA ROSA, J. R.; RAMIREZ, A. H.; HEREDIA, J. A. D. R.; ANGEL, P.; MUÑOZ-AGUIRRE, S.; LEÓN-COVIÁN, L. M. Synthesis and characterization of Fe doped mesoporous Al₂O₃ by sol-gel method and its use in trichloroethylene combustion. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 58, n. 2, p. 374-384, 2011. DOI: doi.org/10.1007/s10971-011-2403-1.

MISSIO, A. L.; CADEMARTORI, P. H. G.; MATTOS, B. D.; WEILER, M.; GATTO, D. A. Propriedades mecânicas da madeira resinada de *Pinus elliottii*. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 45, n. 8, p. 1432-1438, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/0103-8478cr20130475>.

MODES, K. S.; SANTINI, E. J.; VIVIAN, M. A.; HASELEIN, M. A.; Efeito da termorreificação nas propriedades mecânicas das madeiras de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis*. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 27, n. 1, p. 291-302, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.5902/1980509826467>.

MORAIS, P. H. D.; LONGUE JÚNIOR, D.; COLODETTE, J. L.; MORAIS, E. H. C.; JARDIM, C. M. Influence of clone harvesting age of *Eucalyptus grandis* and hybrids of *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* in the wood chemical composition and in kraft pulpability. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 27, n. 1, p. 237-248, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.5902/1980509826462>

MOYA, R.; BERROCAL, A.; RODRIGUEZ-ZUÑIGA, A.; VEJA-BAUDRIT, J.; NOGUERA, S. C. Effect of silver nanoparticles on white-rot wood decay and some physical properties of three tropical wood species. **Wood and Fiber Science**, v. 46, n. 4, p. 527-538, 2014. Disponível em: < <https://wfs.swst.org/index.php/wfs/article/view/1063> >.

NORMA EUROPEA EXPERIMENTAL. Durabilidad de La madera y de los materiales derivados de la madera. Tableros derivados de La madera. Método de ensayo para determinar la resistência a los hongos basidiomicetos xilófagos. **ENV 12038**. Bruxelas, 2002.

ÖZGENÇ, Ö.; DURMAZ, S.; BOYACI, I. H.; EKSI-KOÇAK, H. Determination of chemical changes in heat-treated wood using ATR-FTIR and FT Raman spectrometry. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 171, p. 395-400, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.08.026>.

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, n. 3, p. 151-160, 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0964-8305\(03\)00052-0](https://doi.org/10.1016/S0964-8305(03)00052-0).

PARIDA, K. M.; PRADHAN, A. C.; DAS, J.; SAHU, N. Synthesis and characterization of nano-sized porous gamma-alumina by control precipitation method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, n. 1, p. 244-248, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.076>.

POPESCU, C.; GRADINARIU, P.; POPESCU, M. Structural analysis of lime wood biodegraded by white rot fungi through infrared and two dimensional correlation spectroscopy techniques. **Journal of Molecular Structure**, v. 1124, p. 78-84, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.04.029>.

POPESCU, C.; LISA, G.; MANOLIU, A.; GRADINARIU, P.; VASILE, C. Thermogravimetric analysis of fungus-degraded lime wood. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, n. 1, p. 78-83, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.10.058>.

REYES, J. M.; RAMOS, B. M. P.; ISLAS, C. Z.; ARRIAGA, W. C.; QUINTERO, P. R.; JACOME, A. T. Chemical and morphological characteristics of ALD Al₂O₃ thin-film surfaces after immersion in pH buffer solutions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 160, n. 10, p. B201-B206, 2013. DOI: 10.1149/2.060310jes.

SEBIO-PUÑAL, T.; NAYA, S.; LÓPEZ-BECEIRO, J.; TARRÍO-SAAVEDRA, J.; ARTIAGA, R. Thermogravimetric analysis of wood, holocellulose, and lignin from five wood species. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 109, n. 3, p. 1163-1167, 2012. DOI: doi.org/10.1007/s10973-011-2133-1.

SHANG, J.; YAN, S.; WANG, Q. Degradation mechanism and chemical component changes in *Betula platyphylla* wood by wood-rot fungi. **BioResources**, v. 8, n. 4, p. 6066-6077, 2013. DOI: 10.15376/biores.8.4.6066-6077.

STANGERLIN, D. M.; COSTA, A. F.; GARLET, A.; PASTORE, T. C. M. Resistência natural da madeira de três espécies amazônicas submetidas ao ataque de fungos apodrecedores. **Ciência da Madeira**, Pelotas, v. 04, n. 01, p. 15-32, 2013, DOI: 10.12953/2177-6830.v04n01a02.

SUN, B.; HUANG, A.; WANG, Y.; LIU, J. Natural bamboo (*Neosinocalamus affinis* Keng) fiber identification using FT-IR and 2D-IR correlation spectroscopy. **Journal of Natural Fibers**, v. 12, n. 1, p. 1-11, 2015. DOI: 10.1080/15440478.2013.796907.

TOMAK, E. D.; TOPALOGU, E.; GUMUSKAYA, E.; YILDIZ, U. C.; AY, N. An FT-IR study of the changes in chemical composition of bamboo degraded by brown-rot fungi. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 85, p. 131-138, 2013. DOI: 10.1016/j.ibiod.2013.05.029.

UYUP, M. K. A.; KHADIRAN, T.; HUSAIN, H.; SALIM, S.; SIAM, N. A.; HUA, L. S. resistance improvement of rubberwood treated with zinc oxide nanoparticles and

phenolic resin against white-rot fungi, *Pycnoporus sanguineus*. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 21, n. 4, p. 457-466, 2019. DOI: 10.4067/S0718-221X2019005000403.

YANG, H.; LIU, M.; OUYANG, J. Novel synthesis and characterization of nanosized γ -Al₂O₃ from kaolin. **Applied Clay Science**, v. 47, n. 3-4, p. 438-443, 2010. DOI: doi.org/10.1016/j.clay.2009.12.021.

YILGOR, N.; DOGU, D.; MOORE, R.; TERZI, E.; KARTAL, S. N. Evaluation of fungal deterioration in *Liquidambar orientalis* Mill. heartwood by FT-IR and light microscopy. **BioResources**, v. 8, n. 2, p. 2805-2826, 2013. DOI: 10.15376/biores.8.2.2805-2826.

