

**Escola de Engenharia de São Carlos
Instituto de Física de São Carlos
Instituto de Química de São Carlos**

**IMPREGNAÇÃO DE *PINUS CARIBAEA HONDURENSIS* COM
ÁLCOOL FURFURÍLICO E TETRA-ETIL-ORTOSILICATO.**

de

USP/IFSC/SBI

8-2-001231

WASHINGTON LUIZ ESTEVES MAGALHÃES

Dissertação apresentada à área
interunidades, para obtenção do título de
Mestre em Ciência e Engenharia de
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Milton Ferreira de Souza

**São Carlos
1998**

Magalhães, Washington Luiz Esteves

Impregnação de *Pinus caribaea hondurensis* com álcool furfúrico e tetraetilortosilicato/Washington Luiz Esteves Magalhães. --São Carlos, 1998. 120p.

Dissertação Mestrado –Área Interunidades – Ciência e Engenharia de Materiais, 1998.

Orientador: Prof. Dr. Milton Ferreira de Souza

1. Madeira. 2. Impregnação. 3. Modificação química.
I. Título.

Ciência e Engenharia de Materiais


UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de São Carlos
Instituto de Física de São Carlos
Instituto de Química de São Carlos

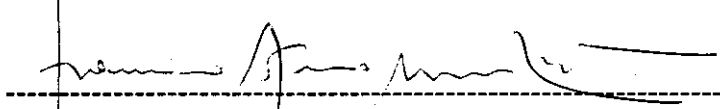
CAIXA POSTAL - 369
CEP 13560-970 - São Carlos/SP - Brasil
Tel/Fax: (016) 273-9777
E-mail: erica@if.sc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
WASHINGTON LUIZ ESTEVES MAGALHÃES, APRESENTADA A ÁREA
INTERUNIDADES EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA EESC-IFSC-
IQSC, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 08/9/1998.

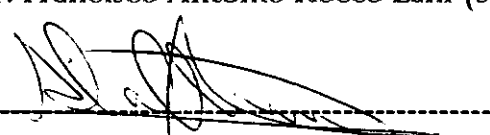
COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. *Milton Ferreira de Souza* (FCM-IIIFSC-USP)



Prof. Dr. *Francisco Antonio Rocco Lahr* (SET-EESC-USP)



Prof. Dr. *Alcides Lopes Leão* (UNESP)

À Beth, Breno e Tatiana pelo apoio, compreensão e sacrifícios.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não seria possível sem a colaboração de diversas pessoas e entidades. Entretanto não houve ninguém mais importante nesta jornada do que o Prof. Milton Ferreira de Souza, por mostrar o caminho com esmero, dedicação e abnegação.

Quero agradecer pelo financiamento dos materiais e das análises à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e também à PRONEX. Um especial agradecimento ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudo concedida. À Universidade de São Paulo em especial ao Instituto de Física de São Carlos (IFSC/ USP) por ter cedido as suas instalações.

Todo agradecimento é pouco aos amigos mato-grossenses José M. Henriques de Jesus, Adnauer Tarquínio Daltro, Walterley A. Moura e Salete Kiyoka Ozaki pelo apoio num começo difícil.

Ao grupo de Óptica pela oportunidade de poder trabalhar ao lado dos pesquisadores mais renomados do país.

Ao grupo de Raios-X do Instituto de Química de São Carlos, em especial à técnica Vânia Cardoso pelos difratogramas.

Ao grupo de espectroscopia do Instituto de Química de São Carlos, em especial ao técnico Ms. Mauro Roberto Fernandes pelos espectros de IR.

Ao grupo de microscopia eletrônica do Instituto de Física de São Carlos, em especial ao Dr. Nelson José Heraldo Gallo e ao Ms. Marcelo Assumpção Pereira da Silva pelas análises sempre seguras e precisas.

Ao Departamento de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos, em especial ao Prof. Dirceu Spinesi e ao técnico João Gerônimo Bernardi pelo apoio e ensaios.

Ao grupo de Polímeros do Instituto de Física de São Carlos, em especial à técnica Dra. Débora Tereza Balogh pelas dicas de como preparar uma pastilha de KBr e pelo extrator de solventes cedido.

Ao grupo de Ressonância Magnética do Instituto de Física de São Carlos, em especial ao Prof. Dr. Tito Bonagamba e ao Ms. Fábio Becker Guedes pela colaboração científica de inestimável valor.

Ao grupo de Ciência dos Materiais do Instituto de Física de São Carlos, em especial ao Prof. Ariovaldo O. Florentino pelo reagente TEOS gentilmente cedido para as minhas pesquisas.

Aos colegas do Laboratório de Cerâmicas Avançadas, Robson Miranda Soares, Paulo Batista dos Santos, Inacio Regiani, Paulo Henrique Aguirre, Jean Yamamoto, Deusdedit Lineu Spavieri e Roberto Vilanova pelo companheirismo, ajuda desinteressada, paciência em ouvir e sugestões valiosas.

A meus familiares Washington João, Hélia Maria, Graziela, Grace e Thompson Hélio Magalhães e Maria Teresa do Couto com os quais sempre pude e posso contar, muito obrigado por tudo.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

RESUMO

ABSTRACT

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Possíveis tratamentos destinados à madeira sólida	13
2.1.1 Tratamento térmico	14
2.1.2 Impregnação com polímeros ou monômeros	15
2.1.3 Modificação química da parede celular da madeira	23
2.1.3.1. Acetalização	23
2.1.3.2. Eterificação	25
2.1.3.3. Esterificação	28
2.1.4 Deposição de sais e açúcares, ácidos e organometálicos	32
2.2 Modelagem dos tratamentos químicos	35
3 METODOLOGIA	38
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4.1 Espectros de infravermelho	46
4.2 Difractogramas de raios-X	59

4.3 Microscopia eletrônica de varredura, M.E.V.	69
4.4 Espectros de alta resolução em sólidos por ressonância magnética nuclear de ^{13}C com polarização cruzada e rotação da amostra em torno do ângulo mágico.	88
4.5 ASE e WRE	93
4.6 Ensaio de flexão estática simples	103
5 CONCLUSÃO	108
6 CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS DESTE TRABALHO	112
8 BIBLIOGRAFIA	114

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1	Desenho esquemático de estrutura de madeira mole.	4
FIGURA 2.2	Foto do microscópio eletrônico de madeira	4
FIGURA 2.3	Desenho esquemático de uma célula de madeira	6
FIGURA 2.4	Acima: unidade de celubiose. Abaixo: extremidades das cadeias	7
FIGURA 2.5	Desenho esquemático mostrando a localização dos cristalitos	8
FIGURA 2.6	Desenho esquemático de cela unitária do cristalito de celulose	9
FIGURA 2.7	Desenho esquemático dos planos cristalinos de um cristalito	10
FIGURA 2.8	Modelo da molécula de lignina	11
FIGURA 2.9	Esquema das reações de sais de cobre, cromo e arsênio com a	33
FIGURA 2.10	Modelo de modificação química da madeira	36
FIGURA 3.1	Esquema de funcionamento da autoclave	41
FIGURA 4.1	Espectros de infravermelho de gel de TEOS, pinus sem	47
FIGURA 4.2	Espectros de infravermelho de resina furânica, pinus sem	50
FIGURA 4.3	Variação da relação entre intensidades do espectro	51
FIGURA 4.4	Variação da relação entre intensidades do espectro	52
FIGURA 4.5	Espectros de infravermelho de: a- produto da reação	55
FIGURA 4.6	Variação da relação entre intensidades do espectro de	57
FIGURA 4.7	Difratogramas de raios-X na direção tangencial	60
FIGURA 4.8	Difratogramas de raios-X na direção longitudinal	62
FIGURA 4.9	Difratograma de raios-X na direção tangencial	63
FIGURA 4.10	Difratograma de raios-X na direção longitudinal	64
FIGURA 4.11	Difratograma de raios-X na direção tangencial	65
FIGURA 4.12	Difratograma de raios-X na direção longitudinal	66
FIGURA 4.13	Micrografia eletrônica de varredura com feixe de elétrons	70
FIGURA 4.14	Micrografia eletrônica de varredura de região de fratura	71
FIGURA 4.15	Micrografia eletrônica de varredura com feixe de elétrons	72
FIGURA 4.16	Micrografia eletrônica de varredura com feixe de elétrons	72
FIGURA 4.17	Acima: micrografia eletrônica de varredura com feixe de	73
FIGURA 4.18	Acima: micrografia eletrônica de varredura com feixe de	74
FIGURA 4.19	Micrografia eletrônica de varredura de corte transversal	75
FIGURA 4.20	Mapeamento de Si por emissão de raios-X a partir da mesma	76
FIGURA 4.21	Micrografia eletrônica de varredura com aumento de 1.000X	77
FIGURA 4.22	Mapeamento de Si por emissão de raios-X a partir da mesma	77
FIGURA 4.23	Micrografia eletrônica de varredura com feixe de elétrons	79
FIGURA 4.24	Micrografia eletrônica de varredura de região de fratura em	80
FIGURA 4.25	Micrografia eletrônica de varredura da mesma região de fratura	80
FIGURA 4.26	Micrografia eletrônica de varredura de região de fratura em	81
FIGURA 4.27	Micrografia eletrônica de varredura de região fraturada de	82
FIGURA 4.28	Detalhe de uma das células fraturadas da FIGURA 4. 27	82
FIGURA 4.29	Detalhe da desfibrilação da parede da célula mostrada na	83
FIGURA 4.30	Detalhe das fibrilas da FIGURA 4. 29	83
FIGURA 4.31	Micrografia eletrônica de varredura de região fraturada	84
FIGURA 4.32	Detalhe de célula fraturada em madeira duplamente impregnada	85
FIGURA 4.33	Células em região de fratura da mesma amostra da FIGURA432	86
FIGURA 4.34	Espectros de alta resolução em sólidos por ressonância	88

FIGURA 4.35 ASE em função da carga % em peso de TEOS	94
FIGURA 4.36 WRE em função da carga % em peso de TEOS	94
FIGURA 4.37 ASE em função de carga % em peso de FFA.	96
FIGURA 4.38 WRE em função da carga % em peso de FFA.	96
FIGURA 4.39 ASE para madeira impregnada com uma mesma carga de TEOS	98
FIGURA 4.40 WRE para madeira impregnada com uma mesma carga de	98
FIGURA 4.41 ASE para madeira impregnada com uma mesma carga de TEOS	99
FIGURA 4.42 WRE para madeira impregnada com uma mesma carga de	99
FIGURA 4.43 Tensão de ruptura na flexão estática pura, para madeiras	104
FIGURA 4.44 Tensão de ruptura na flexão estática pura, para madeiras	105
FIGURA 4.45 Tensão de ruptura na flexão estática pura em função da carga	106

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ASE	Coeficiente de eficiência anti inchamento
CCA	Sais de cromo, cobre e arsênio
DCM	Dicloro metano
FFA	Álcool furfurílico
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MMA	Meta acrilato de metila
P.A.	Para análise
PTS	Ácido para tolueno sulfônico
TEOS	Tetra etil ortosilicato
WRE	Coeficiente de eficiência à repelência de água

RESUMO

Pinus caribae hondurensis foi impregnado pelo processo vácuo/pressão, com tetra etil ortosilicato (TEOS) e álcool furfúrico (FFA). Os reagentes foram introduzidos com seus respectivos catalisadores ácidos, e após aquecimento promoveu-se a polimerização no interior da madeira. Os métodos de caracterização utilizados foram a difração de raios-X, a microscopia eletrônica, a espectroscopia de infravermelho e a ressonância nuclear magnética de sólido. O tratamento com TEOS trouxe pequenas melhorias na resistência mecânica e na estabilidade dimensional da madeira. Houve formação do gel de TEOS entre as cadeias de celulose com diminuição de sua cristalinidade. Foram analisadas as causas da perda de resistência mecânica e aumento da estabilidade dimensional da madeira tratada com FFA. A madeira impregnada com FFA apresentou aumento da cristalinidade da celulose e comportamento frágil na fratura. A resina de FFA não preenche o lúmen das células da madeira, mas reage com os sítios OH e deposita-se na superfície das paredes celulares. O duplo tratamento, primeiramente com TEOS e depois com FFA, melhora a estabilidade dimensional sem diminuir a resistência mecânica da madeira.

ABSTRACT

Pinus caribae hondurensis was impregnated by the vacuum/pressure process with tetra ethyl orthosilicate (TEOS) and furfuryl alcohol (FFA). The reagents were introduced together with their acid catalysts. After heating treatment reaction was promoted within the interior of the wood. Characterization was done by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy and solid state nuclear magnetic resonance. TEOS impregnation leads to slight improvements of wood mechanical resistance and wood dimensional stability. Gel from TEOS reactions was formed between the cellulose chains with decrease of crystallinity. The causes of loss of mechanical resistance and increase in dimensional stability were analyzed in wood treated with FFA. Wood impregnated with FFA showed increase in cellulose crystalline ordering and also fragile fracture behavior. FFA resin did not fill the wood cell lumen, but reacted with OH sites and covered the cell wall surfaces. Double treated wood, firstly with TEOS and after with FFA, had the dimensional stability improved without decrease in mechanical resistance.

INTRODUÇÃO

Abordaremos a modificação química de madeira sólida de reflorestamento, através de impregnação com álcool furfúrico e alcoxido de silício, assim como sua caracterização física e química.

O trabalho destina-se a compreender melhor a madeira como um compósito. Entender microscopicamente a sua composição e as causas que a levam ter determinados comportamentos diante de situações específicas, como quando submetidas a carga estática e a absorção de água.

Pretende-se promover modificação química da madeira de forma a eliminar ou diminuir as suas três principais desvantagens, que são flamabilidade, biodeterioração e higroscopicidade. Espera-se ainda aumentar as propriedades de resistências mecânicas da madeira macia de crescimento rápido proveniente de reflorestamento.

O método empregado consiste em impregnar peças de madeira porosa com reagentes no estado líquido e depois promover polimerização *in situ* com catalisador e aquecimento, e em seguida caracterizar o compósito para saber se a reação ocorreu com sítios ativos da madeira ou apenas entre os reagentes preenchendo vazios e depositando-se sobre superfícies.

Foram utilizados diversos métodos de caracterização das propriedades física, química e de resistência mecânica da madeira antes e após o tratamento de impregnação, como espectroscopia de infravermelho, difração de raios-X,

microscopia eletrônica de varredura, ressonância nuclear magnética de sólido e ensaios mecânicos.

A madeira utilizada foi o *Pinus caribaea hondurensis*, bastante comum nos reflorestamentos dos estados brasileiros de Minas Gerais e São Paulo.

Não fizeram parte dos estudos a cinética da reação heterogênea entre a madeira sólida e os reagentes líquidos, assim como a determinação da resistência da madeira a ataques por fungos e térmitas, apesar de esperarmos aumento desta resistência com o tratamento dado à madeira. Mecanismos de impregnação e secagem em meios porosos, e resistência à chama também não foram abordados nesta pesquisa.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Podemos distinguir duas grandes variedades de árvores: as gimnospermas e as angiospermas. As gimnospermas, ou como as trataremos aqui, madeiras moles, possuem estruturas muito mais simples que as angiospermas, ou madeiras duras.

Uma estrutura típica das madeiras moles está esquematizada na FIGURA 2.1 e FIGURA 2.2. Os elementos que conduzem fluidos são os traqueídeos longitudinais e os raios. As células parenquimatosas, que estocam carboidratos na árvore viva, incluem os parênquimas longitudinais, as células epiteliais que circundam os canais de resina, e os parênquimas radiais. Os canais de resina, horizontais e longitudinais, que estão presentes em algumas espécies de pinheiros, não são consideradas como células, uma vez que são espaços intercelulares.

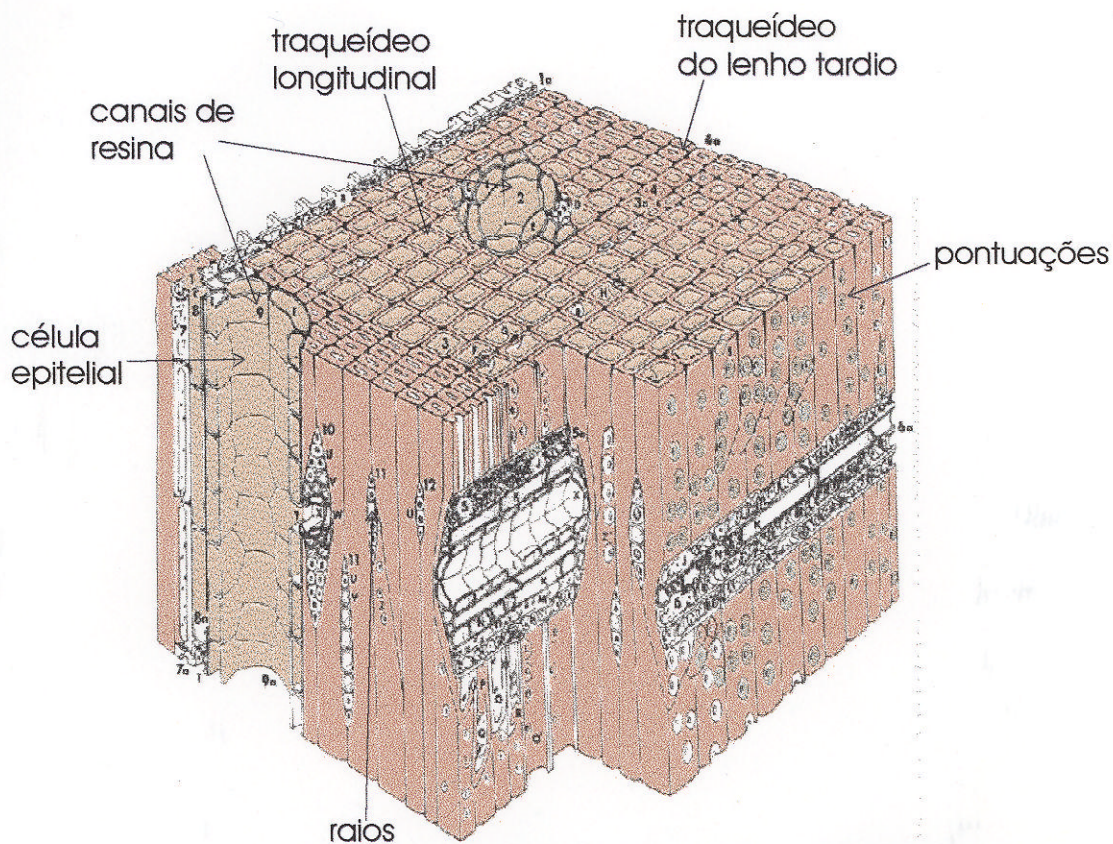


FIGURA 2.1 - Desenho esquemático de estrutura de madeira mole. Siau (1971)

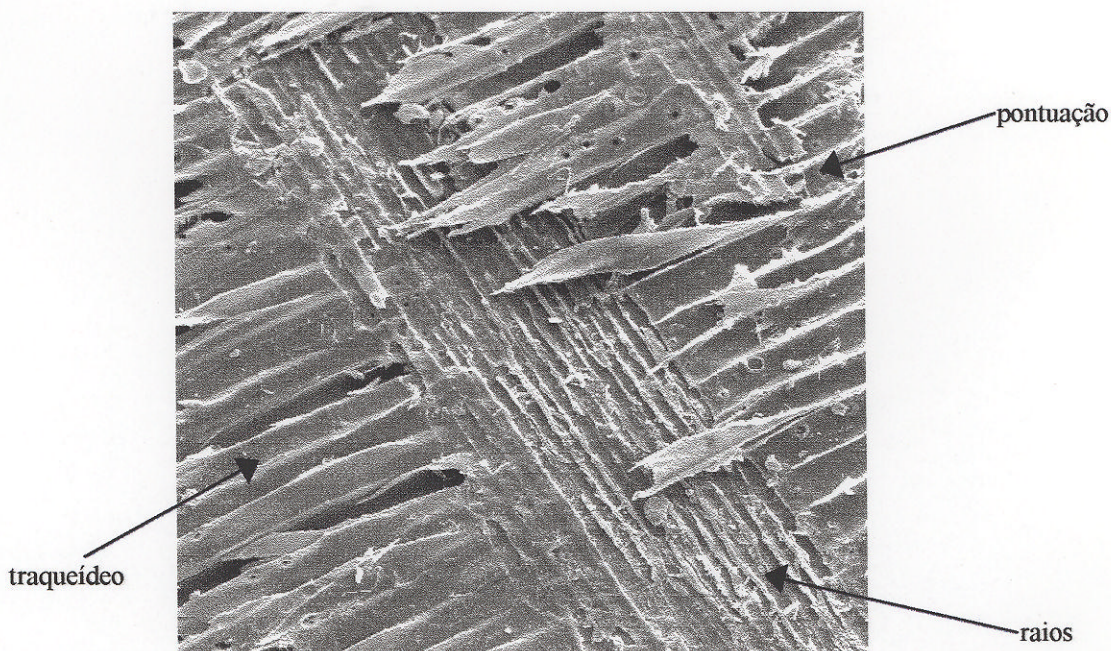


FIGURA 2.2 - Foto do microscópio eletrônico de madeira proveniente de *Pinus caribaea hondurensis*. Mostra células cortadas longitudinalmente.

Os traqueídeos longitudinais são os elementos que estão em maior número nas gimnospermas, e podem ser de dois tipos, dispostos de forma circular ao longo do tronco da árvore, conforme tenham sido formados em uma ou outra estação do ano, determinando anéis de crescimento que podem ser visualizados a olho nu. Os traqueídeos do lenho tardio ou outonal, ou estival possuem paredes celulares mais espessas, o lúmen e o diâmetro das células são menores, comparados aos traqueídeos do lenho inicial ou primaveril. Além de apresentarem maiores densidade e resistência mecânica, também apresentam maior resistência ao fluxo de fluidos. O diâmetro tangencial dos traqueídeos pode variar entre 15 e 80 μm de acordo com a espécie, e o comprimento está entre 1.200 e 7.500 μm (1,2 e 7,5 mm), com uma razão comprimento para diâmetro de aproximadamente 100. Existem orifícios nas bordas dos traqueídeos, as pontuações, que permitem o fluxo entre células adjacentes.

As paredes das células, veja FIGURA 2.3 são formadas segundo Fengel; Wegner (1989) por três camadas concêntricas chamadas de primária (P), secundária (S) e terciária (T); sendo que a secundária apresenta duas ou três subcamadas S1, S2 e S3, e a terciária pode apresentar rugas. Entre células existe uma fina camada, a lamela, que cola as células entre si, para formarem o tecido vegetal da madeira. A espessura da parede celular é formada principalmente pela camada secundária.

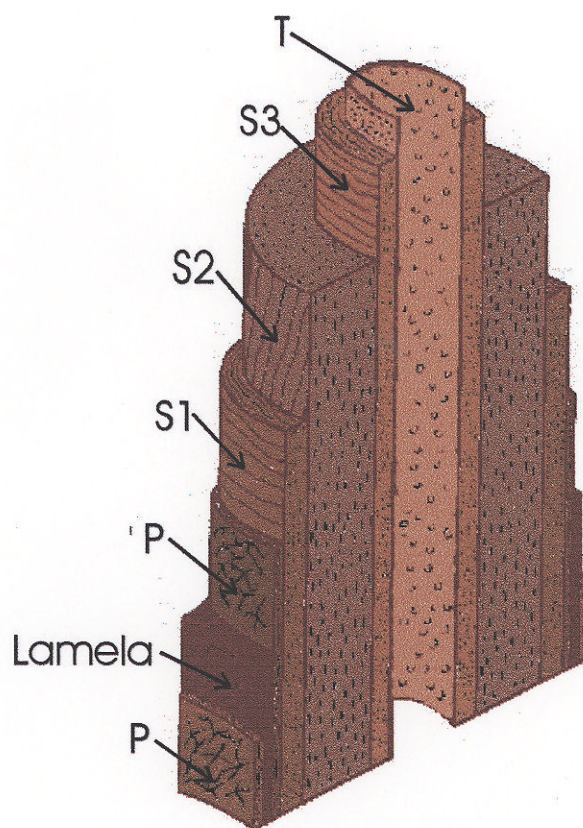


FIGURA 2.3 - Desenho esquemático de uma célula de madeira mostrando as diversas camadas da parede celular. P- camada primária; S1, S2 e S3 - subcamadas da camada secundária; T - camada terciária com rugas; Lamela - fina camada entre células. Siau (1971).

A madeira permanece estável por longo tempo, e pode ser considerada um compósito heterogêneo e anisotrópico conforme Monties (1991), formado de fibras (celulose), uma matriz (poliose e lignina) e aditivos (água e extrativos).

A celulose é o principal constituinte da parede celular e também responsável pelas suas propriedades mecânicas e higroscópicas. É um polímero natural de cadeia longa e linear, contendo moléculas de diferentes comprimentos, compostas de unidades de celubiose, com comprimento de 1,03 nm, que se repetem, unidas por ligações β -glicosídicas, veja FIGURA 2.4. O peso molecular da celulose

tem grande variação, está entre 50.000 e 2,5 milhões; o comprimento de uma cadeia com grau de polimerização de 14.000 é de 7,2 μm .

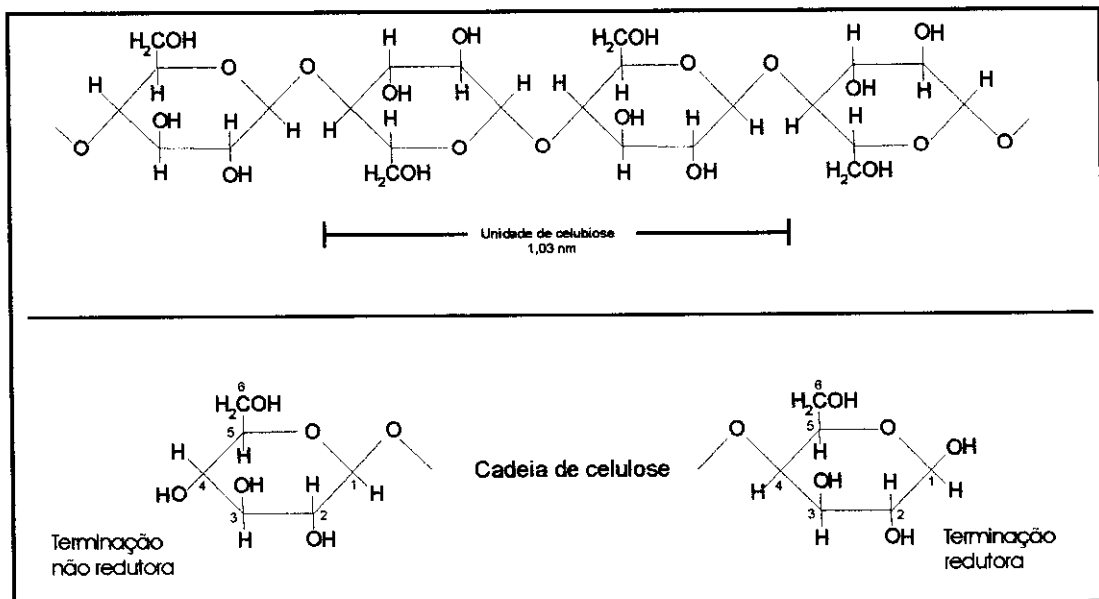


FIGURA 2.4 - Acima: unidade de celubiose. Abaixo: extremidades das cadeias de celulose. Fengel; Wegner (1989)

A celulose contida na parede celular é organizada em fibrilas, com diâmetros na faixa de 2 a 4 nm, veja Fengel; Wegner (1989). Estas unidades básicas estão associadas em feixes para formarem sistemas maiores com diâmetros de 10 a 30 nm, as chamadas microfibrilas. O espaço interfibrilar varia entre 1,2 e 5 nm quando as fibras estão molhadas e é de cerca de 1 nm quando secas. A celulose representa em média 50% em peso da madeira seca, deste total, cerca de 65% é formado por celulose cristalina. As regiões com cadeias de celulose orientadas são chamadas de cristalitos veja figura FIGURA 2.5. Nas FIGURAS 2.6 e 2.7 estão representados uma cela e os planos cristalinos da celulose, respectivamente.

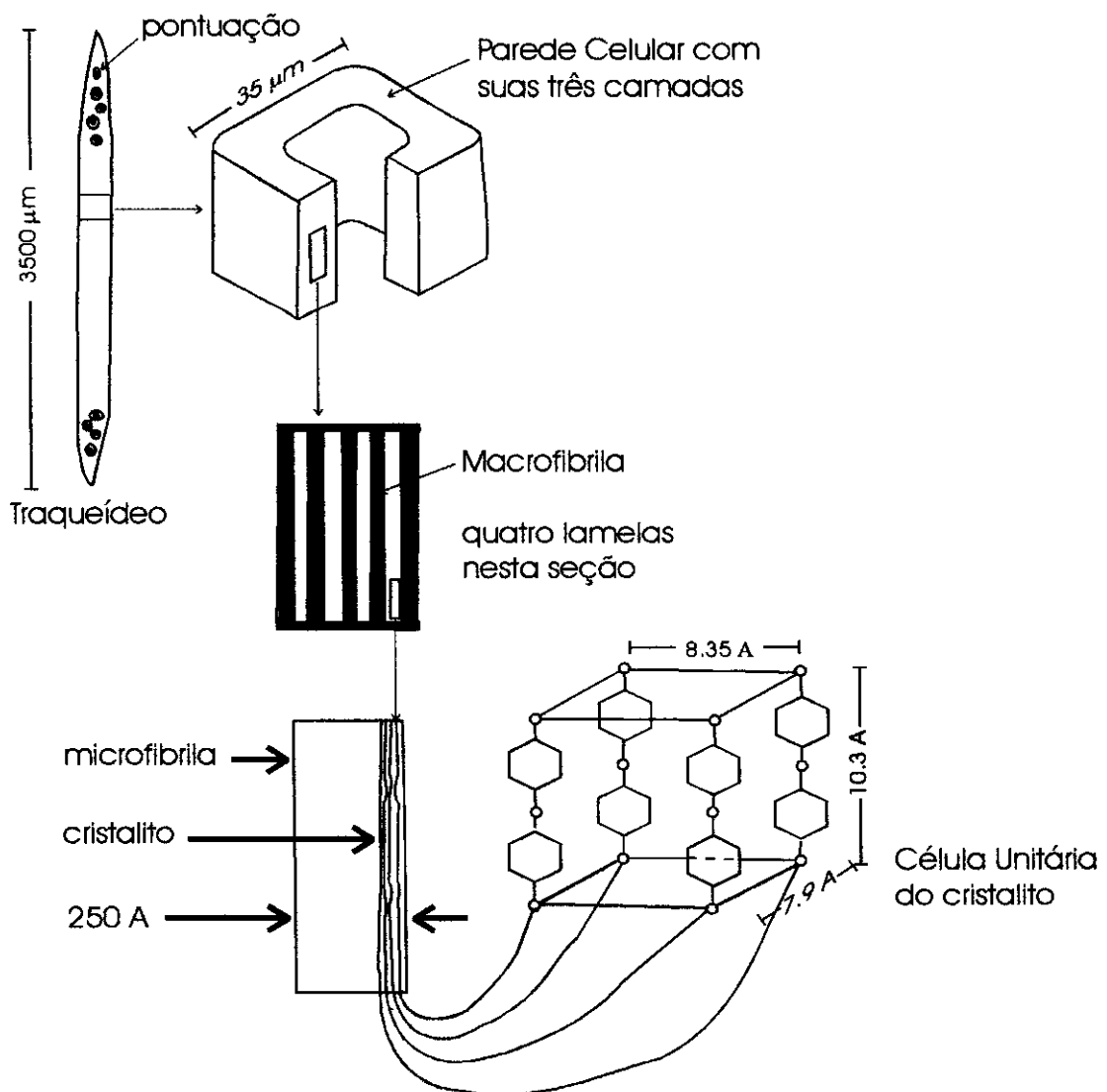


FIGURA 2.5- Desenho esquemático mostrando a localização dos cristaltos de celulose na parede celular. Siau (1971).

