

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS
GERAIS

RAFAEL TADEU SILVA

Branqueamento da madeira pinus a partir de peróxido de
hidrogênio/radiação ultravioleta visando a elaboração de madeira
transparente

Dissertação submetida ao Programa de
Pós-Graduação Multicêntrico em
Química como parte dos requisitos para
obtenção do Título de Mestre em
Química.

Orientador: Prof. Dra. Mercês Coelho
da Silva

ITABIRA 2023

RAFAEL TADEU SILVA

Branqueamento da madeira pinus a partir de peróxido de hidrogênio/radiação ultravioleta visando a elaboração de madeira transparente

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dra. Mercês Coelho da Silva

ITABIRA 2023



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO



Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Multicêntrico em Química de Minas Gerais
Ata nº 7, de 28 de agosto de 2023
Defesa Pública de Dissertação de Mestrado

Às dez horas do dia vinte e oito de agosto de dois mil e vinte e três, na Sala Presencial, foram abertos os Trabalhos de Defesa Pública de Dissertação de Mestrado intitulada "Otimização do processo de branqueamento da madeira pinus a partir de peróxido de hidrogênio/radiação ultravioleta visando a elaboração de madeira transparente", do(a) candidato(a) Rafael Tadeu Silva, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Multicêntrico em Química de Minas Gerais, na Área de Concentração: Química. A Comissão Examinadora foi composta pelos(as) doutores(as): Eliane Ayres do(a) UEMG, 1ª(ª) Examinador(a); Guilherme Oliveira Siqueira do(a) UNIFEI, 2ª(ª) Examinador(a); Mercedes Coelho da Silva do(a) UNIFEI, 3ª(ª) Examinador(a) - Orientador(a) e Presidente da Sessão. Conforme Art. 54 da Norma de Programas de Pós-Graduação da UNIFEI, instalados os trabalhos de Defesa Pública de Dissertação, seguiram-se as seguintes fases: Apresentação dos demais membros da banca pelo(a) presidente; chamada do(a) candidato(a) e leitura do título do trabalho a ser defendido; exposição oral do conteúdo do trabalho pelo(a) candidato(a); e arguição do(a) candidato(a) por cada examinador(a). A comissão Examinadora sugeriu a alteração do Título da Dissertação para: "Branqueamento da madeira pinus a partir de peróxido de hidrogênio/radiação ultravioleta visando a elaboração de madeira transparente". Feito isso, foi suspensa a Sessão de Defesa para início da Sessão de Julgamento. Durante a mesma, os examinadores atribuíram ao(à) candidato(a) os seguintes conceitos: 1ª(ª) Examinador(a) "A"; 2ª(ª) Examinador(a) "A"; 3ª(ª) Examinador(a) "A" sendo o(a) candidato(a) considerado(a) "APROVADO(A)". Voltando à Sessão de Defesa Pública de Dissertação, o(a) presidente convocou o(a) candidato(a) e proclamou o resultado final, à vista do Quadro Demonstrativo de Apuração, entregando-lhe uma cópia do mesmo; apresentou seus agradecimentos e encerrou a sessão. Os trabalhos foram encerrados às treze horas do dia vinte e oito de agosto de dois mil e vinte e três e, para que tudo constasse, foi lavrada a presente ata, a qual foi lida, aprovada e assinada pelos membros da Comissão Examinadora. Os(as) examinadores(as) externos(as) à UNIFEI autorizam o(a) presidente da banca a assinar esta ata em seus nomes.

Itabira, 28 de agosto de 2023.

Eliane Ayres	Assinado digitalmente via SIPAC/UNIFEI pelo presidente da banca
Guilherme Oliveira Siqueira	Assinado digitalmente via SIPAC/UNIFEI
Mercedes Coelho da Silva	Assinado digitalmente via SIPAC/UNIFEI

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, por todo amor, carinho e força que me proporcionaram durante este percurso.

A minha orientadora, Prof. Dr. Mercês Coelho da Silva e ao Prof. Dr. Marcos Roberto Abreu, pela orientação, dedicação paciência, disponibilidade e pela amizade nessa trajetória.

A meus amigos de laboratório LIMCOP, Arthur Alves Silva e Hana Camila Gomes Silva, pela grande amizade, colaboração e momentos de descontração.

Aos técnicos dos laboratórios da UNIFEI (Nilson, Giane, Cabral, Jordan e Lúcio) pela toda ajuda e a disponibilidade.

A Prof. Eliane Ayres e a mestranda Júlia S.P. Guimarães do Centro de Design Empresa (CDE), Universidade do Estado de Minas Gerais, pela realização das análises de CIE L*a*b* das amostras branqueadas.

Aos estimados colegas da pós-graduação da UNIFEI-Itabira.

Aos funcionários da secretária de pós-graduação.

A CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

Ao programa de Pós-graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais (PPGMQ-MG).

A rede mineira de Química.

A Universidade Federal de Itajubá.

A todos que contribuíram diretamente ou indiretamente até o momento.

RESUMO

Esta dissertação aborda o processo de branqueamento da madeira Pinus com o propósito de avaliar sua aplicação na fabricação de madeira transparente (MT), um compósito constituído de madeira branqueada e resina polimérica. A remoção da coloração da madeira foi alcançada por meio da modificação dos grupos cromóforos presentes na lignina, utilizando peróxido de hidrogênio em conjunto com radiação ultravioleta. Nesse contexto, os parâmetros do processo de branqueamento foram investigados, incluindo a concentração de peróxido de hidrogênio, o tempo de imersão das amostras de madeira na solução e o período de exposição à radiação ultravioleta. Um planejamento experimental de dois níveis (2^3) foi empregado para avaliar o efeito dessas variáveis no índice de brancura (IB) das amostras. O tratamento químico aplicado à madeira Pinus resultou em um aumento significativo no IB, de 13,30 para 60,55, assim como na porosidade, que evoluiu de 49,44% para 69,88% tendo coerência com a redução na densidade da madeira, de 0,38 para 0,17 g/cm³. Conforme previsto, os componentes fundamentais da madeira foram preservados após o processo de branqueamento, o que foi evidenciado pelas bandas de absorção características das estruturas químicas da celulose, lignina e hemicelulose no espectro FTIR da amostra. Essa análise corrobora com as mudanças de cor resultantes da remoção dos grupos cromóforos da lignina e como o método de branqueamento escolhido. A madeira Pinus branqueada foi impregnada com resina epóxi sob vácuo, resultando em um material com transmitância de 77,66%. Os resultados obtidos indicam a viabilidade desse processo para a produção de MT a partir da madeira Pinus.

Palavras-chave: branqueamento de lignocelulósico, madeira Transparente, índice de brancura.

ABSTRACT

This study addresses the bleaching process of Pinus wood with the purpose of evaluating its application in the manufacture of transparent wood (MT), a composite made up of bleached wood and polymer resin. The removal of wood color was achieved by modifying the chromophore groups present in lignin, using hydrogen peroxide in conjunction with ultraviolet radiation. In this context, the parameters of the bleaching process were investigated, including the concentration of hydrogen peroxide, the immersion time of the wood samples in the solution and the period of exposure to ultraviolet radiation. A two-level experimental design (2^3) was used to evaluate the effect of these variables on the whiteness index (WI) of the samples. The chemical treatment applied to Pinus wood resulted in a significant increase in WI, from 13.30 to 60.55, as well as in porosity, which increased from 49.44% to 69.88%, consistent with the reduction in wood density, from 0.38 to 0.17 g/cm³. As predicted, the fundamental components of the wood were preserved after the bleaching process, which was evidenced by the characteristic absorption bands of the chemical structures of cellulose, lignin, and hemicellulose in the FTIR spectrum of the sample. This analysis corroborates the color changes resulting from the removal of chromophore groups from lignin and the chosen bleaching method. Bleached Pine wood was impregnated with epoxy resin under vacuum, resulting in a material with transmittance of 77.66%. The results obtained indicate the viability of this process to produce MT from Pine.