ZHURAVLEV, V. D.; BAMBUROV, V. G.; BEKETOV, A. R.; PERELYAEVA, L. A.; BAKLANOVA, I. V.; SIVTSOVA, O. V.; VASIL'EV, V. G.; VLADIMIROVA, E. V.; SHEVCHENKO, V. G.; GRIGOROV, I. G. Solution combustion synthesis of α -Al₂O₃ using urea. **Ceramics International**, v. 39, n. 2, p. 1379-1384, 2013. DOI: doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.078.

Capítulo 5 – Considerações Finais

Partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3) são amplamente utilizadas no setor industrial mundial por possuir excelentes propriedades, permitindo seu emprego para diversas finalidades. Considerando isso, nesta pesquisa, foi proposta a obtenção de Al_2O_3 a partir do processo de biossíntese utilizando o óleo vegetal de babaçu (*Orbignya phalerata* Mart. ex Spreng.) como agente redutor e o nitrato de alumínio nonahidratado como agente precursor. Entretanto, a partir desse método não foi possível a obtenção de partículas cristalinas.

Nesse contexto, as partículas foram obtidas por processo de combustão (ureia – combustível; nitrato de alumínio nonahidratado – fonte de alumínio), o qual se consistiu em um método alternativo e eficiente, quando comparado a outros métodos, visando essa finalidade. Por meio desse processo, obtiveram-se partículas de elevada cristalinidade e em sua fase mais estável (alfa – α).

A aplicação de partículas de Al_2O_3 na madeira abre um novo leque de opções tanto para o tratamento da madeira, quanto para um uso alternativo para essas partículas. Isso ficou evidenciado pela melhora principalmente nas características térmicas e na durabilidade natural da madeira frente à degradação por agentes xilófagos.

Entretanto, mesmo sendo um tratamento que melhorou a maioria das propriedades analisadas, a impregnação de partículas de Al_2O_3 na madeira ainda carece de estudos, visto que a mesma tende a sofrer com processo de lixiviação, limitando seu uso para ambientes externos. Contudo, devido as características promissoras acerca das propriedades térmicas da madeira impregnada com Al_2O_3 , esses materiais podem ser utilizados em ambiente interno. Para o ambiente externo, recomenda-se que seja aplicada em conjunto com tintas ou alguma outra fonte fixadora.

Ainda, recomendamos que em estudos futuros sejam realizados experimentos para aumentar a reatividade dessas partículas com a parede celular da madeira, ou desenvolver algum produto em conjunto com esse material cerâmico, evitando que as

mesmas sejam removidas, visto as promissoras melhorias recorrentes no que tange à proteção da madeira.

Apêndices

Apêndice A – Desenvolvimento do cálculo do balanço de massas visando determinar a quantidade de nitrato de alumínio nonahidratado e ureia a serem utilizadas na síntese de partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3) pelo processo de combustão.

Ureia – Formulação química: $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ / **Nitrato de alumínio** – Formulação química: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

a) Determinação do peso molecular (PM) do composto com ureia e nitrato de alumínio nonahidratado, considerando que o peso molecular do composto foi obtido com quantidades equivalentes de ureia e nitrato, obteve-se:

$$\text{PM}_{\text{UR+Nitr}} = 0,5 * \text{Massa Molar Ureia} + 0,5 * \text{Massa Molar do Nitrato de Alumínio}$$

$$\text{PM}_{\text{UR+Nitr}} = 0,5 * 60,06 \text{ g/mol} + 0,5 * 375,13 \text{ g/mol}$$

$$\text{PM}_{\text{UR+Nitr}} = \underline{\underline{217,595 \text{ g/mol}}}$$

B) Determinação do número de oxidação (NOX) do nitrato de alumínio:

$$\text{NOX}_{\text{Nitrato}} = \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{NOX}_{\text{Nitrato}} = \text{Al}^{(+3)} (\text{NO}_3)^{(-2 * 3 * 3)} \cdot 9\text{H}_2^{(+1 * 2 * 9)} \text{O}^{(-2 * 9)}$$

$$\text{NOX}_{\text{Nitrato}} = +3 -18 +18 -18$$

$$\text{NOX}_{\text{Nitrato}} = \underline{\underline{-15}}$$

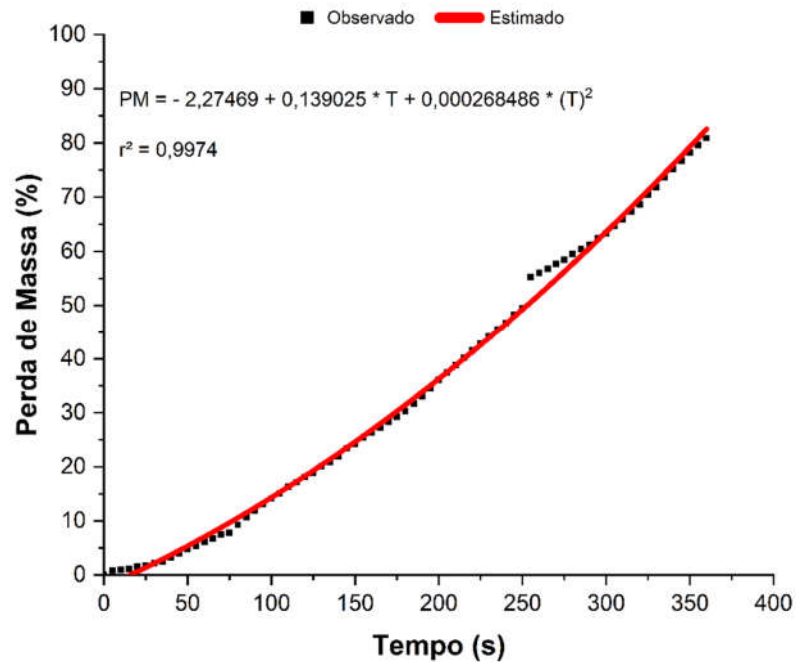
C) Determinação de quantos mols de ureia (M_{UR}) são necessários para a proporção de 1 mol de nitrato de alumínio:

$$M_{\text{UR}} = 6M + \text{NOX}_{\text{Nitrato}} = 0 \rightarrow M_{\text{UR}} = 6M -15 \rightarrow M_{\text{UR}} = 15 / 6 \rightarrow \underline{\underline{M_{\text{UR}} = 2,5 \text{ mols de ureia}}}$$