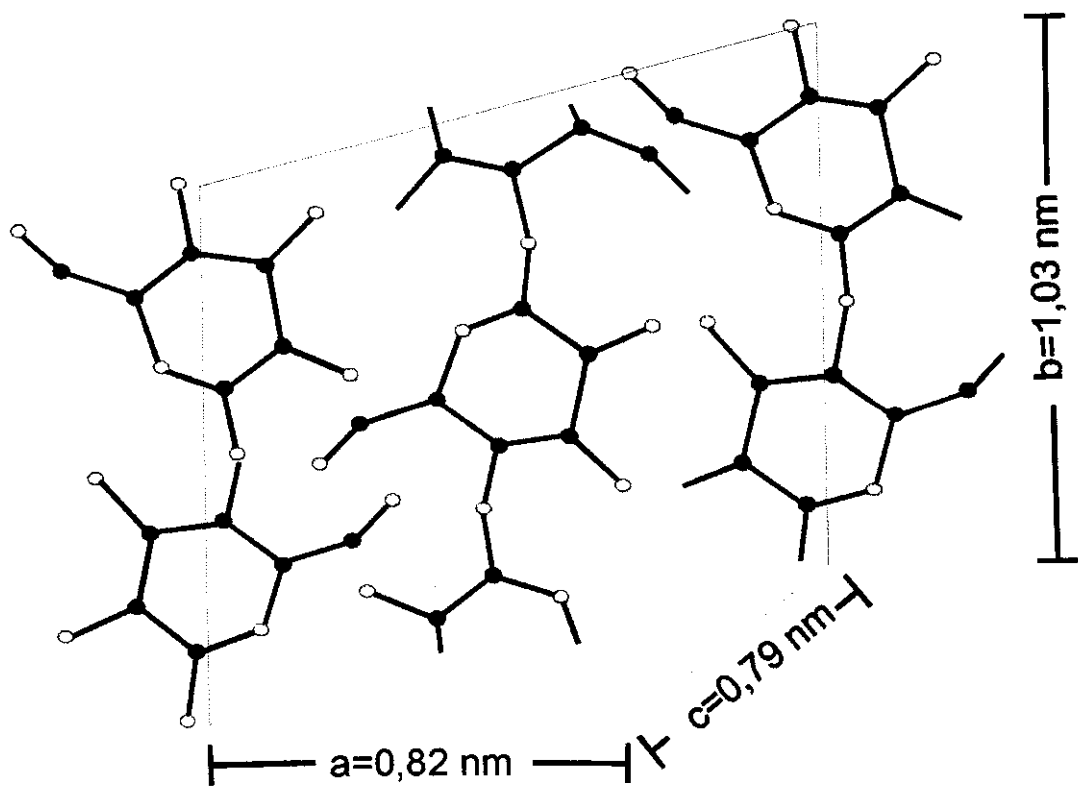


FIGURA 2.6 - Desenho esquemático de cela unitária do cristalito de celulose. Os círculos cheios representam átomos de carbono, os círculos vazios representam átomos de oxigênio. Os átomos de hidrogênio não foram representados para maior clareza do desenho. Observe que a cadeia de celulose central da cela unitária está no sentido contrário das cadeias dos carbonos dos cantos, além de estar deslocada de $\frac{1}{4}$ de b . Fengel; Wegner (1989).

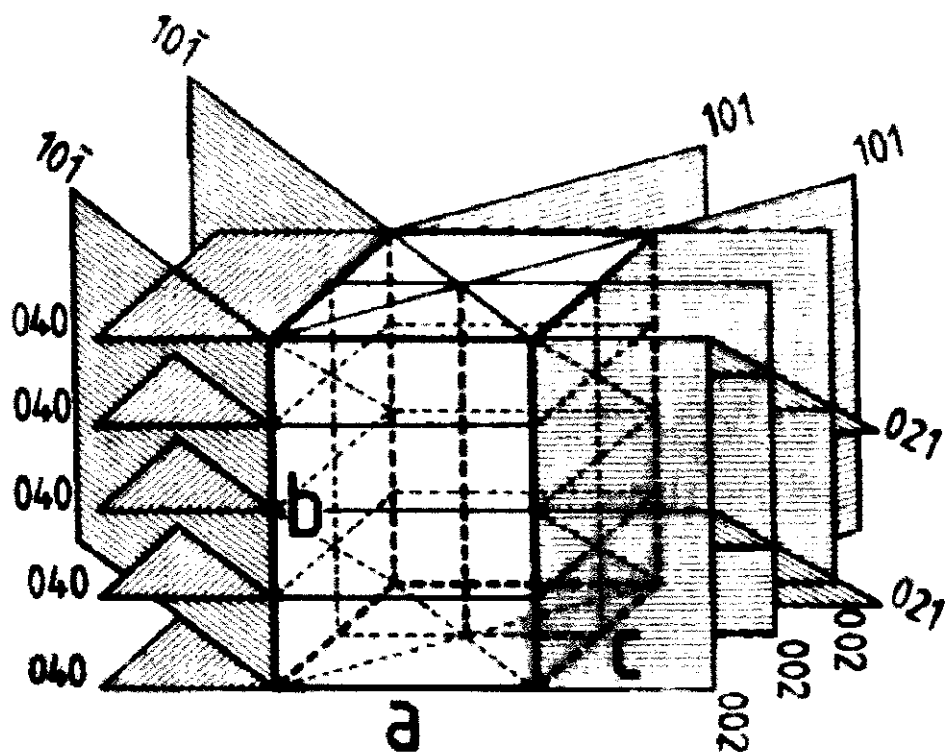


FIGURA 2.7 - Desenho esquemático dos planos cristalinos de um cristalito de cadeias de celulose. Os eixos a, b, c são os mesmos da FIGURA 2.6. Foram usados os índices de Miller para representar as famílias de planos. Fengel; Wegner (1989).

As polioses da parede celular diferem da celulose i) pela composição química, são formadas por diversas unidades de açúcares; ii) pelo peso molecular, é muito menor, com grau de polimerização em torno de 200; iii) além de ser possível algumas pequenas ramificações da cadeia. As polioses são passíveis de sofrerem hidrólise por ácidos diluídos transformando-se em açúcares e açúcares ácidos.

As polioses podem ser consideradas como um agente de acoplamento entre a celulose e a lignina, e são orientadas essencialmente na direção paralela às moléculas de celulose.

A lamela intercelular na madeira quase não apresenta fibras sendo formada por lignina. A lignina é um polímero muito complexo, tridimensional, amorfo, consistindo de unidades propano-fenólicas. Veja na figura 2.8 o modelo proposto por Adler apud Fengel; Wegner (1989)¹.

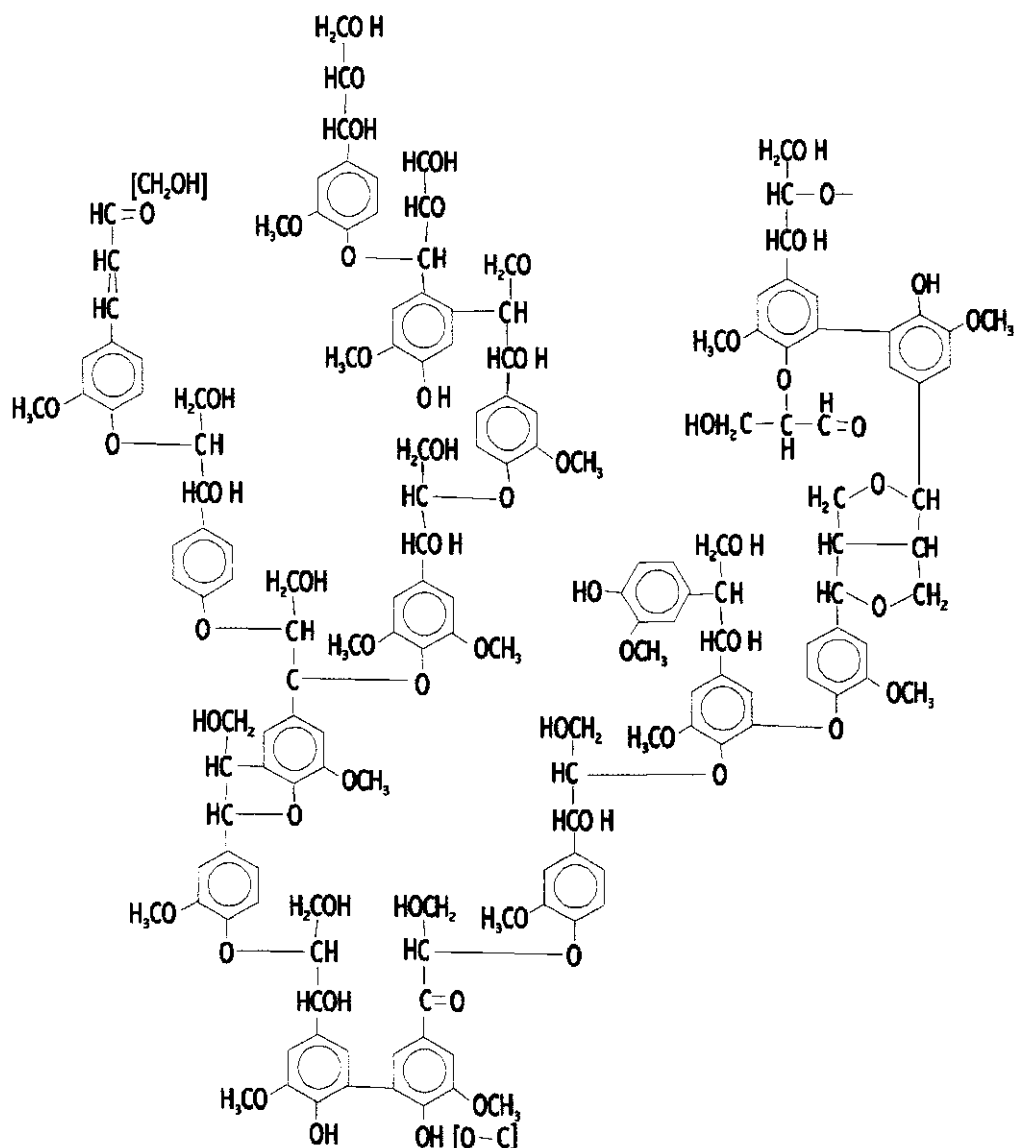


FIGURA 2.8 - Modelo da molécula de lignina segundo Adler apud Fengel; Wegner (1989)¹.

¹ADLER, e., 1977, Wood Sci. Technol. 11, 169-218

Segundo Sun; Hawke (1996), a madeira apresenta resistência mecânica comparável ao aço, resguardadas as devidas proporções em peso, porém algumas desvantagens vem diminuindo a sua utilização.

A madeira possui sítios ativos identificados como sendo grupos hidroxilas, e outros grupos que contenham oxigênio, que são aptos a fazer ligações de hidrogênio com moléculas de água, ou entre si. Sendo mais higroscópicas que a lignina, a celulose e as polioses são as principais responsáveis pela absorção de umidade. Absorção ou desorção de água ocorrem de acordo com as variações de umidade a que está sujeita a madeira, alternando inchamento e retração anisotrópicos, mudando portanto as suas dimensões, podendo causar fratura mecânica segundo Ellis (1994) e Laantera (1993).

A biodegradação da madeira por microorganismos, insetos, térmitas e animais marinhos, se dá, segundo Rowell (1982), porque os organismos reconhecem os polímeros polissacarídeos da parede da célula e têm enzimas específicas capazes de hidrolisar estes polímeros em unidades digeríveis.

A madeira possui componentes inflamáveis, porque com o aumento de temperatura sofre reações de hidrólise, de oxidação, de desidratação e de pirólise, com eliminação de gases inflamáveis.

Apesar das vantagens da madeira sobre outros materiais, suplantarem as desvantagens citadas acima, ainda persiste no Brasil, preconceito injustificado quanto à utilização em larga escala da madeira.

Com a finalidade de reduzir ou até mesmo eliminar estas desvantagens, diversos tratamentos químicos à madeira sólida, foram propostos. A modificação química da madeira, ou seu envenenamento, podem impedir a biodegradação. Pode-se também reduzir a combustibilidade da madeira, de forma semelhante. Se as reações químicas modificarem os sítios ativos, impedem-se o inchamento e a retração. Aumentando-se a densidade da madeira, com resinas que aumentem o grau de polimerização, quer da lignina ou dos polissacarídeos (celulose e polioses), aumenta-se também a resistência mecânica.

Tratamento físico e/ou químico dado à madeira pode eventualmente torná-la repelente à água, o que significa dizer que absorve água a uma taxa menor que a madeira não tratada.

2.1 POSSÍVEIS TRATAMENTOS DESTINADOS À MADEIRA SÓLIDA

São inúmeros os tratamentos feitos à madeira sólida, poucos são os utilizados comercialmente em larga escala. Apresentaremos os relacionados com a química da madeira sólida, disponíveis na literatura internacional, e agrupadas aqui de maneira didática:

- 1) TRATAMENTO TÉRMICO;
- 2) IMPREGNAÇÃO COM POLÍMEROS OU MONÔMEROS;

3) MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA PAREDE CELULAR:

ACETALIZAÇÃO, ETERIFICAÇÃO, ESTERIFICAÇÃO;

4) DEPOSIÇÃO DE SAIS E AÇÚCARES, ÁCIDOS E

ORGANOMETÁLICOS;

5) PLASMA FRIO.

2.1.1 TRATAMENTO TÉRMICO

Aquecendo-se a madeira sob vácuo ou ausência de oxigênio, a altas temperaturas (350 °C), por curto período de tempo, a lignina flui e a hemicelulose se decompõe, ocorre carboxilação dos grupos hidroxilas e aldeídicos o que produz polímeros insolúveis, aumenta a estabilidade dimensional em 40 % e diminui a resistência mecânica em 50 %, veja Rowell; Konkol (1987) e Christiansen (1991). O tratamento térmico reduz a higroscopicidade da madeira. Este tratamento chama-se “staybwood”. Pode-se também utilizar uma temperatura mais baixa durante um intervalo de tempo mais longo.

Existe um outro tratamento térmico com compressão, chamado de “staypak”. Antes de ser comprimida, a madeira deve ter entre 30 e 65 por cento de umidade. A pressão aplicada deve estar entre 1.400 e 1.600 lb/in² a uma temperatura entre 170 e 177 °C, o tempo de compressão depende da espessura da lâmina, a densidade final deve ser pelo menos 1,3 g/cm³. “Staypak” absorve água a uma taxa 60% menor que a madeira sem compressão, é estável dimensionalmente, e melhoram-se as propriedades de resistência mecânica. Uma variação para este tratamento citada

por Rowell; Banks (1985) é prensar a 2.000 lb/in² com temperatura de 300 °C, por 5 minutos.

2.1.2 IMPREGNAÇÃO COM POLÍMEROS OU MONÔMEROS

Segundo Kandem; Riedl (1991), quando a impregnação é feita com resina de alto peso molecular, esta tem a tendência de se acumular na superfície das fibras, enquanto resinas de baixo peso molecular penetram no interior da estrutura das fibras.

Muitos monômeros usados para formação de compósitos com a madeira, não conseguem penetrar na parede celular e, após a polimerização, não preenchem completamente o lúmen das células porque ocorre retração de volume do polímero conforme Ellis (1994). Pode-se usar solventes, como metanol, acetona, piridina, dimetil formamida, dimetil sulfóxido, etileno diamida e dietilamina para encharcar a madeira e facilitar a difusão do monômero pelas paredes, com posterior polimerização *in situ* para melhorar a estabilidade dimensional. Sendo que os monômeros polares são mais indicados para melhorar a adesão às superfícies das paredes e a estabilidade dimensional.

2.1.2.1. IMPREGNAÇÃO COM COMPRESSÃO

Consiste em impregnar a madeira com solução de polímeros com baixo peso molecular, para facilitar a penetração, em seguida comprimir entre 1.000 e 1.200

lb/in² a uma temperatura em torno de 150 °C, veja Rowell; Konkol (1987), Rowell; Banks (1985), e Kumar (1994). A resina sofre a cura dentro da estrutura da madeira. A resina mais utilizada para esta finalidade é uma solução aquosa de fenol-formaldeído. A madeira tratada desta forma chama-se “compreg”. Após a impregnação, com solução aquosa da resina, a madeira é seca (<2%) a baixa temperatura (abaixo de 30 °C), a cura é promovida durante a prensagem a quente. A taxa de absorção e a máxima quantidade de água absorvida são grandemente reduzidas, e não se pode aquilatar com testes de curta duração, atinge-se até 95 % de melhorias na estabilidade dimensional. “Compreg” é muito resistente ao apodrecimento, aos térmitas e aos furadores marinhos. Tem uma maior resistência elétrica e a ácidos comparada à madeira não tratada. Todas as propriedades de resistência mecânica são melhoradas à exceção da flexão ao impacto.

Pode-se utilizar o mesmo processo e materiais, acima citados, porém sem compressão, sendo que a resina é curada ao mesmo tempo em que é realizada a secagem; a madeira tratada desta forma recebe o nome de “impreg”, e atinge um aumento da estabilidade dimensional entre 60 e 70 %.

2.1.2.2. IMPREGNAÇÃO COM POLÍMEROS QUE NÃO SE LIGAM À PAREDE CELULAR

Em geral a impregnação com polietileno glicol (PEG), conforme Rowell; Bart (1985), Rowell; Konkol (1987), Norimoto et al. (1992), e Hazer et al. (1993) é feita por imersão da madeira em solução aquosa com concentração entre 30 e 50%, e

depois deixando secar à temperatura ambiente. É utilizado para tratamento de objetos arqueológicos de madeira, que precisam de secagem sem sofrer desintegração. Um outro uso industrial de importância, é impregnar troncos verdes de madeira (por exemplo de eucalipto), com a finalidade de evitar o rachamento durante a secagem. O PEG é muito higroscópico e não faz ligações com as paredes da madeira, apenas preenche o lúmen das células sendo facilmente lixiviado; para evitar a lixiviação são necessárias duas demãos de verniz poliuretano. Pode-se adicionar resina fenólica, para melhorar a estabilidade dimensional.

A impregnação com acrilatos e metacrilatos, quer sejam de baixo ou alto peso molecular, veja Rowell et al. (1981), Ellis (1994), Elvy et al. (1995), e Rowell; Banks (1987), é feita em autoclave. Faz-se inicialmente o vácuo a fim de se retirar todo o ar de dentro dos poros da madeira, em seguida injeta-se o monômero, e a polimerização é obtida com radiação ou catalisador, que pode ser calor e/ou químico. O composto final é repelente à água, mas não tem estabilidade dimensional, a menos que sejam usados monômeros ou mistura de monômeros de baixo peso molecular, aptos a fazerem ligações de hidrogênio e penetrarem nas paredes das células da madeira, ou ainda alcooxisilanos como agentes de acoplamento entre o polímero e a parede celular. As propriedades mecânicas de tração, compressão, impacto, módulo de ruptura e dureza melhoram de 100 a 200%. A madeira tratada desta forma é usada principalmente como piso.

Para impregnação com cera, conforme Rowell; Bart (1985), Rowell; Konkol (1987), retira-se água da madeira verde, fervendo-a em éter etilenoglicol monoetil (PE = 135 °C), um solvente orgânico com ponto de ebulição acima do da

água. Logo, o solvente substituirá a água com pouca mudança no volume da madeira. Em seguida a cera fundida substitui o solvente, sendo que a cera deve ter ponto de fusão mais elevado que o ponto de ebulição do solvente. A cera não substitui todas as moléculas de água, devido ao tamanho das moléculas, no máximo substitui 80%. Com este tratamento a madeira fica repelente à água, porém dificulta colagens e acabamentos. A cera impede fisicamente o acesso da água aos sítios hidroxilas da madeira.

A impregnação com estireno, conduzida por Gomes (1996), Galperin et al. (1995), Kumar (1994), Hazer et al. (1993), é feita em autoclave; faz-se o vácuo, injeta-se o monômero e em seguida pressuriza-se o vaso. Para a polimerização é necessário um catalisador, o peróxido de benzoíla, que é misturado com o monômero no momento da impregnação, depois é feito o aquecimento a 60 °C até a cura da resina. As propriedades de resistências mecânicas, como compressão, cisalhamento, tração e flexão, foram medidas por Gomes (1996) e observadas melhoras significativas (acima de 100 %) com ganho de peso entre 70 e 140 %. Não apresenta estabilidade dimensional em relação à absorção de água. Se for usado o processo de substituição por solvente, para encharcar as paredes, pode haver copolimerização segundo Kumar (1994), formando um compósito grafitizado nas paredes da célula. Caso contrário, o poliestireno apenas enche os vazios da madeira. Pode-se ainda, usar agentes de acoplamento entre os sítios hidroxilas da madeira e o poliestireno conforme Bledzki et al. (1996) e Hazen et al. (1996).

O tratamento com resina epóxi, conforme Rowell; Konkol (1987) é feito com uma resina de baixo grau de polimerização, depois da impregnação promove-se a

cura com um endurecedor durante 5 a 6 horas em temperatura ambiente. É mais usado em laminados por que é de difícil penetração. Diminui a taxa de absorção de água, uma vez que cria uma barreira nas paredes internas impedindo a entrada de água. Não aumenta a estabilidade dimensional, pois a resina não penetra nas paredes das células.

A resina poliéster com o catalisador hidroperóxido de isopropil benzeno segundo Galperin et al. (1995) tem boa penetração na madeira, enchendo as cavidades, mas não reage com as paredes das células. Aumenta significativamente a dureza (acima de 600 %), e as outras propriedades mecânicas também são melhoradas (de 20 a 50 %).

2.1.2.3. IMPREGNAÇÃO COM POLÍMEROS QUE REAGEM COM A PAREDE CELULAR

Impregnação com resina uréia-formaldeído feita por Galperin et al. (1995) também melhoram as propriedades da madeira, como dureza (150 %), resistências à compressão (50 %), à flexão estática (50 %) e à abrasão (100 %) e diminui o inchamento (50 %) e a absorção máxima de água (65 %). Porém a resina não é muito resistente à água, devendo-se evitar o seu uso em madeiras para aplicações externas.

Pode-se utilizar solução aquosa básica (pH entre 8,5 e 9,5) das resinas melamina-formaldeído e melamina-amilina-formaldeído conforme Pittman et al.

(1994), para a impregnação de madeira, usando o processo vácuo, imersão na solução e aplicação de pressão, e posterior cura com um programa de aquecimento que vai desde a temperatura ambiente até 150°C. Pode-se controlar o ganho de carga da madeira, variando-se o tipo da resina, o conteúdo de sólidos e a viscosidade da resina. Este tratamento proporciona ganho de estabilidade dimensional (de 8 a 75 %) e repelência à água (acima de 75 %). Porém torna a madeira mais frágil, sendo que a resistência ao impacto é em geral 40 % menor que na madeira não tratada. Em teste anti chama padrão da ASTM E906-92, as amostras tratadas com melamina - formaldeído não entraram em ignição. Em teste de simulação de resistência ao uso externo, as amostras foram expostas à radiação padrão ASTM G26-70 tipo arco de xenônio, e não mostraram deformação nem descoloração.

Miroy et al. (1995) usou hexametoximetil melamina líquida com ácido para tolueno sulfônico como catalisador, para impregnação de madeira pelo processo vácuo/pressão. O reagente reage covalentemente com os grupos hidroxilas, conferindo aumento na estabilidade dimensional de 52 %, que quase não depende da carga de resina atingida, e aumenta a dureza Brinell (entre 68 e 190 %), que é bastante dependente da carga de resina.

Impregnação com a resina fenol-formaldeído de acordo com Galperin et al. (1995), Rowell; Konkol (1987), Rowell; Banks (1985) melhoram a dureza (30 a 80 %), as resistências à compressão perpendicular às fibras (31 a 94 %), à abrasão (10 a 130 %), ao inchamento na direção tangencial (55 %) e a máxima absorção de água (30 a 50 %). As resistências à compressão axial e ao cisalhamento são melhores (2 a 38 % e 10 a 27 %, respectivamente) do que na madeira sem tratamento; a resistência

à flexão estática permanece inalterada. A resistência à flexão ao impacto é significativamente pior (-50 %) que na madeira sem tratamento.

A madeira modificada com fenol-furfurol-formaldeído por Galperin et al. (1995) absorve menos água (68 %), aumenta a resistência à compressão (50 %) e melhora a estabilidade dimensional.

Stamm (1977) estudou a impregnação com álcool furfurílico e a influência de três catalisadores, cloreto de zinco, ácido cítrico e ácido fórmico, no tempo de cura e grau de polimerização, na estabilidade dimensional e resistência mecânica. Não encontrou muita diferença nos ganhos de estabilidade dimensional (em torno de 70 %), para os diferentes catalisadores, a resistência à flexão estática diminuiu em torno de 10 %, porém com ácido fórmico o grau de polimerização foi menor e a resistência mecânica ficou praticamente inalterada. O tempo de cura pode ser diminuído de 18 para 6 horas usando-se cloreto de zinco e aquecimento a 120°C, sendo que a solução álcool e catalisador é estável por longo tempo e pode ser reutilizada, sendo apropriada para emprego comercial.

Ryu et al. (1992) impregnaram madeira com álcool furfurílico e ácido bórico com objetivo de melhorar tanto a estabilidade dimensional como a resistência a fungos e térmitas. Tratamento com álcool furfurílico apenas promove modificação química da madeira com conseqüente aumento da estabilidade dimensional, que fica entre 10 e 50 % para uma carga de polímero até 30 % em peso. Com uma impregnação dupla, inicialmente ácido bórico e posteriormente álcool furfurílico, o aumento de estabilidade dimensional atinge 30 % com uma carga de polímero de apenas 5 %, porém mesmo com acréscimo de polímero não há aumento na

estabilidade. A bioresistência da madeira tratada apenas com furfurool cresce em função da carga de polímero impregnada. Madeira tratada com carga de 30 % p/p de furfurool e submetida ao ataque de fungos por 12 semanas sofre perda de massa de apenas 3%. E esta perda é praticamente nula quando é feito o pré tratamento com ácido bórico.

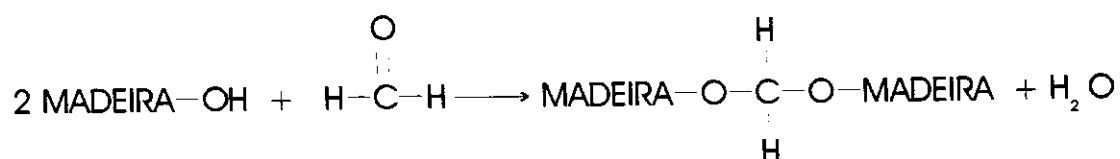
Usando uma solução de álcool furfurílico, metil metacrilato (MMA) e catalisador, Schneider (1995) obteve um compósito com madeira sólida, em que o furfurool reage com as paredes e o MMA preenche o lúmen das células, com aumento da estabilidade dimensional entre 26 e 74 % e aumento da dureza Shore da madeira entre 3 e 18 %. Entretanto a madeira comporta-se como um material cromatográfico, separando os componentes da mistura durante o tratamento, deixando um gradiente de concentração dos reagentes ao longo da peça tratada, fato importante que deve ser levado em conta em tratamentos comerciais.

Rowell et al. (1981) impregnaram madeira com MMA, com polimerização *in situ* que preencheu o lúmen das células, conseguindo uma diminuição pela metade da taxa de degradação da superfície exposta à radiação ultravioleta, e se for combinado com um tratamento prévio com óxido de butileno ou isocianato de metila, que reagem com as paredes das células, a degradação da superfície é praticamente nula em 1.800 horas de exposição.

2.1.3 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA PAREDE CELULAR DA MADEIRA

2.1.3.1. ACETALIZAÇÃO:

Na formação de acetal, segundo Kumar (1994), Rowell; Konkal (1987), Norimoto et al. (1992), Rowell; Banks (1985), Rusan; Popa (1992), a reação dos grupos hidroxilas da madeira com formaldeído, ocorre inter cruzamento entre si ou entre diferentes polímeros de celulose, poliose e lignina. Esta reação é catalisada por ácidos fortes.



Com baixo ganho percentual em peso de formaldeído (7%) aumenta-se consideravelmente a estabilidade dimensional (90%) da madeira. Outros aldeídos também já foram pesquisados como acetaldeído e benzaldeído. Estes compostos reagem usando ácido nítrico ou cloreto de zinco como catalisador. A estabilidade dimensional alcançada, quando a madeira foi tratada com acetaldeído, foi alta, porém quando impregnada com benzaldeído a melhora foi de apenas 40%.

Conforme Rowell; Banks (1985) pode-se usar aldeídos difuncionais como o glioxal, glutaraldeído e α -hidróxiadipaldeído; todos precisam também de catalisador. Um aumento da estabilidade dimensional de até 50% é possível de se obter com um baixo ganho percentual em peso (20%), porque ocorre inter cruzamento dos polímeros naturais como no caso do uso de formaldeído. Quando aumenta-se a

quantidade impregnada diminui-se a estabilidade dimensional, demonstrando que o mecanismo passa a ser o de encher os vazios e não reagir com os grupos hidroxila da madeira.

Yasuda; Minato (1995) fizeram tratamento da madeira com glioxal e glicóis (etileno e dietileno glicol), usando dióxido de enxofre e aquecimento como catalisador, com objetivo de melhorar a estabilidade dimensional e a eficiência anti absorção de água. Otimizaram a concentração de reagentes para melhores ganho de peso ($\approx 14\%$) e estabilidade dimensional ($\approx 70\%$) para uma proporção glicol/glioxal em moles de 0,2. Houve a formação de éster e éter com as hidroxilas da madeira, além de comprovarem reação com a celulose amorfa e aumento da cristalinidade.

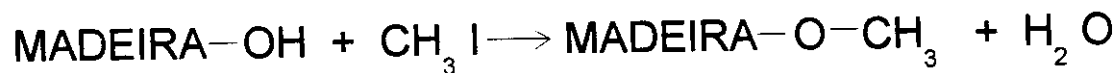
Segundo Rowell; Banks (1985) cloral (tricloroacetaldeído) sem catalisador fornece altas porcentagens de estabilidade dimensional (60%), porém é facilmente lixiviado, provavelmente a reação é reversível. Ácido ftaldeídico diluído em acetona com ácido p-toluenosulfônico como catalisador também promove melhorias na estabilidade dimensional (50%).

Entre os aldeídos, o mais barato e mais estudado é o formaldeído, embora diminua tanto a biodegradação, como a retração e o inchamento da madeira, tem o inconveniente de diminuir a resistência mecânica ($\approx 10\%$). Mas, segundo Norimoto et al. (1992), tem a vantagem de aumentar em até 94% a resistência à fluência.

2.1.3.2. ETERIFICAÇÃO

2.1.3.2.1. Metilação

De acordo com Kumar (1994), Rowell; Banks (1985), a reação da madeira com sulfato de dimetila ou iodeto de metila, resulta em eterificação dos polímeros da parede celular. Metilações feitas repetidas vezes podem aumentar o ganho de peso em até 20%, com melhora na estabilidade dimensional de até 60%.

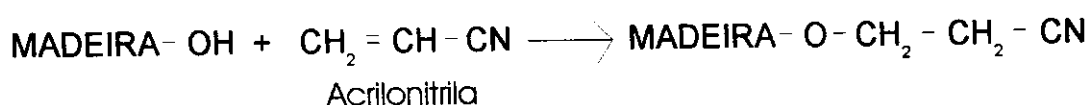


2.1.3.2.2. Alquilação

Segundo Kumar (1994), Rowell; Banks (1985) e Rusan; Popa (1992), reações com cloretos de alquilas são realizadas usando-se normalmente piridina ou cloreto de alumínio como catalisador, com melhoria para a estabilidade dimensional. Há porém, inconvenientes como a formação de HCl (ácido clorídrico) que pode acarretar degradação das cadeias de celulose, com perda de resistência mecânica. Outro problema da alquilação feita com piridina é que os produtos formados são solúveis em água e facilmente lixiviados.

2.1.3.2.3. Cianoetilação

De acordo com Kumar (1994), Rowell; Banks (1985), reação com acrilonitrila, a cianoetilação, aumenta a estabilidade dimensional, a resistência à biodeterioração, mas piora a resistência mecânica da madeira. Usando-se hidróxido de sódio como catalisador, melhora-se a estabilidade dimensional em até 60% com ganho de peso de 30%. No entanto se for utilizado hidróxido de amônio, como catalisador, forma-se um polímero, solúvel em água, na parede da célula que é lixiviado. Caso a cianoetilação seja feita com metanol, forma-se um polímero que preenche os vazios mas não reage com as paredes, promovendo estabilidade dimensional de 40%.



2.1.3.2.4. Reação com epóxidos

Segundo Kumar (1994), Rowell (1982) e Rowell; Banks (1985), a reação entre epóxido e a madeira pode ser catalisada por base fraca.

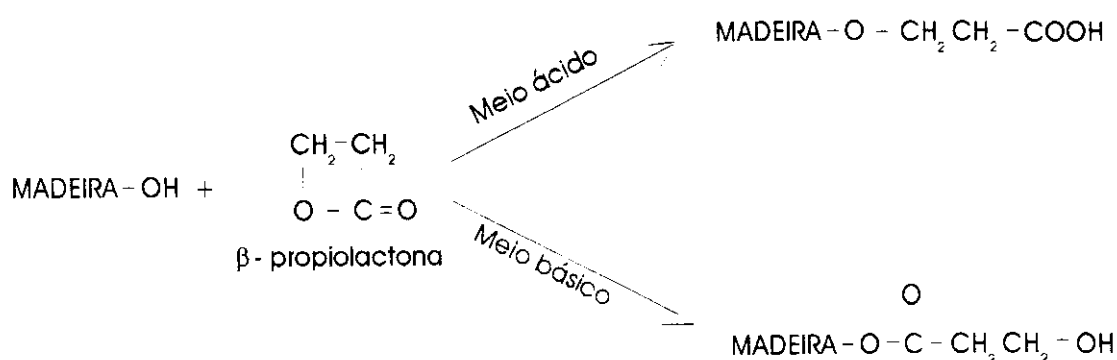


Com a reação forma-se um novo grupo hidroxila, que pode reagir com outra molécula do epóxido, havendo polimerização *in situ*, com cadeias curtas. Os epóxidos mais utilizados são o etileno, propileno e o butileno. A reação é rápida e ocorre nas

paredes das células, a melhor condição é usando trietilamina como catalisador (95/5 v/v) a uma temperatura de 120 °C e 150 psi de pressão. Com acréscimo de 20 a 30% em peso, consegue-se 50 a 70% de melhoria na estabilidade dimensional. Este tratamento é caro. Se aumentar a quantidade de epóxido, acaba por romper a estrutura da célula com perda da estabilidade dimensional. De acordo com Rowell et al. (1979) e Rowell (1982) consegue-se boa proteção ao ataque biológico. Segundo Kumar (1994), reações com epóxido geralmente degradam as propriedades mecânicas em torno de 10 %, e também as propriedades reológicas , segundo Norimoto et al. (1992), em até 180 %.