Keywords: bleaching of lignocellulosic, Transparent wood, whiteness index.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	A-Secção transversal do corte de uma madeira B- Diferentes regiões de um tronco de uma madeira de Pinus -----	15
Figura 2	Esquema genérico da madeira macia, dura e suas seções transversais	16
Figura 3	Esquema da organização da celulose na parede celular -----	17
Figura 4	Representação da estrutura química de uma macromolécula de celulose -----	19
Figura 5	Representação da ligação química estabelecida entre unidades de monossacarídeos -----	19
Figura 6	Unidade de pentoses e hexoses que dão origem às cadeias poliméricas de hemicelulose-----	20
Figura 7	Álcoois precursores da estrutura da lignina -----	21
Figura 8	Grupos cromóforos da lignina -----	22
Figura 9	Fenômeno de reflexão e refração no material-----	23
Figura 10	Etapas da elaboração de uma Madeira Transparente -----	24
Figura 11	Metodologia utilizada no presente trabalho-----	28
Figura 12	Ilustração da sequência da metodologia e sistema usado no branqueamento de amostras da madeira Pinus -----	30
Figura 13	Sistema de determinação de IB-----	31
Figura 14	Ilustração do sistema empregado no processo de obtenção de lignina solúvel e insolúvel da madeira Pinus -----	33
Figura 15	Ilustração do sistema usando na elaboração da de amostras de Madeira Transparente -----	35
Figura 16	Gráfico de Pareto do planejamento experimental-----	38
Figura 17	Gráficos fatoriais das variáveis principais (a) X_1 , (b) X_3 (c) da interação entre as variáveis X_2 X_3 e (d) amostras MPB3 e MPN-----	39
Figura 18	Micrografia com ampliação de 1000x do corte longitudinal da amostra MNP(a) e da amostra MPB3(b)-----	41
Figura 19	Micrografia com ampliação de 1000x do corte transversal da amostra MNP(a) e da amostra MPB3(b)-----	42
Figura 20	Espectro FTIR da madeira Pinus natural e branqueada-----	43
Figura 21	Reação da lignina com íons hidroxilas levando à formação de enona	45
Figura 22	Reação da lignina com peróxido de hidrogênio-----	46

Figura 23	Ampliação dos espectros FTIR da madeira Pinus natural e branqueada entre 2000 e 1200 cm^{-1} -----	47
Figura 24	Espectro UV-Vis em modo transmitância para as amostras MNP, MNP3 e MT entre 200 e 1400-----	48
Figura 25	Imagem digital da MT comparada com as amostras MPN3 e MPN---	48
Figura 26	Imagem SEM com (a) ampliação de 500 vezes para a MT analisada na direção longitudinal e (b) de 250 para uma região de fratura da amostra-----	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Distribuição média do teor de celulose, hemicelulose, lignina e extrativos no tecido lenhoso das gimnospermas e angiospermas-----	18
Tabela 2	Índice de refração dos componentes da parede celular de um tecido lenhoso -----	23
Tabela 3	Resumo dos principais métodos de produção de MT citados na literatura -----	26
Tabela 4	Variáveis de um planejamento fatorial 2^3 tendo parâmetro de controle a concentração de H_2O_2 a 30% v/v, tempo de imersão da amostra em peróxido de hidrogênio de 20 minutos e exposição dessa amostra à radiação UV por 720minutos-----	29
Tabela 5	Matriz do planejamento fatorial 2^3 realizado em duplicada-----	30
Tabela 6	Matriz do planejamento fatorial 2^3 com valores de IB médio-----	36
Tabela 7	Tabela de coeficientes de contraste para o planejamento fatorial 2^3 --	37
Tabela 8	coeficientes e efeitos geral e de interação sobre o IB das amostras e valores T para análise estatística dos efeitos-----	37
Tabela 9	Teores lignina total e suas frações, porosidade e densidade da madeira Pinus antes e após ser branqueada e da madeira Balsa-----	40

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

MT- Madeira Transparente
RI- Radiação incidente
S₁- Camada externa
S₂- Camada média
S₃-Camada interna
IR-Índice de refração
IB-Índice de brancura
UV- Radiação ultravioleta
MEV- Microscopia eletrônica de varredura
L_{insolúvel} - lignina insolúvel
L_{solúvel} - lignina solúvel
UV-Vis - Espectroscopia na Região do Ultravioleta- Visível
MPN- madeira pinus natural
MPB- madeira pinus branqueada
MPB3- madeira pinus branqueada amostra 3
IB- índice de brancura
DOE -Planejamento de experimento
TU- Teor de úmida
Ms- Massa da amostra seca
Mi- Massa da amostra úmida
P- Porosidade
 ρ_a - Densidade aparente
CIEL*a*b*- Espectrofotômetro Colorimetria
FTIR- Infravermelho por transformada de Fourier
TLT- Teor de lignina total
TLI- Teor de lignina insolúvel
TLS-Teor de lignina solúvel

LISTA DE SÍMBOLOS

%- Porcentagem

β – Beta

μm - Micrometro

g/mol – Gramas por Mol

nm - Nano metro

m/m - Massa por massa

v/v - Volume por volume

g - Grama

ml -Mililitro

$^{\circ}\text{C}$ - Graus Celsius

mol/L - Mol por litro

SUMÁRIO

RESUMO-----	5
LISTA DE FIGURAS -----	7
LISTA DE TABELAS -----	8
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS -----	9
LISTA DE SÍMBOLOS -----	10
1 INTRODUÇÃO -----	13
2 REVISÃO DA LITERATURA -----	15
2.1 MADEIRA -----	15
2.2 CONSTITUINTES DA MADEIRA -----	18
2.2.1 Celulose -----	18
2.2.2 Hemicelulose -----	19
2.2.3 Lignina -----	20
2.2.4 Extrativos -----	22
3 MADEIRA TRANSPARENTE -----	22
4 OBJETIVO -----	27
4.1 OBJETIVO GERAL -----	27
4.2 OBJETIVO ESPECÍFICO-----	27
5 MATERIAIS E METODOLOGIAS-----	28
5.1 MATERIAIS E REAGENTES-----	28
5.2 METODOLOGIA -----	28
5.2.1. 1ª Etapa-Elaboração do planejamento de experimento -----	29
5.2.1.1 Definição dos parâmetros -----	29
5.2.2 2ª Etapa-Branqueamento da madeira Pinus-----	30
5.2.3 3ª Etapa-Characterização físico-química e morfológica da madeira de Pinus antes e após ser branqueada-----	32
5.2.3.1 Determinação do teor de umidade-----	32
5.2.3.2 Determinação do Teor de Lignina total-----	32
5.2.3.3 Determinação da Porosidade e Densidade -----	34
5.2.3.4 Caracterização de amostra branqueada por FTIR -----	34
5.2.4 4ª Etapa-Elaboração da MT e caracterizações-----	35
5.2.4.1 Elaboração da MT-----	35
5.2.4.2 Caracterização Morfológica-----	35

5.2.4.3 Caracterização Óptica-----	35
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO -----	36
6.1 Otimização do processo de branqueamento da madeira Pinus-----	36
6.2 – Caracterização química e físico-química das madeiras Pinus-----	40
6.3 – Caracterização química e físico-química da madeira transparente----	48
7 CONCLUSÃO -----	50
8 PERSPECTIVAS FUTURAS -----	51
9 REFERÊNCIAS -----	52

1 INTRODUÇÃO

A madeira pode ser definida como um material da engenharia de origem vegetal, constituída predominantemente de fibras de celulose dispersas em uma matriz composta de lignina e hemicelulose. Suas características físicas e químicas variam entre diferentes espécies de árvores (WASTOWSKI, 2018).

Devido a sua ampla disponibilidade e suas propriedades, como boa resistência sob esforços mecânicos e resistência às intempéries, a madeira tem sido amplamente usada pela humanidade ao longo dos anos. Seja na construção de habitações, na construção de transportes marítimos, artefatos domésticos ou artesanais. Essas propriedades, somadas a seu baixo coeficiente de expansão térmica, baixa condutividade térmica e densidade frente a outros materiais de engenharia, fizeram da madeira uma matéria-prima sustentável e importante para o setor da construção civil.

Nos últimos anos, a elevada demanda por energia tem estimulado a busca por materiais renováveis que promovam um maior aproveitamento da luz natural na construção de edifícios inteligentes. Dentre os novos materiais propostos, os estudos disponíveis na literatura têm mostrado que a Madeira Transparente (MT) apresenta transmitância próxima ao vidro e tenacidade superior a ele, e podem proporcionar um equilíbrio entre a sustentabilidade e eficiência energética.

A transformação da madeira, um material naturalmente opaco, em um material transparente, é geralmente alcançada por meio da remoção da lignina da parede celular do tecido lenhoso, seguida da substituição desta por uma resina polimérica que deve possuir baixa viscosidade e um índice de refração próximo ao da celulose e hemicelulose.

Os primeiros estudos optaram por branquear as madeiras em questão adaptando métodos utilizados na indústria de papel e celulose para remover a lignina do tecido lenhoso por meio da ação de compostos oxidantes clorados, como o hipoclorito de sódio (NaClO) ou clorito de sódio (NaClO₂). Como alternativa ao uso desses agentes de branqueamento, pesquisas mais recentes descrevem metodologias nas quais a cor da madeira é eliminada como resultado da modificação dos cromóforos da lignina, que são grupos funcionais orgânicos insaturados responsáveis pela sua tonalidade marrom e pela absorção da radiação na região do ultravioleta-visível. Em ambos os casos, o tecido lenhoso é transformado em um meio opticamente homogêneo, uma vez que os componentes não removidos possuem índices de refração próximos."

O método de branqueamento aplicado às madeiras, nessa área de estudo, continua a buscar caminhos sustentáveis e mais eficientes no que diz respeito ao uso de água e energia, além de evitar a geração de efluentes poluentes. No trabalho publicado por Xia e colaboradores (2021), os autores descreveram o uso do peróxido de hidrogênio combinado com radiação ultravioleta para desativar os grupos cromóforos da lignina na madeira de balsa. O presente trabalho visa adaptar essa metodologia para o branqueamento da madeira de Pinus, que, ao contrário da madeira de balsa, é uma madeira de reflorestamento, com custo reduzido e amplamente disponível em território nacional.