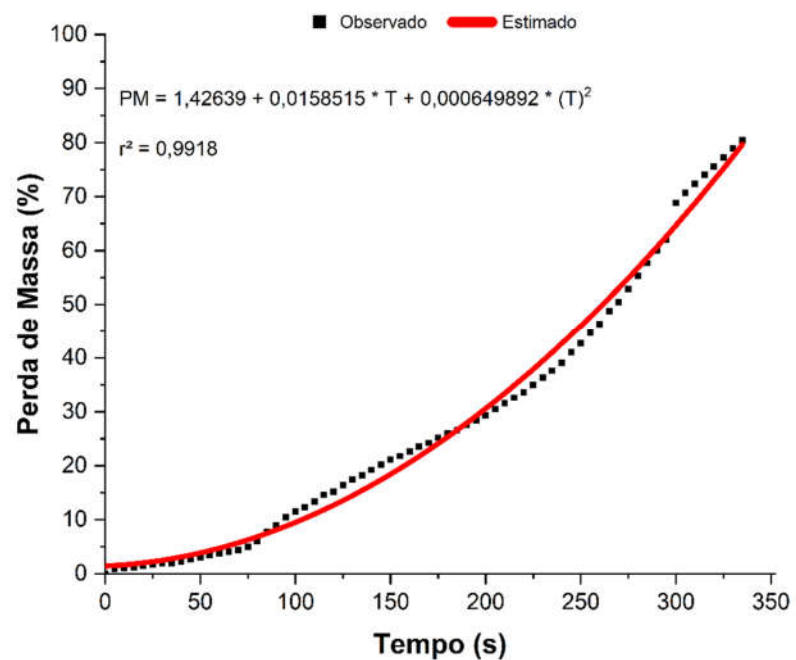
D) Determinação da quantidade de ureia e nitrato de alumínio para cada 5g de composto:

<u>Ureia</u>	<u>Nitrato de Alumínio</u>
$\text{UR} = \frac{5}{\text{PM}_{\text{UR} + \text{NITR}}} * \text{PM}_{\text{UR}} * M_{\text{UR}}$	$\text{NITR} = \frac{5}{\text{PM}_{\text{UR} + \text{NITR}}} * \text{PM}_{\text{NITR}}$
$\text{UR} = \frac{5}{217,595} * 60,06 * 2,5$	$\text{NITR} = \frac{5}{217,595} * 317,13$
$\underline{\underline{\text{UR} = 3,45 \text{ gramas}}}$	$\underline{\underline{\text{NITR} = 8,62 \text{ gramas}}}$

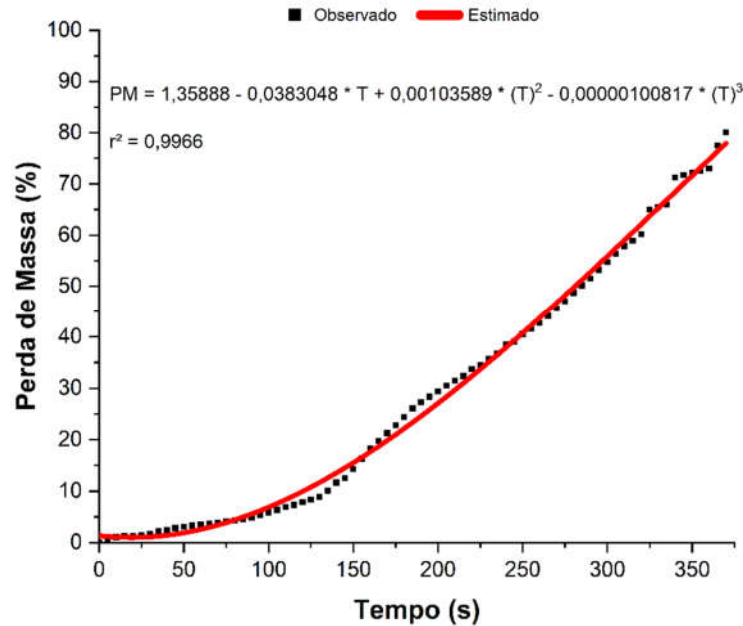
Apêndice B – Dispersão e o modelo ajustado visando correlacionar a perda de massa (%) em função do tempo (s) para a madeira de *Pinus elliottii* do tratamento controle (CTRL) submetida ao teste de retardamento de chamas.



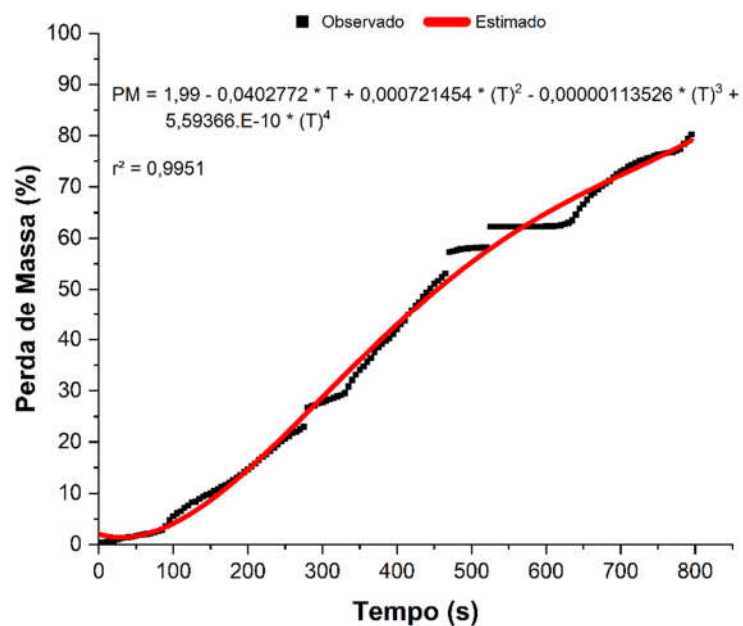
Apêndice C – Dispersão e o modelo ajustado visando correlacionar a perda de massa (%) em função do tempo (s) para a madeira de *Pinus elliottii* impregnada com poliacrilato de sódio (PAS) submetida ao teste de retardamento de chamas.