2.1.3.2.5. β-propiolactona

Segundo Rowell; Banks (1985) e Rusan; Popa (1992), o pH da madeira está em torno de 5, ou seja, ligeiramente ácido, e nesta situação a β-propiolactona reage com a madeira formando um éter (derivado carboximetil).



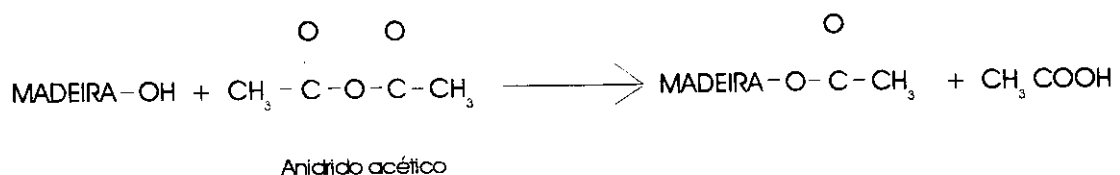
Em meio básico, a reação fornece outro produto, um éster. Com um ganho percentual de peso de 30%, a estabilidade dimensional aumenta em 60%.

2.1.3.3. ESTERIFICAÇÃO

Os ésteres são formados pela reação das hidroxilas da madeira com anidridos ácidos, ácidos carboxílicos ou isocianatos. Os ésteres são passíveis de ataques ácidos ou básicos.

2.1.3.3.1 Acetilação

O anidrido ácido mais utilizado é o acético, entretanto utilizam-se também os anidridos propiônico, butírico, trifluoracético, ftálico e o maleico. Não é necessário o emprego de catalisadores, e o solvente utilizado normalmente é o xileno, conforme os trabalhos de Rowell; Banks (1987), Rowell; Banks (1985), Norimoto et al. (1992), e Marcovich et al. (1997). Para o anidrido ftálico usa-se dimetilformamida como solvente. Em geral, para um aumento de peso em torno de 20 %, consegue-se uma melhora na estabilidade dimensional em torno de 70 %. Porém após ficar imerso em água, a estabilidade cai para 50 %, o que deve ser atribuído à lixiviação e/ou degradação do éster formado.



Quando a acetilação é feita com anidrido acético forma-se ácido acético, que deve ser retirado da madeira, pois pode provocar a reversão da esterificação, e corrosão de

metais usados como elementos de ligação. O inconveniente desta reação é a perda de 50 % do reagente , pois o ácido acético é eliminado. Destroi-se o ácido acético *in situ* com óxido de etileno ou acetileno, com formação de outro éster. O ácido acético pode ser neutralizado com octadecilamina resultando em um repelente à água. Pode-se fazer a acetilação em presença de anilina, que reage com o ácido despreendido formando um biocida, com adicional proteção à madeira. Usa-se também piridina com cloreto de fósforo (PCl₃) como catalisador.

Quando a acetilação é feita com anidridos cíclicos (maleico, ftálico, hepta-decenilsuccínico) a estrutura cíclica se abre, reagindo com a hidroxila da madeira e formando na outra extremidade um outro grupo hidroxila, apto a reagir novamente ou a fazer ligações de hidrogênio com a água. Adicionando-se epiclorigrina a estes anidridos cíclicos, segundo Kumar (1994), obtém-se madeira oligoesterificada, que no caso do anidrido maleico é solúvel e lixiviável com água. Tratamento a base de anidrido ftálico com epiclorigrina apresenta excelente resistência à intempéries e biodegradação.

Uma possibilidade para reações de esterificação ainda não reportada, é a adição aos anidridos, de álcool etílico ou metílico, com cloreto de alumínio como catalisador.

Norimoto et al. (1992) promoveram acetilação com solução aquosa de anidrido maleico e glicerol na razão 2/1 em volume, porém a melhor opção de impregnação com esterificação é usando anidrido acético. Outras acetilações também já foram estudadas por Kumar (1994), Rusan; Popa (1992) sem sucesso comercial:



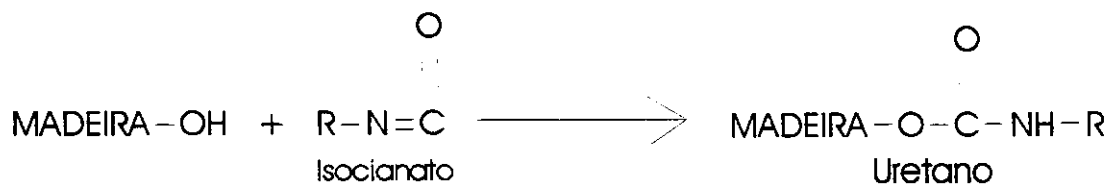
Conforme Kumar (1994), madeira acetilada apresenta boa resistência ao ataque de fungos do apodrecimento, mas é ineficaz aos demais fungos, as amostras acetiladas não resistiram a um ano em torres de resfriamento. Tem boa resistência aos térmitas subterrâneos e aos furadores marinhos, mas não é melhor que o tratamento com CCA e creosoto. A acetilação melhora a resistência à fluência em até 48 % segundo Norimoto et al. (1992), também estabiliza propriedades acústicas conforme Kumar (1994), tornando as madeiras tratadas com anidrido e epóxido, ideais para instrumentos musicais.

Hill e Jones (1996) estudaram a influência na estabilidade dimensional, através de modificação química, de uma série homóloga de anidridos ácidos, o acético, propiônico, butírico, valérico, hexanóico e heptanóico, usando piridina como solvente. Mostraram que a estabilidade dimensional varia linearmente com o ganho percentual em peso, independentemente do anidrido utilizado. Demonstrando assim que a estabilidade dimensional é alcançada não apenas pela modificação química do sítio hidroxila, mas também pela ocupação de espaços que impeçam a penetração de água na parede celular.

2.1.3.3.2 Isocianatação

As reações da madeira com isocianatos são geralmente muito rápidas e produzem ligações uretanas muito estáveis. A lignina da madeira reage muito mais rapidamente que os polissacarídeos. Se a madeira for impregnada com isocianato além de 30 % em peso, começam a ser expostas novas superfícies com ruptura das paredes celulares, diminuindo a estabilidade dimensional; a máxima estabilidade (70 %) é atingida com 16 a 28 % de ganho de peso, segundo Kumar (1994), Rowell; Konkol (1987), Rusan; Popa (1992), Rowell (1982), e Quinney et al. (1995). Apesar da alta velocidade de reação, nem todos os grupos hidroxilas disponíveis reagem, mesmo com grandes ganhos de peso.

Isocianatos de baixo peso molecular reagem com as paredes, porém os de alto peso molecular tendem a formar polímeros que enchem os vazios da madeira e pouco reagem com as paredes celulares.



Segundo Kumar (1994) os principais isocianatos usados são fenil, metil, etil, butil e alil isocianatos, adicionados com dimetilformamida ou piridina e tolueno. As tensões admissíveis de compressão e flexão são aumentadas com o tratamento, enquanto diminui a resistência à abrasão e à fratura. Madeira modificada com isocianatos torna-se resistente a fungos.

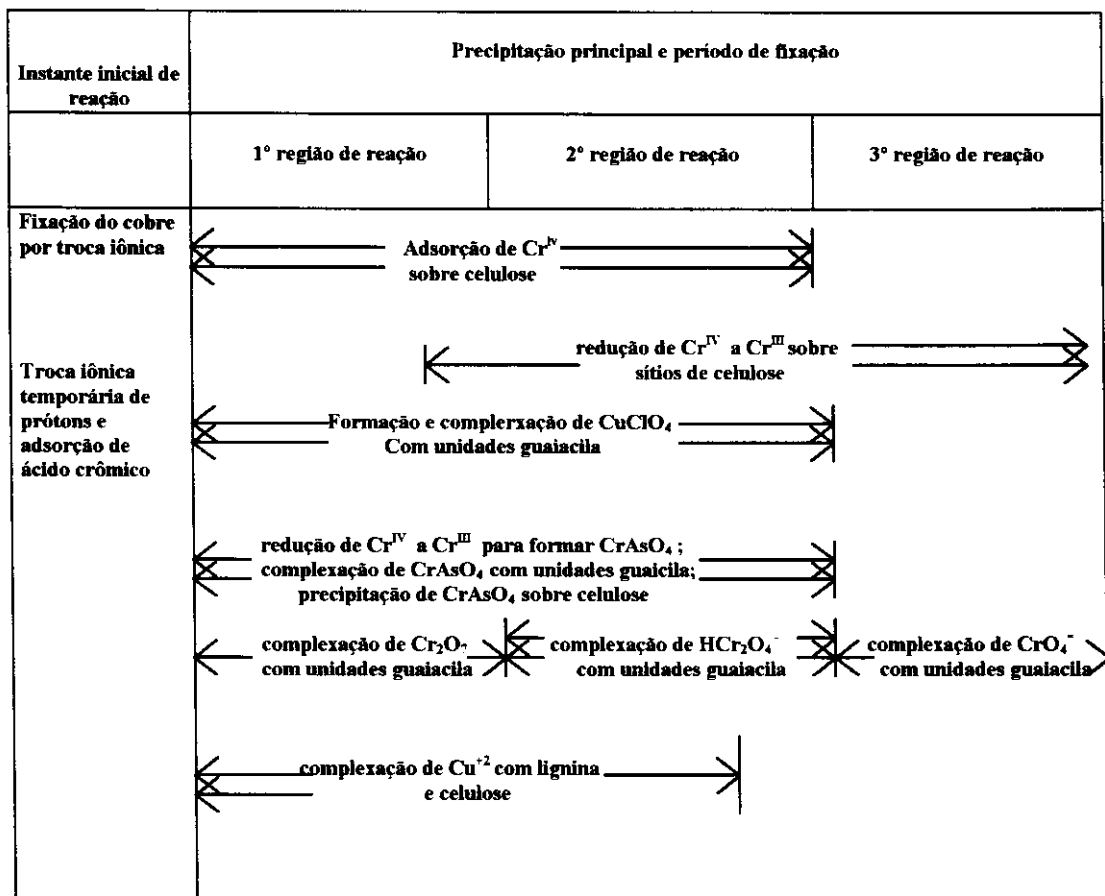
2.1.4 DEPOSIÇÃO DE SAIS E AÇÚCARES, ÁCIDOS E ORGANOMETÁLICOS

Em geral soluções aquosas de sais ou açúcares são injetadas na madeira em autoclave, depois promove-se a secagem, havendo deposição nas paredes, conforme Rowell; Banks (1985), e Yamaguchi (1994a,b). Os sais mais comumente utilizados são os cloretos de manganês, sódio, bário, magnésio e lítio, tiocianato de potássio, iodeto de potássio. Estes dois últimos com pH maior que 8. Os açúcares utilizados são a sucrose ou o açúcar invertido (mistura de glucose e frutose). Inicialmente a estabilidade dimensional atingida é alta, acima de 70 %, entretanto como são facilmente lixiviados com água, logo a eficiência cai abruptamente. Resolve-se este problema com duas demãos de verniz.

Yamaguchi, (1994a, b), impregnou madeira com ácido silícico que é barato e melhorou a resistência mecânica à flexão estática em 16%. O ácido silícico tem propriedade anti-chama, e é de difícil lixiviação. Provavelmente deve ter ocorrido polimerização dentro da parede celular, seu trabalho não apresentou evidência de reação química entre a madeira e o ácido, apesar de ter conseguido uma melhoria na estabilidade dimensional de 40 %.

O tratamento de maior sucesso comercial é a impregnação com uma solução aquosa com sais de cobre II, cromo VI e arsênio V, com proporção variável entre estes sais de acordo com o fabricante, conhecido como CCA. Existem variações neste tratamento, sendo possível também a utilização de ácido bórico, cada vez mais evitado por ser lixiviado facilmente. O cobre pode ser usado na forma de CuO ou $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, cromo como CrO_3 , Na_2CrO_7 , ou $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, e o arsênio como As_2O_5

com diferentes graus de hidratação. Este tratamento é extremamente tóxico, tanto ao homem quanto ao meio ambiente, e existem pressões para sua proibição, o que ainda não ocorreu por falta de um outro processo com mesma eficácia à proteção contra a biodegradação. Pizzi (1981, 1982a, b, c) pesquisou a cinética e os mecanismos das reações que fazem com que sais hidrossolúveis tornem-se não lixiviáveis após impregnação. A interação do CCA com a madeira é complexa e sofisticada, na FIGURA 2.9 é apresentado um esquema que sumariza as reações.



Seta dupla indica reação predominantemente na região de reação.

A 1º região de reação é, às vezes, de curta duração.

A 2º região de reação é, às vezes, ausente ou muito curto; esta região termina quando todo Cr precipitou-se ou foi irreversivelmente fixado por complexação à unidade guaiacila.

A 3º região de reação: principalmente redução $Cr^{IV} \rightarrow Cr^{III}$ sobre sítios de celulose.

FIGURA 2.9 - Esquema das reações de sais de cobre, cromo e arsênio com a madeira. Pizzi (1982c).

Pizzi (1993a e b) propõe a impregnação da madeira com um preservativo de largo espectro não tóxico à base de sabões de Cu^{+2} , com possibilidade de competir com os tratamentos à base de CCA, creosoto e paraclorofenicol. Os reagentes usados foram óleos vegetais, poliésteres e ácidos resinosos encontrados nos extrativos de madeira. O íon cobre faz uma ligação iônica com o grupo carboxila dos reagentes insaturados, de forma que quando a madeira é umedecida, ocorre hidrólise da ligação e o Cu^{-2} tem mobilidade para atuar como biocida, e quando ocorre o ressecamento, restabelece-se a ligação. Os reagentes devem ser capazes de se polimerizarem ou formarem cadeias longas insolúveis de maneira a produzirem um sólido orgânico e não serem lixiviados facilmente da madeira. Também pode haver ligação covalente com os carbonos das ligações duplas nas moléculas de lignina e alguma ligação com o anel aromático da lignina da madeira. Assim os sabões mais insaturados mostraram-se mais eficazes quanto à longevidade da resistência à biodeterioração.

Pizzi; Baecker (1996) fixaram ácido bórico com tanino poliflavonóide na madeira, por ser o ácido bórico um biocida eficiente, que quase não agride o meio ambiente, além de ser ácido de Lewis e portanto promotor da auto condensação do tanino, que forma um sólido insolúvel no interior da madeira. Com este tratamento conseguiram reduzir a lixiviação do boro e aumentar a longevidade de sua ação biocida, todavia ainda não consegue competir com a eficiência do tratamento à base de CCA.

Pode-se impregnar a madeira sólida com gás do éster borato de trimetila, conforme Turner; Murphy (1995), que reage com água formando ácido bórico que é depositado nas paredes, conferindo proteção à biodegradação e resistência à chama.

Miyafuji; Saka (1997), através do processo sol-gel, impregnaram madeira úmida com solução alcoólica de ácido acético e vários alcóxidos e quelatos de titânio. Estes pesquisadores conseguiram melhorar as propriedades de estabilidade dimensional em até 40% e deslocaram a temperatura de pirólise em 40 ° C para cima, aumentando a resistência à chama, desde que o gel seja formado no interior das paredes das células e não no lúmen das células.

Saka; Ueno (1997), ainda através do processo sol-gel, impregnaram madeira úmida com solução alcoólica de ácido acético e tetraetoxissilano e metiltrimetoxissilano. Também houve melhora nas propriedades de resistência à chama, e de repelência à água de até 80 %, quando o gel é formado dentro da parede celular. Quando o gel é formado no lúmen da célula não há incrementos nas propriedades desejadas. Conseguiram também diminuir a lixiviação dos agentes anti-chama da madeira maciça, adicionando pequena quantidade de heptadecafluorooctiltrimetoxissilano, tornando o compósito mais repelente à água.

De todos os tratamentos citados na literatura, e descritos acima, depreendemos que um esquema que muito bem representa e ajuda a entender os mecanismos envolvidos entre reagentes e madeira sólida é o mostrado abaixo e que foi proposto por Norimoto et al. (1992).

2.2 MODELAGEM DOS TRATAMENTOS QUÍMICOS

Supondo por simplificação, que a seção reta de uma célula de madeira seja retangular, veja a FIGURA 2.10, as diversas substâncias químicas que

introduzirmos na madeira, poderão modificar internamente as paredes, ou reagir com a superfície da parede e formar uma camada adjacente, ou encher os vazios completamente. A região hachurada da figura, representa esquematicamente cadeias poliméricas de material ligno-celulósico.

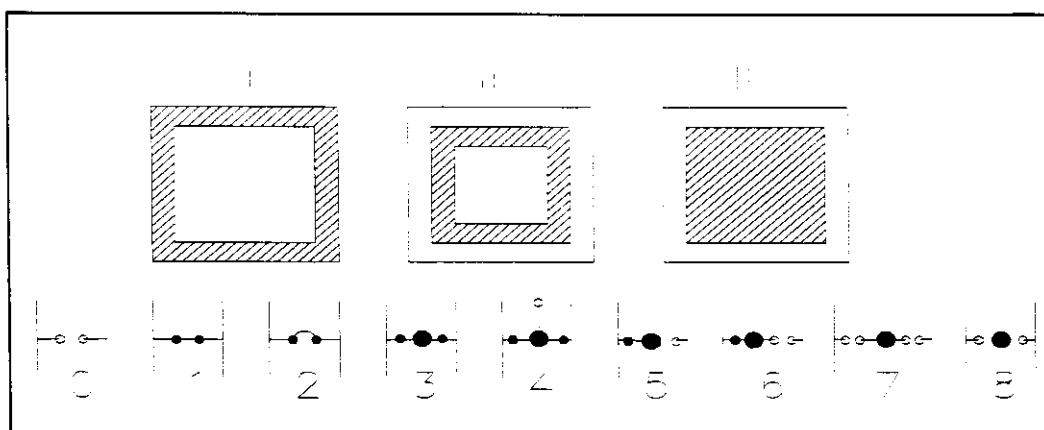


FIGURA 2.10 - Modelo de modificação química da madeira. (I) modificação apenas na parede da célula, (II) deposição na superfície de parede, (III) preenchimento do lúmen da célula. 0,1,2,3,4,5,6,7,8 ilustram como a modificação química pode ocorrer na escala molecular. Círculos vazios representam grupos hidroxilas disponíveis para ligações de hidrogênio; círculos cheios representam substituição química; círculos cheios e grandes, reagentes que enchem as paredes. Norimoto et al. (1992).

Na FIGURA 2.10, dois círculos vazios como em 0, 6 e 7, face a face, representam dois grupos hidroxilas aptos a fazerem ligações de hidrogênio. Os círculos pequenos e cheios, ilustram a substituição dos grupos hidroxilas por moléculas de baixo peso molecular, e o traço, representa uma ligação química covalente.

Na situação 1 a ligação química é feita com a madeira seca o que impede movimento lateral; na situação 2, a ligação é feita no estado molhado e desenvolve

razoável potencial de liberdade, mesmo após a secagem. Círculos grandes e cheios representam reagentes com alto peso molecular; nas situações 3 e 4 o reagente promove um inter cruzamento, sendo hidrófobo em 3 e hidrófilo em 4. Nas situações 5 e 6, os reagentes são hidrófobo e hidrófilo, respectivamente, com uma ligação estável em um só lado. Em 7 e 8, são hidrófilo e hidrófobo sem formarem fortes ligações.

Esta pesquisa procura entender como o álcool furfurílico, um produto obtido da industrialização de restos de culturas agrícolas, e o alcóxido de silício, uma substância ainda cara embora obtida de um dos elementos mais abundantes da terra, interagem com a madeira e assim aprender um pouco mais sobre suas estruturas. Esperamos ainda que este tratamento possa melhorar as propriedades de resistências à chama e à biodegradação. Estudamos também a resistência à flexão estática simples, a estabilidade dimensional e fizemos a caracterização da madeira tratada através de espectroscopia de infravermelho, difração de raios X, espectroscopia de ressonância nuclear magnética de sólido, e microscopia eletrônica de varredura.

3 METODOLOGIA

3.1 Descrição dos materiais utilizados.

A madeira utilizada nesta pesquisa provém do *Pinus caribaea hondurensis*, adquirida em serraria da região em toras ainda verdes. As toras foram desdobradas em peças livres de defeitos de aproximadamente 6 cm x 6 cm x 50 cm nas direções radial, tangencial e longitudinal, respectivamente. Primeiramente foram deixadas à temperatura ambiente e depois em estufa à 60 °C para secar. A seguir as peças foram serradas para dimensões nominais de 2 cm x 2 cm x 35 cm e levadas em estufa para secagem à 100°C até peso constante. Estas peças foram mantidas em dessecadores com sílica gel, e utilizadas para os ensaios mecânicos de flexão estática simples.

Empregamos para os testes de estabilidade dimensional amostras de madeira com dimensões nominais de 2 cm x 2 cm x 1 cm, nas direções radial, tangencial e longitudinal, respectivamente, também secas em estufa até peso constante.

As amostras para análise em microscópio eletrônico de varredura foram obtidas rachando-se peças de madeira com uma lâmina de bisturi nos sentidos longitudinal e transversal, ou a partir de peças fraturadas no ensaio de flexão estática.

Para caracterização das madeiras sem tratamento e impregnada, através

das técnicas de ressonância nuclear magnética de sólido, e de espectroscopia de infravermelho, as amostras foram serradas e o pó obtido peneirado de forma a passar em peneira com mesh 200. Ou seja, só foram usados pós com tamanho de partículas menores que 75 μm . No caso da análise de infravermelho, usamos brometo de potássio (KBr) P.A. fabricado por Merck S.A. Indústrias Químicas, devidamente seco em estufa e mantido em dessecador com sílica gel. Para confecção das pastilhas utilizamos 100 mg de KBr e 0,5 mg de pó de madeira.

O álcool furfurílico (FFA) com 98 % de pureza foi usado como chegou do fabricante, Aldrich Chemical Company Inc., sem sofrer qualquer tratamento ou purificação. Como catalisador para a reação de polimerização do FFA, foi empregado o ácido para-tolueno-sulfônico mono hidratado P.A. (PTS) fabricado por Riedel-de Haën. O PTS foi dissolvido em etanol 95 % P.A. produzido por Cromato Produtos Químicos. O solvente empregado foi o dicloro-metano P.A. (DCM) proveniente de Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda. A solução para impregnação composta de FFA, solvente DCM e catalisador PTS, depois de diversos testes, teve sempre a proporção PTS / FFA de 0,23 g / l, e foi preparada sempre momentos antes da impregnação. Esta concentração foi escolhida de forma que só houvesse grau de polimerização apreciável após impregnação e posterior tratamento térmico em estufa elétrica a 120 °C.

Usamos tetraetil-ortossilicato (TEOS) com 98 % de pureza, como chegou do fabricante, Aldrich Chemical Company Inc. O catalisador usado para geleificação do TEOS, foi o ácido acético glacial 100 % P.A. fabricado por Merck S.A. Indústrias

Químicas. A solução foi preparada com água destilada e deionizada. Utilizamos algumas gotas de detergente líquido doméstico produzido por Química Amparo Ltda para estabilizar a suspensão, que foi agitada com ultra som. A proporção em massa de ácido acético / TEOS foi sempre igual a 0,12, escolhida depois de vários testes, com a finalidade de se obter uma suspensão estável e com rápida geleificação após tratamento térmico.

3.2 Descrição dos equipamentos

Usamos duas autoclaves em aço inox, cilíndricas, de tamanhos diferentes, para impregnação das peças de madeira. A menor foi usada para as peças pequenas e a maior para as peças mais longas. Foram construídas de forma a permitir que se estabelecesse primeiramente o vácuo, em seguida a admissão da solução de impregnação e posteriormente a pressurização do vaso com gás nitrogênio, veja FIGURA 3.1.

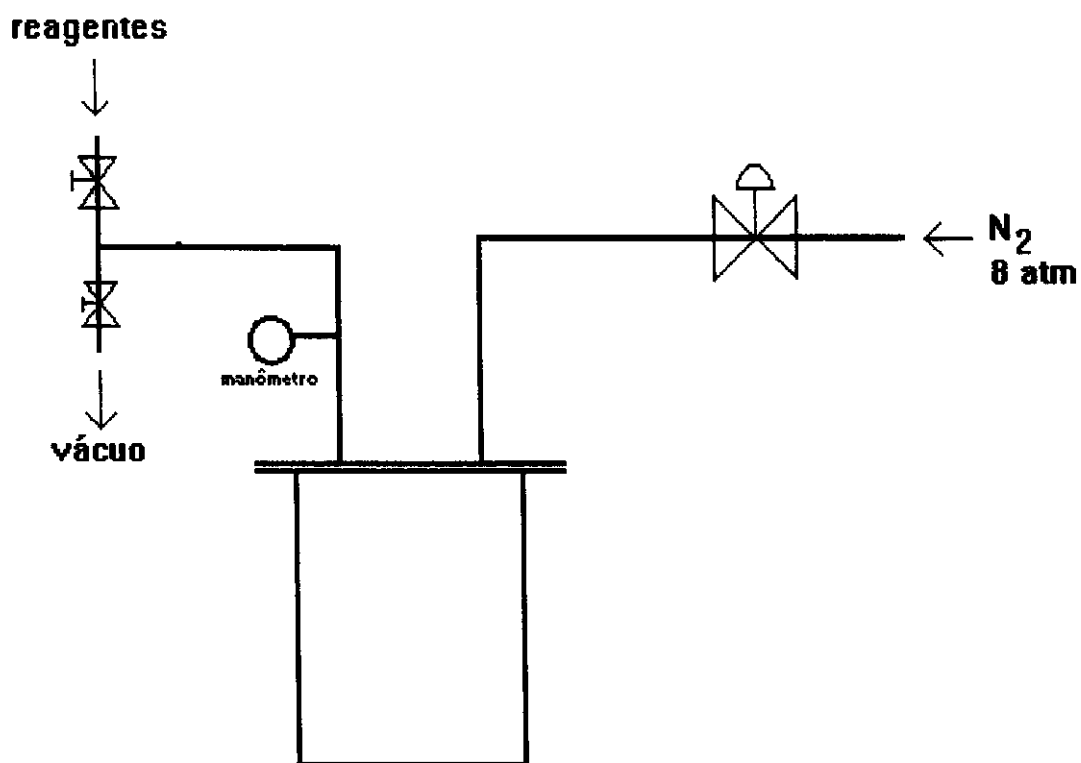


FIGURA 3.1 - Esquema de funcionamento da autoclave.

Para os ensaios mec\u00e2nicos de flex\u00e3o est\u00e1tica foi utilizada a m\u00e1quina de ensaio INSTRON, modelo TTDML.

O espectr\u00f4metro de infravermelho usado nas an\u00e1lises foi o BOMEM MB-102 com FTIR.

O aparelho de raios X usado foi o Difrator\u00f4metro Universal Marca: VEB Carl Zeiss Jena, modelo URD6.

Utilizamos o microsc\u00f3pio eletr\u00f4nico de varredura Digital Scanning Microscope 980 Zeiss, com Sistema de microan\u00e1lise Link Analytical QX2000 com resolu\u00e7\u00e3o em energia de 157 eV.

As an\u00e1lises de resson\u00e2ncia nuclear magn\u00e9tica foram feitas no

equipamento VARIAN 400 UNIT INOVA com polarização cruzada e rotação da amostra em torno do ângulo mágico.

Para os ensaios de eficiência do tratamento anti inchamento, utilizamos o paquímetro Mitutoyo Digimatic, com precisão de 0,01 mm, para medir as dimensões das peças de madeira.

3.3 Descrição dos métodos

Na impregnação das peças de madeira usamos sempre um mesmo ciclo de vácuo e pressão. Primeiramente as peças eram secas em estufa elétrica a 100 °C até peso constante. Depois eram submetidas ao vácuo por 30 min, com o uso de uma bomba de vácuo que atinge até 10^{-1} atm, para retirar o máximo de ar possível de dentro dos poros da madeira. Em seguida a solução de impregnação era admitida para o interior da autoclave de forma que encobrisse completamente as peças de madeira. Só então o vaso era pressurizado com gás nitrogênio a uma pressão de 8 atm por um período de 30 min. Este procedimento foi adotado para se conseguir uma distribuição o mais uniforme possível dos reagentes no interior das peças. Há que se salientar que a madeira utilizada é extremamente porosa, e que sua impregnação por capilaridade com fluidos pouco viscosos, é possível até mesmo sem o auxílio deste aparato.

Depois de aliviada a pressão as peças impregnadas foram levadas à estufa com temperatura de 60°C por 24 horas. Após este período a temperatura foi elevada

para 100°C, até que as amostras atingissem peso constante e houvesse a cura dos produtos da reação no interior da madeira.

Peças impregnadas com FFA e utilizadas para testes de estabilidade dimensional e análises químicas, sofreram extração por solventes antes e após o tratamento. Esta extração foi feita com extrator de solventes (soxhlet). As amostras foram refluxadas com a mistura de solventes ciclohexano e etanol na proporção 1:1 em volume e posteriormente com água pura. As amostras eram sólidas e com dimensões nominais 2 cm x 2 cm x 1 cm nas direções radial, tangencial e longitudinal, respectivamente.

As peças para os ensaios de eficiência anti-inchamento (ASE) e eficiência à repelência a água (WRE), foram mantidas submersas em água pura, utilizando-se pequenos pesos de alumina, durante 4 dias consecutivos. As massas e dimensões das amostras eram medidas periodicamente a intervalo de aproximadamente 1 dia. Após o quarto dia as amostras foram secas em estufa até peso constante e repetiram-se os mesmos procedimentos por mais duas vezes. Quando a madeira sem tratamento é imersa em água suas dimensões sofrem variações com consequente aumento de seu volume. Esta variação de volume depende do tempo de imersão. Quando é atingido o ponto de saturação das fibras da madeira, não há mais variação nas dimensões da amostra, o que ocorre em aproximadamente dois dias. Para amostras tratadas com FFA e TEOS a variação de volume é menor e o tempo para atingir o ponto de saturação das fibras é de aproximadamente 4 dias. Os coeficientes ASE e WRE foram calculados conforme amplamente divulgados na literatura internacional, e proposta

por Rowell; Banks (1985). A diferença entre as variações percentuais de volume nas madeiras sem tratamento e com tratamento, dividida pela variação percentual de volume na madeira sem tratamento, multiplicada por 100 é, por definição, o coeficiente ASE. Portanto o valor de ASE mede a melhoria da estabilidade dimensional da madeira tratada em relação a madeira não tratada.

$$\text{Se } \% \Delta V = (V_{imersa} - V_{seca}) / V_{seca}$$

com V_{imersa} = volume da madeira imersa em água

V_{seca} = volume da madeira seca

$$\text{Então } ASE = 100.(\% \Delta V_{tratada} - \% \Delta V_{sem tratamento}) / \% \Delta V_{sem tratamento}$$

com $\% \Delta V_{tratada}$ = $\% \Delta V$ para a madeira com tratamento

$\% \Delta V_{sem tratamento}$ = $\% \Delta V$ para madeira sem tratamento

O coeficiente WRE é definido de forma análoga, porém levamos em consideração a variação percentual em massa das amostras, com ou sem tratamento, devido à absorção de água. Portanto este coeficiente mede quanto o tratamento torna a madeira repelente à água.

$$\text{Se } \% \Delta M = (M_{imersa} - M_{seca}) / M_{seca}$$

com M_{imersa} = massa da madeira encharcada em água

M_{seca} = massa da madeira seca

$$\text{Então } WRE = 100.(\% \Delta M_{tratada} - \% \Delta M_{sem tratamento}) / \% \Delta M_{sem tratamento}$$

com $\% \Delta M_{tratada}$ = $\% \Delta M$ para a madeira com tratamento

$$\% \Delta M_{sem\ tratamento} = \% \Delta M \text{ para madeira sem tratamento}$$

No ensaio de flexão estática foram utilizados corpos de prova com dimensões nominais de 2cmx2cmx34cm, nas direções radial, tangencial e longitudinal, respectivamente. O ensaio consistiu em carregar por meio de uma carga central os corpos de prova apoiados nos extremos, fazendo-os fletir até se produzir ruptura. Os corpos de prova foram apoiados diretamente sobre cutelos de aço cilíndricos com raio de 15 mm. O vão livre entre apoios foi de 28 cm, e a carga foi aplicada tangencialmente aos anéis de crescimento por meio de um cutelo central, com o formato e dimensões dos apoios. A velocidade de avanço do cutelo foi de 5 mm/min. A carga de ruptura foi obtida em Pa e a tensão de ruptura na flexão foi calculada segundo a fórmula apresentada por Hellmeister (1982):

$$F = \frac{3PL}{2bh^2}$$

onde P é a carga de ruptura em N

L é o vão entre apoios (0,28 m)

b é a largura da peça (nominalmente igual a 0,02 m)

h é a altura da peça (nominalmente igual a 0,02 m)

F é a tensão de ruptura em Pa

4 RESULTADOS e DISCUSSÕES.

4.1 Espectros de infravermelho

Os espectros de infravermelho obtidos para as amostras tratadas e não tratadas são apresentados abaixo.

Infravermelho de amostras impregnadas com TEOS.

A FIGURA 4.1. mostra uma sequência de espectros de infravermelho de amostras sem impregnação e impregnadas com TEOS, e do gel feito a partir da solução de TEOS utilizada na impregnação.