A primeira etapa do estudo aborda a caracterização da madeira quanto ao seu teor de umidade, densidade, porosidade e teor de lignina da madeira, visto que esses parâmetros são importantes para avaliar a viabilidade do uso da espécie na elaboração de MT. Após replicar os parâmetros citados no trabalho de referência, o procedimento experimental foi elaborado usando o planejamento fatorial 2^3 com repetições no ponto central, para otimizar o tempo de estudo e avaliar a influência dos parâmetros no branqueamento da madeira de Pinus, sendo estes a concentração da solução de peróxido de hidrogênio, o tempo de exposição da amostra sob radiação ultravioleta e a intensidade da energia da radiação ultravioleta. O estudo foi encerrado com a aplicação da madeira de Pinus branqueada na elaboração de MT, e para isso, ela foi impregnada com resina epóxi sob baixo vácuo.

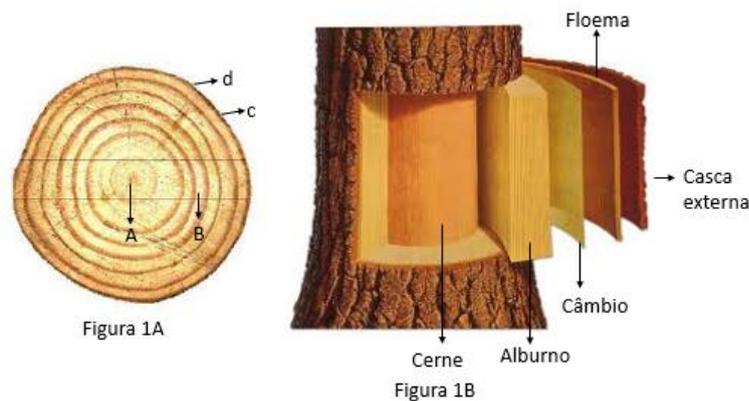
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MADEIRA

A madeira é um material compósito natural relativamente leve, formado a partir de tecido lenhoso, com funções de sustentação mecânica, transporte de água e nutrientes. A parede celular do tecido lenhoso é composta por células primárias e secundárias, tendo como principais componentes a celulose, hemicelulose e lignina (WASTOWSKI, 2018). A celulose atua como componente estrutural desse tecido e forma as fibras, que conferem resistência mecânica a madeira. A lignina é o segundo maior componente junto com a hemicelulose formando componentes subestruturais, ambos dispersos aleatoriamente entre as fibras de celulose. A lignina é responsável pela rigidez e impermeabilidade das células, trabalhando como o “cimento” que conecta as fibras de celulose (ZHU et al., 2016).

O lenho de uma árvore apresenta um arranjo físicos macroscópicos e microscópicos dos seus componentes que definem a estrutura e a sobrevivência da árvore. A figura 1A, apresenta uma seção transversal de uma árvore e a figura 1B um corte esquemático do tronco constituído pelo xilema, cerne, alburno, casca externa, câmbio e floema (ZHU et al., 2016).

Figura 1A - Secção transversal do corte de uma madeira (A) cerne e medula, (B) alburno, (C) Floema e (D) casca externa. Figura 1B: Corte esquemático da seção transversal da madeira



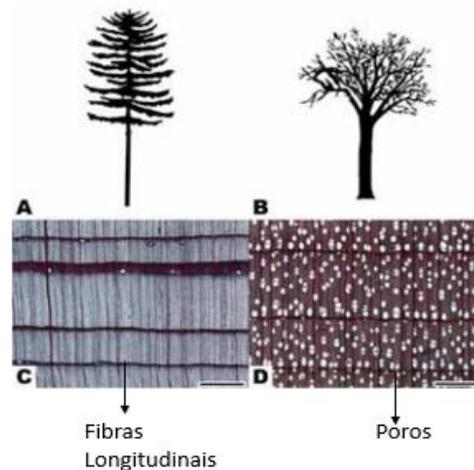
Fonte: Adaptado pelo autor (WASTOWSKI, (2018)).

O xilema é a madeira propriamente dito, é a parte mais aproveitável comercialmente, dividindo-se em alburno, cerne e medula. O cerne e medula são as regiões mais interna do tronco, mais dura, mais escura composto por células mortas espessas, lignificadas e impregnadas com extrativos, tornando essa parte da árvore mais resistente ao apodrecimento natural e aos ataques de micro-organismo. O alburno é a parte mais clara que circunda o cerne,

formado por células que são responsáveis por condução de líquidos e nutrientes, desde a raiz até as partes mais superiores da árvore. O alburno é constituído pela madeira nova, parte mais recente do crescimento da madeira. O câmbio é uma fina camada, com uma espessura microscópica constituído por células que são responsáveis pelo crescimento da árvore, desenvolvendo em uma parte do ano e descansando em outra. Enquanto o floema ou casca interior tem a principal função de condução de seiva, distribuindo ao câmbio e ao alburno, com substâncias nutritivas confeccionadas nas folhas até as raízes e os órgãos de reserva. A região da casca externa, tem apenas a função de proteção para o tronco. Essa região apresenta diferentes aspectos podendo ser classificado como lisa, rugosa ou áspera, de coloração marrom e cinza (GONZAGA, ARMANDO LUIS 2006).

Comercialmente, a madeira pode ser diferenciada em função de suas durezas e densidades, podendo ser classificadas também como “madeiras macias” ou “madeiras duras” como ilustrado na Figura 2. As madeiras duras se diferenciam em termos dos tipos, quantidade e disposição tridimensional das células que as compõem, além da presença de estruturas chamadas elementos de vasos, ou poros (BRITTEZ, 2006).

Figura 2- Esquema genérico da madeira macia (A) e dura (B) e suas seções transversais (C) e (D)

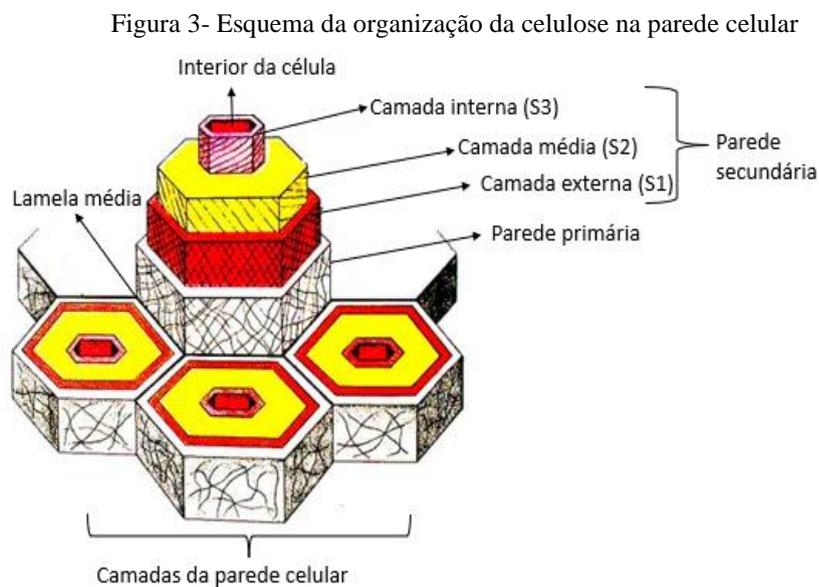


Fonte: Adaptado pelo autor (WASTOWSKI, 2018).

As madeiras macias são do grupo das gimnospermas, também chamadas de coníferas por terem troncos cônicos. Geralmente são árvores perenes, ou seja, de crescimento rápido, têm folhas de agulha e, sementes agrupadas, como as espécies de Pinus e Picea. Nessas madeiras, cerca de 90% do seu volume é composto por fibras longitudinais, que são essenciais para o seu porte e têm como função o transporte de líquidos e a condução da seiva pela árvore. As madeiras duras são do grupo angiosperma, são árvores frondosas, o que está relacionado com o fato de

terem muitos ramos e muitas folhas de aspecto achatado e largas, contribuindo pela sua aparência distinta. Nesse grupo temos, por exemplo, as espécies arbóreas Bétula e Carvalho, que são árvores de crescimento mais lento quando comparadas com as coníferas.

A parede celular da madeira determina a estrutura da célula, a textura dos tecidos vegetais e outras características que definem as plantas como organismo. Todas as células vegetais apresentam uma parede primária, algumas têm uma parede secundária. No geral, a parede celular de um tecido lenhoso é definida em três partes básicas: lamela média, parede primária e secundária (WASTOWSKI, 2018), como mostrado na Figura 3.



Fonte: Adaptado pelo autor (WASTOWSKI (2018)).

A lamela média é uma região amorfa intercelular e altamente lignificada, que tem como função manter as paredes primárias das células unidas umas às outras. Ela é constituída de pectina e lignina, é uma camada livre de celulose, apresentando uma espessura que pode variar entre 0,2-1,0 μ m. A sua fina espessura torna difícil distingui-la da parede primária, e, por isso, essas duas regiões também são conhecidas como lamela média composta (KUMAR; JYSKE; PETRIČ, 2021).

A parede secundária da célula vegetal é considerada uma estrutura complexa, formada por três diferentes camadas denominadas camada externa (S₁) camada média (S₂) e camada interna (S₃), compostas de fibrilas de celulose com diferentes arranjos e hemicelulose. Na camada externa S₁, as fibrilas de celulose se apresentam em uma orientação helicoidal com subcamadas finas se sobrepondo, sendo a primeira a ser depositada durante a geração da parede secundária. (WASTOWSKI, 2018). A camada S₂ é considerada a camada mais importante para

fornecer propriedades estruturais a uma árvore viva, é a mais espessa da parede celular, com espessura variando de 1 μm a 9 μm e conferindo resistência mecânica. Na camada S_3 , que é a mais interna as fibrilas de celulose estão ordenadas numa inclinação suave, mas não em uma forma paralela. Essa região possui uma maior concentração de substâncias não estruturais, conferindo à superfície do lúmen uma aparência lisa (KUMAR; JYSKE; PETRIČ, 2021).