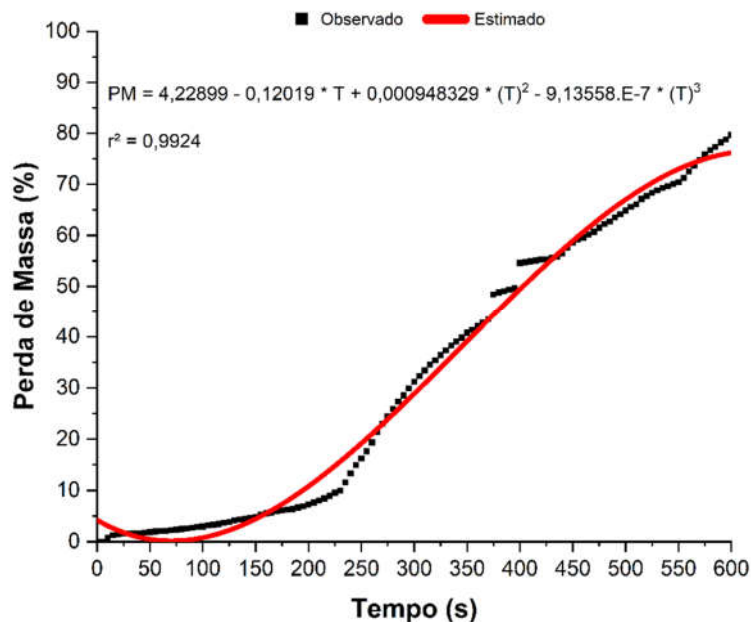
Apêndice D – Dispersão e o modelo ajustado visando correlacionar a perda de massa (%) em função do tempo (s) para a madeira de *Pinus elliottii* impregnada com uma carga de 0,1% de partículas de óxido de alumínio – Al₂O₃ (Al₂O₃ 0,1%) submetida ao teste de retardamento de chamas.



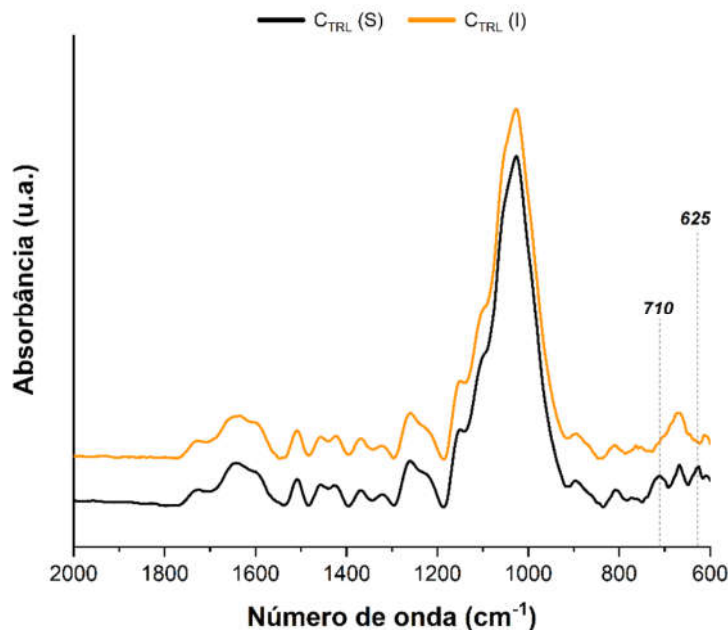
Apêndice E – Dispersão e o modelo ajustado visando correlacionar a perda de massa (%) em função do tempo (s) para a madeira de *Pinus elliottii* impregnada com uma carga de 0,3% de partículas de óxido de alumínio – Al₂O₃ (Al₂O₃ 0,3%) submetida ao teste de retardamento de chamas.



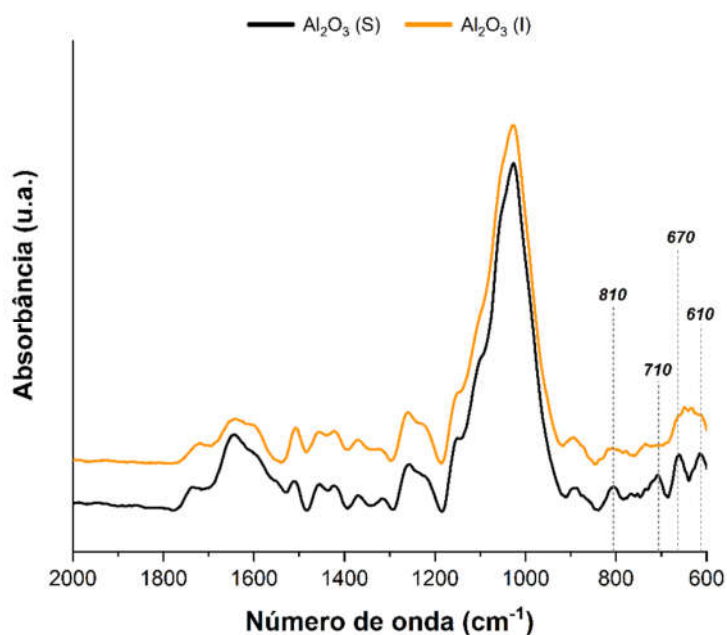
Apêndice F – Dispersão e o modelo ajustado visando correlacionar a perda de massa (%) em função do tempo (s) para a madeira de *Pinus elliottii* impregnada com uma carga de 0,5% de partículas de óxido de alumínio – Al₂O₃ (Al₂O₃ 0,5%) submetida ao teste de retardamento de chamas.