Os espectros obtidos para amostras de pinus são típicos dos espectros de infravermelho obtidos para madeiras moles, como podem ser vistos nos trabalhos de Saka; Yakake (1993), Yasuda; Minato (1995). Pode-se notar que a banda de absorção relativa à vibração do anel aromático substituído em torno de 1.511 cm^{-1} é maior que a absorção em 1.600 cm^{-1} . Indicando a presença do grupo guaiacila de lignina de madeira mole, conforme Fengel; Wegner (1989) e Hergert (1971).

À medida que aumenta a carga de impregnação com TEOS, diminui a absorção entre 3.000 e 3.900 cm^{-1} , devido a grupos OH e Si-OH, em relação à absorção em 1.511 cm^{-1} . A diminuição da absorção em torno de 3.400 cm^{-1} , com o aumento da carga de gel de TEOS, é um indicio de reação com os sítios hidroxilas. E deve-se esperar um aumento da estabilidade dimensional da madeira tratada com TEOS.

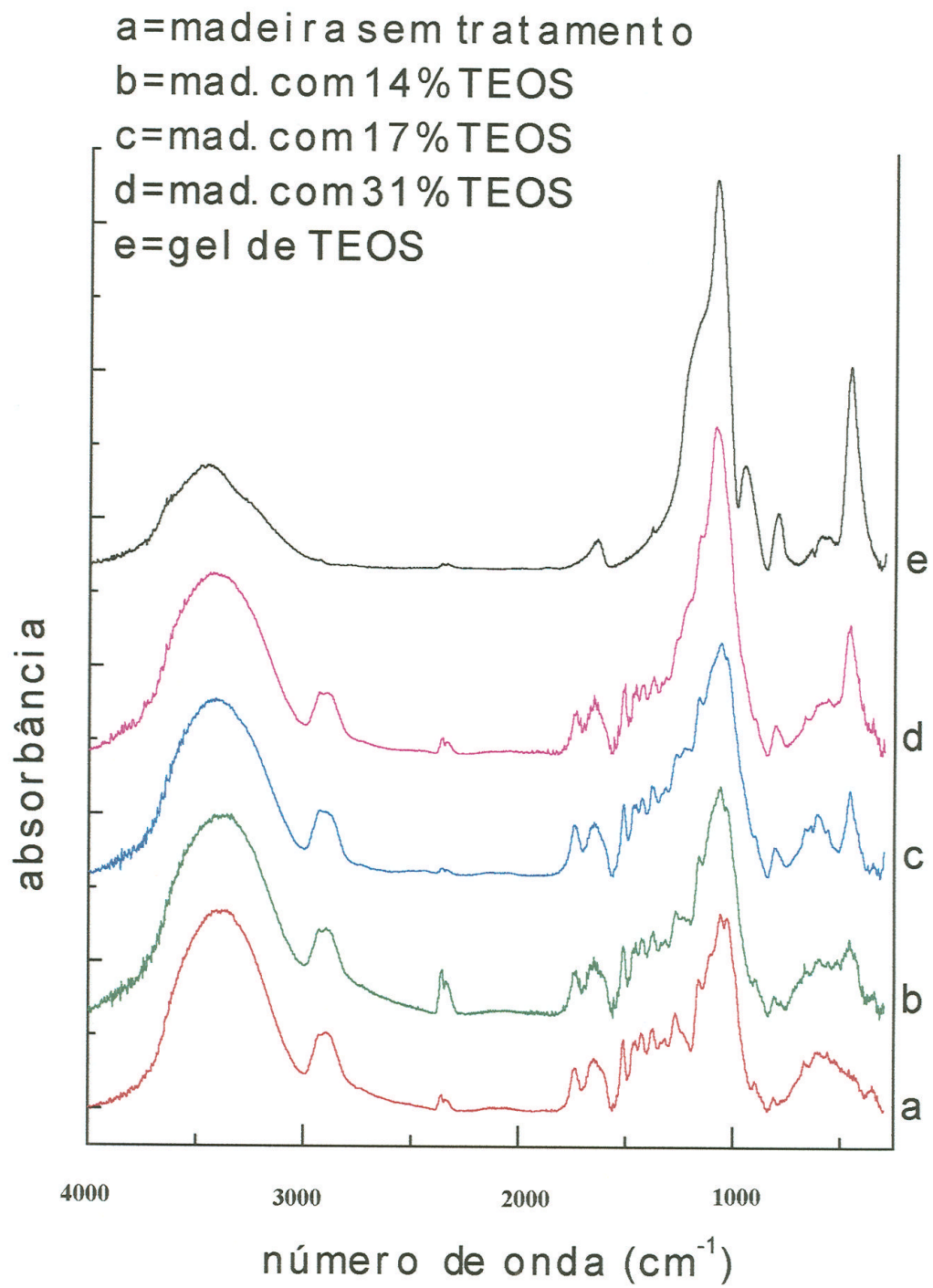


FIGURA 4.1 - Espectros de infravermelho de gel de TEOS, pinus sem tratamento e pinus com diversas cargas de TEOS.

Há aumento na absorção em torno de 1.736 cm^{-1} , com o aumento de carga de gel de TEOS, à exceção do espectro da amostra com 31%. A absorção nesta frequência é devido aos grupos carboxilas ou carbonilas não conjugadas, conforme Hergert (1971), Hortling et al (1997), e Yasuda; Minato (1995). O aumento de intensidade de absorção em 1.736 cm^{-1} com o aumento de carga de gel de TEOS é provavelmente em virtude do ácido acético usado como catalisador.

Aumentam-se também, as absorções em torno de 1.058 , e entre 1.000 e 910 cm^{-1} com o aumento de carga de gel de TEOS. A absorção em 964 cm^{-1} foi atribuída à ligação Si-O-C por Spange et al (1992). O espectro do gel de TEOS tem um pico fraco porém bem definido em 954 cm^{-1} . Assim acreditamos que na faixa entre 1.000 e 910 cm^{-1} houve uma superposição de sinais com difícil resolução. A crescente absorção em 964 cm^{-1} , com o aumento de carga de gel de TEOS, coincide com absorção do gel nesta mesma região. O que não permite afirmação conclusiva de que houve reação, porém não invalida a hipótese.

Em 458 cm^{-1} existe absorção tanto no gel de TEOS como na madeira impregnada, relativa a ligações do tipo O-Si-O. Esta absorção aumenta com o aumento de carga de gel de TEOS na madeira.

Aparece uma absorção que não existia antes da impregnação com TEOS em 1.228 cm^{-1} , atribuída à ligação Si-C por Rozmarin et al (1995) e Saka; Yakake (1993). Houve também o aparecimento de um pico em 604 cm^{-1} , ainda não reportado na literatura. O aparecimento de uma pequena absorção em torno de 1.228 cm^{-1} é significativa e surpreendente, porque não esperávamos ligação do tipo Si-C. Na

temperatura em que se deu a reação era de se esperar apenas ligações do tipo O-Si-O e Si-O-C, que são energeticamente mais favoráveis.

Portanto a solução aquosa ácida de TEOS reage com grupos OH da madeira após aquecimento, mas também há a formação de gel nos interstícios das fibras.

Infravermelho de amostras impregnadas com FFA.

A FIGURA 4.2 mostra uma sequência de espectros de infravermelho de amostras sem impregnação e impregnadas com FFA e da resina de FFA feita da mesma solução de impregnação. Nestes espectros as amostras de pinus foram refluxadas com solventes antes e após a impregnação.

O espectro da resina de FFA é típico e semelhante aos apresentados por Philippou; Zavarin (1984), Sugama; Kukacka (1982), e Choura et al (1996). Ainda segundo Sugama; Kukacka (1982), as absorções que aparecem em 3.400 cm^{-1} são devidas aos grupos OH tanto do álcool terminal como da água formada na condensação. Absorção em 3.100 cm^{-1} corresponde aos grupos CH do anel furânico. A absorção em 2.917 cm^{-1} e o ombro em 2.986 cm^{-1} são devidas às ligações CH dos grupos CH_2 . As absorções em 1.600 (ombro), 1.510 , 1.405 (ombro) e 1.360 cm^{-1} são relativas às vibrações do anel furânico. A forte absorção em 1.715 cm^{-1} deve-se à abertura do anel furânico com formação de carbonilas, boa parte proveniente do ácido levulinico. Segundo Choura et al (1996) a banda em 793 cm^{-1} é característica do anel furânico 2,5-dissubstituído.

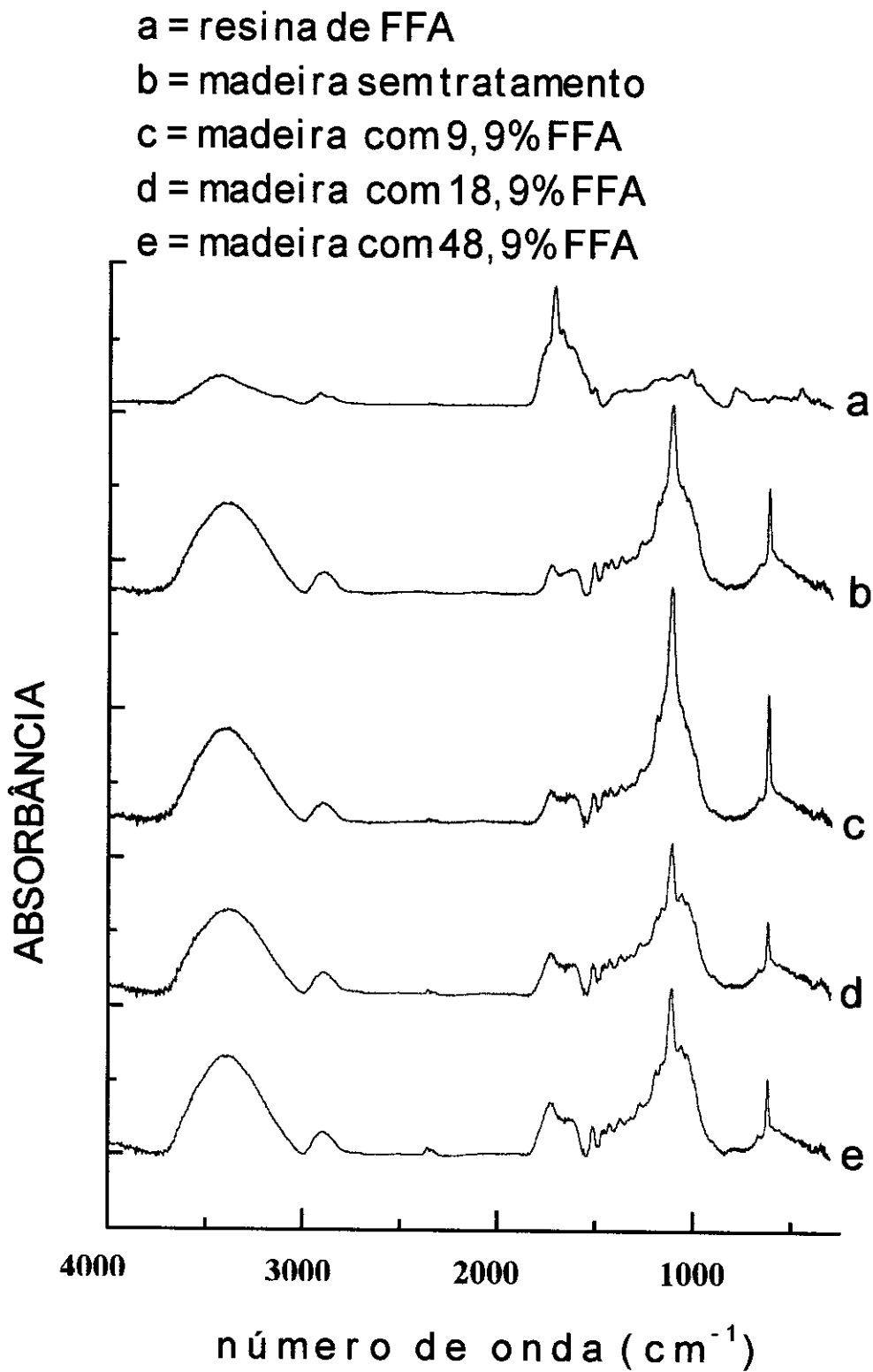


FIGURA 4.2 - Espectros de infravermelho de resina furânica, pinus sem tratamento e pinus impregnado com várias cargas de FFA.

O espectro de infravermelho de amostras de madeira refluxada com solventes apresentou algumas diferenças em relação à madeira sem tratamento. Após a extração com solventes, o pico largo devido a grupos OH, sofreu deslocamento da frequência de 3.400 para 3.370 cm^{-1} . Houve decréscimo das absorções nas seguintes frequências: 1.640, 1.058 e 1.030 cm^{-1} . Na região de 600 cm^{-1} ficou proeminente e bem definido um pico em 619 cm^{-1} .

Em madeira impregnada com FFA, a relação entre a intensidade de absorbância na frequência 2.902 cm^{-1} e a intensidade em 1.725 cm^{-1} , é linearmente decrescente com o aumento de carga, veja FIGURA 4.3. A absorbância relativa aos grupos CH_2 diminui em relação à absorbância das carbonilas. Isto indica um aumento do inter cruzamento na resina de FFA com aumento da carga impregnada.

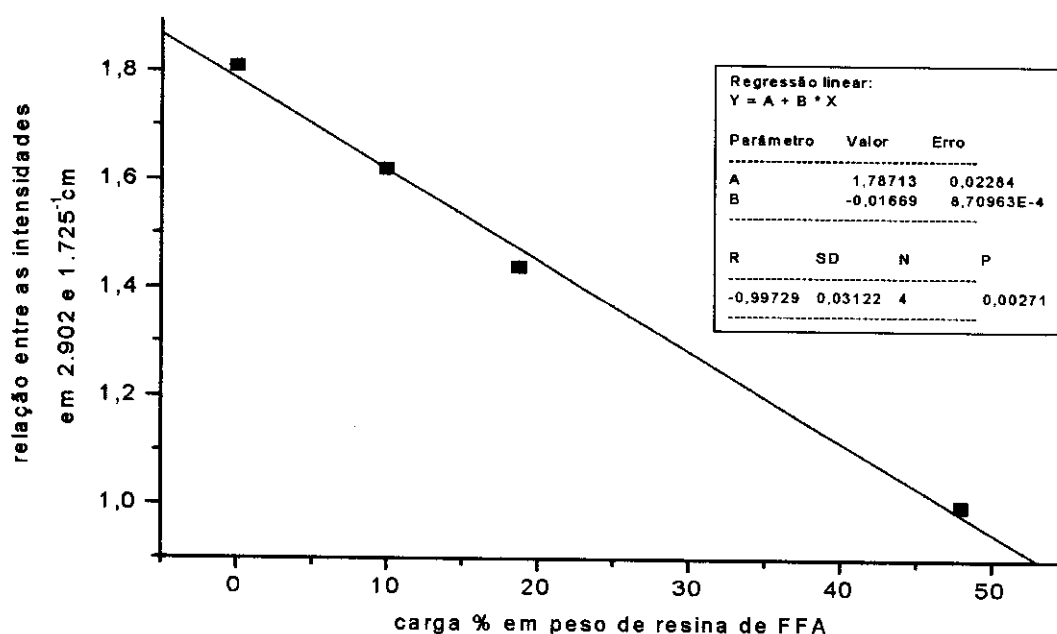


FIGURA 4.3 - Variação da relação entre intensidades do espectro de infravermelho em 2.902 e 1.725 cm^{-1} em função da carga % em peso de resina de FFA. Foi feita regressão linear com bom coeficiente de correlação ($R=0,99$).

A relação entre intensidades de absorvância em 1.725 para 1.510 cm^{-1} é linearmente crescente com o aumento da carga de FFA. A absorvância devido aos grupos carbonilas cresce linearmente com o aumento de carga de FFA, veja FIGURA 4.4. Isto aponta para a formação ou de ligações do tipo éster com os grupos OH da madeira ou de abertura de anel furânico ou ambas.

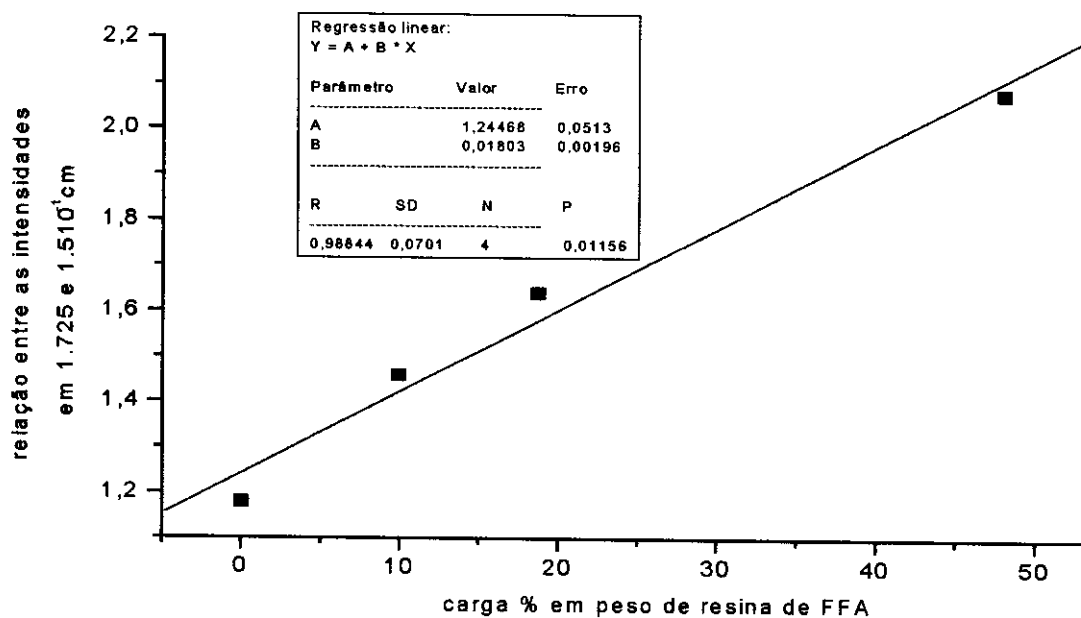


FIGURA 4.4 -Variação da relação entre intensidades do espectro de infravermelho em 1.725 e 1.510 cm^{-1} em função da carga % em peso de resina de FFA. Foi feita regressão linear com bom coeficiente de correlação ($R=0,988$).

Pode-se observar também que há um pequeno deslocamento na frequência de absorção dos grupos carbonilas. Na resina furânica existe absorção em torno de 1.715 cm^{-1} e no compósito madeira / FFA em torno de 1.730 cm^{-1} . Ocorreu deslocamento de aproximadamente 15 cm^{-1} na frequência de absorção das carbonilas da madeira modificada em relação à frequência de absorção das carbonilas na resina

de FFA. Indicando que houve formação de éster no compósito. A formação de éster é justificada pela abertura de anel furânico da extremidade de oligômeros de FFA. Esta abertura de anel resulta na formação do ácido levulínico. A reação do ácido levulínico com os grupos OH da madeira promove a formação do éster.

A absorção em 1.165 cm^{-1} é relativa a ligações do tipo éter, segundo Yasuda, Minato (1995). A madeira tratada com FFA não apresentou uma absorção significativa nesta frequência. Não houve aumento da absorção em 1.165 cm^{-1} com o aumento da carga de FFA na madeira, muito embora a resina de FFA apresente absorções nesta região. Logo não houve formação de ligação do tipo éter entre a resina de FFA e a madeira.

Para carga de FFA até cerca de 20% em peso, houve aumento de absorção na região de 3.370 cm^{-1} , em relação à madeira não tratada. Em seguida houve declínio desta absorção com o aumento de carga de FFA. O crescimento da absorbância em 3.370 cm^{-1} é devido à formação de água durante a polimerização da resina. Estas moléculas de água ficaram ocluídas entre as cadeias da resina, não conseguindo escapar mesmo com o aquecimento fornecido durante a cura do polímero. Como o pico de absorção não ficou mais largo, não está ocorrendo ligações de hidrogênio. Logo a estabilidade dimensional deve melhorar.

Infravermelho de amostras duplamente impregnadas com TEOS e FFA.

A FIGURA 4.5 refere-se a uma sequência de espectros de infravermelho de amostras impregnadas inicialmente com TEOS e depois com FFA. Os espectros de madeira duplamente tratadas foram feitos para uma mesma carga de TEOS variando-se a carga de FFA. Todas as amostras de madeira têm aproximadamente a mesma carga de TEOS (20% em peso). Para efeito de comparação é mostrado o espectro do produto da reação da resina de FFA com o gel de TEOS. Estão apresentados também os espectros de madeira tratada apenas com TEOS e de madeira sem tratamento.

O espectro do produto da reação gel de TEOS com resina de FFA, mostra absorções em 1.228, 964, e 780 cm^{-1} que indicam ligações do tipo Si-C e Si-O-C. Aparece também uma absorção bem definida em 458 cm^{-1} . A análise do espectro do produto da reação entre gel de TEOS e a resina de FFA é complexa. Uma observação descuidada poderia levar à conclusão de que não houve reação, em virtude deste espectro poder ser entendido como uma superposição dos espectros de gel de TEOS e da resina de FFA. Tanto o gel de TEOS quanto a resina furânica apresentam absorção em 458 cm^{-1} . No entanto a absorbância em 458 cm^{-1} no espectro do produto da reação é menor que a soma das absorbâncias dos reagentes.

- a = resina de FFA + gel de TEOS
b = madeira sem tratamento
c = madeira com 22,5% em peso de TEOS
d = madeira com 22,4% de TEOS e 15,7% de FFA
e = madeira com 19,1% de TEOS e 34,3% de FFA
f = madeira com 21,9% de TEOS e 59,4% de FFA

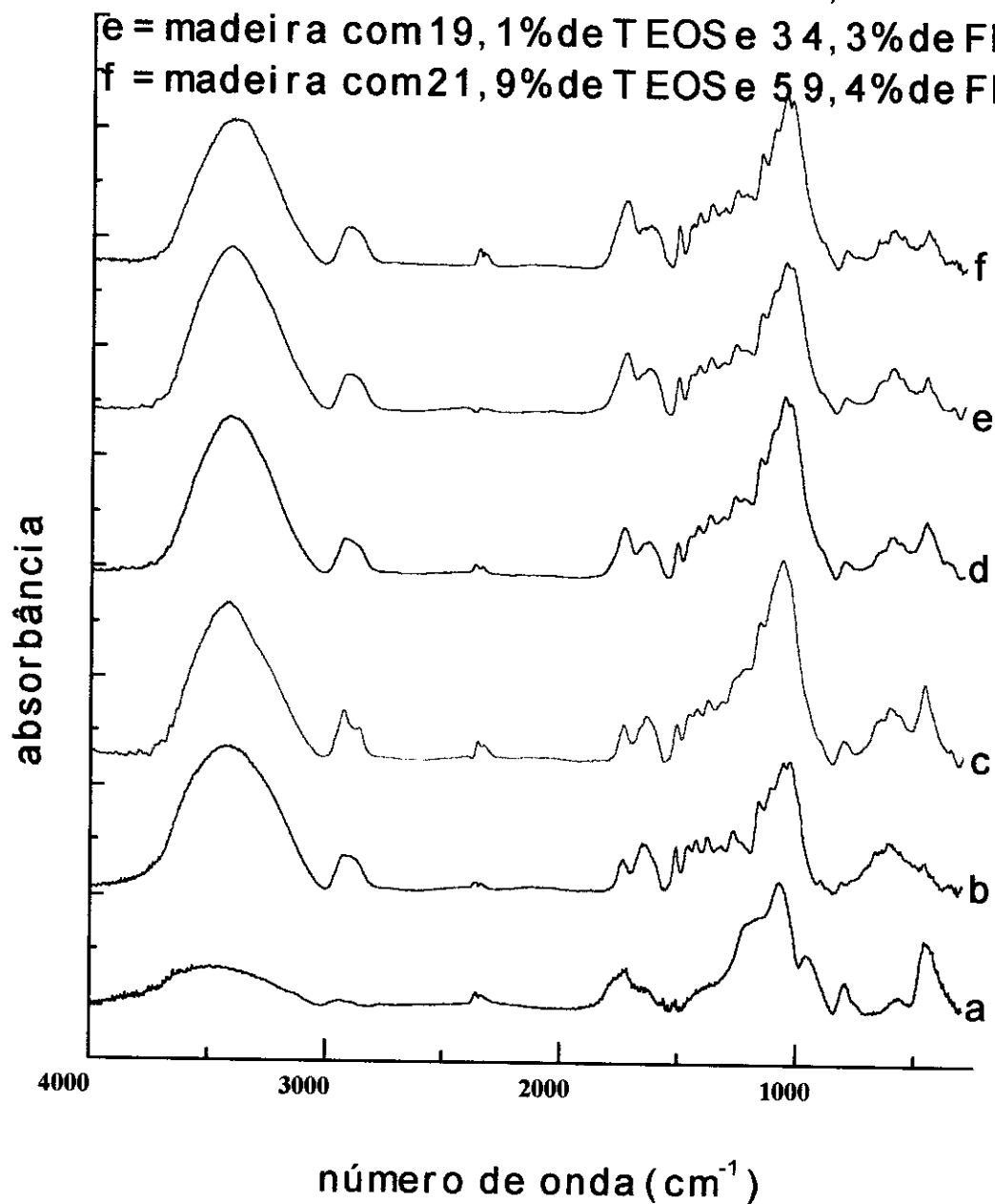


FIGURA 4.5 - Espectros de infravermelho de: a- produto da reação da resina de FFA com gel de TEOS; b- madeira sem tratamento; c- madeira impregnada com 22,5% em peso de TEOS; d, e, f- madeira duplamente impregnada com TEOS e FFA.

Pode-se notar que a madeira tratada com TEOS e sem FFA tem diminuída a absorção em 3.448 cm^{-1} . Porém à medida que é adicionada a resina, esta absorção sofre modificações. Ocorre aumento de absorção de forma análoga à madeira impregnada apenas com FFA. O pico de absorção sofre um deslocamento para frequência mais baixa, em torno de 3.400 cm^{-1} , e ligeiramente mais estreito. Na madeira duplamente tratada inicialmente há uma diminuição dos grupos OH devido a ação do TEOS na madeira. Com o aumento de carga de resina de FFA aumentam os grupos OH livres de ligações de hidrogênio. O que é comprovado pelo aumento de intensidade na região de 3.400 cm^{-1} e deslocamento para mais baixa frequência.

Após o duplo tratamento continua havendo formação de ligação do tipo éster entre o FFA e a madeira. Comprovada pelo aumento da intensidade em 1.735 cm^{-1} com o aumento de carga da resina.

A absorção em 1.228 cm^{-1} que surge após a impregnação com TEOS é ligeiramente diminuída mas não desaparece com o aumento de carga de FFA.

A absorção em 1.035 cm^{-1} que havia praticamente sumido com o tratamento com TEOS, volta a aparecer após a impregnação com FFA, porém com menor intensidade que na madeira sem tratamento. Houve reação da resina de FFA com a sílica impregnada na madeira, sendo que algumas ligações que a sílica fazia com a madeira foram desfeitas. Justificada pelo comportamento das absorções em 1.228 e 1.035 cm^{-1} . A absorção em 1.228 cm^{-1} , que é devido a reação de TEOS com a madeira, decresce após impregnação com FFA. A absorção em 1.035 cm^{-1} que havia

desaparecido devido ao tratamento com TEOS, voltou a surgir depois da reação com FFA.

A absorção em 1.165 cm^{-1} relativa a ligação do tipo éter praticamente não se altera.

Na região de 604 cm^{-1} há uma diminuição da absorbância embora não seja linearmente associada com o aumento de carga de FFA. Entretanto a absorção na região de 454 cm^{-1} , relativa a ligações do tipo O-Si-O, o decréscimo é linear com o aumento de carga de FFA, veja FIGURA 4.6.

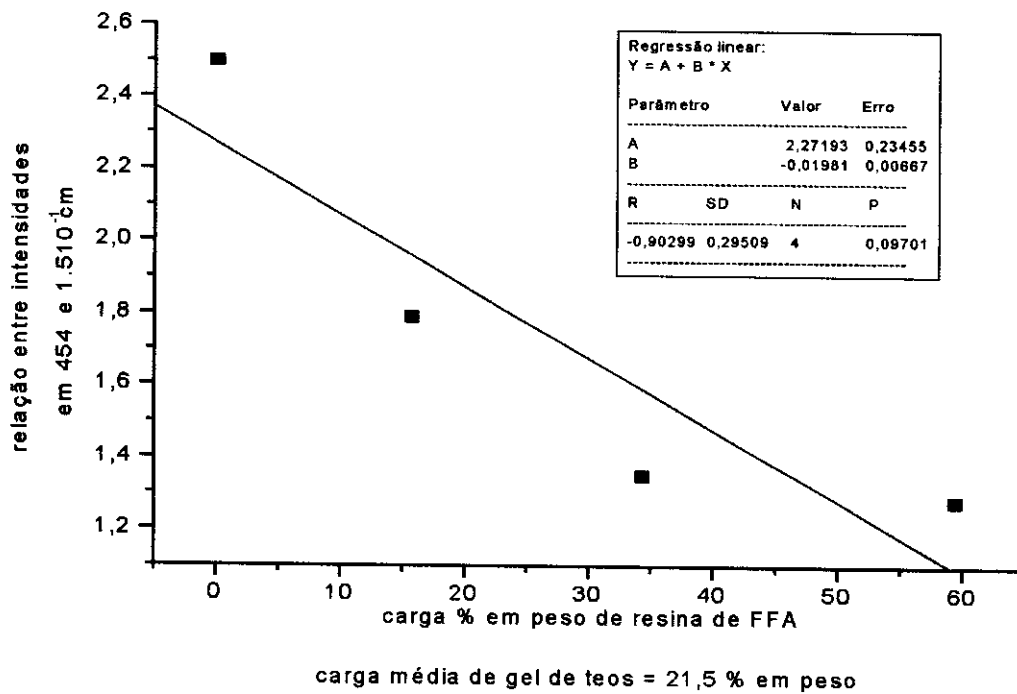


FIGURA 4.6 - Variação da relação entre intensidades do espectro de infravermelho em 454 e 1.510 cm^{-1} em função da carga % de resina de FFA, em madeira primeiramente tratada com $21,5\%$ em peso de gel de TEOS. Foi feita regressão linear com razoável coeficiente de correlação ($R=0,903$). A absorção em 454 cm^{-1} é relativa às ligações O-Si-O.

RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS A PARTIR DA ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO:

Esta técnica permitiu observar a presença de carbonilas, de grupos hidroxilas, de grupos metílenos e de ligações Si-C. Assim pudemos comprovar que houve reação de componentes da madeira com o tetra etóxido de silício e o álcool furfurílico. O álcool furfurílico formou éster com a madeira, mas não foi possível identificar quais os componentes da madeira que participaram da reação. Foi possível verificar que houve polimerização do FFA no interior da madeira. Não foi possível verificar a diminuição dos grupos hidroxilas da madeira, entretanto pode-se afirmar que o número de ligações de hidrogênio diminuiu.

A espectroscopia de IR permitiu observar que houve a formação do gel de TEOS no interior da madeira. Mas também ocorreu a reação do alcóxido com componentes da madeira formando ligações Si-O-C e Si-C.

Na madeira com dupla impregnação observamos que houve reação do TEOS com a madeira, do FFA com a madeira e também reação do gel de sílica com FFA.

4.2 Difractogramas de raios-X

A celulose na madeira apresenta-se 65% na forma cristalina segundo Fengel; Wegner (1989), com os planos dos cristalitos indicados na FIGURA 2.7. Os principais planos cristalinos são 002 ($2\Theta \cong 22^\circ$), 040 ($2\Theta \cong 34^\circ$), 101 ($2\Theta \cong 13^\circ$) e $10\bar{1}$ ($2\Theta \cong 16^\circ$). Segundo Fengel; Wegner (1989), a estrutura do cristalito é monoclinica com os três eixos de comprimentos diferentes e um ângulo diferente de 90° (símbolo C_2^2), com celas do tipo primitivo ocupadas apenas nos cantos (símbolo P), e sua translação é $1/2$. Sendo que a cadeia central de celulose corre no sentido inverso às cadeias dos cantos, e as cadeias estão defasadas de um quarto da unidade de celobiose ao longo do eixo longitudinal.

Os difratogramas que obtivemos da madeira sólida são típicos dos difratogramas de celulose. Apenas com menor resolução devido à maior difusividade dos raios-X na madeira. Os difratogramas foram feitos com duas direções relativas diferentes entre a incidência dos raios-X e o eixo das fibras da madeira. A estas duas direções é que chamamos de tangencial e longitudinal. Na direção tangencial observa-se melhor a difração referente aos planos 002. Na direção longitudinal observa-se melhor a difração referente aos planos 040.

Os espectros de difração de raios-X para amostras tratadas e não tratadas estão mostradas abaixo.

Difratogramas de madeira impregnada com TEOS.

As FIGURAS 4.7 e 4.8 mostram os difratogramas de raios-X nas direções tangencial e longitudinal, respectivamente, para uma sequência de amostras impregnadas com diferentes cargas de TEOS.