2.2 CONSTITUINTES DA MADEIRA

Como citado, as árvores são constituídas de duas classes de plantas, as gimnospermas e angiospermas, cujas paredes celulares são compostas basicamente de celulose, hemicelulose, lignina e extrativos, Tabela 1. A composição química dessas árvores varia entre as espécies, sendo influenciada por parâmetros, como por exemplo, a sua idade, o clima e o solo (WASTOWSKI, 2018).

Tabela 1- Distribuição média do teor de celulose, hemicelulose, lignina e extrativos no tecido lenhoso das gimnospermas e angiospermas

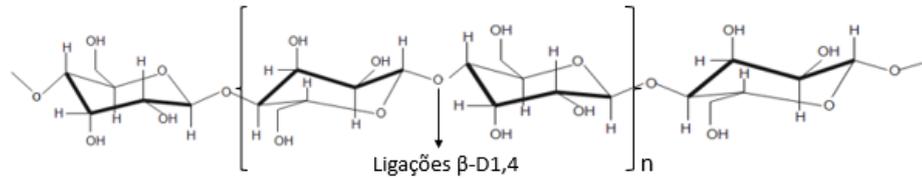
Constituinte	Gimnospermas (%)	Angiospermas (%)
Celulose	42,0 \pm 2	45,0 \pm 2
Hemicelulose	27,0 \pm 2	30,0 \pm 5
Lignina	28,0 \pm 3	20,0 \pm 4
Extrativo	5,0 \pm 3	3,0 \pm 2

Fonte: FENGEL, 1989

2.2.1 Celulose

A celulose é o biopolímero mais abundante da terra e como citado, o principal componente da parede celular dos tecidos lenhosos. A sua cadeia polimérica é composta de meros de celobiose, formados a partir de ligação glicosídicas β -1 \rightarrow 4 entre duas moléculas de glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$). Os anéis de glicose apresentam uma conformação mais estável na forma de cadeira, com as hidroxilas em posição equatorial estabelecendo ligações de hidrogênio entre os átomos adjacentes, favorecendo o arranjo linear das moléculas de celulose. (WASTOWSKI (2018), Figura 4.

Figura 4- Representação da estrutura química de uma macromolécula de celulose



Fonte: Adaptado pelo autor (WASTOWSKI (2018)).

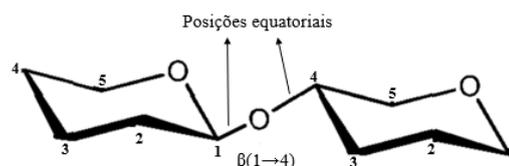
As cadeias poliméricas têm massa molar entre 10.000 e 150.000 g/mol e devido ao arranjo linear e formação de ligações de hidrogênio se organizam em feixes paralelos constituindo as microfibrilas com diâmetro variando entre 10 μ m e 25 μ m. As cadeias de celulose das microfibrilas têm regiões de alto ordenamento (domínios cristalinos) e desordenadas (domínios amorfos), o que classifica a celulose como um polímero semicristalino. As microfibrilas se entrelaçam umas às outras para dar origem às fibrilas ou macrofibrilas com dimensões médias de 0,5 μ m de diâmetro e 4 μ m de comprimento.

As regiões amorfas são mais acessíveis a ataques de reagentes e enzimas. Em contrapartida a região cristalina da celulose, devido a sua alta organização confere ao biopolímero uma alta resistência a tração e à solvatação e insolubilidade, mesmo em água.

2.2.2 Hemicelulose

A hemicelulose, também denominada poliolise, faz referência um conjunto de polissacarídeos que compõem a parede celular, juntamente com a celulose e lignina. Formados pela mistura de polímeros resultantes da combinação de diferentes monossacarídeos, unidos por ligações glicosídicas β (1 \rightarrow 4) estabelecidas entre carbonos equatoriais C₁ e C₄, Figura 5.

Figura 5 – Representação da ligação química estabelecida entre unidades de monossacarídeos



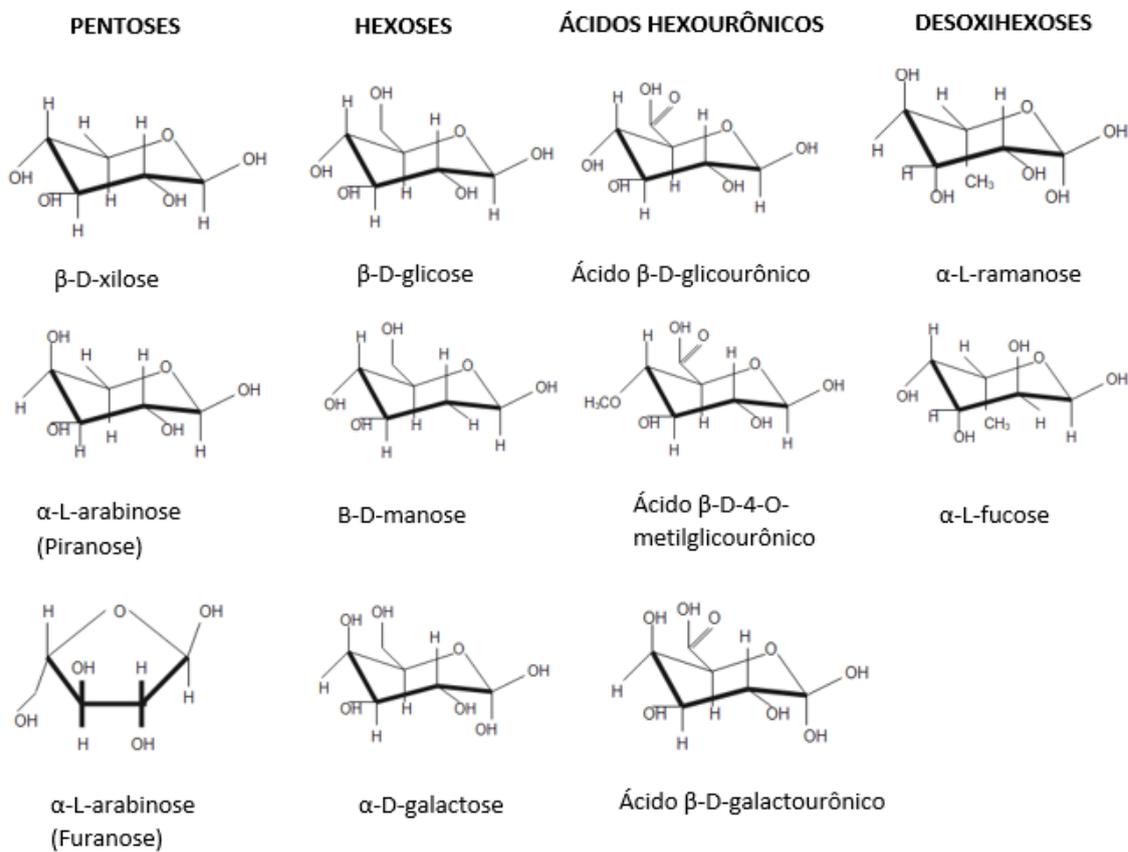
Fonte: Adaptado pelo autor (WASTOWSKI (2018)).

Esses polímeros têm cadeias ramificadas e são de menor massa molar comparados a celulose, a qual pode variar entre 25000 e 35000 g/mol. Outra diferença, a hemicelulose

apresenta uma ausência de arranjo ordenado entre as cadeias poliméricas, fazendo com que tenha uma estrutura amorfa, tornando os grupos hidroxilas mais acessíveis, facilitando a absorção de água e de fácil extração nos processos branqueamento usuais da industrial de papel e celulose (WASTOWSKI (2018)).

Quanto à composição, a hemicelulose pode conter proporções variadas das principais unidades de monossacarídeos: β -D-xilose e α -L-arabinose (pentoses), α -D-galactose, β -D-glicose, β -D-manose (hexoses), ácido α -D-galactourônico, ácido β -D-glicourônico, ácido α -D-4-O-metilglicourônico (ácidos urônicos), α -L-ramnose e α -L-fucose (desoxihexoses), cujas estrutura químicas são apresentadas na figura 6.

Figura 6- Unidade de pentoses e hexoses que dão origem às cadeias poliméricas de hemicelulose



Fonte: Adaptado pelo autor (WASTOWSKI (2018)).

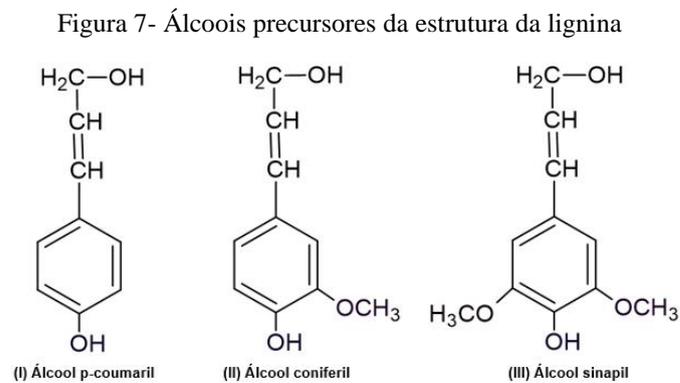
2.2.3 Lignina

A lignina, do latim Lignum, é um polímero fenilpropanoíde e a segunda substância mais abundante no reino vegetal, ficando atrás apenas da celulose. O seu teor nas espécies arbóreas

varia, geralmente entre 15 e 30% do peso seco da madeira. Durante o desenvolvimento das células, ela é incorporada como o último componente, preenchendo os espaços vazios das fibrilas de celulose, fortalecendo e enrijecendo as paredes celulares dos tecidos vegetais (WASTOWSKI (2018)).