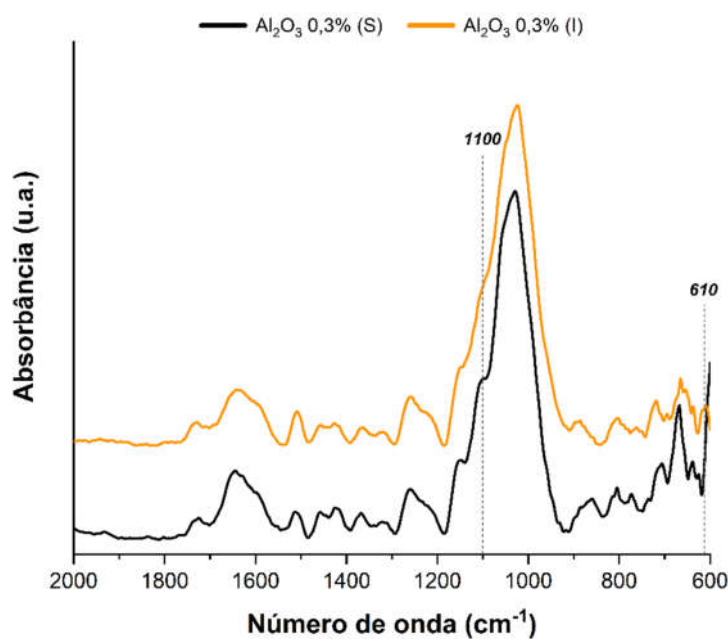
Apêndice G – Espectros FT-IR comparando a superfície (S) e o interior (I) do tratamento controle (C_{TRL}) da madeira de *Pinus elliottii*.



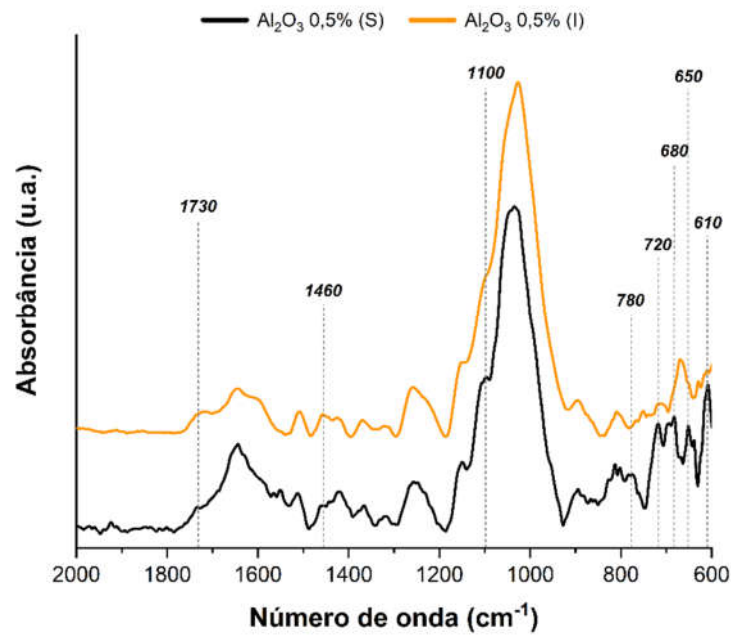
Apêndice H – Espectros FT-IR comparando a superfície (S) e o interior (I) da madeira de *Pinus elliotii* impregnada com uma carga de 0,1% de partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3 0,1%).



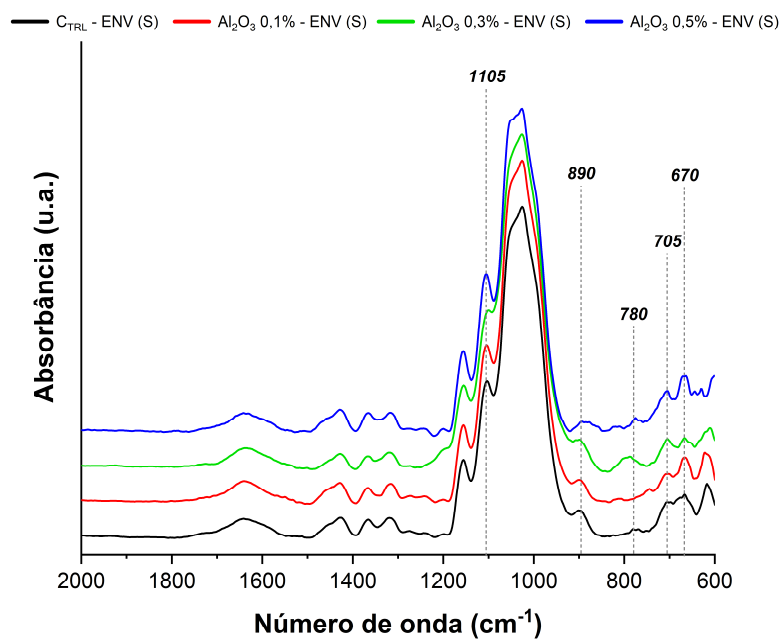
Apêndice I – Espectros FT-IR comparando a superfície (S) e o interior (I) da madeira de *Pinus elliotii* impregnada com uma carga de 0,3% de partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3 0,3%).



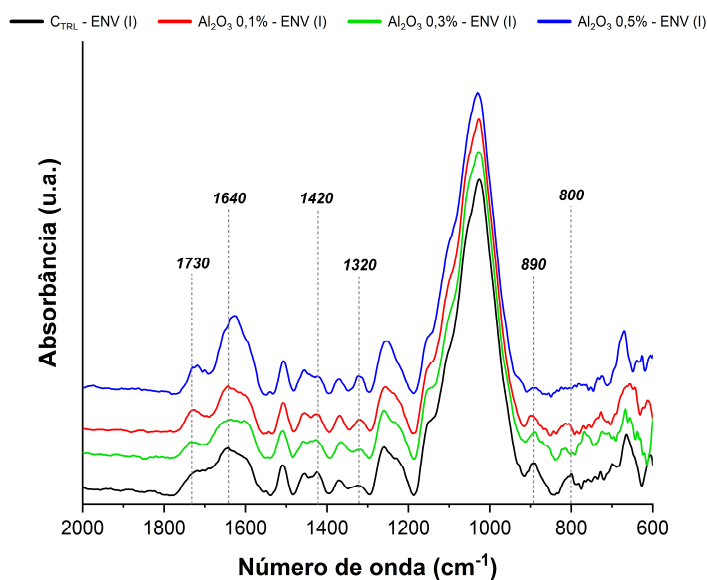
Apêndice J – Espectros FT-IR comparando a superfície (S) e o interior (I) da madeira de *Pinus elliotii* impregnada com uma carga de 0,5% de partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3 0,5%).