Na FIGURA 4.7, em $2\Theta \cong 22,75^\circ$ está a intensidade máxima relativa à difração dos planos 002 dos cristalitos da celulose na madeira sem tratamento. Na madeira impregnada com 22,5% em peso de TEOS a posição muda para menor ângulo em $2\Theta \cong 22,05^\circ$. Também houve aumento na largura de meia banda de $3,75^\circ$ na madeira sem tratamento para $4,7^\circ$ na madeira com 22,5% de TEOS. A área sob os picos de máxima reflexão diminuíram com o tratamento a base de TEOS.

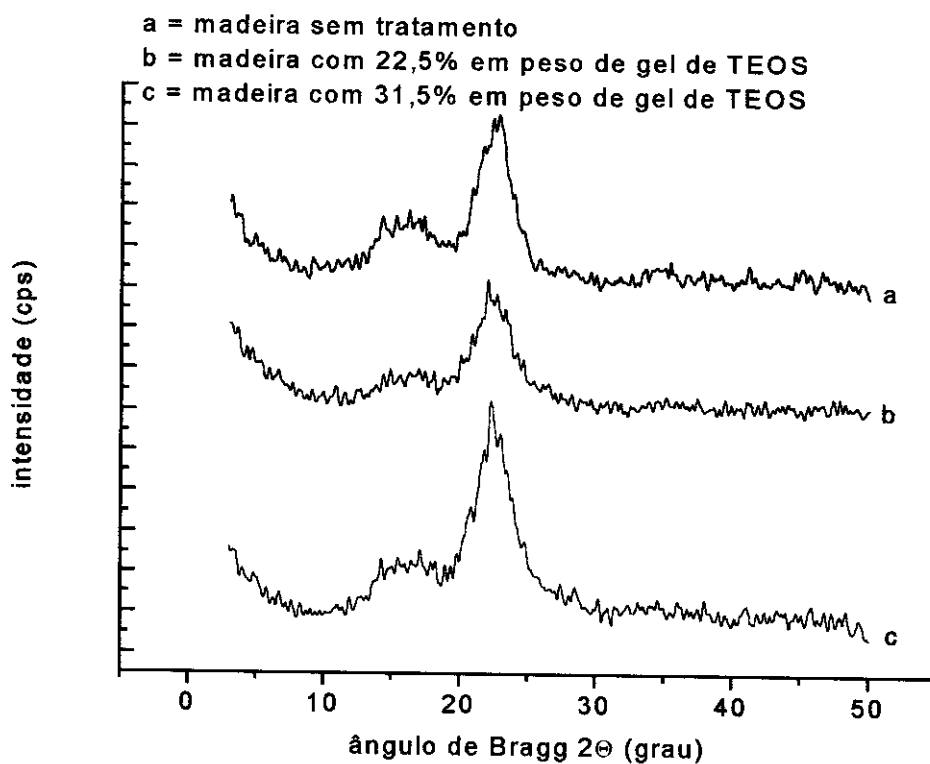


FIGURA 4.7 - Difratogramas de raios-X na direção tangencial para amostras sólidas de pinus sem e com impregnação com TEOS.

A impregnação do pinus com TEOS causou uma diminuição na ordem cristalina das moléculas de celulose na madeira. Da FIGURA 4.7 nota-se a diminuição em $0,5^\circ$ no ângulo de Bragg, indicando um aumento no espaçamento entre os planos 002 no cristalito ($2\Theta \cong 22,75^\circ$). A largura de meia banda aumentou, mostrando menor regularidade entre os planos cristalinos. A área sob o pico de intensidade máxima diminuiu, sugerindo uma diminuição da parte cristalina da celulose. Ou seja, em algumas regiões houve formação de sílica entre as cadeias de celulose. As cadeias ainda mantiveram uma certa estrutura cristalina, porém com menor regularidade. Em outras regiões houve tamanha penetração de TEOS que acabou por destruir toda cristalinidade da celulose.

Na FIGURA 4.8 o pico de intensidade observado em torno de 2Θ igual a $34,65^\circ$ é referente aos planos 040 do cristalito. A área sob este pico diminuiu com a impregnação com TEOS. A posição da intensidade máxima sofreu pequena variação para um menor ângulo, de $2\Theta \cong 34,64^\circ$ para $34,55^\circ$.

Os difratogramas da FIGURA 4.8 também apontam para a diminuição da ordem cristalina. A impregnação com TEOS causou uma pequena diminuição das distâncias entre os planos 040, evidenciada pela variação do ângulo de Bragg após impregnação. Que pode ser explicada por duas razões. Tanto a impregnação pode ter causado uma leve inclinação das cadeias de celulose. Como uma reação aqui e acolá entre alguns sítios OH da celulose e o TEOS impregnado pode ter distorcido alguns comprimentos de ligações ao longo das cadeias. As distâncias entre os planos 040 são

determinadas pelos comprimentos entre as ligações covalentes ao longo das cadeias de celulose.

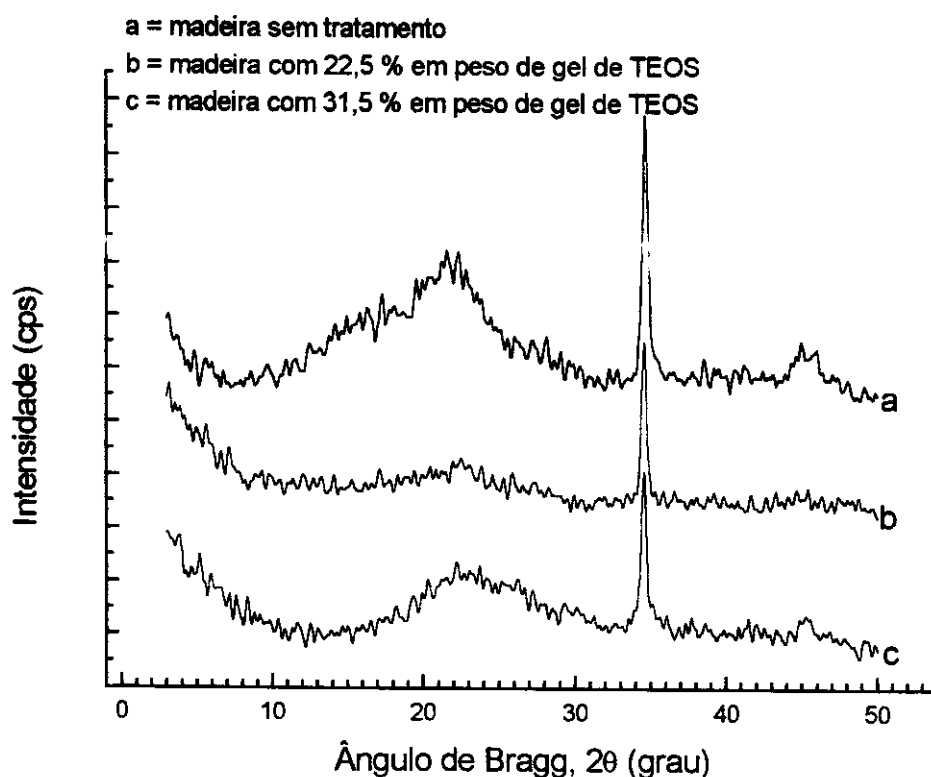


FIGURA 4. 8 - Difratomogramas de raios-X na direção longitudinal para amostras sólidas de pinus sem e com impregnação com diversas cargas de TEOS.

Difratomogramas de madeira impregnada com FFA.

A FIGURA 4.9 mostra difratogramas, na direção tangencial, para amostras sólidas de madeira sem e com impregnação com FFA. A integração da intensidade em torno de 2Θ igual a $22,75^\circ$, aumentou com o tratamento com FFA. Houve pequeno deslocamento da posição da intensidade máxima, de $2\Theta \cong 22,75^\circ$ na madeira não tratada, para menor ângulo, $2\Theta \cong 22,4^\circ$ na madeira com FFA. A largura de meia banda aumentou de $3,75^\circ$ na madeira sem tratamento para $4,65^\circ$ na madeira

com FFA.

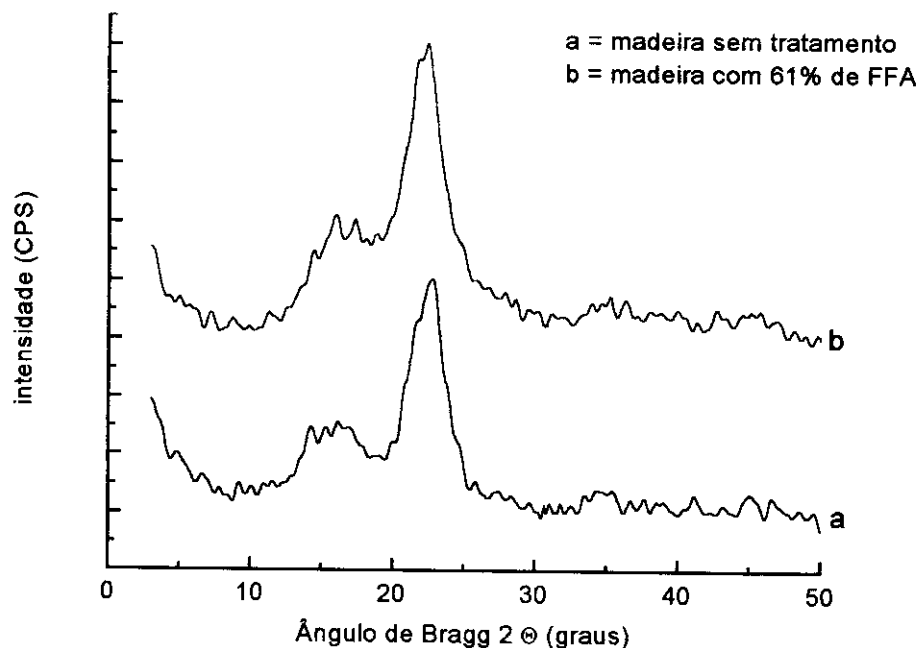


FIGURA 4.9 - Difratoograma de raios-X na direção tangencial para amostras sólidas de pinus sem e com impregnação com 61 % em peso de FFA.

Da análise dos difratogramas da FIGURA 4.9, depreende-se que houve aumento da cristalinidade da celulose com a impregnação com FFA. Foi imposta ordem a uma parte da celulose amorfa, uma vez que a área sob a curva de intensidade em torno de 2θ igual a $22,75^\circ$ aumentou. O espaçamento entre os planos 002 foi aumentado, porque houve pequeno deslocamento ($0,35^\circ$) na posição da intensidade máxima, em $2\theta \cong 22,75^\circ$. Como a largura de meia banda aumentou, cresceu também a irregularidade do espaçamento entre os planos 002.

A FIGURA 4.10 mostra difratogramas, na direção longitudinal, para

amostras sólidas de madeira sem e com impregnação com FFA. A intensidade em torno de 2θ igual a 34° aumenta com a impregnação de pinus com FFA. A posição da intensidade máxima praticamente não varia.

Os difratogramas da FIGURA 4.10 mostram que a intensidade em torno de 2θ igual a 34° aumenta com a impregnação de pinus com FFA. O que indica aumento da cristalinidade, que corrobora com a análise anterior. Não houve variação dos espaçamentos entre os planos 040 após tratamento com FFA, pois não ocorreu mudança na posição de intensidade máxima.

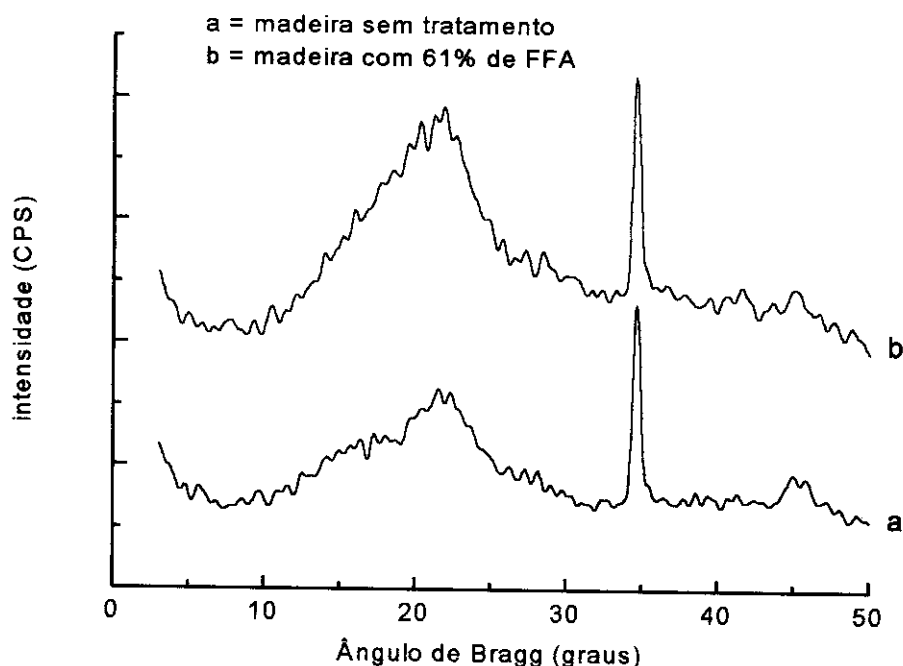


FIGURA 4.10 - Difratograma de raios-X na direção longitudinal para amostras sólidas de pinus sem e com impregnação com 61 % em peso de FFA.

Com o aumento da cristalinidade na celulose da madeira, podemos prever que peças tratadas com FFA poderão apresentar comportamento frágil na fratura.

Difratogramas de madeira duplamente tratada com TEOS e FFA.

As FIGURAS 4.11 e 4.12 mostram os difratogramas de madeira com duplo tratamento com TEOS e FFA, nas direções tangencial e longitudinal, respectivamente.

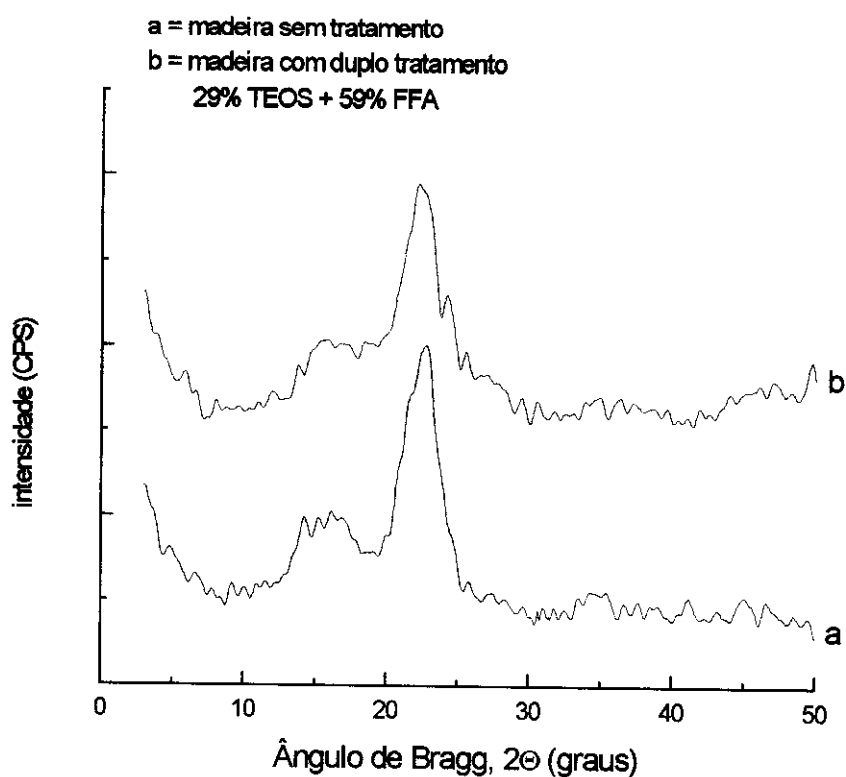


FIGURA 4.11 -Difratograma de raios-X na direção tangencial para amostras sólidas de pinus sem e com duplo tratamento com TEOS e FFA.

Os difratogramas da FIGURA 4.11 mostram que houve deslocamento na posição da intensidade máxima. Na madeira sem tratamento o ângulo de Bragg, relativo à difração dos planos 002, é igual a $22,75^\circ$. Na madeira impregnada com 29%

em peso de gel de TEOS e 59% de resina de FFA este ângulo é $2\theta \cong 22,15^\circ$. O deslocamento foi de aproximadamente $0,6^\circ$. A área sob o pico em torno de 22° é menor na madeira tratada. E a largura de meia banda aumentou de $3,75^\circ$ na madeira sem tratamento para $4,45^\circ$ na madeira tratada.

A distância entre os planos 002 aumentou após o duplo tratamento, evidenciada pela mudança na posição do pico em torno de 22° . Parte da celulose cristalina passou a ser amorfa, já que a área sob o pico em 22° diminuiu. Houve diminuição da regularidade dos distanciamentos entre os planos 002 na celulose que permaneceu cristalina. Uma vez que a largura de meia banda do pico em 22° aumentou com o tratamento.

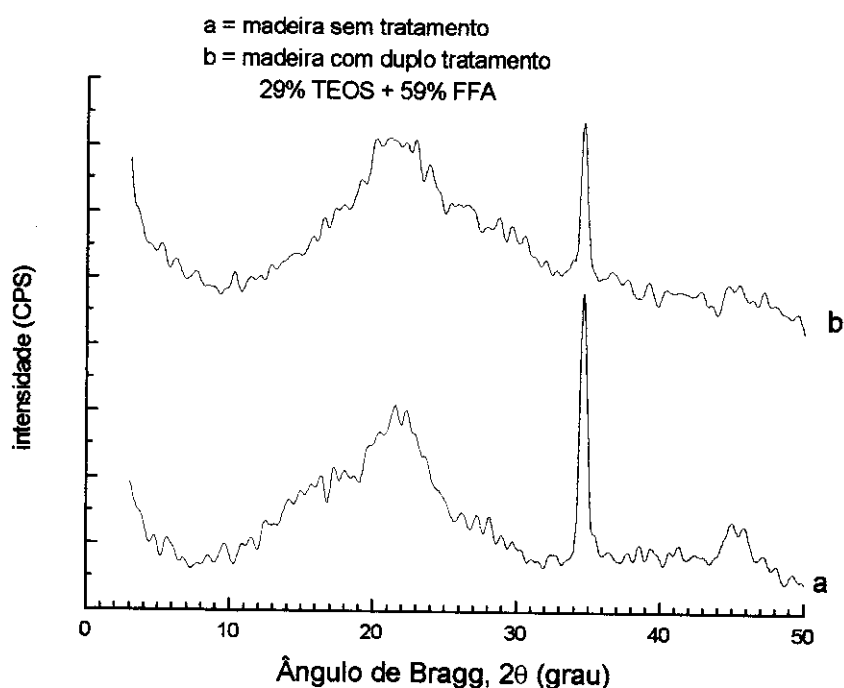


FIGURA 4.12 - Difratograma de raios-X na direção longitudinal para amostras sólidas de pinus sem e com duplo tratamento com TEOS e FFA.

Na FIGURA 4.12 está o difratograma para madeira duplamente tratada, na direção longitudinal. O ângulo de Bragg relativo à difração nos planos 040 está em torno de $34,6^\circ$. Não houve mudança na posição da intensidade máxima com o tratamento dado à madeira. Ocorreu uma diminuição da área sob o pico de intensidade máxima em $34,6^\circ$, e a largura de meia banda passou de $0,8^\circ$ na madeira sem tratamento para $0,95^\circ$ na madeira tratada.

Com relação aos planos 040 não houve mudança na distância entre eles. Mas parte da celulose cristalina passou a ser amorfa, pois a área sob o pico em 34° diminuiu com o tratamento. Reforçando os resultados do parágrafo anterior. Como houve aumento na largura de meia banda, a regularidade destas distâncias, também diminuiu.

A madeira com duplo tratamento apresenta menor ordem cristalina que a madeira sem tratamento. A primeira impregnação é feita com TEOS que destrói a cristalinidade. O segundo tratamento é feito com FFA que tenta reordenar as cadeias de celulose. Entretanto como as cadeias já estão separadas pelo gel de TEOS, não se consegue o retorno às posições anteriores.

RESUMO DAS ANÁLISES DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X:

Esta técnica permitiu observar que a cristalinidade da celulose diminuiu com o tratamento da madeira com TEOS. A impregnação com TEOS introduziu desordem entre as cadeias cristalinas de celulose. Houve formação de sílica entre as cadeias de celulose com conseqüente separação entre elas.

O tratamento com álcool furfúrico causa aumento da ordem entre cadeias de celulose. Ocorre maior distanciamento entre os planos cristalinos porque o álcool reage com sítios ativos da madeira fixando-se entre as cadeias de celulose. Entretanto reage também com a parte amorfa da celulose promovendo o seu ordenamento.

A madeira com duplo tratamento tem menor ordenamento que a madeira sem tratamento, porém tem maior ordem que a madeira tratada apenas com TEOS. Como o primeiro tratamento foi feito com TEOS, houve um aumento da desordem com a sílica colocando-se entre as cadeias de celulose. A posterior impregnação com FFA não é suficiente para restabelecer por completo o ordenamento das cadeias de celulose.

4.3 Microscopia eletrônica de varredura, M.E.V.

Estão mostradas a seguir as micrografias de madeira impregnada e não impregnada. O feixe de elétrons incidente na amostra induz a formação dos elétrons secundários e retro espalhados e também emissão de raios-X. A detecção dos elétrons secundários permite distinguir o relevo da superfície. A detecção de elétrons retro espalhados só permite a observação do que está em autorelevo. As micrografias eletrônicas foram feitas usando-se as duas técnicas. A detecção dos raios-X emitidos pela amostra permite fazer o mapeamento dos átomos de Si nela contidos.

A FIGURA 4.13 mostra região de fratura em madeira sem tratamento. Observa-se células longitudinais rompidas de forma helicoidal. A fratura acompanha a inclinação das fibras de celulose na camada secundária das paredes das células.

A FIGURA 4.14 mostra um detalhe da fratura da FIGURA 4.13 aumentado 500X. Pode-se perceber que não há camada sobreposta, aderida ou descolada das paredes celulares.

traqueídeos
rompidos

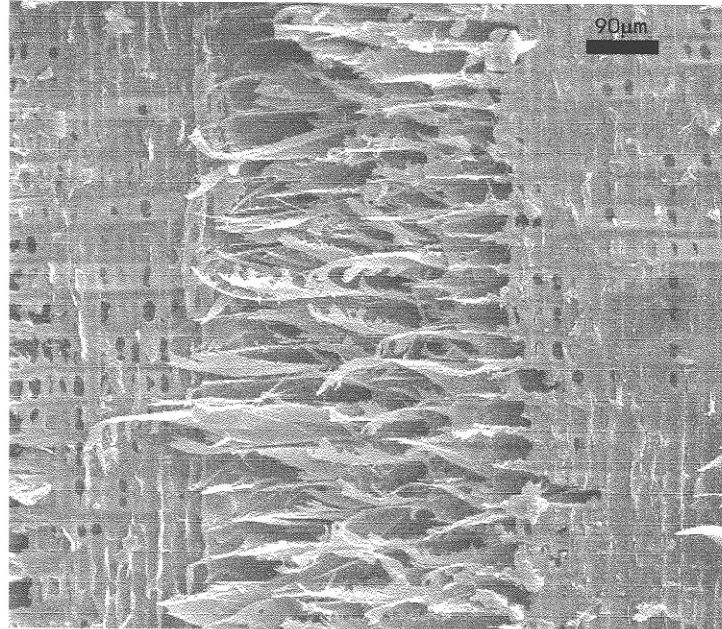


FIGURA 4.13 - Micrografia eletrônica de varredura com feixe de elétrons secundários de região de fratura em madeira sem tratamento. Observa-se os traqueídeos longitudinais rompidos acompanhando a inclinação das fibras de celulose.

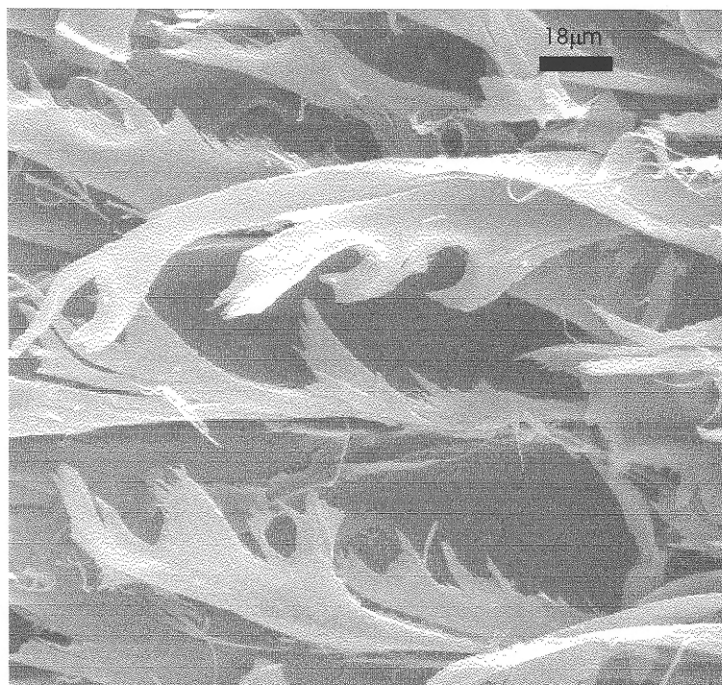


FIGURA 4.14 - Micrografia eletrônica de varredura de região de fratura de madeira sem tratamento. Aumento de 500X. Imagem feita por elétrons secundários. Detalhe da FIGURA 4.13, mostrando traqueídeos longitudinais rasgados na ruptura por flexão estática.

A FIGURA 4.15 mostra a foto de um plano transversal de madeira impregnada com 22,5 % em peso de TEOS. Observa-se a presença de gel de TEOS no lúmen das células em forma de esferas. Há também gel de TEOS nas pontuações e entre as paredes celulares.

A FIGURA 4.16 mostra madeira impregnada com 31,5 % em peso de TEOS. O acúmulo do gel de TEOS na região intercelular foi tão grande que destruiu a parede celular.

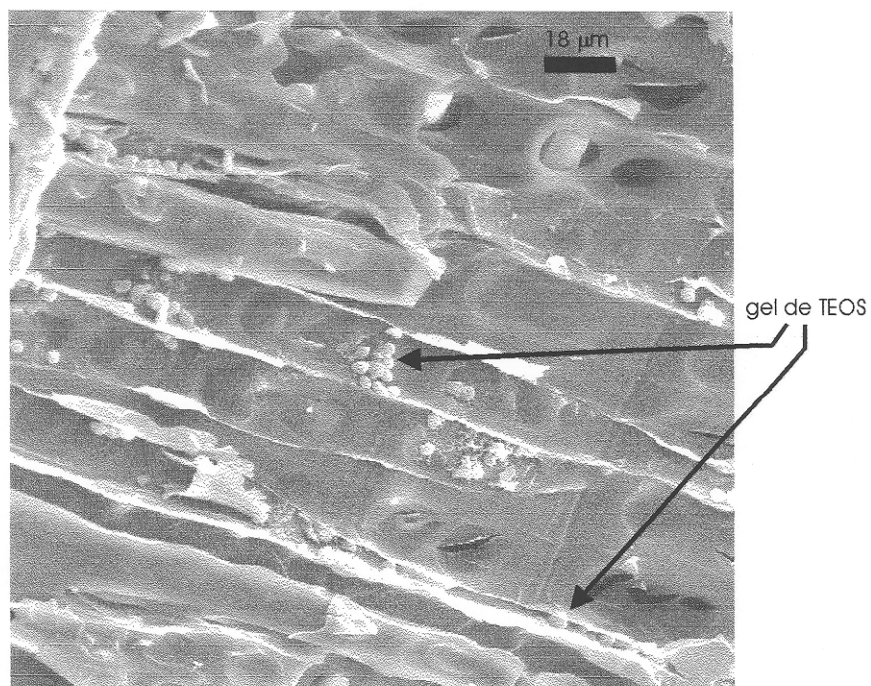


FIGURA 4.15 - Micrografia eletrônica de varredura com feixe de elétrons secundários de corte longitudinal de madeira impregnada com 22,5% em peso de TEOS. Observa-se esferas de gel de TEOS no lúmen dos traqueídeos e entre as paredes celulares.

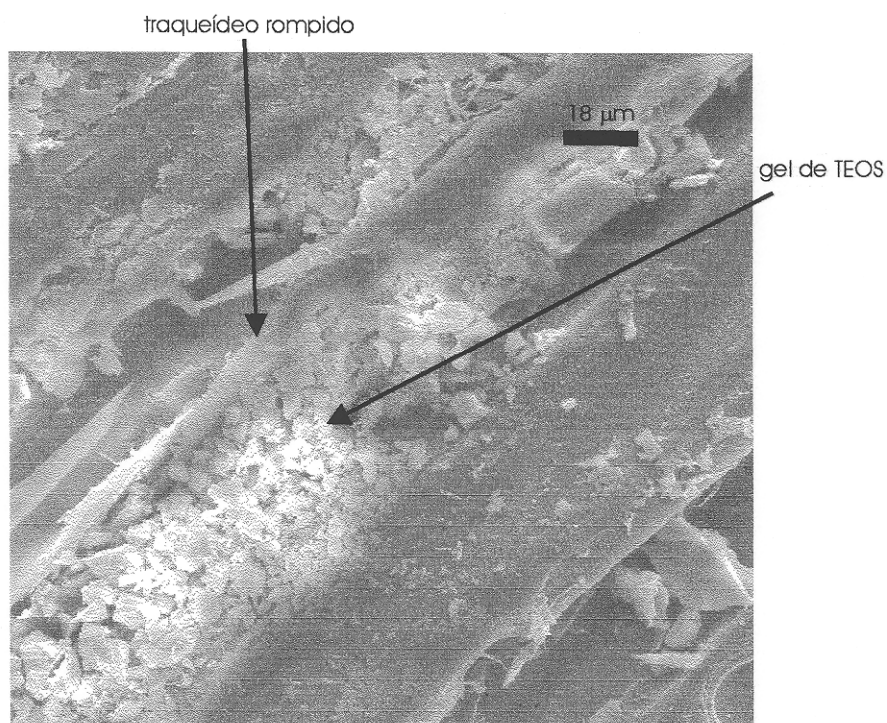


FIGURA 4.16 - Micrografia eletrônica de varredura com feixe de elétrons secundários de corte longitudinal de madeira impregnada com 31,5 % em peso de TEOS. Vê-se gel de TEOS acumulado entre paredes celulares, o que provocou o seu rompimento.

As FIGURAS 4.17 e 4.18 mostram o mapeamento de Si na madeira sem tratamento e impregnada com TEOS. Os pontos claros do mapeamento da FIGURA 4.17 são relativos ou à ocorrência natural de Si na madeira sem tratamento ou ao ruído do aparelho. Na FIGURA 4.18 vê-se o mapeamento de Si em madeira impregnada com TEOS. Os pontos claros acompanham as fibras. Quase não há presença de gel de TEOS no lúmen das células. Os átomos de Si estão principalmente entre as paredes celulares.

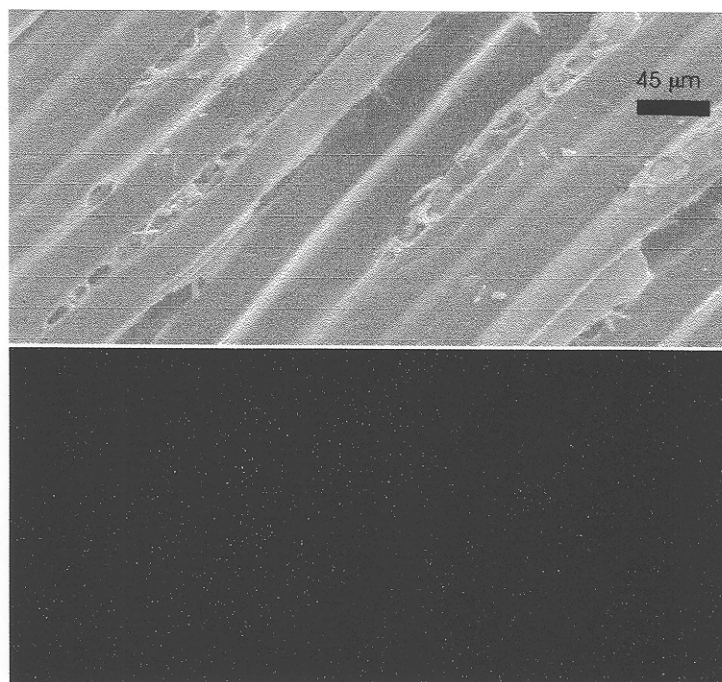


FIGURA 4.17 - Acima: micrografia eletrônica de varredura com feixe de elétrons secundários de corte longitudinal de madeira sem tratamento. Embaixo: mapeamento de Si por detecção de raios-X emitidos da mesma região da foto acima. Os pontos claros são de baixa intensidade e a maior parte acompanha as paredes celulares. Indicam ocorrência natural de Si na madeira.