A sua macromolécula é formada por ligações entre os álcoois, denominados p-coumarílico(hidroxifenila), coniferílico(guaiacila) e sinapílico(siringila) de acordo com a Figura 7,(WASTOWSKI (2018)), com proporções variando entre as espécies.

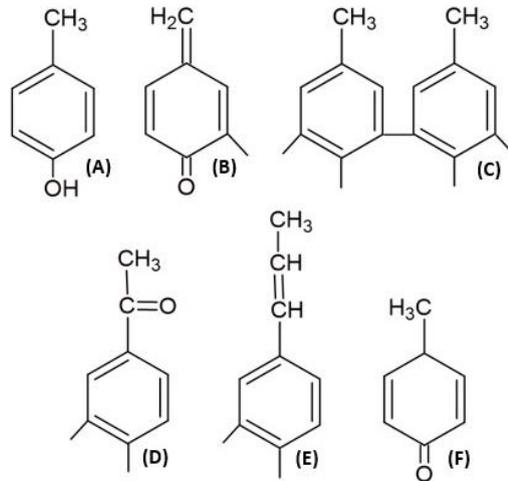
A combinação desses precursores da origem a uma estrutura polimérica aromática, reticulada tridimensionalmente e amorfa, responsável pela resistência da parede celular ao ataque de micro-organismos (WASTOWSKI (2018)).



Fonte: Adaptado pelo autor (WASTOWSKI (2018)).

Outra característica da estrutura química da lignina é a presença de grupos funcionais contendo carbonilas (C=O) conjugadas à insaturação (C=C), denominados cromóforos, responsáveis pela absorção de cerca de 80-95% da radiação ultravioleta-visível que incide sobre o material e que dão à madeira a cor amarronzada característica a madeira, Figura 8.(BISHT et al. 2021; MÜLLER et al., 2003),

Figura 8- Grupos cromóforos da lignina, (A) OH fenólico, (B) quinona, (C) bifenil, (D) α -carbonil (E) dupla ligação conjugada, (F) radical fenóxi



Fonte: Adaptado pelo autor (WASTOWSKI (2018)).

2.2.4 Extrativos

Além dos principais componentes já citados, a madeira contém compostos orgânicos denominados extrativos. Esses compostos podem ser aromáticos de baixa massa molar, polissacarídeo de baixo grau de polimerização, ácidos graxos e proteínas. Eles conferem odor, cor e durabilidade às madeiras, podendo ser facilmente extraídos por solventes polares ou apolares (TEREZA CRISTINA MONTEIRO PASTORE, 2004).

3 MADEIRA TRANSPARENTE

A madeira transparente (MT) é um material compósito inovador, elaborada a partir de madeira branqueada impregnada com uma resina polimérica, para se tornar um material transparente ou semitransparente com excelentes propriedades mecânicas e ópticas. Dentre as diferentes aplicações citadas na literatura, destaca-se o seu uso como um transmissor de luz alternativo e sustentável para a indústria moveleira, na arquitetura e na construção civil. Quando comparada ao vidro, a madeira transparente apresenta transmitância entre 60-85%, elevada tenacidade, baixa densidade e condutividade térmica e fácil processamento, tornando um material substituto alternativo e sustentável (KUMAR; JYSKE; PETRIČ, 2021).

A madeira é classificada com um material opaco e a sua opacidade pode ser atribuída a vários fatores:

- (i) à presença de grupos cromóforos na estrutura química da lignina;
- (ii) à presença de poros em sua estrutura
- (iii) aos diferentes índices de refração (IR) dos constituintes da sua parede celular,

Os índices de refração dos principais componentes do tecido lenhoso são reportados na Tabela 2. Observa-se que a pectina, proteína e a hemicelulose têm índices de refração próximos, mas o da celulose varia, conforme a espécie lignocelulósica.

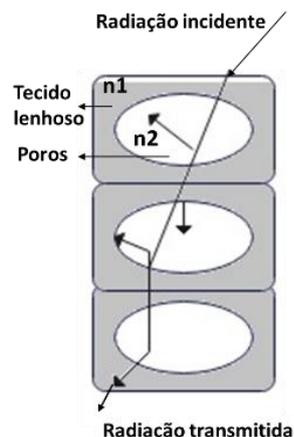
Tabela 2- Índice de refração dos componentes da parede celular de um tecido lenhoso

Componente das células vegetais	Índice de refração
Pectina	1,503
Proteína	1,54
Lignina	1,61
Hemicelulose	1,532
Celulose	1,525 – 1,596

Fonte:FINK (1992)

A Figura 9 mostra uma representação de duas regiões com diferentes IR na madeira. O meio n_1 corresponde ao tecido lenhoso com índices de refrações diferentes, cujo valor médio se diferencia do IR n_2 referente aos poros, que pode conter ar. Portanto, além de parte da radiação incidente ser absorvida pela madeira, essas regiões acabam formando interfaces que promovem o espalhamento da luz incidente, por fenômenos de refração e reflexão interna e na superfície do material.

Figura 9- Fenômeno de reflexão e refração no material



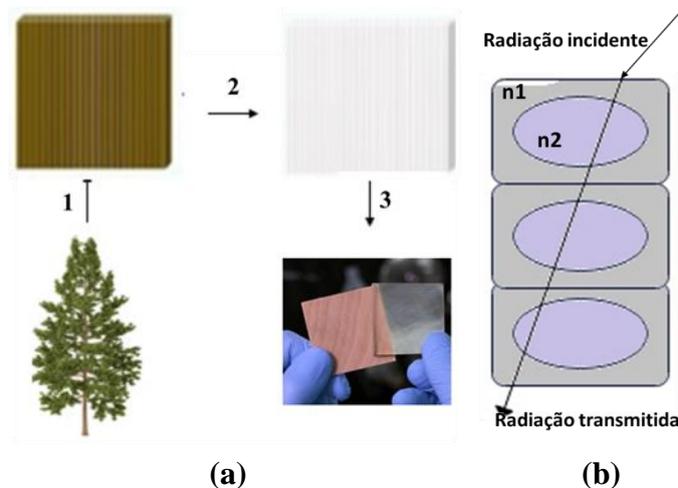
Fonte: Adaptado pelo autor (FINK, 1992).

A técnica mais empregada na elaboração de uma MT foi proposta por Fink (1992) usando o processo de deslignificação da madeira. Para isso, numa primeira etapa ele submeteu amostras das madeiras de Tília, Ulmeiro, Freixo e Carvalho a um tratamento químico utilizando o hipoclorito de sódio (NaClO) como agente oxidante de lignina. As amostras resultantes de

coloração branca, majoritariamente compostas de celulose e hemicelulose, foram impregnadas com resina epóxi, um polímero com índice de refração próximo de 1,5. Além da resina epóxi substituir a lignina ocupando os poros das amostras ela foi usada para conferir estabilidade dimensional ao material resultante, denominado Madeira Transparente (MT). As mudanças visuais esperadas nas amostras submetidas a esse processo são ilustradas na Figura 10a.

Em função da continuidade de interfaces com IR próximos, a luz incidente foi transmitida pela MT como ilustrado na figura 10b, obtendo-se um material com elevada transmitância. É importante ressaltar, que embora o processo de branqueamento de madeira fosse algo comum na indústria de papel e celulose, na proposta apresentada por Fink não seria possível conduzir o branqueamento das amostras sob alta pressão, pois era preciso evitar a desintegração das fibras de celulose.

Figura 10 – Etapas da elaboração de uma MT (a): corte da amostra (1), branqueamento da madeira (2), impregnação da amostra branqueada com resina polimérica (3) e (b) ilustração da trajetória da luz incidente através de uma MT considerando $n_1=n_2$



Fonte: Adaptado pelo autor (Fink et al. (2012)).

O primeiro trabalho citando a elaboração de MT após o de Fink (2012) foi reportado no ano de 2016 por Li e colaboradores (2016). Os autores empregaram o clorito de sódio (NaClO_2) 1% m/m como agente oxidante, em solução tampão de acetato de sódio e aquecimento no processo de branqueamento da madeira de Balsa, o que pode ser considerado como uma adaptação do processo de polpação Kraft. Porém, ainda que o NaClO_2 atue como oxidante mais eficiente para o processo de branqueamento de lignocelulósicos, ele tem como desvantagem a degradação química das cadeias poliméricas da celulose e a redução do seu grau de

polimerização. A degradação da celulose, é um parâmetro que interfere na resistência mecânica das fibras, e isso pode resultar também em perdas das propriedades mecânicas da MT, podendo ser uma preocupação importante, quando a durabilidade e resistência do material são fatores importantes em sua aplicação (SALIM, 2016).