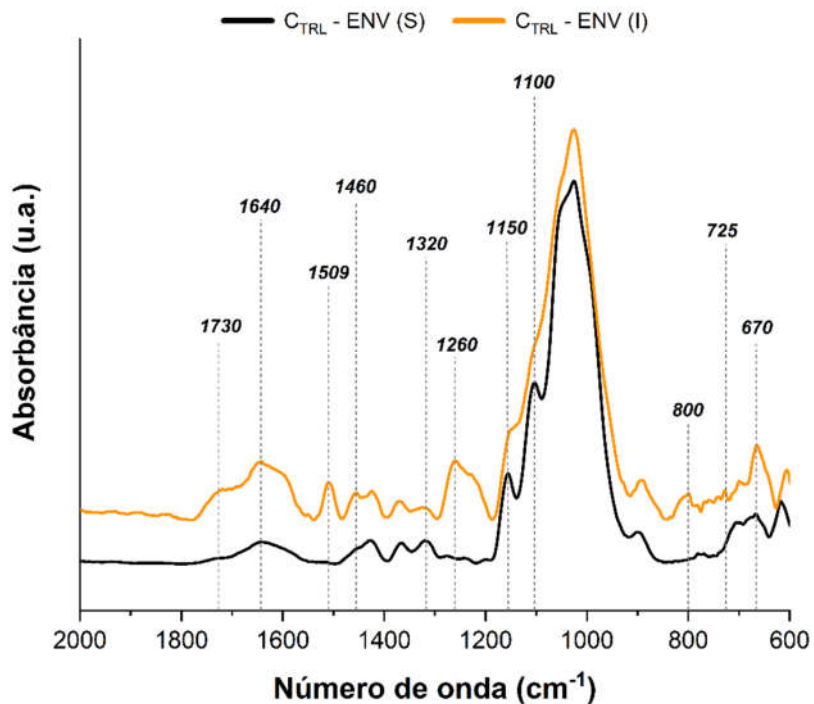
Apêndice K – Espectros FT-IR comparando todos os tratamentos da superfície (S) da madeira de *Pinus elliotii* submetida ao envelhecimento artificial (ENV).



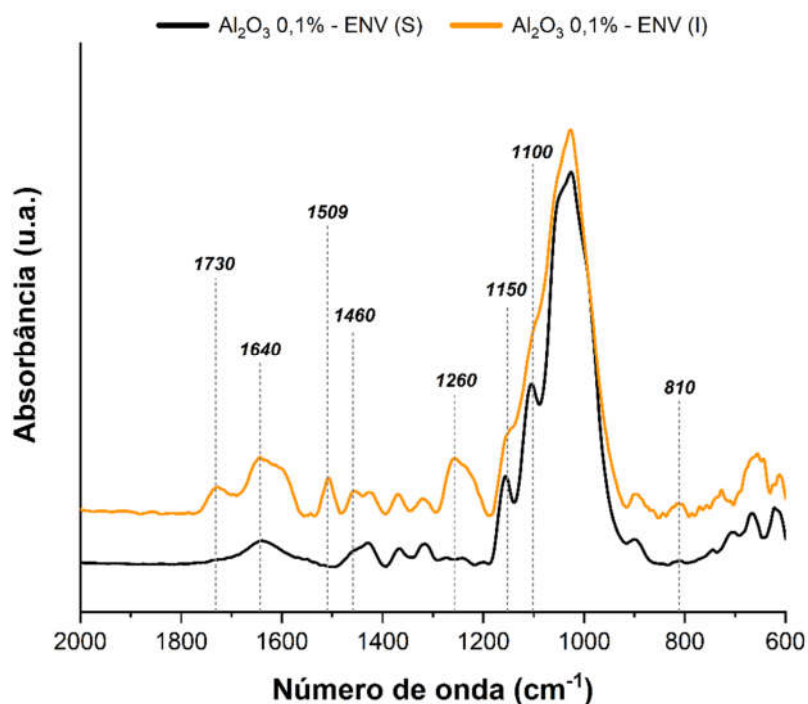
Apêndice L – Espectros FT-IR comparando todos os tratamentos do interior (I) da madeira de *Pinus elliottii* submetida ao envelhecimento artificial (ENV).



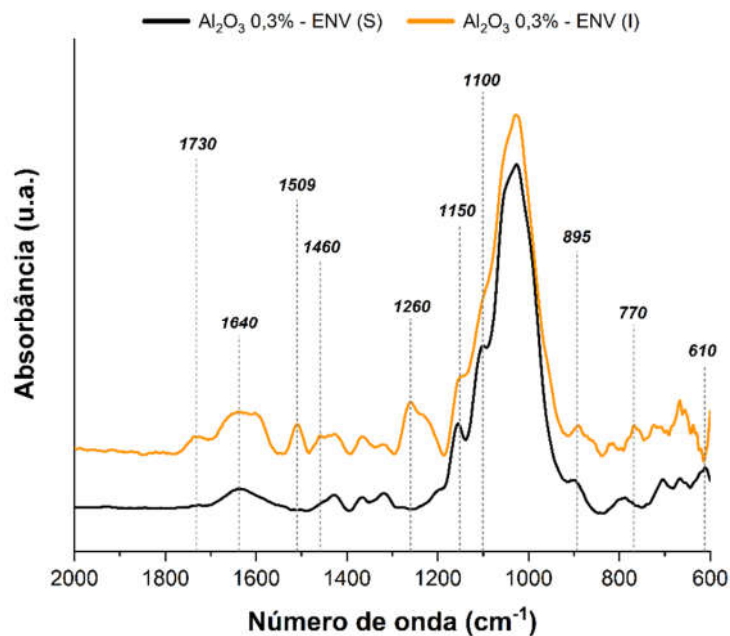
Apêndice M – Espectros FT-IR comparando a superfície (S) e o interior (I) do tratamento controle (C_{TRL}) da madeira de *Pinus elliottii* submetida ao ensaio de envelhecimento artificial (ENV).