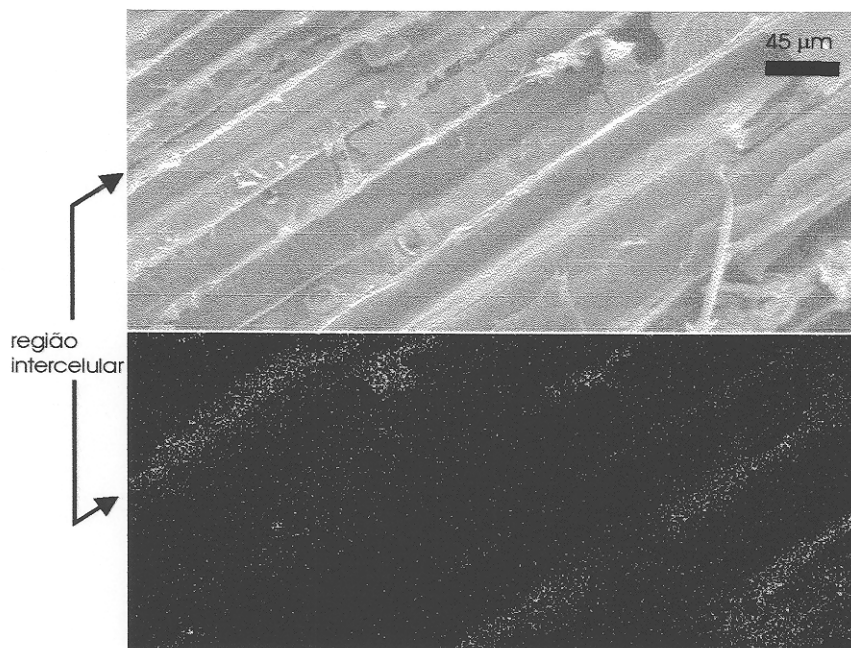


FIGURA 4.18 - Acima: micrografia eletrônica de varredura com feixe de elétrons secundários de corte longitudinal de madeira impregnada com 22,5% em peso de TEOS. Quase não se observa gel de TEOS no lúmen das células. Embaixo: mapeamento de Si por detecção de raios-X emitidos da mesma região da foto acima. Os pontos claros são mais intensos que na FIGURA 4.17. Acompanham as paredes celulares, indicando que houve impregnação da região intercelular.

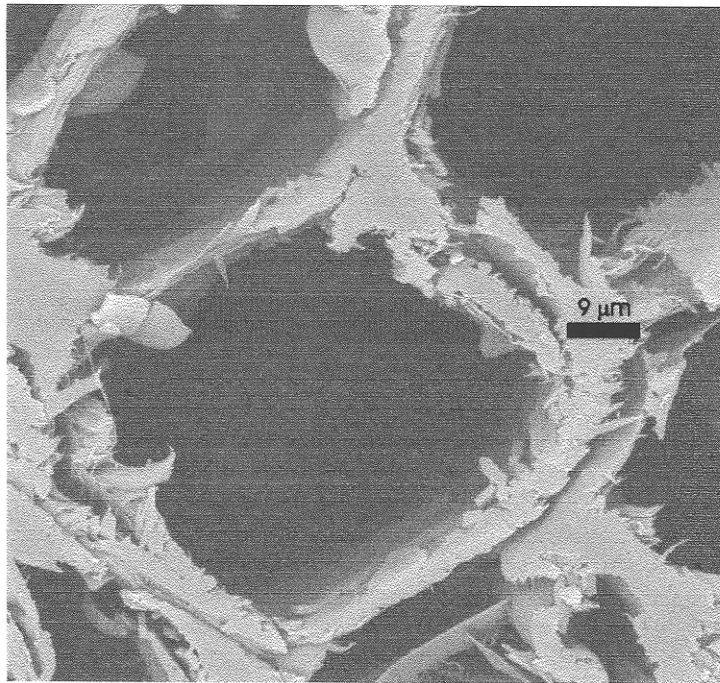


FIGURA 4.19 - Micrografia eletrônica de varredura de corte transversal de madeira impregnada com 6,4% em peso de TEOS. Imagem feita com elétrons retro espalhados. Não se observa gel de TEOS no lúmen das células. Aumento de 1.000 X. O corte foi feito manualmente com bisturi, por isso o dilaceramento das paredes celulares.

A FIGURA 4.20 mostra o mapeamento de Si por emissão de raios-X em amostra de madeira impregnada com 6,4 % em peso de TEOS. Este mapeamento é da mesma região da FIGURA 4.19. Vê-se por comparação entre as FIGURAS 4.19 e 4.20, que o gel de TEOS impregnado na madeira está localizado dentro das paredes celulares.



FIGURA 4.20 - Mapeamento de Si por emissão de raios-X a partir da mesma região mostrada na FIGURA 4.19 . Madeira com 6,4 % em peso de TEOS. Os pontos claros coincidem com as paredes celulares de FIGURA 4.19, indicando que houve impregnação das paredes com gel de TEOS.

A FIGURA 4.21 mostra imagem por elétrons retro espalhados de corte transversal em madeira impregnada com 22,8 % em peso de TEOS. A FIGURA 4.22 mostra o mapeamento de Si por emissão de raios-X da mesma região da FIGURA 4.21. Por comparação vê-se que quase não há Si dentro das paredes celulares.

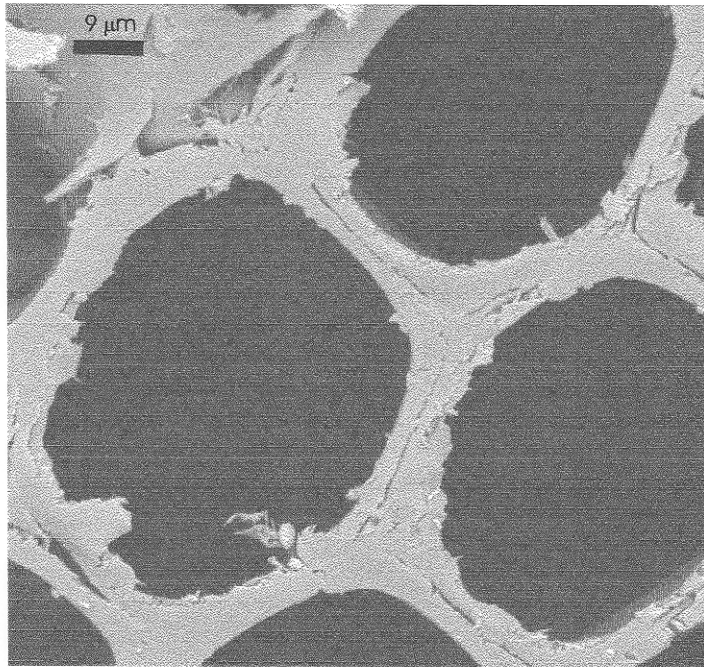


FIGURA 4.21 - Micrografia eletrônica de varredura com aumento de 1.000X de corte transversal de madeira impregnada com 22,8 % de TEOS. Imagem feita com elétrons retro espalhados.



FIGURA 4.22 - Mapeamento de Si por emissão de raios-X a partir da mesma região da FIGURA 4.21. Madeira com 22,8% em peso de TEOS. Os pontos claros coincidem com as paredes celulares, entretanto a intensidade é muito baixa, o que indica que quase não houve penetração de gel de TEOS nas paredes.

A madeira impregnada com 6,4 % em peso de TEOS, tem mais Si dentro das paredes celulares que a madeira com 22,8 % em peso de TEOS.

O pinus com 6,5 % de carga de TEOS quase não apresenta sílica no lúmen das células. Entretanto o mapeamento apontou uma grande quantidade de Si impregnado nas paredes celulares. Em madeira com 20 % de carga de TEOS pode-se perceber algumas esferas de gel formadas no lúmen e nas regiões intercelulares. As fotos de mapeamento mostram uma maior concentração de Si uniformemente espalhado na região intercelular. A foto de madeira com 31,5 % de carga de TEOS apresenta sílica depositada na região intercelular e também no lúmen e pontuações das células. Além de ficar evidente que o aumento de sílica entre células provocou a destruição das células.

Consegue-se maior penetração de sílica gel nas paredes celulares para menores cargas de TEOS. À medida que a carga de TEOS é aumentada vai-se destruindo as estruturas da madeira.

A FIGURA 4.23 mostra a micrografia eletrônica de uma região de fratura em madeira impregnada com resina de FFA. Percebe-se uma camada morfológicamente distinta depositada sobre a superfície das células. Como a madeira sem tratamento não apresenta tal camada, esta deve ser formada de resina de FFA. Outro aspecto observado é a aparência da célula rompida, típica de fratura frágil.

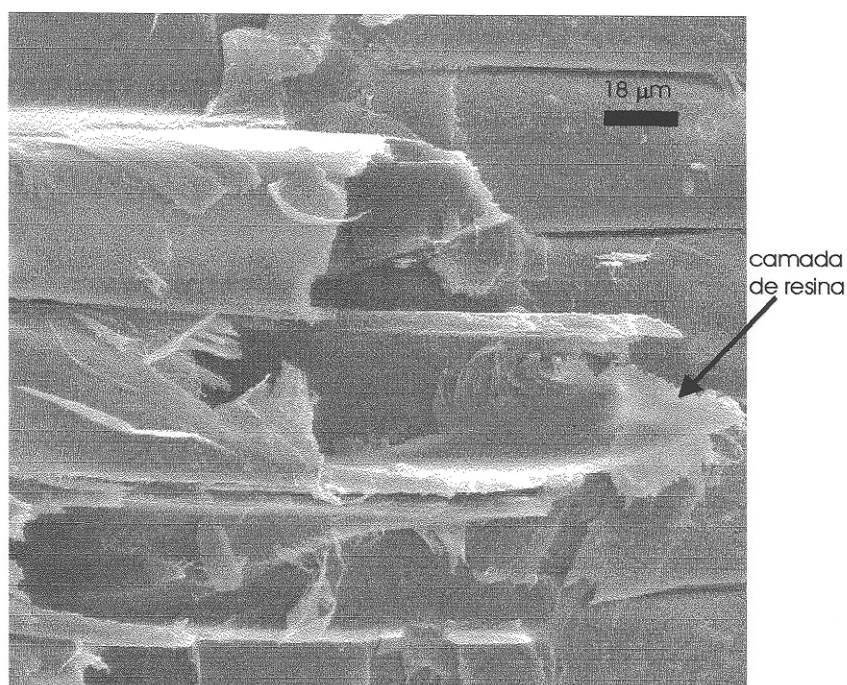


FIGURA 4.23 - Micrografia eletrônica de varredura com feixe de elétrons secundários de região de fratura em madeira impregnada com 61 % em peso de FFA. Vê-se uma camada morfologicamente distinta depositada sobre a parede celular.

A foto de madeira impregnada com FFA, mostra a resina depositada na superfície das paredes celulares. A resina não está preenchendo o lúmen das células. Todavia como a carga de FFA é elevada (em torno de 61 %), deve haver muita resina no interior das paredes celulares. Esta foto é de uma região da amostra onde houve fratura frágil, em virtude da modificação química da madeira causada pelo FFA.

Nas FIGURAS 4.24 e 4.25 estão imagens por elétrons secundários de região de fratura em madeira duplamente tratada com 5,6 % em peso de gel de TEOS e 60 % em peso de resina de FFA. As fotos têm diferentes aumentos, 300 e 500 vezes. É possível perceber uma camada de resina de FFA depositada sobre a superfície das paredes celulares. Uma microanálise por emissão de raios-X revelou que esta camada não contém Si.

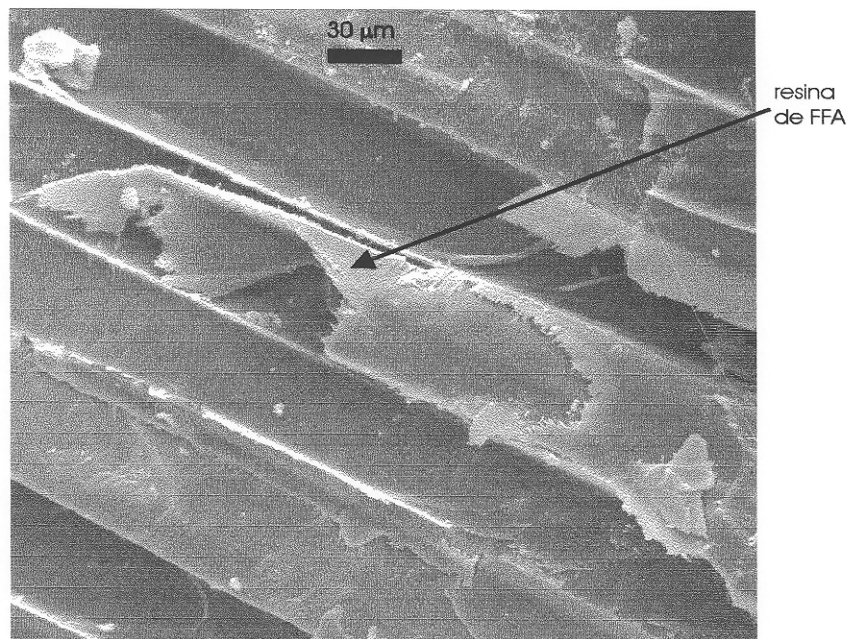


FIGURA 4.24 - Micrografia eletrônica de varredura de região de fratura em madeira duplamente tratada com 5,6% em peso de TEOS e 60% em peso de FFA. Imagem por elétrons secundários. Aumento de 300 X. Vê-se camada de resina no interior das células.

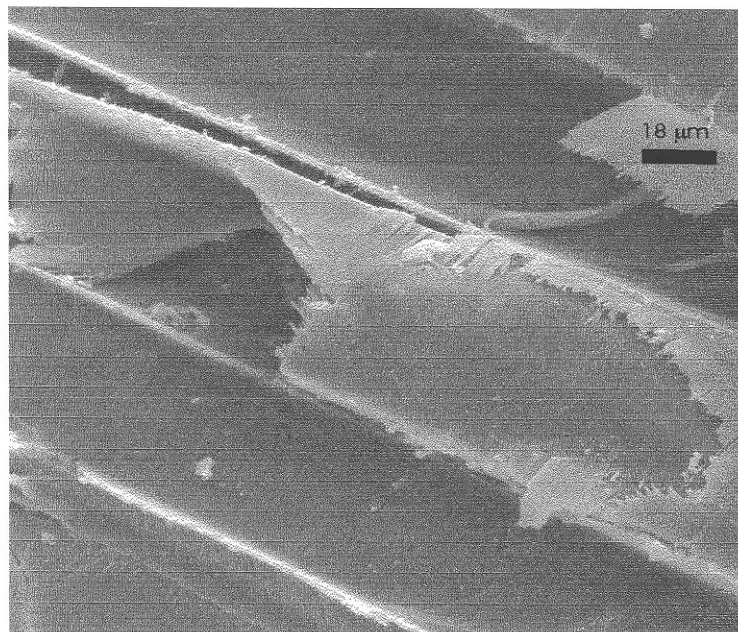


FIGURA 4.25 - Micrografia eletrônica de varredura da mesma região de fratura da FIGURA 4.24, com aumento de 500 X. Madeira duplamente tratada com TEOS e FFA. Imagem por elétrons secundários. Microanálise da camada de resina revelou a ausência de silício.

A FIGURA 4.26 mostra uma região de fratura diferente das FIGURAS 4.24 e 4.25, porém da mesma amostra. Nesta região observamos aspecto típico de comportamento frágil na fratura. Percebe-se também a presença de um bastão de resina no interior do lúmen da célula. O bastão apresenta superfície lisa, forma cilíndrica regular e teve fratura frágil. Também ficou explícito o aspecto helicoidal da parede celular, imposto pelas fibras de celulose.

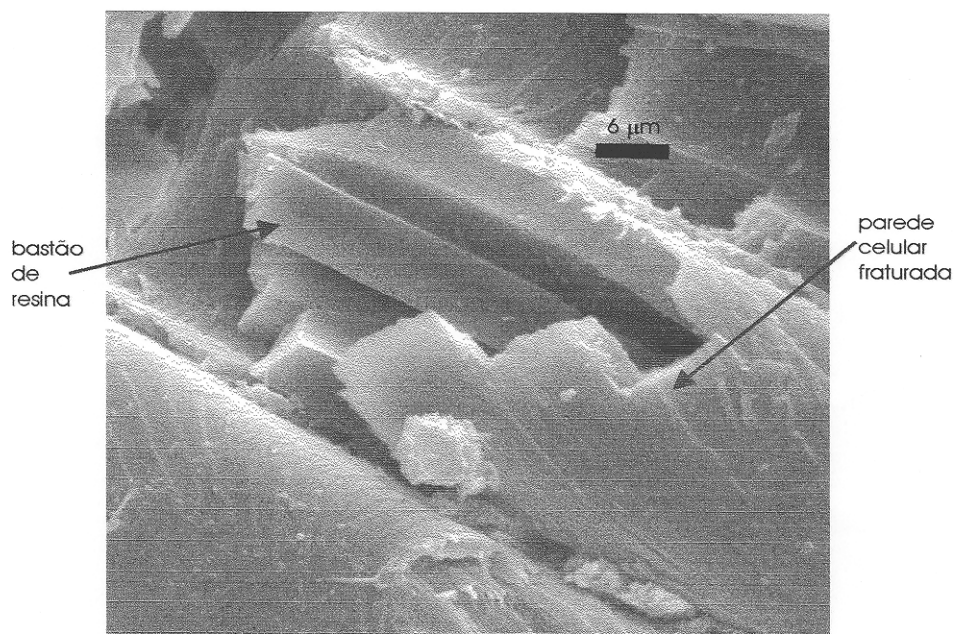


FIGURA 4.26 - Micrografia eletrônica de varredura de região de fratura em madeira duplamente tratada com 5,6% em peso de TEOS e 60% em peso de FFA. Imagem por elétrons secundários. Aumento de 1.500 X. A fratura da parede da célula tem aspecto frágil. Observa-se a presença de um bastão de resina no lúmen da célula.

As FIGURAS 4.27, 4.28, 4.29 e 4.30 são uma sequência de fotos de uma mesma região de fratura em madeira duplamente tratada. A madeira foi impregnada com 5,6 % em peso de TEOS e 60 % em peso de resina de FFA. Pode-se observar desfibrilação das paredes celulares rompidas. Cada fibra tem diâmetro aproximado de 140 nm.

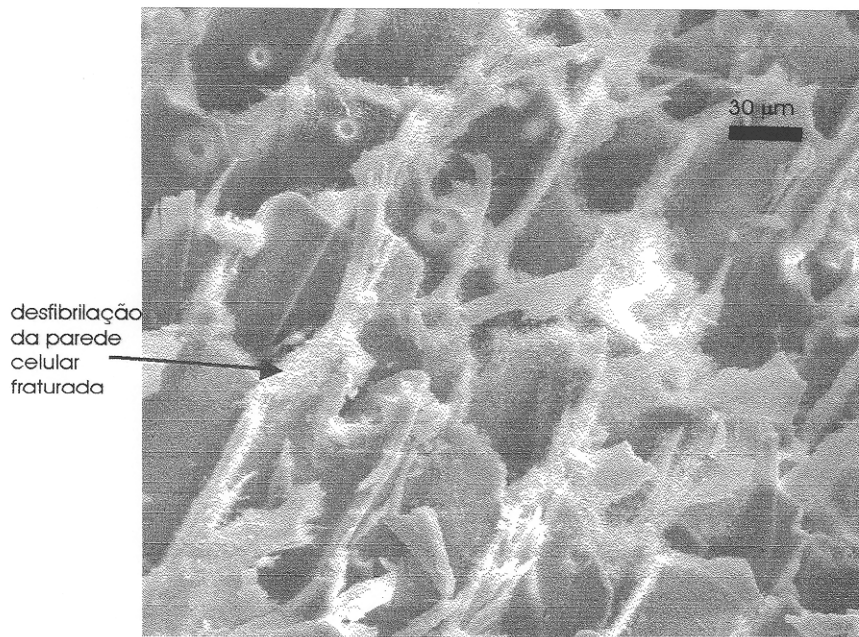


FIGURA 4.27 - Micrografia eletrônica de varredura de região fraturada de madeira duplamente impregnada com 5,6 % em peso de TEOS e 60 % em peso com FFA. Aumento de 300 X. Imagem por elétrons secundários. Vê-se várias células fraturadas e emaranhado de fibrilas saindo de suas paredes rompidas. A desfibrilação observada foi causada pelo duplo tratamento da madeira.

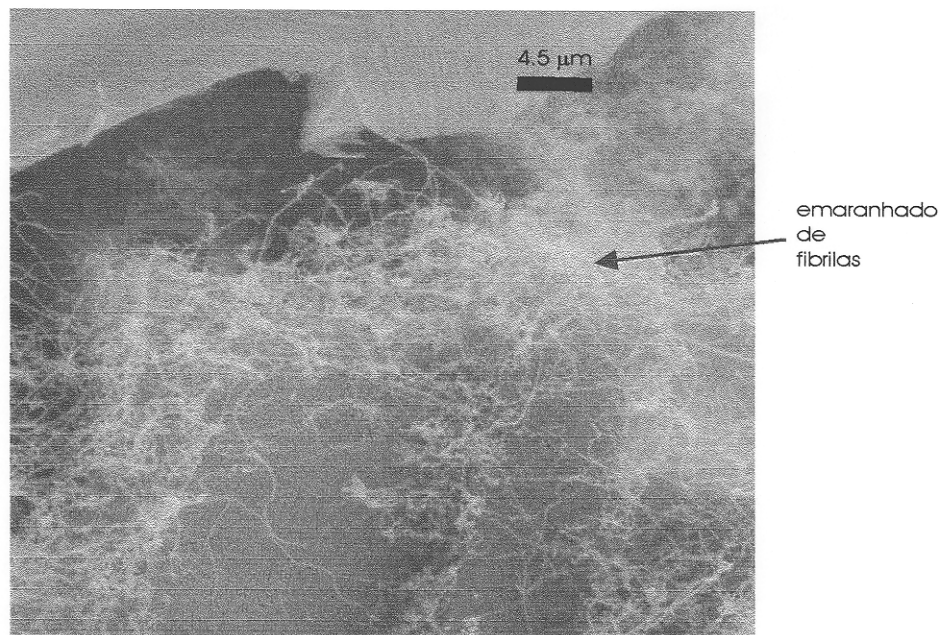


FIGURA 4.28 - Detalhe de uma das células fraturadas da FIGURA 4. 27. Aumento de 2.000 X. Observa-se emaranhado de fibrilas no topo de uma célula fraturada em virtude da desfibrilação da parede celular.

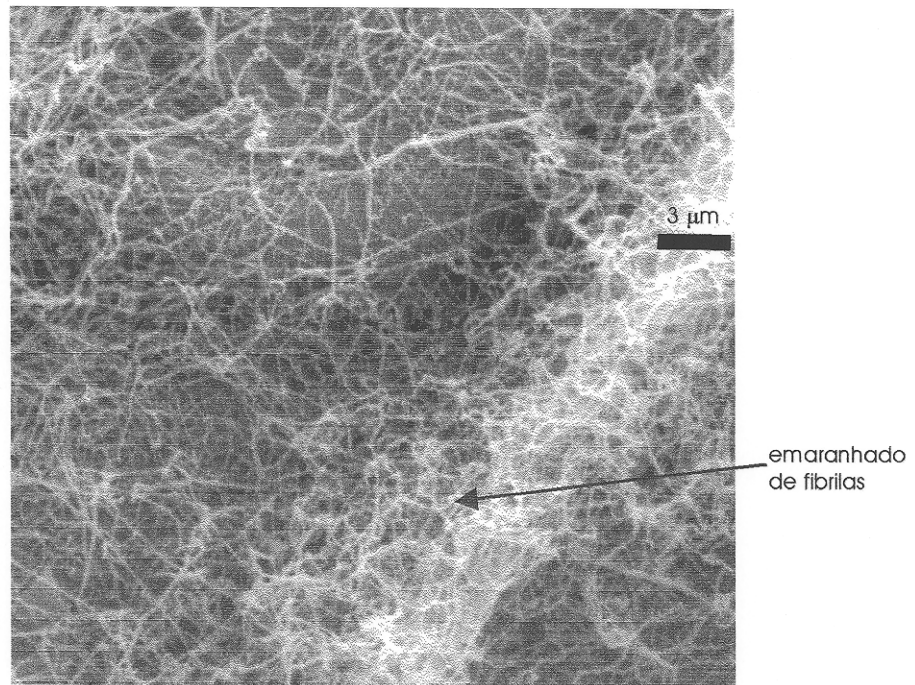


FIGURA 4.29 - Detalhe da desfibrilação da parede da célula mostrada na FIGURA 4.28. Aumento de 3.000 X. Emaranhado de fibrilas.

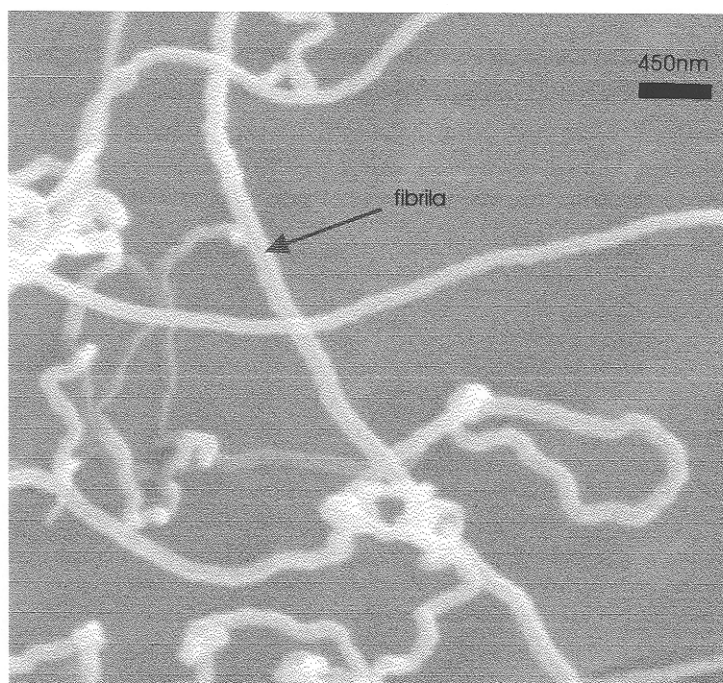


FIGURA 4.30- Detalhe das fibrilas da FIGURA 4. 29. As fibrilas têm aproximadamente 140 nm de diâmetro. Aumento de 20.000 X.

Na FIGURA 4.31 vemos região de fratura de madeira duplamente impregnada com 21,9 % em peso de TEOS e 59,4 % em peso de resina de FFA. Ao longo da fratura existem diversas fitas parcialmente descoladas das paredes celulares, presas apenas em uma extremidade. Estas fitas são flexíveis e se curvam com o impacto do feixe eletrônico. Percebe-se também a presença de gel de TEOS no interior das pontuações das células. As fitas descoladas, neste caso, também seguem uma curva helicoidal. Estas fitas não foram observadas em madeira sem tratamento, o que indica que são formadas por material lignocelulósico modificado pelo duplo tratamento.

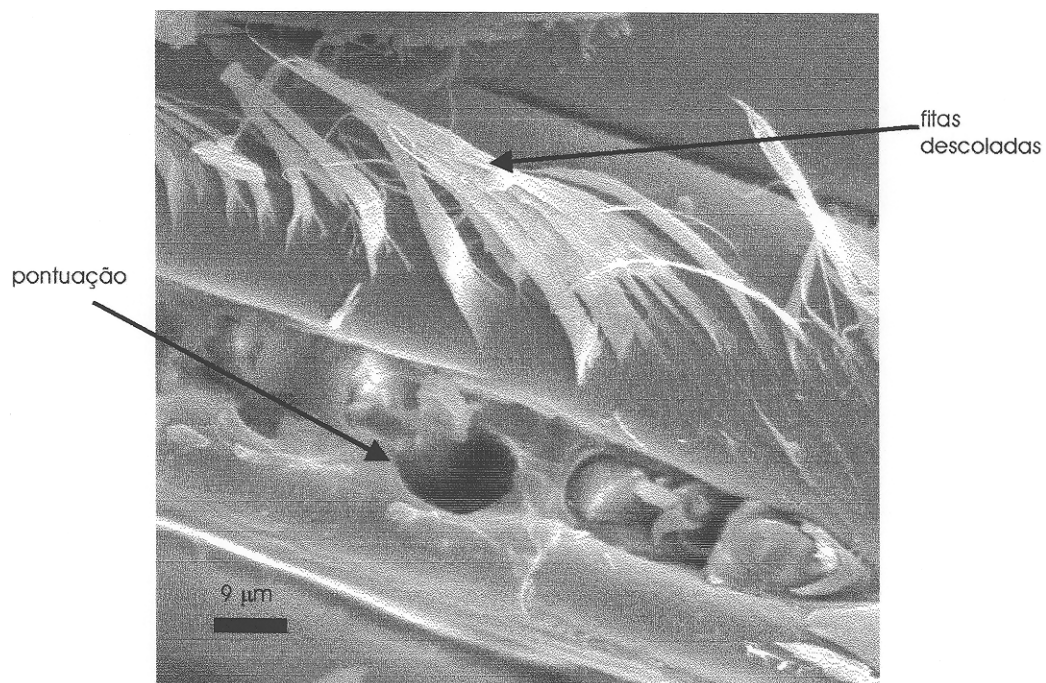


FIGURA 4.31 - Micrografia eletrônica de varredura de região fraturada em madeira duplamente impregnada com 21,9% em peso de TEOS e com 59,4% em peso de FFA. Vê-se fitas descoladas da superfície da célula. Estas fitas movimentam-se com o impacto do feixe eletrônico. Aumento de 1.000 X.

As FIGURAS 4.32 e 4.33 mostram outros aspectos de uma fratura em madeira duplamente tratada com 21,9% em peso de gel de TEOS e com 59,4% em peso de resina de FFA. Podemos perceber a presença de bastões de resina de FFA no interior do lúmen das células. Estes bastões têm diâmetro aproximado de 18 μm , forma cilíndrica regular e superfície lisa. O aspecto destes bastões de resina é surpreendentemente diverso do aspecto amorfo e com superfície porosa da resina formada em um béquer.

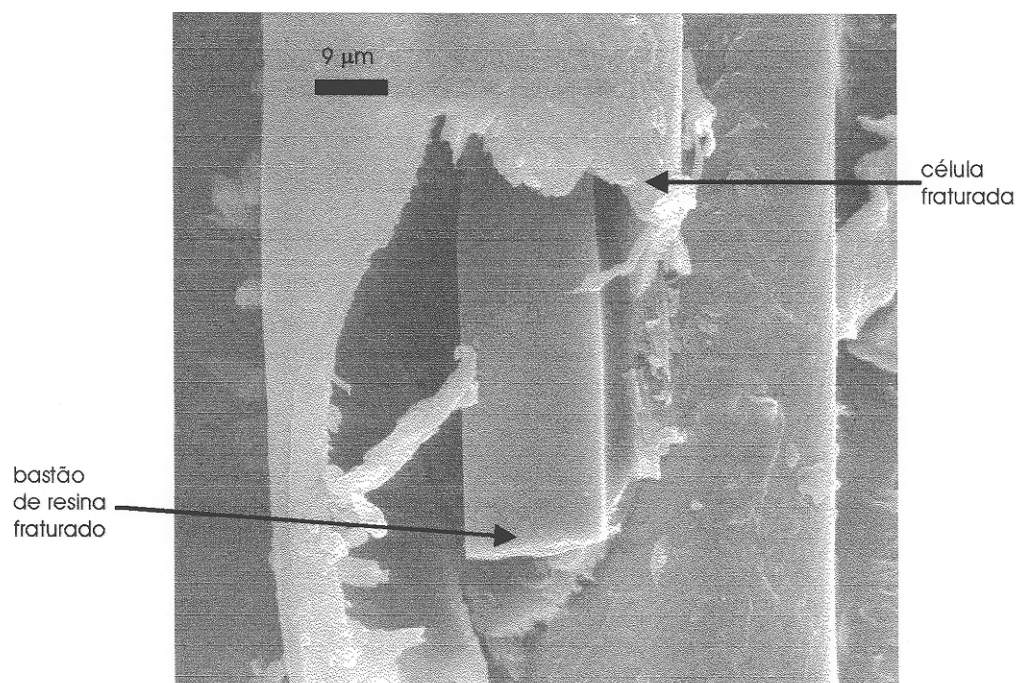


FIGURA 4.32 - Detalhe de célula fraturada em madeira duplamente impregnada com 21,9% em peso de TEOS e 60% em peso de FFA. Vê-se bastão de resina de FFA com diâmetro aproximado de 18 μm no lúmen da célula. A superfície do bastão é lisa e a fratura tem grande regularidade. Aumento de 1.000 X.