O branqueamento de madeiras usadas na elaboração de MT também foi estudado usando o hidróxido de sódio (NaOH) e o sulfito de sódio (Na₂SO₃) numa etapa de pré-branqueamento de amostras de Tília, Faia e Balsa. Para a remoção da lignina residual foi usado o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) em substituição ao NaClO₂ (WANG et al., 2019; YU et al., 2017; ZHU et al., 2016a, 2016b). Embora os estudos tenham obtidos MT com transmitância maior que 80% (Li et al 2017) o NaClO₂ e Na₂SO₃ são agentes oxidantes da lignina que apresentam como desvantagem a formação de subprodutos poluidores de efluentes aquosos e gasosos, como clorofórmio, mercaptanas, dimetil sulfureto e sulfeto de hidrogênio (WANG et al., 2019).

Na Tabela 3 estão reunidos alguns trabalhos dos últimos anos que relatam, por exemplo, o estudo da influência do tipo de corte de amostras da madeira na resistência mecânica das MT, a influência da espessura da madeira na transmitância da MT, bem como a dopagem da resina visando aplicações avançadas para esse novo material, e, sobretudo, novas metodologias de branqueamento com metodologia mais limpas referentes ao uso do peróxido de hidrogênio como um oxidante para atuar na desativação dos cromóforos da lignina, ao invés de removê-la da parede celular do tecido lenhoso. Esta metodologia também apresentou como destaque a obtenção de MT com resistência mecânica superior, visto que a amostra branqueada preserva consideravelmente a massa relacionada com a lignina. (XIA et al., 2021; BISHT et al 2021).

Tabela 3- Resumo dos principais métodos de produção de MT citados na literatura

Caso/ Autores	Madeira	Reagentes de branqueamento	Resina	Objetivos
1° Li et al 2016	Balsa	Solução de NaClO ₂ e tampão acetato	PMMA	Produção e obtenção de madeiras transparente
2° Zhu et al 2016	Tília	Solução de NaOH e Na ₂ SO ₃ com aquecimento com peróxido de hidrogênio	PVP/ Etanol	Avaliação e aplicação de madeira transparente para a utilização em células solares
3° Li et al 2019	Balsa	Solução de NaOH e peróxido de hidrogênio	PMMA	Avaliar a anisotropia dos cortes radiais e longitudinal da madeira comparando suas propriedades ópticas e mecânicas
4° Quin et al 2018	Balsa	Solução de NaClO ₂ e peróxido de hidrogênio	Resina epóxi	Produção de madeira transparente com alta eficiência e espessura
5° Xia et al 2021	Balsa	Solução de NaClO ₂ , sulfito de sódio, peróxido de hidrogênio e NaOH	Resina epóxi	Comparação do método de branqueamento por deslignificação e modificação de cromóforos da lignina combinando H ₂ O ₂ e radiação UV.
6° Bisht et al 2021	Alamo	Solução de NaOH, MgSO ₄ , Na ₂ EDTA, peróxido de hidrogênio	Resina epóxi	Branqueamento por modificação da lignina aplicação da resina polimérica.
7° Zoo et al 2022	Folheados de madeira	Solução de NaClO ₂ , CdSe/ZnS QDs	Resina epóxi	Fabricação de filme superfino de madeira flexível e transparente com QDs.
8° Xinyu Wu et al 2022	Choupo	Solução de NaClO ₂ , CH ₃ COOH	Crilato de uretano Epóxi acrilato 1:1	Preparação de madeira transparente hidrofóbica e com autolimpeza.
9° Ruisen Shi et al. 2023	Balsa	Solução de NaClO ₂	Resina PG	Preparação de madeira transparente sustentável com glicose e fenol
10° JingShu Gao et al. 2023	Choupo	Solução de NaOH, NaClO ₂ ácido acético glacial	Resina epóxi	Preparação de madeira transparente a partir da fibra e o pó da madeira.

Fonte: Elaborado pelo Autor

4 OBJETIVO

4.1 OBJETIVO GERAL

Branquear a madeira Pinus empregando o peróxido de hidrogênio combinado à radiação ultravioleta usando o planejamento de experimento, visando a sua aplicação na elaboração de madeira transparente.

4.1.1 Objetivos Específico

- Determinar o teor de umidade, a quantidade de lignina, a porosidade e a densidade das amostras de madeira de Pinus usadas neste estudo.
- Determinar, por meio do planejamento experimental, a concentração ideal de peróxido de hidrogênio, o tempo de imersão das amostras no peróxido de hidrogênio e o tempo de exposição das amostras de madeira à radiação UV/Vis para otimizar este estudo.
- Caracterizar as amostras branqueadas e aplicá-las na produção de materiais transparentes.

5 MATERIAIS E METODOLOGIAS

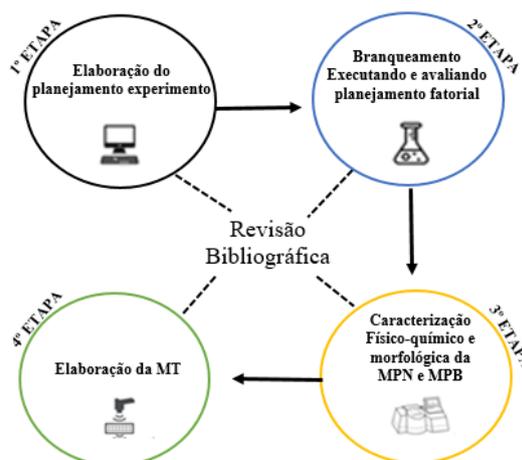
5.1 MATERIAIS E REAGENTES

A madeira de Pinus utilizada nesse trabalho foi adquirida na loja Madeita (Itabira-MG), enquanto as duas lâmpadas UV (365 – 370nm e 375 - 380nm) foram compradas da China. Os reagentes Hidróxido de sódio (NaOH), Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂) 35% m/m e H₂SO₄ a 99% m/m, foram adquiridos do fabricante Neon e Chemicals, Resina Epóxi Araldite LY1316 Endurecedor Aradur HY951.

5.2 METODOLOGIA

A metodologia empregada foi dividida em quatro etapas, cuja representação esquemática encontra-se na Figura 11. As duas primeiras etapas descrevem o procedimento usado para branquear a madeira Pinus, no qual foi aplicado um planejamento experimental. As técnicas de caracterizações usadas para determinar a constituição química e as propriedades físico-químicas da madeira antes e após o seu branqueamento serão citadas na sequência. Por último é descrito o procedimento usado na elaboração da MT e as técnicas de análise usadas para determinar as suas propriedades morfológicas e ópticas.

Figura 11- Metodologia utilizada no presente trabalho



MPN-Madeira Natural Pinus; MPB-Madeira Pinus Branqueada

Fonte:Elaborado pelo Autor.

5.2.1 1ª Etapa - Elaboração do planejamento de experimento.

Como citado, optou-se pelo método de modificação dos cromóforos da lignina para o branqueamento da madeira Pinus e empregou-se o planejamento de experimento para avaliar o efeito das variáveis do processo e para reduzir o tempo de trabalho, pois ele permite que os parâmetros experimentais sejam variados ao mesmo tempo.

Como primeiro passo é preciso determinar quais serão as variáveis de entrada denominadas X_1, X_2, \dots, X_k , que são os parâmetros que o experimentador tem condições de controlar, e as variáveis de saída do sistema (Y_1, Y_2, \dots, Y_k) (NETO; SCARMINIO; ROY EDWARD BRUNS, 2007).

5.2.1.1 Definição dos parâmetros

Seguindo a metodologia descrita por Xia e colaboradores (XIA et al., 2021), as amostras de madeira Pinus foram escovadas com uma solução de NaOH 10% m/m e com uma solução de H_2O_2 30% v/v. Em seguida, essas amostras foram expostas à radiação UV por 60 minutos. Após seca e lavada, as amostras não apresentaram variação de cor por meio de análise visual.

Um segundo teste de branqueamento foi realizado, acrescentando à metodologia o tempo de 20 minutos de imersão das amostras em solução de H_2O_2 30 % v/v, sem a presença de luz e aumentando o tempo de exposição delas à radiação UV para 360 minutos. A alteração dos parâmetros de estudo resultou em uma mudança considerável da cor das madeiras. Desta forma, modificou-se a metodologia apresentada por Xia e colabores, dividindo-a em etapas e acrescentando o tempo de imersão das amostras em solução de peróxidos de hidrogênio como uma variável do estudo.

Na Tabela 4 são apresentadas as três variáveis de entrada, em dois níveis +1 e -1, para avaliar as suas influências no índice de brancura das amostras, enquanto a matriz do planejamento fatorial é apresentada na Tabela 5.