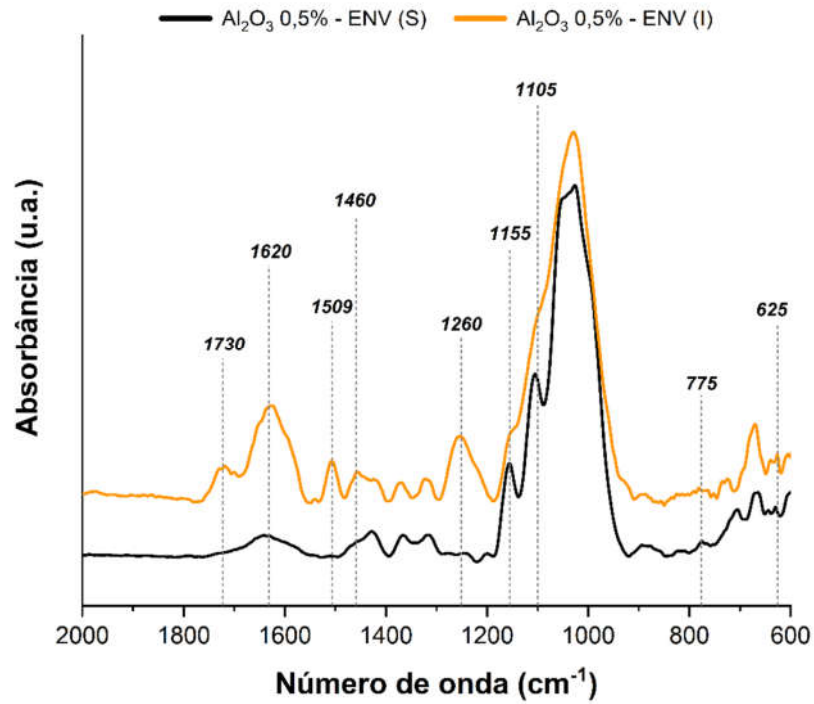
Apêndice N – Espectros FT-IR comparando a superfície (S) e o interior (I) da madeira de *Pinus elliotii* impregnada com uma carga de 0,1% de partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3 0,1%) submetida ao ensaio de envelhecimento artificial (ENV).



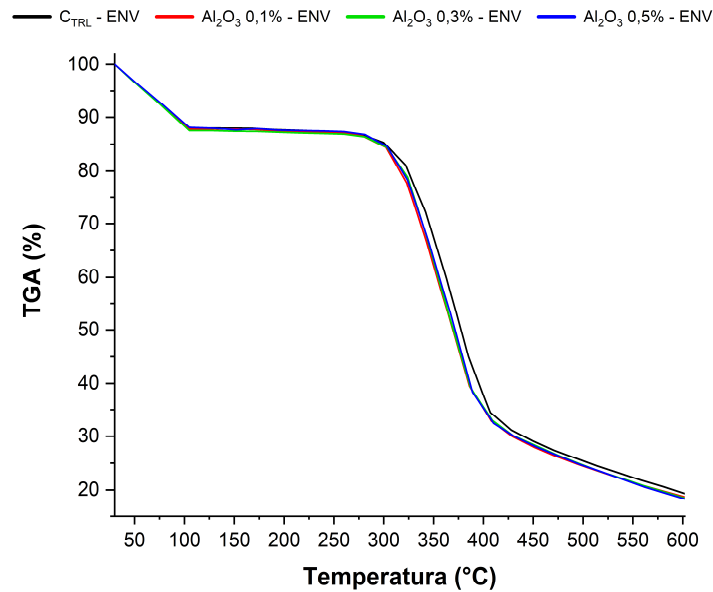
Apêndice O – Espectros FT-IR comparando a superfície (S) e o interior (I) da madeira de *Pinus elliotii* impregnada com uma carga de 0,3% de partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3 0,3%) submetida ao ensaio de envelhecimento artificial (ENV).



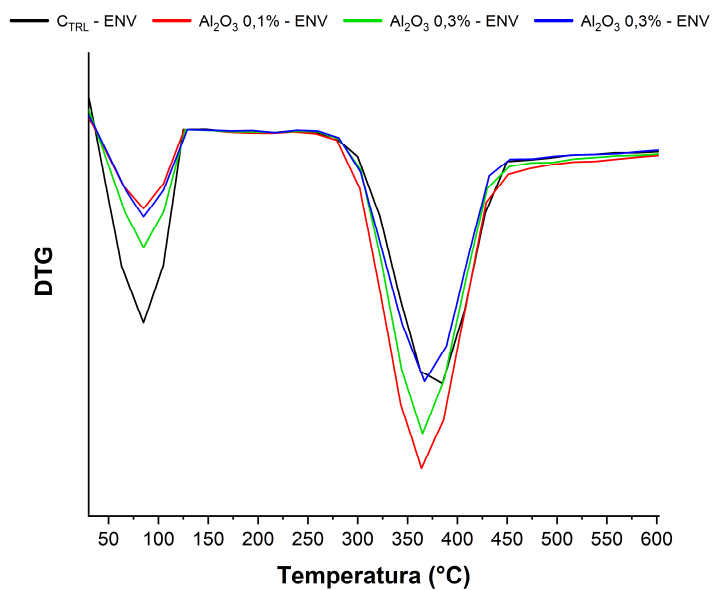
Apêndice P – Espectros FT-IR comparando a superfície (S) e o interior (I) da madeira de *Pinus elliotii* impregnada com uma carga de 0,5% de partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3 0,5%) submetida ao ensaio de envelhecimento artificial (ENV).



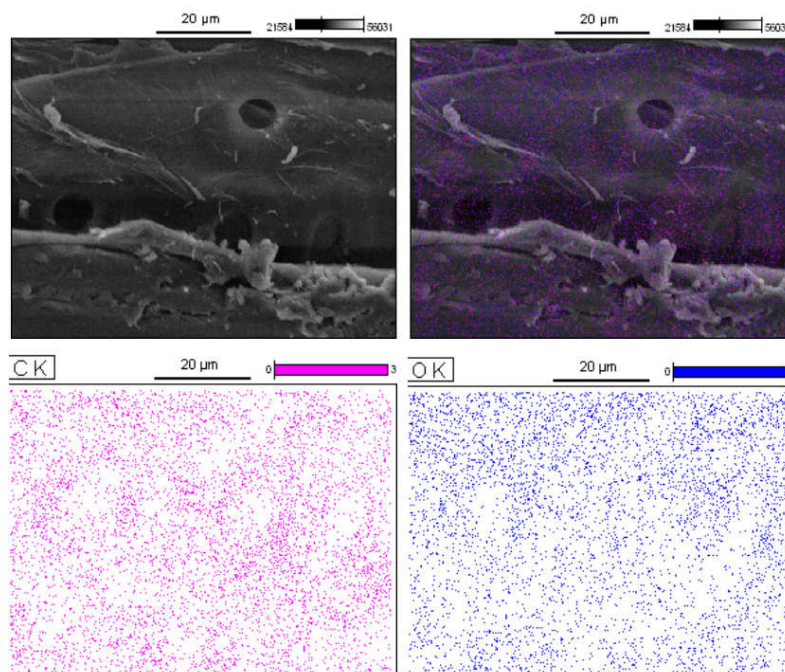
Apêndice Q – Curvas termogravimétricas (TGA) de todos os tratamentos da madeira de *Pinus elliotii* submetidas ao ensaio de envelhecimento artificial (ENV).