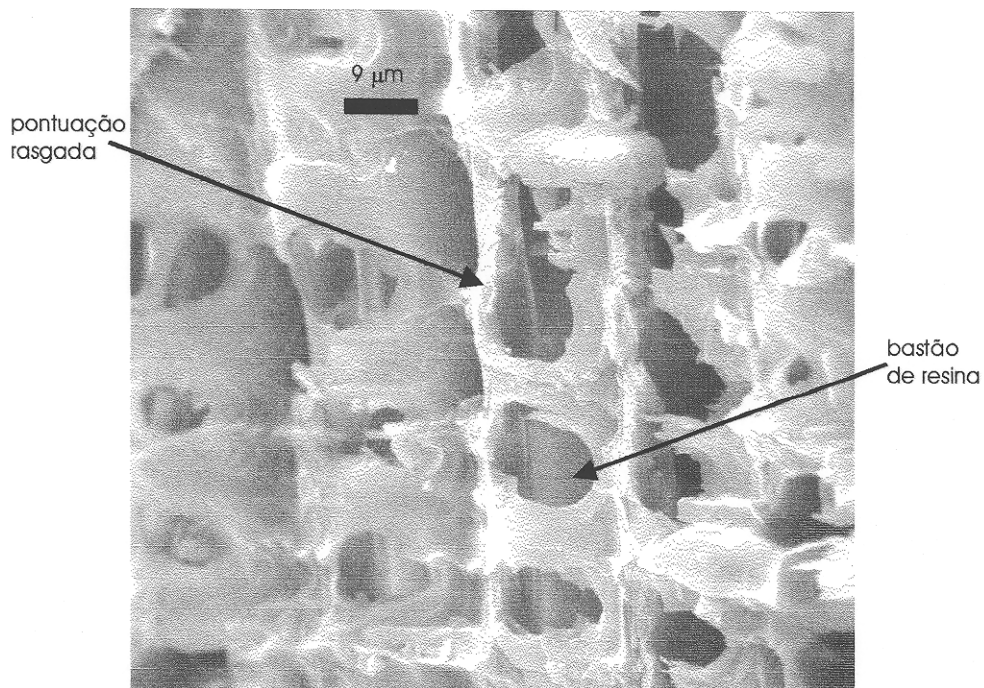


FIGURA 4.33 - Células em região de fratura da mesma amostra da FIGURA 4.32. Através das pontuações rasgadas pela retirada dos raios vê-se bastão de resina de FFA no lúmem das células. Aumento de 1.000 X.

RESUMO DAS ANÁLISES A PARTIR DAS MICROGRAFIAS:

Apenas as madeiras com baixa carga de TEOS tiveram suas paredes celulares impregnadas. Nas madeiras com altas cargas de TEOS, a sílica ficou no lúmem e no espaço entre as paredes das células. O gel de sílica formado nos espaços vazios tem formato esferular.

O álcool furfurílico reage com a madeira deixando-a mais cristalina e inter cruzada, originando sempre fratura frágil das paredes das células. O polímero de FFA formado no lúmem das células apresenta-se de duas maneiras: 1) pode ter a forma de bastão com superfície lisa e fratura frágil; ou 2) deposita-se na superfície das paredes celulares com boa adesão e formando um filme.

Em fratura de madeira com duplo tratamento observamos quatro regiões com aspectos diferentes. O primeiro aspecto é semelhante ao da madeira impregnada apenas com FFA. Há uma camada de resina depositada sobre a superfície das paredes celulares e a fratura é frágil. O segundo aspecto é a presença de um bastão de resina no interior do lúmen das células, a madeira é modificada pela resina e a fratura tem comportamento frágil. O terceiro aspecto é o aparecimento de fitas dúteis parcialmente descoladas e que não é típico de fratura frágil. E finalmente existem regiões onde ocorreram desfibrilamentos da parede celular. Típicos de rompimentos de material compósito em que as fibras separam-se da matriz.

Madeira tratada com FFA sempre apresenta comportamento frágil que pode ser amenizado com o prévio tratamento com TEOS.

4.4 Espectros de alta resolução em sólidos por ressonância magnética nuclear de ^{13}C com polarização cruzada e rotação da amostra em torno do ângulo mágico.

A FIGURA 4.34 apresenta espectros de ressonância magnética nuclear de ^{13}C de alta resolução em sólido usando polarização cruzada e rotação da amostra em torno do ângulo mágico. As amostras utilizadas são de pinus sem e com impregnação com FFA, refluxadas com ciclohexano/etanol e depois com água. Também estão mostrados os espectros da resina curada de FFA.

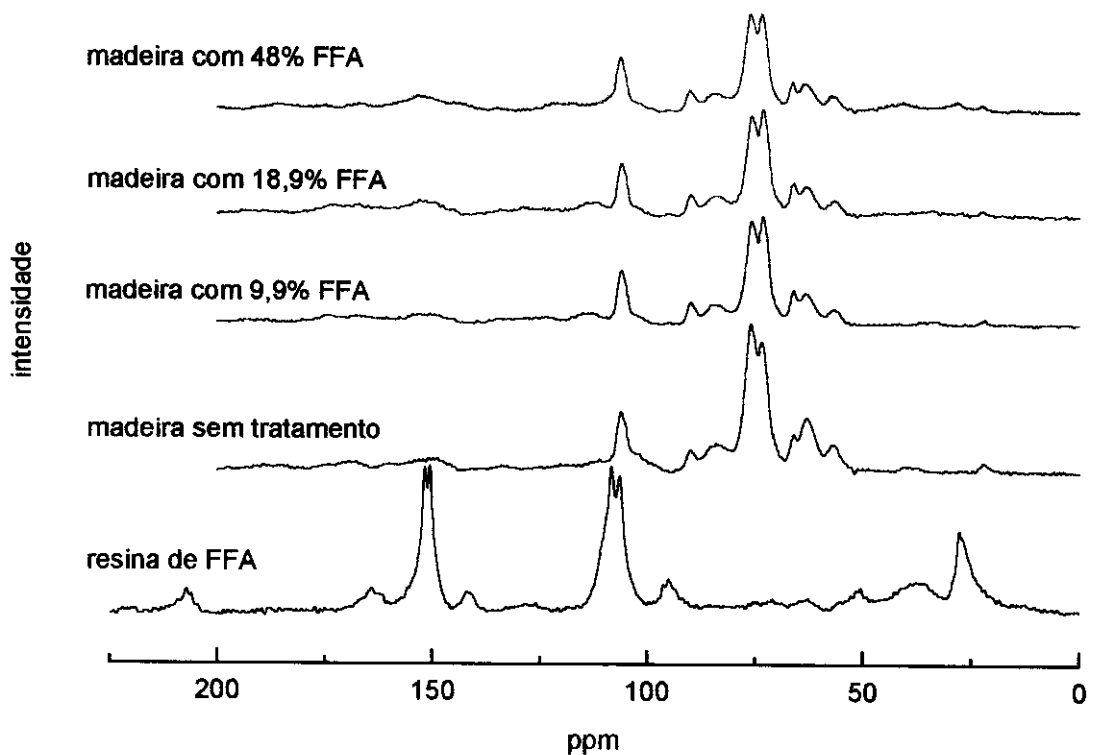


FIGURA 4.34 - Espectros de alta resolução em sólidos por ressonância magnética nuclear de ^{13}C com CP/MAS de amostras de pinus refluxadas com solventes orgânicos e impregnadas com diversas cargas de FFA.

O espectro da resina de FFA foi estudada por Maciel et al (1982),

González et al (1992) e Chuang et al (1984). Apresenta-se a seguir a identificação dos sinais segundo estes autores. Em 28 ppm aparece o pico relativo aos átomos de carbono das ligações metilênicas entre anéis furânicos. Em torno de 37,7 ppm está o sinal devido a carbono terciário de intercruzamento da resina. Em 106,3 ppm devido a carbono da posição 3 de anel furânico terminal. O sinal em 108,4 ppm refere-se a carbonos das posições 3 e 4 de anel furânico interno. Em 142 ppm a carbono na posição 5 de anel furânico terminal. O dubleto em 151 ppm é devido a carbonos das posições 2 e 5 de anéis furânicos internos e da posição 2 de anel terminal. Em 207 ppm está o sinal pertinente a carbonos de γ -dicetona proveniente de abertura de anel furânico. O espectro obtido para resina de FFA catalisada com PTS, e mostrado na FIGURA 4.17, é coerente com os obtidos por Maciel et al (1982), González et al (1992) e Chuang et al (1984), usando outros catalisadores.

Espectros de madeira foram estudados por Kolodziejski et al (1982), Taylor et al (1983), Haw e Maciel (1984), Newman e Hemmingson (1990), Boonstra et al (1996), Newman (1997). Em 62,8 ppm aparece sinal relativo aos carbonos C6 da celulose amorfa ou da superfície do cristalito. Os carbonos C6 da celulose cristalina apresenta sinal em 65,8 ppm. Os carbonos C3 e C5 da celulose absorvem em 73,1 ppm. Os carbonos C2 em 75,7 ppm. Os carbonos C4 da celulose amorfa ou da superfície do cristalito absorvem em 83,7 ppm. Os carbonos C4 da celulose cristalina em 89,6 ppm. E por fim, em 105,7 ppm está o pico relativo aos carbonos C1 das unidades de glucose. Em 22 ppm aparece com menor intensidade um sinal referente aos carbonos do tipo metil de grupos acetil pertencentes às hemiceluloses. O pico em

57 ppm é referente aos carbonos do grupo metoxila ligado ao anel aromático de lignina. Na região entre 110 e 185 ppm estão as absorções devidas a carbonos aromáticos da lignina e carbonos de grupos carbonilas. O espectro de RMN para madeira sem tratamento também é típico dos espectros para madeira mole como os obtidos por Kolodziejski et al (1982), Taylor et al (1983), Haw e Maciel (1984), Newman e Hemmingson (1990), Boonstra et al (1996), Newman (1997). Nestes espectros as absorções da celulose são mais significativas e se destacam às da lignina.

Os sinais do espectro para resina de FFA e para madeira não se sobrepõem na região da celulose.

O pico em 57 ppm diminuiu bastante com a impregnação que resultou em 10% de carga de FFA. E a seguir praticamente não sofreu mais variação de intensidade. A região do espectro entre 110 e 185 ppm, típica da lignina sofreu modificações após o tratamento com FFA. Como a resolução nesta região não é boa fica difícil uma análise com maior profundidade. A lignina reage inicialmente a uma alta taxa, em virtude da absorção em 57 ppm diminuir rapidamente. A diminuição do pico em 57 ppm sugere, conforme Boonstra et al (1996), demetilação da lignina e intercruzamento.

Os sinais associados com os carbonos C6 e C4 da celulose amorfa, apresentaram, após reação com FFA, redução vigorosa na intensidade de absorção. A intensidade devido ao carbono C6 de celulose amorfa continuou diminuindo com o aumento da carga de FFA. Todavia a intensidade relativa ao carbono C4 sofreu uma pequena variação. A parte amorfa da celulose é a primeira a ser atacada pelo FFA.

Como já era de se esperar, em virtude de se tratar de local de fácil acesso aos reagentes.

As intensidades devido aos carbonos C2, C3 e C5 sofreram diminuições com o tratamento, mas com velocidades diferentes. Inicialmente o sinal relativo ao C2 diminuiu mais rapidamente que o sinal relativo aos carbonos C3 e C5. Então o sinal de C2 continua a diminuir mais lentamente que os picos de C3 e C5. Os carbonos C2 da celulose são os mais reativos. E isto explica porque o sinal em 75,7 ppm, mais intenso na madeira sem tratamento, fica menos intenso que o sinal em 73,1 ppm, para cargas de 10 e 20 % em peso de FFA. Porém à medida que os grupos OH dos carbonos C2 vão escasseando, a resina passa a reagir também com os grupos OH dos carbonos C3. Então os dois sinais passam a ter quase a mesma intensidade para 48 % de FFA.

Os picos referentes aos carbonos C6 de celulose cristalina e C1 sofrem pequena diminuição com o aumento de carga de FFA. Indicando que a resina também reage com a parte cristalina da celulose. Como houve diminuição do sinal relativo a carbonos C1, o FFA promoveu a ruptura de algumas cadeias de celulose. O que explica a pequena perda de resistência mecânica em tratamentos muito severos com FFA.

O tratamento com FFA promoveu reação química com os diversos componentes da madeira. Ficando bem evidenciadas a demetilação do éter aromático da lignina e a reação com a parte amorfa dos carboidratos..

RESUMO DAS ANÁLISES DA ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA:

A impregnação da madeira com álcool furfurílico promoveu modificação química da celulose, hemicelulose e da lignina.

O FFA reagiu com a lignina causando demetilação do éter do anel aromático.

Ocorreu reação com todos os grupos hidroxilas dos carboidratos, sendo que o carbono C6 foi o mais reativo. A parte amorfa dos carboidratos foi a que mais sofreu reação com o álcool furfurílico. Houve rompimento de algumas poucas cadeias de celulose.

4.5 ASE e WRE

Foram calculados os valores de ASE e WRE, conforme discutidos na seção 3.1 anterior, para amostras com dimensões nominais de $2 \times 2 \times 1 \text{ cm}^3$. Os resultados foram colocados em gráfico para mostrar a variação destes coeficientes com a carga de impregnação. Nos gráficos estão assinalados duas vezes o desvio padrão calculado para cada média apresentada.

Apresentamos a seguir os resultados obtidos para os coeficientes de eficiência anti inchamento e de repelência à água para madeiras impregnadas com TEOS, FFA e com TEOS e FFA. As curvas apresentadas referem-se ao terceiro ciclo de imersão em água pura. A FIGURA 4.35 refere-se ao ASE para uma sequência de ganho percentual em peso da amostra entre 6,4 e 23,8 % de TEOS. A FIGURA 4.36 refere-se ao WRE para a mesma sequência da FIGURA 4.35.

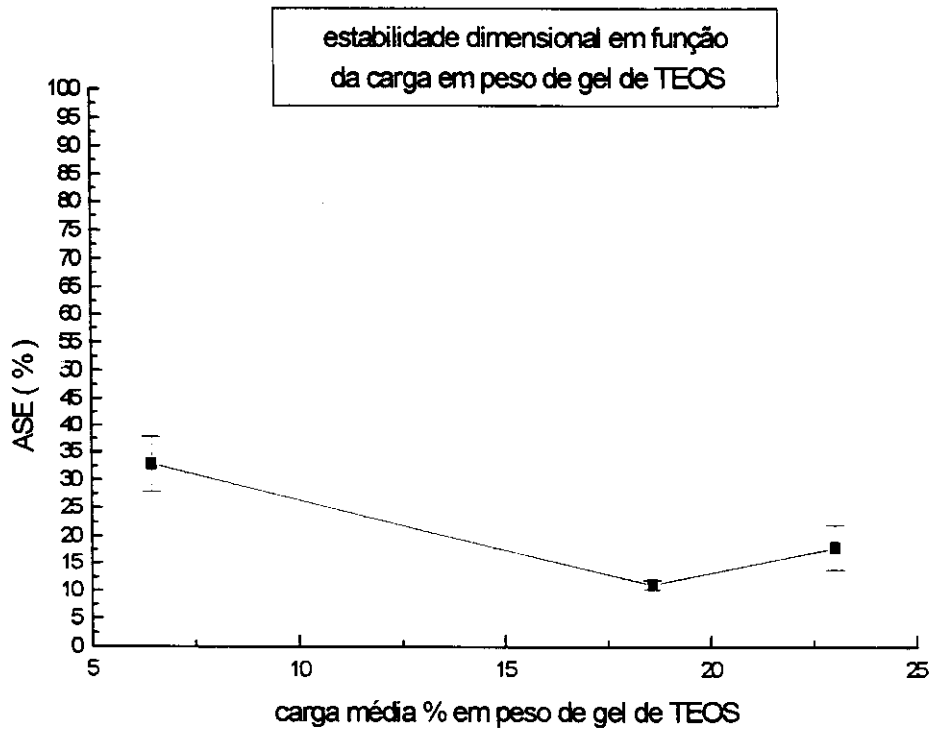


FIGURA 4.35 - ASE em função da carga % em peso de TEOS.

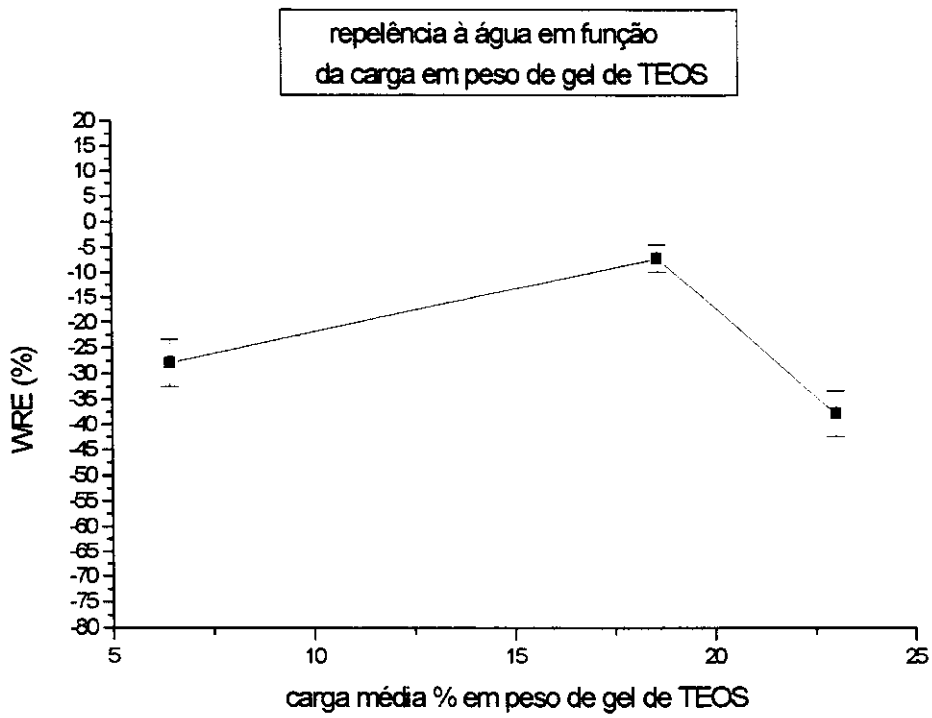


FIGURA 4.36 - WRE em função da carga % em peso de TEOS.

A estabilidade dimensional foi maior para amostras com menores cargas em peso de gel de TEOS. Ou seja, as amostras em que houve maior penetração de sílica no interior das paredes celulares. Em madeira com altas cargas de gel de TEOS não houve repelência à água e nem estabilidade dimensional. Pois não houve impregnação das paredes celulares como demonstrou o mapeamento por emissão de raios-X. A difração de raios-X também demonstrou a perda de cristalinidade da celulose em madeira com altas cargas de TEOS. A micrografia eletrônica de varredura mostrou a destruição de paredes celulares em madeira com 31,5% em peso de gel de TEOS. Portanto já era esperado baixo desempenho de estabilidade dimensional em madeiras com altas cargas de TEOS.

As FIGURAS 4.37 e 4.38 referem-se aos valores de ASE e WRE, respectivamente, em função da carga % em peso de FFA impregnada. Estas amostras foram refluxadas com solvente DCM, antes e após a impregnação.

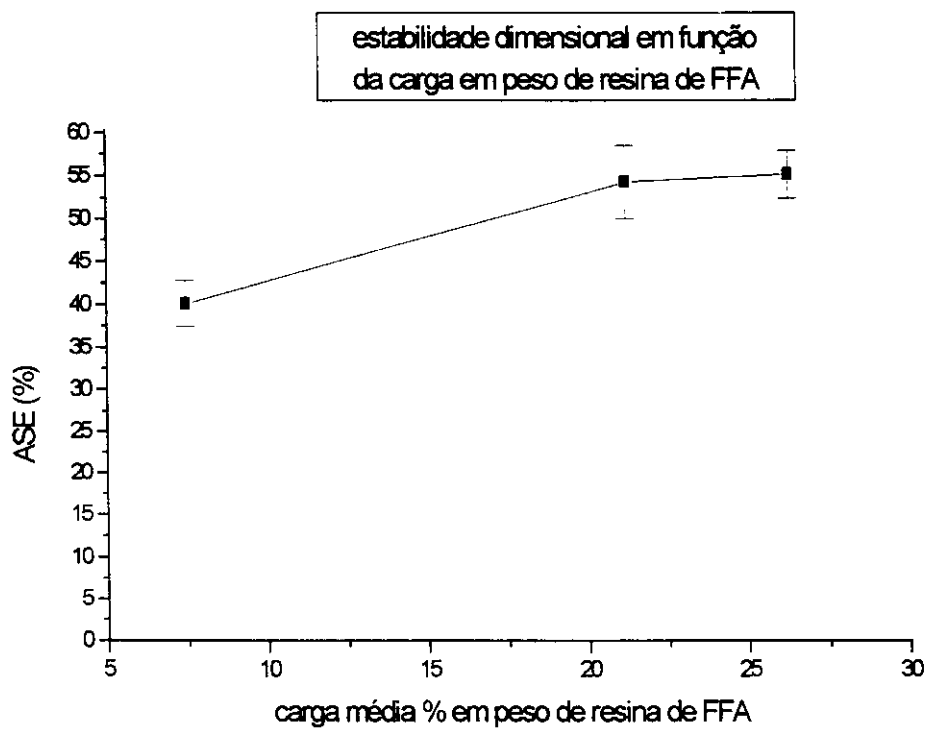


FIGURA 4.37 - ASE em função de carga % em peso de FFA.

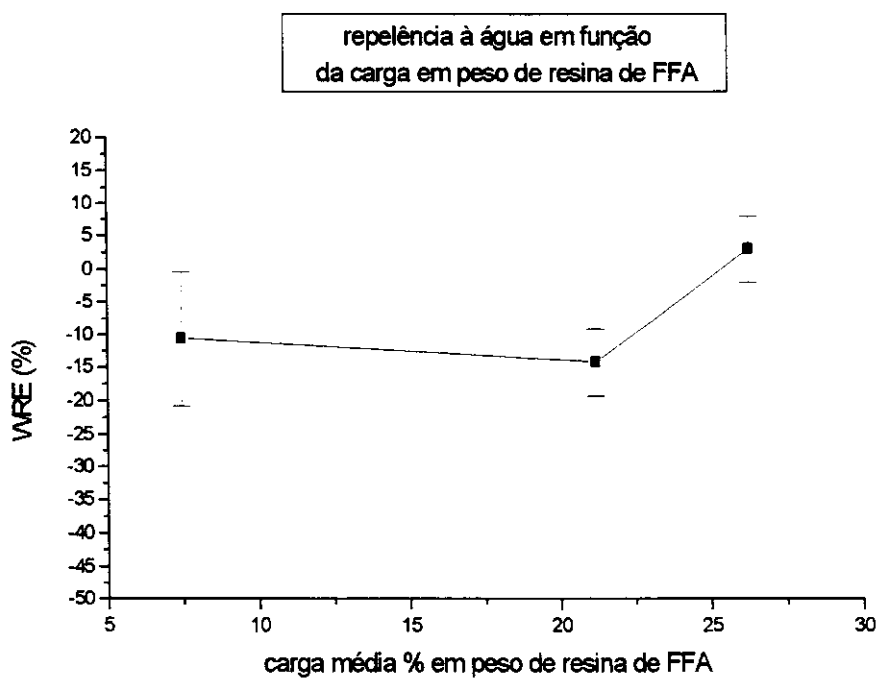


FIGURA 4.38 - WRE em função da carga % em peso de FFA.

A estabilidade dimensional aumenta com o tratamento da madeira com FFA. Este aumento da estabilidade já era esperado em virtude das análises de infravermelho, difração de raios-X, micrografia eletrônica e ressonância magnética nuclear. O aumento da estabilidade dimensional não é linear com a carga de resina de FFA impregnada. E deve apresentar um limite superior, embora não tenhamos perseguido tal resultado. O álcool furfúrico ocupa os sítios da madeira responsáveis pela absorção de água, impedindo a sua penetração. O FFA também promove o aumento da ordem cristalina da celulose e uma impermeabilização das paredes celulares. Estes são fatores que favorecem a estabilidade dimensional da madeira assim como a resistência à biodegradação.

As FIGURAS 4.39, 4.40, 4.41, e 4.42 apresentam a variação dos coeficientes ASE e WRE, em função da carga % em peso de FFA. As amostras foram previamente impregnadas com 20% e 2,5 % em peso de TEOS.

A impregnação com FFA também melhora a estabilidade dimensional de madeira previamente tratada com altas cargas de TEOS. Sendo que os melhores resultados são para madeiras com menores cargas de TEOS. A estabilidade dimensional atingiu os maiores valores para madeira com duplo tratamento.

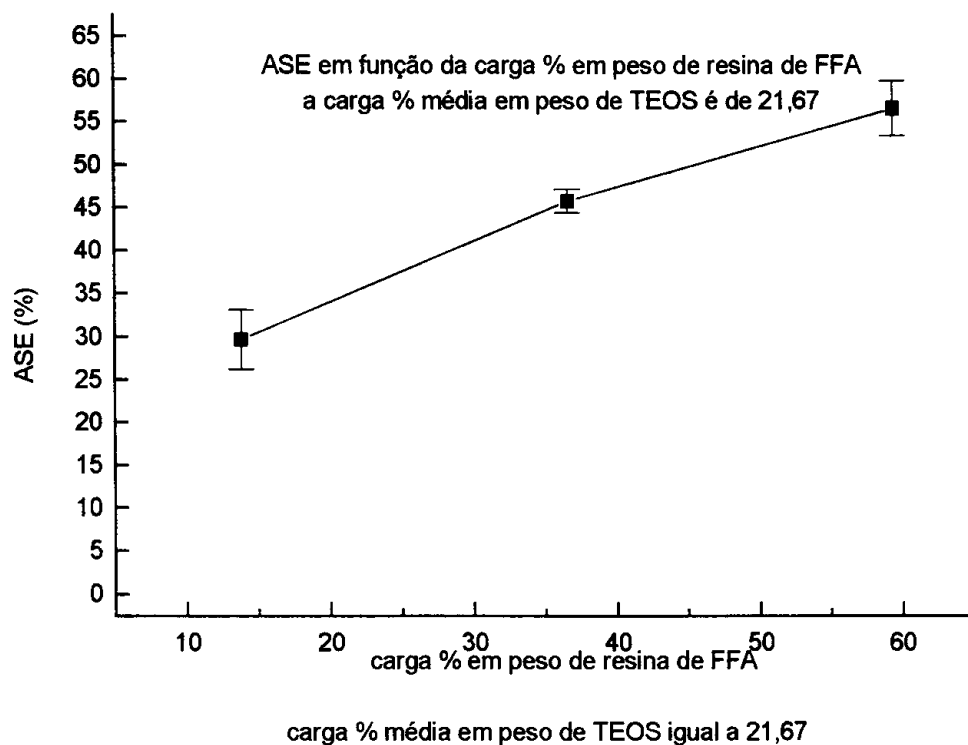


FIGURA 4.39 - ASE para madeira impregnada com uma mesma carga de TEOS (20% em peso) em função da carga % em peso de FFA.

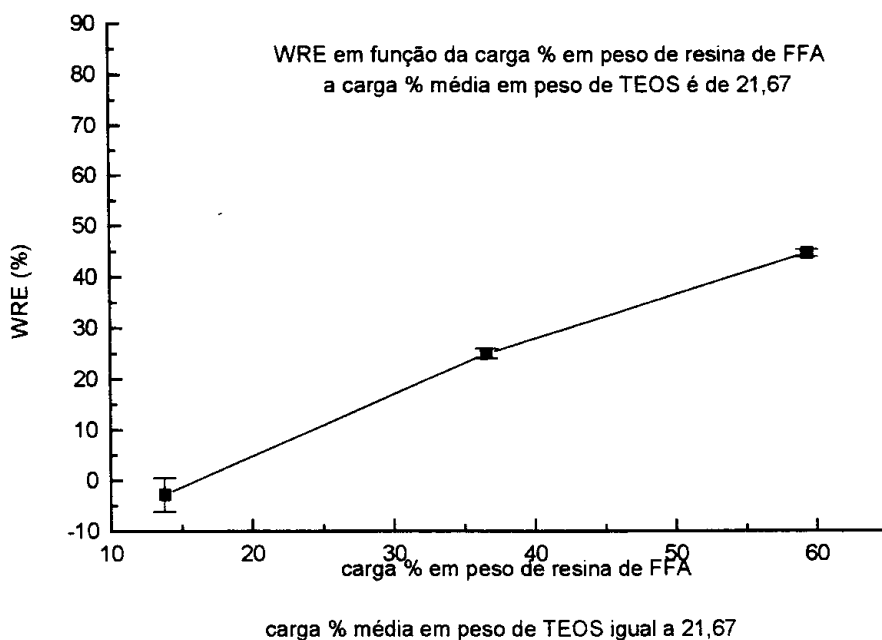


FIGURA 4.40 - WRE para madeira impregnada com uma mesma carga de TEOS (20% em peso) em função da carga % em peso de FFA.

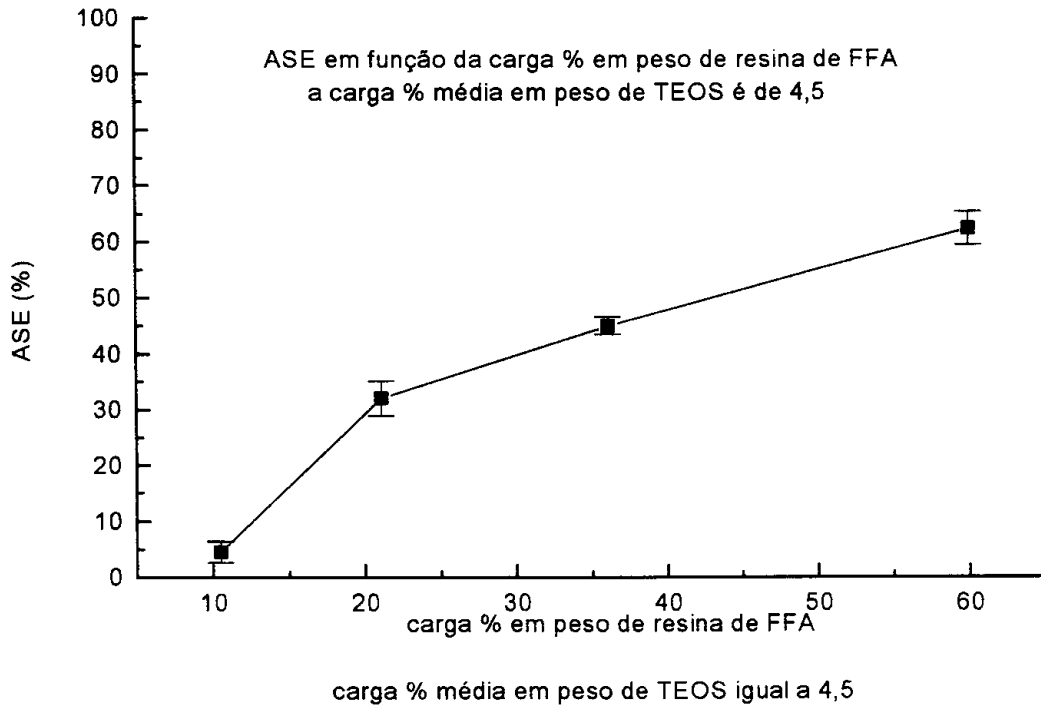


FIGURA 4.41 - ASE para madeira impregnada com uma mesma carga de TEOS (4,5% em peso) em função da carga % em peso de FFA.

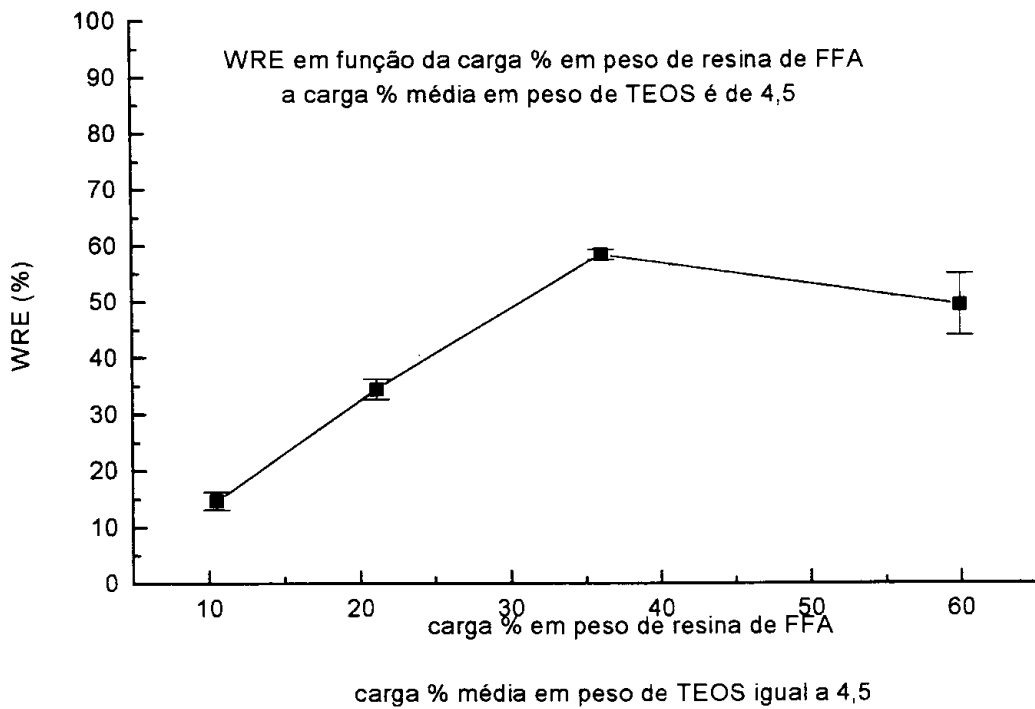


FIGURA 4.42 - WRE para madeira impregnada com uma mesma carga de TEOS (4,5% em peso) em função da carga % em peso de FFA.

Consegue-se estabilidade dimensional desativando os grupos hidroxilas da madeira, que são os responsáveis pelas ligações de hidrogênio com as moléculas de água, que uma vez absorvidas, promovem uma separação entre as moléculas dos polímeros da madeira. Este distanciamento a nível microscópico, é o responsável pelo efeito macroscopicamente mensurável do inchamento da madeira. Quando a madeira está sujeita a condições de menor umidade relativa do ar, as moléculas de água ligadas por ligações de hidrogênio, abandonam suas posições e atingem novo equilíbrio dinâmico entre o ambiente circundante e os polímeros das paredes celulares. Nesta nova situação de seccitude, as fibras da madeira reaproximam-se causando a retração macroscópica da peça. A alternância entre retração e inchamento são mais comuns em peças expostas às intempéries do ambiente externo, podendo causar ruptura da madeira.