Tabela 4- Variáveis de um planejamento fatorial 2^3 tendo parâmetro de controle a concentração de H_2O_2 a 30% v/v, tempo de imersão da amostra em peróxido de hidrogênio de 20 minutos e exposição dessa amostra à radiação UV por 720 minutos

Variáveis de entrada	Níveis do experimento	
	-1	+1
H_2O_2 (%)	20	35
Tempo imersão H_2O_2 (MIN)	180	1440
Tempo UV/VIS	60	720

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Tabela 5- Matriz do planejamento fatorial 2^3 realizado em duplicada

Experimento	Variáveis de entrada			Variável de saída
	X ₁	X ₂	X ₃	IB médio
1	-1(20)	-1(180)	-1(60)	Y ₁
2	+1(35)	-1(180)	-1(60)	Y ₂
3	-1(20)	+1(1440)	-1(60)	Y ₃
4	+1(35)	+1(1440)	-1(60)	Y ₄
5	-1(20)	-1(180)	+1(720)	Y ₅
6	+1(35)	-1(180)	+1(720)	Y ₆
7	-1(20)	+1(1440)	+1(720)	Y ₇
8	+1(35)	+1(1440)	+1(720)	Y ₈

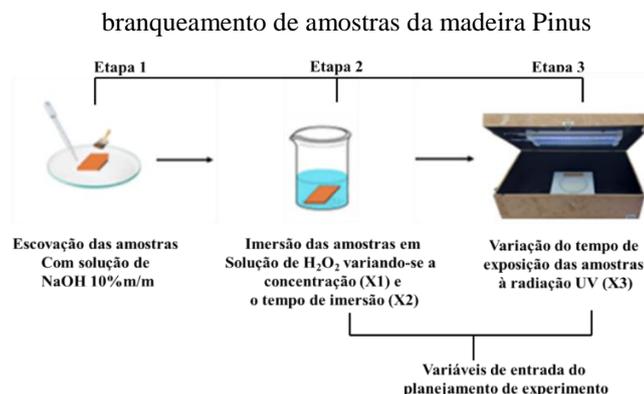
Fonte: Elaborado pelo Autor

5.2.2 2ª Etapa - Branqueamento da madeira Pinus

As amostras usadas nesse estudo foram obtidas a partir de cortes longitudinais da madeira porque as fibras de celulose apresentam maior alinhamento no sentido de crescimento da árvore, o que leva à obtenção de MT com melhores propriedades mecânicas (WU et al., 2019). Em seguida as amostras da madeira Pinus foram cortadas e polidas por lixas nº60 e 180 a fim de se obter uma espessura próxima de 1mm. Posteriormente essas amostras foram recortadas nas dimensões médias de 20mm x 20mm x 1mm.

A metodologia adaptada está resumida nas ilustrações que compõem a Figura 12, cujas variáveis concentração da solução peróxido de hidrogênio ($X_1 = 30\%$ v/v), tempo de imersão das amostras na solução H_2O_2 ($X_2 = 20$ minutos) e tempo de exposição das amostras de madeira à radiação UV ($X_3 = 360$ minutos), foram utilizadas como parâmetros de controle para a realização de um planejamento fatorial 2^3 , ou seja, de dois níveis e três variáveis.

Figura 12- Ilustração da sequência da metodologia e o sistema contendo as lâmpadas UV usadas no



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Conforme mencionado, a influência das variáveis no processo de branqueamento das amostras de madeira Pinus foi examinada por meio da avaliação de seus índices de brancura (IB). Esses índices foram calculados utilizando a equação 1, proposta por Hunter (HUNTER, 1960), e descrita nos padrões da norma ASTM INTERNATIONAL E313-20. Para a aplicação desta equação, os parâmetros "L" e "b" foram determinados por Colorimetria, empregando o espectrofotômetro modelo Konica Minolta 600D, localizado no Centro de Design Empresarial (CDE) da Universidade Estadual de Minas Gerais.

Nesse instrumento, a radiação refletida pela amostra é convertida em coordenadas de cor, estabelecendo variações precisas no sistema CIELab*, onde "CIE" é a sigla para a Comissão Internacional de Iluminação, "L" refere-se à luminosidade da amostra podendo variar do preto ao branco, "a" representa a medida de saturação no eixo vermelho-verde e "b" denota a medida de saturação amarelo-azul (ALMEIDA, 2017; GARCIA, R. A.; MARINONIO). Essa abordagem de caracterização permite a determinação da cor do material de maneira normatizada.

$$IB = L - 3b \text{equação (1)}$$

Os parâmetros L e b do sistema CIELab* usados na equação 1, foram obtidos a partir da média aritmética de três medidas para cada amostra estudada, figura 13. Os valores de IB das amostras branqueadas da madeira Pinus são relativos ao determinado para uma folha de papel A4 (IB = 68,90) usada como padrão de calibração.

Figura 13– Sistema de determinação de IB



Fonte: Elaborado pelo Autor.

5.2.3 3ª Etapa - Caracterização físico-química e morfológica da madeira de Pinus antes e após ser branqueada.

5.2.3.1 Determinação do teor de umidade

Iniciou-se o processo com a pesagem da amostra da madeira em balança analítica com precisão de 0,0001g e com a determinação de suas dimensões (comprimento, largura e espessura) usando o paquímetro digital com precisão de $\pm 0,02$ mm. Em seguida a amostra foi submetida a ciclos de secagem em estufa por 6 horas a 105 °C para remoção de água de hidratação e obtenção da sua massa seca. A cada ciclo a amostra foi pesada até que a variação de massa em duas medidas consecutivas, fosse menor ou igual a 0,5% da última medida. Após esse processo a amostra foi transferida para o dessecador e mantida sob vácuo até a etapa de branqueamento. O teor de umidade das madeiras (U) foi determinado a partir da equação 1, onde M_i é massa (g) da amostra úmida e M_s a massa (g) da amostra seca.

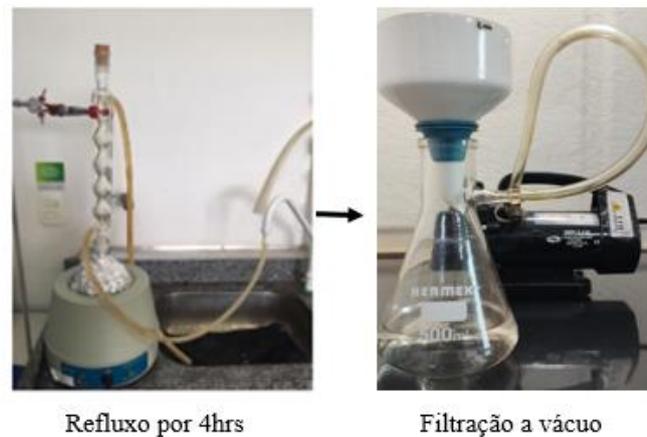
$$U (\%) = \frac{M_i - M_s}{M_s} \times 100 \text{ ----- Equação (2)}$$

5.2.3.2 Determinação do Teor de Lignina total

A madeira Pinus teve o seu teor de lignina total determinado a partir da soma dos teores de lignina solúvel e insolúvel, determinados a partir da adaptação das normas TAPPI T222 om-02 e TAPPI T13m-54, respectivamente.

Iniciou-se a metodologia pesando cerca de 1,0g da amostra seca (M_s) da madeira, a qual foi posteriormente macerada em um almofariz por 5 minutos com 15ml de H_2SO_4 a 72% m/m. Essa amostra foi mantida em repouso por 24hrs para a hidrólise ácida dos polissacarídeos e proteínas presentes no tecido lenhoso. Após esse período, a amostra foi transferida para um balão de fundo redondo, onde adicionou-se 560 ml de água destilada para que o ácido tenha uma baixa concentração, a suspensão formada foi mantida em refluxo por 4 horas, figura 14.

Figura 14- Ilustração do sistema empregado no processo de obtenção de lignina solúvel e insolúvel da madeira Pinus



Fonte: Elaborado pelo Autor.

A dispersão obtida ao final do refluxo da amostra foi filtrada à vácuo em um funil de Buchner. O filtrado obtido, correspondente à lignina solúvel foi seco em estufa a 105 C° por 4hrs para a determinação da sua massa seca (M_s). A porcentagem correspondente de lignina insolúvel na amostra de madeira foi calculada a partir da equação 2, onde M_{sn} é a massa (g) da amostra de madeira seca natural.

$$L_{\text{insolúvel}} (\%) = \frac{M_s}{M_{sn}} \times 100 \text{ ----- Equação (3)}$$

Para a determinação do teor de lignina solúvel, o filtrado obtido foi diluído até que a concentração final de ácido sulfúrico correspondesse a 0,05mol/L. A solução obtida foi analisada pela técnica de UV/Vis em um espectrofotômetro da marca DRAWELL modelo DU-8200, nos comprimentos de onda de 215 e 280nm. A partir da equação 4, baseada na lei de Lambert de Beer, foi calculado a concentração de lignina solúvel e o dado de massa obtido foi empregado no cálculo do teor de lignina solúvel empregando-se a equação 5, Cg/L a massa (g) de lignina Klason solúvel e M_{sn} a massa (g) da amostra de madeira seca.

$$C_{g/L} = 4,53 \frac{(A_{215} - A_{280})}{300} \text{ ----- Equação (4)}$$

$$L_{\text{solúvel}} (\%) = \frac{C_{g/L}}{M_{sn}} \times 100 \text{ ----- Equação (5)}$$

O teor de lignina total (TLT) foi determinado pela soma dos teores de lignina insolúvel e lignina solúvel a partir da equação 6.

$$TLT = L_{\text{insolúvel}} + L_{\text{solúvel}} \text{-----Equação (6)}$$

5.2.3.3. Porosidade e Densidade

A porosidade (P) em porcentagem da madeira Pinus foi obtida a partir da equação 7, proposta por MacLean (1952). Para o uso dessa equação é necessário conhecer a densidade aparente (ρ_a) e o teor de umidade (TU) do material. A densidade aparente (ρ_a) da madeira foi determinada pela razão entre a sua massa seca (m) e o seu volume (V) correspondente, usando a equação 8.