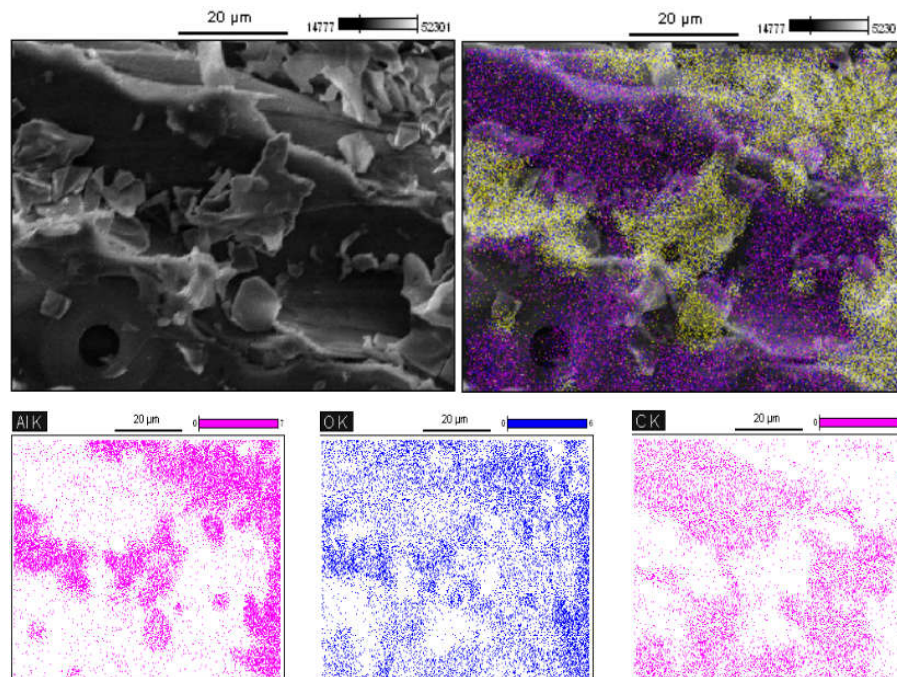
Apêndice R – Curvas de derivada termogravimétrica (DTG) de todos os tratamentos da madeira de *Pinus elliottii* submetidas ao ensaio de envelhecimento artificial (ENV).



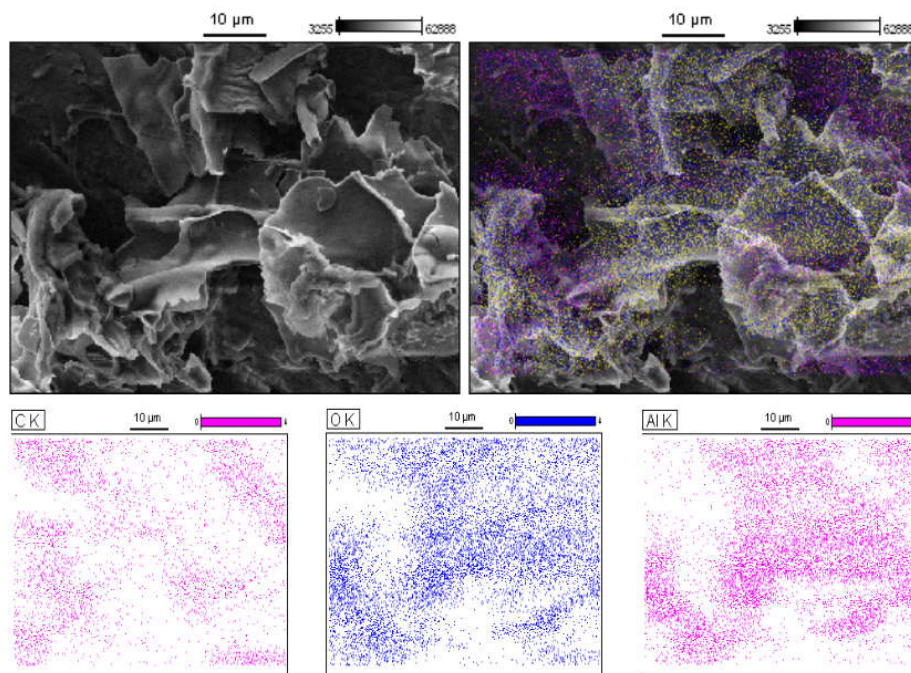
Apêndice S – Micrografias obtidas por microscópio eletrônico de varredura (MEV) e mapeamento dos componentes químicos presentes no *Pinus elliottii* (PE).



Apêndice T – Micrografias obtidas por microscópio eletrônico de varredura (MEV) e mapeamento dos componentes químicos presentes no *Pinus elliottii* impregnado com carga de 0,1% de partículas de óxido de alumínio (PE + Al₂O₃ 0,1%).



Apêndice U – Micrografias obtidas por microscópio eletrônico de varredura (MEV) e mapeamento dos componentes químicos presentes no *Pinus elliottii* impregnado com carga de 0,3% de partículas de óxido de alumínio (PE + Al₂O₃ 0,3%).



Apêndice V – Micrografias obtidas por microscópio eletrônico de varredura (MEV) e mapeamento dos componentes químicos no *Pinus elliottii* impregnado com carga de 0,5% de partículas de óxido de alumínio (PE + Al₂O₃ 0,5%).