Quando tentamos desativar os sítios ativos da madeira, corremos o risco de quebrarmos as moléculas de celulose, principalmente por hidrólise ácida, ou até mesmo fragilizarmos a ligação entre as fibras, destruindo parte da lignina e poliose, dependendo da severidade da reação. E o preço da alta estabilidade alcançada é a diminuição das resistências mecânicas.

A estabilidade dimensional, que pretende-se melhorar com tratamento físico e/ou químico à madeira, não é necessariamente sinônimo de repelência à água. Os tratamentos dados à madeira que aumentaram a repelência à água, e não desativaram os grupos hidroxilas, apenas preencheram os vazios intra e intercelulares, sendo que dificultaram mas não impediram que ocorressem as ligações de hidrogênio.

As moléculas de água ainda poderão penetrar entre as fibras de celulose por um processo difusivo. Determinados tratamentos são considerados repelentes à água, se a madeira precisar de um intervalo de tempo muito grande para absorver a quantidade máxima possível de água, ou seja, a taxa de absorção é pequena. Todavia nem sempre é garantia de estabilidade dimensional.

O fenômeno da fluência acoplado com a absorção de água, em peças de madeira sujeitas a solicitações permanentes, pode causar rupturas em peças impregnadas. Por exemplo, resinas estirênicas apenas enchem os vazios não reagindo com os grupos hidroxilas nas paredes das células. Embora aumentem em muito as resistências mecânicas à flexão estática, à tração e à compressão, nada podemos afirmar quanto a resistência à fluência. O fenômeno que poderia ocorrer é o seguinte: quando moléculas de água são absorvidas, promovem separação entre as camadas dos polímeros naturais, aumentando as dimensões no sentido perpendicular às fibras, diminuindo as forças de coesão entre as cadeias de celulose. Agora estas cadeias poderão deslizar umas sobre as outras, diminuindo a resistência à fluência.

Para se aumentar a resistência à biodegradação, três rotas são seguidas, ou se introduz biocidas que fulminarão com fungos, bactérias e térmitas, ou se evita a presença de água líquida, ou ainda modifica-se quimicamente as moléculas da madeira, de forma que as enzimas dos seres vivos não mais reconheçam seu alimento e possam degradá-los. É evidente que uma combinação destes processos também é possível, e muitas vezes desejável, e via de regra um tratamento que desative sítios hidroxilas normalmente também aumenta a resistência à biodegradação.

Existem substâncias que são sabidamente resistentes à chama, como sílica, titânia, produtos fosforados, polímeros furânicos, e a impregnação destes em madeira, eventualmente podem melhorar todas as propriedades concomitantemente.

É impressionante como, embora diversos processos para melhorar as qualidades da madeira e/ou eliminar suas desvantagens tenham sido inventados, poucos são os que obtiveram sucesso comercial. Talvez porque os requisitos não sejam tão fáceis de se alcançar, como possam parecer à primeira vista. Deseja-se todas as vantagens de um material natural, renovável e barato, e seu tratamento para adequá-lo às mais diversas aplicações, deve ser também igualmente barato e renovável e simples, não deve agredir ao homem nem ao meio ambiente. E só existe uma forma de conseguirmos propor soluções viáveis, qual seja pesquisando a madeira cientificamente como um compósito para desvendarmos sua intrincada estrutura.

Os primeiros trabalhos para modificação química da madeira estavam preocupados principalmente em caracterizar as propriedades mecânicas. As últimas pesquisas tentam descobrir em escala microscópica os mecanismos das reações e associá-las com as propriedades macroscópicas.

4.6 Ensaio de flexão estática simples.

Os resultados dos ensaios de flexão estática pura estão mostrados nas figuras abaixo. Nelas estão os valores calculados para tensão de ruptura em 10^5Pa em função da porcentagem em peso da carga média introduzida na madeira. Os intervalos dos erros assinalados nos gráficos, correspondem a duas vezes o desvio padrão da média. Os resultados obtidos para tensões de ruptura apresentaram uma grande dispersão. Seria necessário um maior número de ensaios para se diminuir o desvio padrão da média. Todavia, as tendências apresentadas pelas médias estão de acordo com os demais resultados obtidos. Além do mais, a dispersão dos valores das tensões de ruptura em madeira sem tratamento também é bastante grande, e nem sempre se consegue reproduzir a mesma carga de polímeros em duas peças tratadas ao mesmo tempo e nas mesmas condições.

A FIGURA 4.43 mostra a variação da tensão de ruptura, para amostras impregnadas com uma carga média de TEOS igual 5,7 % em peso, em função da carga de resina de FFA. A carga média em peso de resina de FFA varia entre 0 e 52 %. Observamos uma tendência da madeira em perder resistência mecânica com o aumento de carga da resina de FFA impregnada.

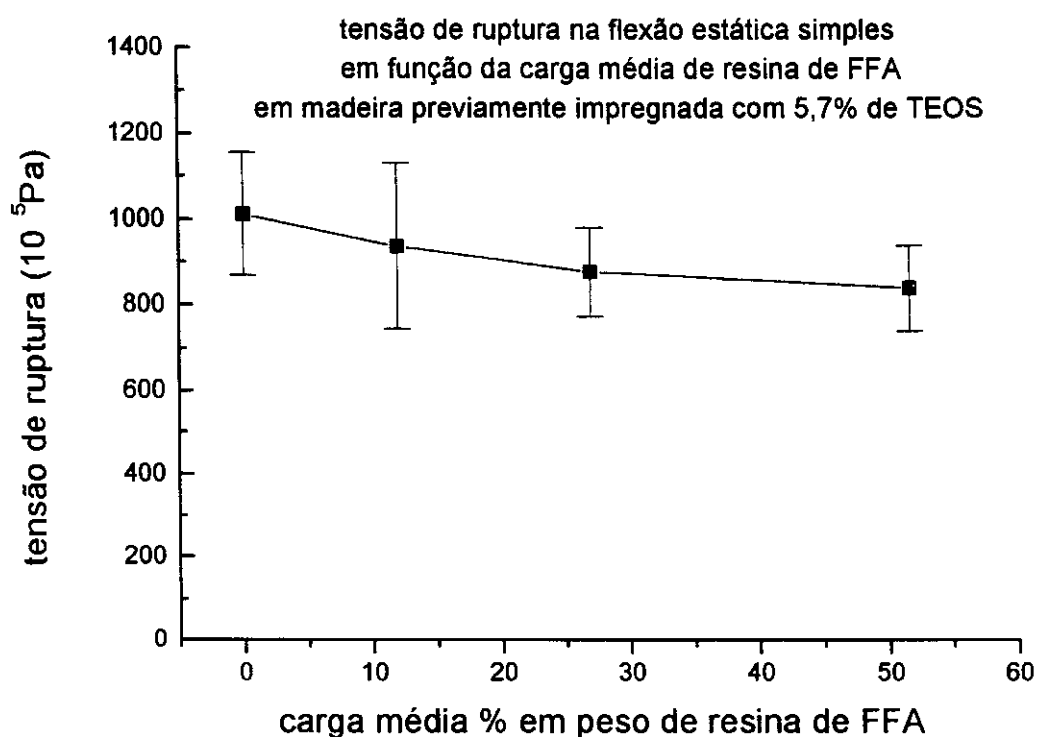


FIGURA 4.43 - Tensão de ruptura na flexão estática pura, para madeiras impregnadas com uma carga média de TEOS igual a 5,7% em peso, em função da carga de FFA introduzida num segundo tratamento.

A FIGURA 4.44 também mostra como varia a tensão de ruptura na flexão de peças duplamente impregnadas. A carga média em peso de gel de TEOS nestes ensaios é de 20,8%. A carga média em peso de resina de FFA varia entre 0 e 60 %. Para uma pequena carga de FFA (13 %) observa-se um ligeiro aumento na tensão de ruptura (5 %). Entretanto à medida que a carga de FFA aumenta, diminui a resistência mecânica.

Os valores para as tensões de ruptura, para peças com alta carga de TEOS, são em média menores que os valores para peças com baixa carga de TEOS.

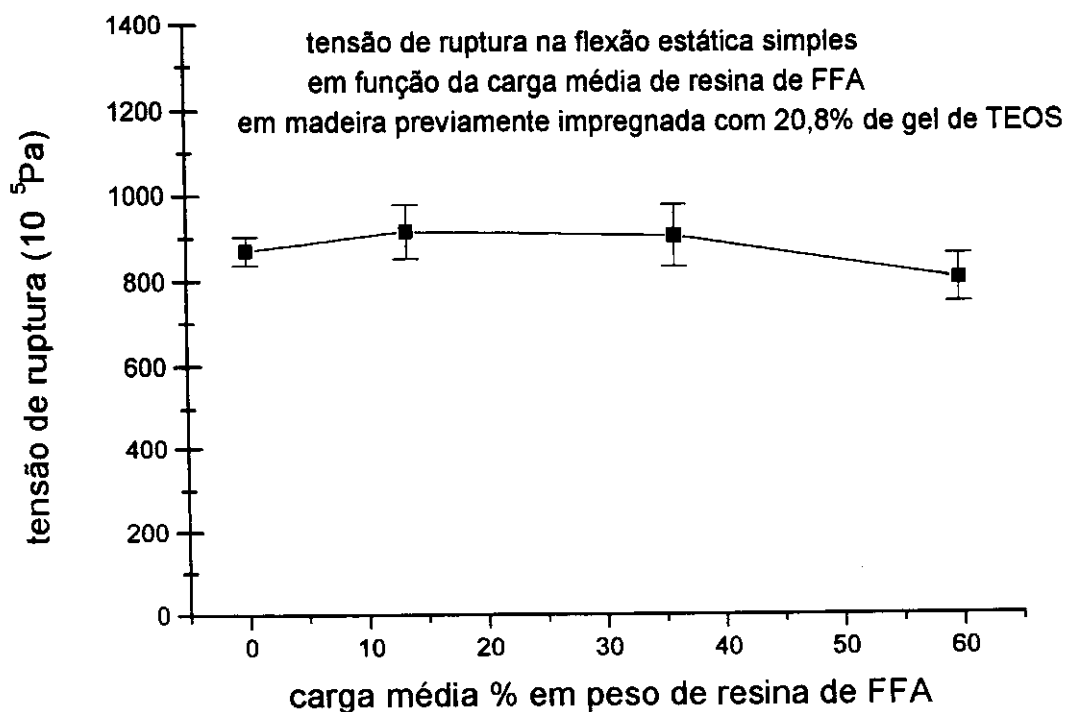


FIGURA 4. 44 - Tensão de ruptura na flexão estática pura, para madeiras impregnadas com uma carga média de TEOS igual a 20,8 % em peso, em função da carga de FFA introduzida num segundo tratamento.

O tratamento com resina de FFA promove uma diminuição da resistência mecânica à flexão estática. Foi observado também um comportamento frágil na fratura de peças de madeira impregnadas com altas cargas de resina de FFA. O que já era esperado em função do aumento observado da cristalinidade da celulose e seu inter cruzamento.

Na FIGURA 4.45 estão apresentados os valores calculados para as tensões de ruptura na flexão estática pura, em função da carga de gel de TEOS impregnada. As cargas de gel de TEOS testadas estão entre 0 e 23 % em peso. O gráfico mostra uma grande dispersão dos resultados, que quase inviabiliza qualquer

análise. Entretanto a madeira impregnada com baixa carga de gel de TEOS (5,75 %) apresenta os maiores valores de resistência mecânica à flexão. Com o aumento da carga de TEOS impregnada há uma diminuição da resistência mecânica.

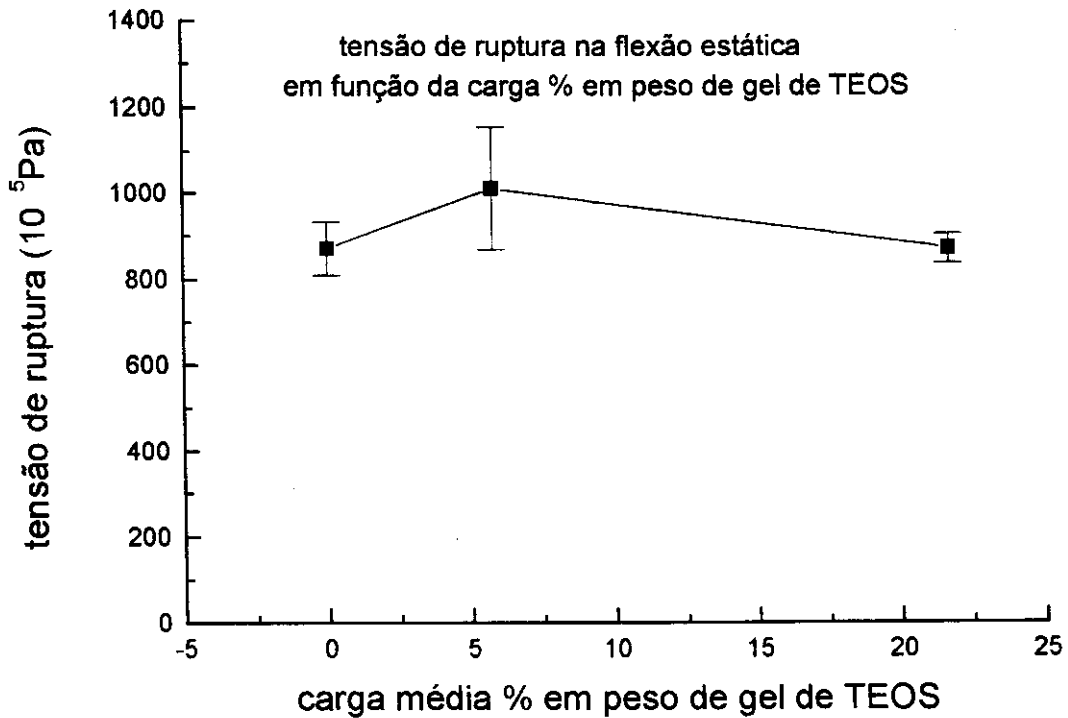


FIGURA 4.45 - Tensão de ruptura na flexão estática pura em função da carga de TEOS impregnada.

A madeira tratada com menor carga de gel de TEOS (5,7%), apresentou maior resistência mecânica à flexão, tanto antes como depois da impregnação com resina de FFA. Também já era esperado, pois foram nestas peças que houve maior penetração do gel de TEOS no interior das paredes celulares. O gel de TEOS impregnado entre cadeias de celulose reforça a estrutura da madeira aumentando a resistência mecânica. Em peças com maior carga de gel de TEOS (20,8%) houve

acúmulo da sílica entre células e nas superfícies das paredes. O gel de TEOS que se forma entre células causa a separação entre elas e diminui a resistência mecânica à flexão da madeira.

CONCLUSÃO

Através do tratamento dado ao *Pinus caribae hondurensis* conseguimos promover modificação química da madeira. Compreendemos melhor como esta modificação afeta propriedades macroscopicamente mensuráveis como a resistência mecânica e a estabilidade dimensional.

A madeira impregnada com álcool furfurílico e catalisador ácido para polimerização *in loco*, tem sabidamente algumas vantagens e desvantagens. Como vantagens podemos citar melhoria na estabilidade dimensional, resistência química a ataques ácidos e alcalinos, resistências à biodegradação e à propagação de chamas, além de baixa emissão de fumaça. A principal desvantagem é a perda de resistência mecânica.

A impregnação com FFA causa a reação da resina com muitos sítios OH da madeira. Esta reação foi comprovada pelos espectros de infravermelho e de RMN. O álcool furfurílico sofre decomposição a ácido levulínico e forma ésteres com grupos OH da madeira. O tratamento com FFA causou aumento da cristalinidade da celulose, verificada pela difração de raios-X. Houve inchaço permanente da madeira tratada, observado pela medida de volumes antes e após o tratamento e também denunciado pelo aumento das distâncias entre planos cristalinos da celulose. A polimerização *in situ* do álcool furfurílico promoveu a deposição de resina na superfície das paredes celulares, o que foi visto através da micrografia eletrônica de varredura.

A estabilidade dimensional melhora com a impregnação com FFA em

função dos aspectos acima citados. A resina furânica reage com os sítios OH e impede a formação de ligações de hidrogênio com moléculas de água que causariam o inchamento das fibras. A ligação entre a resina e a madeira é covalente. Então o aumento das distâncias entre planos 020 do cristalito é permanente e ocupado por resina, não havendo espaço a ser ocupado por moléculas de água. Outro aspecto é o aumento do número de cadeias de celulose ordenadas, e que é imposta à madeira pela reação com FFA. Em regiões com ordenamento cristalino é mais difícil a difusão de moléculas de água. Este aumento no número de cadeias de celulose ordenadas pode ser explicado por um inter cruzamento entre moléculas de celulose amorfa. Através do espectro de RMN foi observado uma grande reatividade da celulose amorfa, e a demetilação da lignina, fatos que sugerem o inter cruzamento. Outro motivo que ajuda a estabilidade dimensional é o fato de se depositar resina nas paredes das células. A resina impermeabiliza a madeira impedindo a difusão de água para o interior das paredes celulares.

Os grupos hidroxilas nas madeiras são os principais responsáveis pelas ligações de hidrogênio com as moléculas de água. A modificação química da madeira que leva a um aumento da estabilidade dimensional necessariamente proporciona uma diminuição destes grupos. Nos espectros de infravermelho não foi possível verificar a diminuição de grupos OH, porque as moléculas de água formadas durante a resinificação do FFA, ficaram presas no polímero inter cruzado final.

O aumento do número de regiões cristalinas, em peças de madeira impregnadas com FFA, explica porque tais peças apresentam sempre fratura frágil em

ensaios mecânicos de flexão estática pura.

O espectro de RMN nos permite explicar a diminuição da resistência mecânica de peças de madeira tratadas com FFA. A perda de resistência acontece por dois motivos: 1) ocorre rompimento das cadeias de celulose, observado através da modificação na absorção dos carbonos C1 nos espectros de RMN; 2) destruição da adesão entre lignina, poliose e celulose, uma vez que a resina também reage com as polioses e a lignina.

A madeira impregnada com baixa carga de TEOS melhora a estabilidade dimensional porque consegue reagir com alguns sítios OH da madeira. Para baixas cargas de TEOS, o gel permeia as fibrilas de celulose, e para altas cargas o gel é formado entre as paredes celulares. À medida que a carga de TEOS cresce, vai-se destruindo as paredes celulares da madeira, o que aumenta a superfície de contato entre água e celulose.

A madeira impregnada com TEOS apresenta ligeiro aumento na resistência mecânica. A melhoria observada na resistência mecânica deve-se ao reforço dado à estrutura, com a deposição do gel de TEOS entre fibras e cadeias de celulose. O gel de sílica penetra mais na parede celular com baixas cargas de TEOS, por isso madeira com baixa carga de TEOS tem maior resistência mecânica.

Um aspecto interessante é que se consegue bons resultados com baixa carga de TEOS. Embora o TEOS tenha alto preço, pode tornar a sua utilização viável economicamente pela baixa quantidade necessária para se atingir propriedades anti-chama e de dureza.

Com a combinação de duplo tratamento, primeiramente com TEOS e a seguir com FFA, consegue-se evitar a perda da resistência mecânica e as demais vantagens são mantidas praticamente intactas ou melhoradas. Como a resina furânica reage tanto com o gel de TEOS quanto com a madeira, o duplo tratamento diminui o rompimento de cadeias de celulose. O duplo tratamento promove também uma interligação entre cadeias de celulose através da sílica depositada nos interstícios. Assim a aderência da resina de FFA ao gel de TEOS, permite um intertravamento das cadeias de celulose, compensando a perda de resistência por rompimento das cadeias. A parte cristalina da celulose que é destruída pela impregnação com TEOS é parcialmente refeita pelo tratamento com FFA.

CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS DESTE TRABALHO

Os tópicos citados abaixo são uma contribuição deste trabalho para o atual estado da arte em impregnação e modificação química de madeira:

1) Observação da formação de ligação do tipo éster entre o álcool furfurílico e a madeira.

2) Observação da formação de ligações do tipo Si-C e Si-O-C e concomitante decréscimo da banda devido ao radical OH em pinus dopado com TEOS.

3) Aumento da cristalinidade da celulose após tratamento com FFA. Diminuição dessa mesma cristalinidade com a impregnação com TEOS.

3) Confirmação da fratura frágil do pinus tratado com FFA por microscopia eletrônica de varredura.

4) Formação de bastonetes com forma definida de resina de FFA no interior do lúmen das células.

5) Impregnação de compostos do Si no interior da parede celular.

6) Confirmação por espectroscopia de ressonância nuclear magnética de alta resolução do ^{13}C da reação do FFA com os componentes da madeira (lignina, poliose e celulose).

Nos espectros de infravermelho de madeira tratada com TEOS surgiu uma absorção em 604 cm^{-1} que ainda precisa ser elucidada.

A difração de raios-X em madeira sólida (não particulada) é mais utilizada para tomografia em troncos. Aqui utilizamos esta técnica para análise da cristalinidade da celulose.

A impregnação da madeira com álcool furfúrico já foi feita há cerca de 40 anos atrás, porém as pesquisas não prosseguiram. As descobertas que realizamos em escala molecular são inéditas e explicam os resultados conhecidos a respeito deste composto.

O tratamento da madeira com TEOS é muito recente e feito apenas por pesquisadores japoneses. Também neste caso temos resultados inéditos sobre a formação de ormocer, que é a ligação entre material cerâmico e substância orgânica.

BIBLIOGRAFIA

- BLEDZKI, K.; RHEIMANE, S.; GASSAN, J. Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v.59, p.1329-36, 1996.
- BOONSTRA, M. G.; PIZZI, A.; TEKELY, P.; PENDLEBURY, J. Chemical modification of Norway Spruce and Scots Pine. *Holzforschung*, v.50, p.215-20, 1996.
- CHOURA, M.; BELGACEM, N. M.; GANDINI, A. Acid - catalyzed polycondensation of furfuryl alcohol: mechanisms of chromophore formation and cross - linking. *Macromolecules*, v.29, p.3839-50, 1996.
- CHRISTIANSEN, A.W. How overdrying wood reduces its bonding to phenol-formaldehyde adhesives: a critical review of the literature. Part II. Chemical reactions. *Wood and Fiber Science*, v.23, n.1, p.69-84, 1991.
- CHUANG, I-S.; MACIEL, G.E.; MYERS, G. E. ¹³C study of curing in furfuryl alcohol resins. *Macromolecules*, v.17, p.1087-90, 1984.
- ELLIS, W.D. Moisture sorption and swelling of wood-polymer composites. *Wood and Fiber Science*, n.26, v.3, p.333-41, 1994.
- ELVY, S.B.; DENNIS, G.R.; NG L.T. Effects of coupling agent on the physical properties of wood-polymer composites. *Journal of Materials Processing Technology*, v.48, p.365-72, 1995.
- FENGEL, D.; WEGNER, G. *Wood. Chemistry, ultrastructure, reactions*. New York, Walter de Gruyter, Berlin, 1989.
- GALPERIN, A. S.; KULESHOV, G.G.; TARASHEVICH, V.I.; SHUTOV, G.M. Manufacturing and properties of modified wood: A review of 25 years work. *Holzforschung*, v.49, p.45-50, 1995.
- GOMES, O.F. Estudo das ligações cavilhadas impregnadas com resinas estirênicas empregadas em estruturas de madeiras. São Carlos, 1996. p. TESE (doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- GONZÁLEZ, R.; MARTÍNEZ, R.; ORTIZ, P. Polymerization of furfuryl alcohol with trifluoroacetic acid: the influence of experimental conditions. *Makromol. Chem.*, v.193, p.1-9, 1992.
- HAW, J.F.; MACIEL, G. E.; SCHROEDER, H. A. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrometric study of wood and wood pulping with cross polarization and magic-angle spinning. *Anal. Chem.*, v.56, p.1323-9, 1984.
- HAZER, B.; ORS, Y.; ALMA, M.H. Improvement of wood properties by impregnation with macromonomeric initiators (Macroinimers). *Journal of Applied Polymer Science*, v.47, p.1097-103, 1993.

- HELLMEISTER, J. C. Sobre a determinação das características físicas da madeira. Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Estruturas, Laboratório de Madeiras e de Estruturas de Madeira. São Carlos, 1982.
- HERGERT, H. L. Infrared spectra. In: Lignins. Occurrence, formation, structure and reactions, ed by SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H., 1971. Cap.7, p.267-97.
- HILL, C. A. S.; JONES, D. The dimensional stabilisation of corsican pine sapwood by reaction with carboxylic acid anhydrides. *Holzforshung*, v.50, p.457-62, 1996.
- HORTLING, B.; TAMMINEN, T.; KENTTÄ, E. Determination of carboxyl and non - conjugated carbonyl groups in dissolved and residual lignins by IR spectroscopy. *Holzforshung*, v.51, p.405-10, 1997.
- KANDEM, D.P.; RIEDL, B. Characterization of wood fibers by phenol-formaldehyde. *Colloid. and Polym. Sci.*, v.269, n.6, p.595-603, 1991.
- KOŁODZIEJSKI, W.; FRYE, J. S.; MACIEL, G. E. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrometry with cross polarization and magic-angle spinning for analysis of Lodgepole pine wood. *Anal. Chem.*, v.54, p.1419-24, 1982.
- KUMAR, S. Chemical modification of wood. *Wood and Fiber Science*, n.26,v.2,p.270-80, 1994
- LAANTERA, M.; LINDBERG, J. J.; SNECK, A.; SOLJAMO, K. Degradation of the polymer structure wood by wetting and drying. Viscoelasticity and morphology of the composite cell structure. *J.M.S. - Pure Appl. Chem.*,v.30, n.9&10, p.715-26, 1993.
- MACIEL, G. E.; CHUANG, I-S.; MYERS, G. E. ¹³C NMR study of cured furfuryl alcohol resins using cross polarization and magic-angle spinning. *Macromolecules*, v.15, p.1218-20, 1982.
- MARCOVICH, N.; REBOREDO, M.M.; ARANGUREN, M.I. Chemical modification of lignocellulosic materials. The utilization of natural fibers as polymer reinforcement. In: *Lignocellulosics Plastics Composites*, ed by ALCIDES LEÃO et al, IQSC, 1997.
- MIROY, F.; EYMARD, P.; PIZZI, A. Wood hardening by methoxymethyl melamine. *Holz als Roh-und Werkstoff*, v.53, p.276, 1995.
- MIYAFUJI, H.; SAKA, S. Fire resisting properties in several TiO₂ wood inorganic composites and their topochemistry. *Wood Science and Technology*, v. , p.449-55, 1997.
- MONTIES, B. Plant cell walls as fibrous lignocellulosic composites: relations with lignin structure and function. *Animal Feed Science and Technology*, v.32, p.159-75, 1991.
- NEWMAN, R. H. Crystalline forms of cellulose in the silver tree fern *Cythea dealbata*. *Celluloses*, v. , p.269-79, 1997.

- NEWMAN, R. H.; HEMMINGSON, J. A. Determination of the degree of cellulose crystallinity in wood by carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Holzforschung*, v.44, p.351-5, 1990.
- NORIMOTO, M.; GRIL, J.; ROWELL, R.M. Rheological properties of chemically modified wood: relationship between dimensional and creep stability. *Wood and Fiber Science*, n.24, v.1, p.25-35, 1992.
- PHILIPPOU, J.L.; ZAVARIN, E. Differential scanning calorimetric and infra-red spectroscopic studies of interactions between lignocellulosic materials, hydrogen peroxide, and furfuryl alcohol. *Holzforschung*, v.38, p.119-26, 1984.
- PITTMAN, C.U.; KIM, M.G.; NICHOLAS, D.D.; WANG, L.; KABIR, F.R.A.; SCHULTZ, T.P.; INGRAM, L.L. Wood enhancement treatments I. Impregnation of southern yellow pine with melamine-formaldehyde and melamine-ammeline-formaldehyde resins. *Journal of Wood Chem. and Technol.*, v.14, n.4, p.577-603, 1994.
- PIZZI, A. A new approach to non-toxic, wide-spectrum, ground contact wood preservatives, Part I. *Holzforschung*, v.47, p.253-60, 1993a.
- PIZZI, A. A new approach to non-toxic, wide-spectrum, ground contact wood preservatives, Part II. *Holzforschung*, v.47, p.343-8, 1993b.
- PIZZI, A.; BAECKER, A. A new boron fixation mechanism for environmental friendly wood preservatives. *Holzforschung*, v.50, p.507-10, 1996.
- QUINNEY, R.F.; BANKS, W.B.; LAWTHOR, J.M. The activation of wood fibre for thermoplastic coupling. The reaction of wood with a potential coupling agent. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, n.15, v.4, p.529-44, 1995.
- ROWELL, R.M. Wood preservation and stabilization by chemical modification of the wood substance. *Chemical Aspects of Wood Technology*, Swedish Forest Products Research Laboratory, STFI Series a N° 772, p.32-49, Stockholm, 1982.
- ROWELL, R.M.; BANKS, W.B. Tensile strength and toughness of acetylated pine and lime flakes. *British Polymer Journal*, v.19, p.479-82, 1987.
- ROWELL, R.M.; BANKS, W.B. Water repellency and dimensional stability of wood. Gen. Tech. Rep. FPL-50, Madison, WI, U.S Department of Agriculture, Forest Products Laboratory, 24p., 1985.
- ROWELL, R.M.; FEIST, W.C.; ELLIS, W.D. Weathering of chemically modified southern pine. *Wood Science*, v.13, n.4, p.202-8, 1981.
- ROWELL, R.M.; HART, S.V.; ESENTER, G.R. Resistance of alkylene-oxide modified southern pine to attack by subterranean termites. *Wood Science*, v.11, n.4, p.271-4, 1979.
- ROWELL, R.M.; KONKOL, P. Treatments that enhance physical properties of wood. Gen. Tech. Rep. FPL-GTR-55, MADISON, WI: U.S. DEPARTMENT OF AGRICULTURE, FOREST SERVICE, FOREST PRODUCTS LABORATORY.

p.12, 1987

- ROZMARIN, G.; CAZACU, G.; VASILE, C.; GREENBERG, M.; MACOVEANU, M. M.; TUDORACHE, N. Nitration of furfural lignocellulose in acetic acid medium. Physical and chemical characterization of nitrolignin. *Cellulose Chem. Technol.*, v.29, p.603-13, 1995.
- RUSAN, V.; POPA, V.I. Interferences between chemical components of wood and synthetic copolymers. *Cellulose Chemistry and Technology*, v.26, p.591-606, 1992.
- RYU, J. Y.; IMAMURA, Y.; TAKAHASHI, M. Biological resistance of furfuryl alcohol treated wood. 23rd Annual Meeting Harrogate, UK, 10-15 May, 1992
- SAKA, S.; UENO, T. Several SiO₂ wood inorganic composites and their fire resisting properties. *Wood Science and Technology*, v. , p.457-66, 1997.
- SAKA, S.; YAKAKE, Y. Wood - inorganic composites prepared by sol-gel process III. Chemically - modified wood - inorganic composites. *Mokuzai Gakkaishi*, v.39, p.308-14, 1993.
- SCHNEIDER, M.H. New cell wall and lumen wood polymer composites. *Wood Science and Technology*, v.29, p.121-7, 1995.
- SIAU, J.F. Flow in wood. Syracuse University Press, Syracuse, New York, 1971.
- SPANGE, S.; HEUBLEIN, B.; SCHRAMM, A. Composites from furfuryl alcohol and inorganic solids by cationic initiation, 1. *Makromol. Chem., rapid commun.*, v.13, p.511-5, 1992.
- STAMM, A. J. Dimensional stabilization of wood with furfuryl alcohol resin. In: GOLDSTEIN, I. S., ed. *Wood technology: chemical aspects*. ACS Symposium series 43, Washington D. C., 1977. Ch. 9, p.141-49.
- SUGAMA, T.; KUKACKA, L.E. Effect of zinc – levulinic acid chelate compounds formed in furfuryl alcohol polymer concretes. *J. Mat. Science*, v.17, p.2067-76, 1982.
- SUN, B.C.; HAWKE, R.N. Flexural strengths of performance-designed wood fiber composites. *Journal of Advanced Material*, april, p.45-50, 1996.
- TAYLOR, M. G.; DESLANDES, Y.; BLUHM, T.; MARCHESSAULT, R. H.; VINCENDON, M.; SAINT-GERMAIN, J. Solid state ¹³C NMR characterization of wood. *Tappi Journal*, v.66. p.92-4, 1983.
- TURNER, P.; MURPHY, R. J. Treatment of timber products with gaseous borate esters. *Wood Science and Technology*, v.23, p.273-9, 1995.
- YAMAGUCHI, H. Preparation and physical properties of wood fixed with silicic acid compounds. *Mokuzai Gakkaishi*, v.40, n.8, p.838-45, 1994a.
- YAMAGUCHI, H. Properties of silicic acid compounds as chemical agents for impregnation and fixation of wood. *Mokuzai Gakkaishi*, v.40, n.8, p.830-7,

1994b.

YASUDA, R.; MINATO, K. Chemical modification of wood by non-formaldehyde cross-linking reagents. *Wood Science and Technology*, v.29, p.243-51, 1995.