$$P(\%) = 1 - \rho_a (0,667 + 0,01 \times TU) \times 100 \text{-----Equação (7)}$$

$$\rho_a = \frac{m}{v} \text{-----Equação (8)}$$

O volume da amostra foi obtido após saturá-la quanto ao teor de umidade com valores próximos a 12% m/m de acordo com a norma (ABNT NBR 7190), usando um paquímetro digital com precisão de 0,01 mm para obter a média aritmética de suas dimensões (espessura, comprimento e largura) (FARIA, D.L; et al 2018)

5.2.3.4 Caracterização de amostra branqueada por FTIR

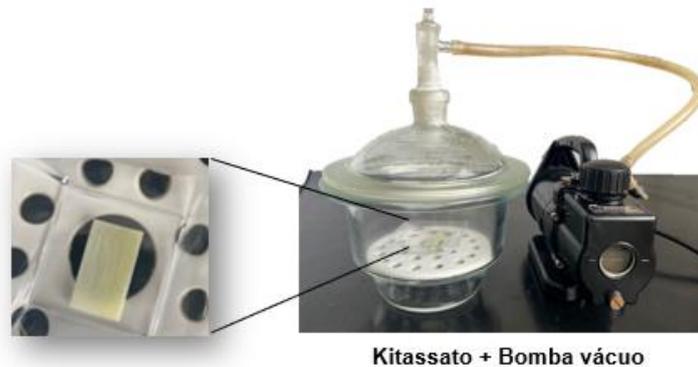
Para identificar os componentes da madeira usada nesse estudo e a influência do processo de branqueamento na alteração de cor dos materiais, por meio de ligações características das estruturas químicas da celulose, hemicelulose e lignina, empregou-se a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) usando o espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Frontier no modo Reflectância Total Atenuada (ATR) na região de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} e 32 varreduras no modo de transmitância.

5.2.4 4ª Etapa - Elaboração da MT e caracterizações

5.2.4.1 Elaboração da MT

As amostras branqueadas da madeira Pinus foram imersas em resina epóxi preparada com a proporção resina: catalisador de 2:1 m/m e 5% m/m de acetona. Em seguida elas foram submetidas à vácuo por 30 minutos, este processo tem como objetivo expulsar o ar que está presente no interior das fibras da madeira, garantindo a uma impregnação uniforme da resina, figura 15. Após esse tempo as amostras foram colocadas em uma forma de silicone à temperatura ambiente para não empenarem no mínimo 24 horas, visando a cura completa da resina.

Figura 15– Ilustração do sistema usado na elaboração da de amostras de Madeira Transparente



Fonte: Elaborado pelo Autor.

5.2.4.2 Caracterização Morfológica

A impregnação das amostras branqueadas em resina epóxi foi avaliada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando o equipamento D2-phaser da Bruker, com feixe de elétrons operando a 5kV. Para essa análise avaliou-se a região de corte das amostras longitudinais, recobertas por uma fina camada de ouro e suportadas em fita carbono condutora.

5.2.4.3 Caracterização óptica

A transmitância da madeira transparente foi obtida por espectroscopia na região do ultravioleta-visível em modo transmitância entre 200 e 1400 nm usando o equipamento UV-2600 Shimadzu Corporation.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Otimização do processo de branqueamento da madeira Pinus

Na Tabela 6, são apresentados os valores médios dos Índices de Branqueamento (IB) das amostras resultantes do planejamento fatorial, da madeira de Pinus natural (MPN) e da madeira de Pinus branqueada de referência (MPB-ref.) com parâmetros de referência utilizados no estudo. Ao analisar a tabela, observa-se que o menor valor médio de IB corresponde à madeira de Pinus natural. Esse valor de IB aumentou em cerca de 3,3 vezes em relação a MPN, após a submissão da amostra ao processo de branqueamento e incluindo a etapa de imersão da amostra em solução de peróxido de hidrogênio (fator $X_2 = 20$ minutos).

Tabela 6: Matriz do planejamento fatorial 2^3 com valores de IB médio

Experimento	Fatores de entrada			IB
	X_1	X_2	X_3	
1a	20	180	60	55,63
2a	35	180	60	44,01
3a	20	1440	60	57,97
4a	35	1440	60	58,90
5a	20	180	720	52,45
6a	35	180	720	56,60
7a	20	1440	720	62,42
8a	35	1440	720	55,89
1b	20	180	60	48,20
2b	35	180	60	43,45
3b	20	1440	60	63,15
4b	35	1440	60	61,44
5b	20	180	720	61,85
6b	35	180	720	42,71
7b	20	1440	720	57,79
8b	35	1440	720	54,90
MPN	--	--	--	13,30
MPB-ref	30	20	360	43,30

$X_1 =$ a concentração de H_2O_2 ; $X_2 =$ tempo de imersão da madeira em H_2O_2 ; $X_3 =$ tempo de exposição dessa amostra à radiação UV.

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Considerando a realização do experimento em duplicata e calculando a média dos valores de IB, os resultados mais eficazes de branqueamento foram observados nas amostras 3 (IB = 60,55), 4 (IB = 60,17) e 7 (IB = 60,11). Esses valores são aproximados, embora

compartilhem em comum a utilização do fator X_2 em seu nível mais alto, sugerindo uma influência mais significativa desse parâmetro no processo.

Entretanto, para avaliar com precisão o efeito dos fatores na resposta de interesse e determinar se suas interações exercem influência no processo, torna-se necessário realizar uma análise estatística do planejamento fatorial. Essa análise engloba a elaboração da Tabela de Coeficientes de Contraste, Tabela 7, composta por uma coluna de sinais aritméticos positivos, seguida pelas colunas dos fatores principais X_1 , X_2 , X_3 , cada um representado por seus respectivos sinais, identificando seus níveis. Posteriormente, são apresentadas as colunas que exibem os produtos entre esses sinais, abrangendo todas as interações possíveis, as quais, neste estudo, incluem: X_1X_2 , X_1X_3 , X_2X_3 e $X_1X_2X_3$.

Tabela 7: Tabela de coeficientes de contraste para o planejamento fatorial 2^3

Média	X_1	X_2	X_3	X_1X_2	X_1X_3	X_2X_3	$X_1X_2X_3$	IB médio
+	-	-	-	+	+	+	-	55,76
+	+	-	-	-	-	+	+	46,10
+	-	+	-	-	+	-	+	60,55
+	+	+	-	+	-	-	-	60,17
+	-	-	-	+	-	-	+	57,15
+	+	-	-	-	+	-	-	49,66
+	-	+	-	-	-	+	-	60,11
+	+	+	-	+	+	+	+	55,40

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Ao adicionar a unidade 1 em todas as colunas que contêm os sinais aritméticos, obtém-se uma matriz de oito linhas e oito colunas, com elementos +1 e -1. Os efeitos principais e as interações, relatados na Tabela 8, são calculados por meio do produto de cada coluna X , transposta para um vetor X_t , com o vetor resultante da coluna dos valores de Índice de Branqueamento (IB) variável de saída (y).

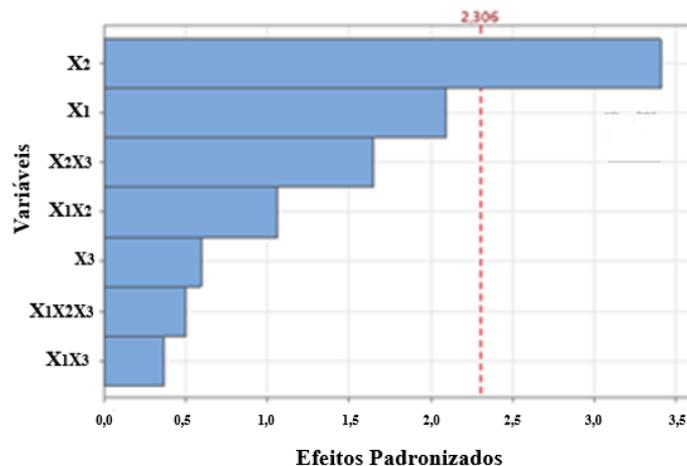
Tabela 8: coeficientes e efeitos geral e de interação sobre o IB das amostras e valores T para análise estatística dos efeitos

Termo	Efeito	Coef
Constante		54,84
X_1	-5,20	-2,60
X_2	8,44	4,22
X_3	1,48	0,74
$X_1 * X_2$	2,64	1,32
$X_1 * X_3$	-0,91	-0,45
$X_2 * X_3$	-4,10	-2,05
$X_1 * X_2 * X_3$	-1,25	-0,63

Os efeitos das variáveis e suas interações sobre o índice de branqueamento das amostras podem ser avaliados com maior precisão através do Gráfico de Pareto (GP), que está apresentado na Figura 16. Esse gráfico de barras é elaborado com base nos valores absolutos desses efeitos, onde os efeitos mais significativos estão sempre a direita da linha avermelhada tracejada no gráfico, com um valor de 2,306. Esse valor é denominado valor-T (valor de student) e faz referência a uma análise estatística empregada para identificar com confiabilidade o(s) coeficiente(s) é(são) mais significativo(s).

Ao analisar o gráfico, verifica-se que o tempo de imersão da amostra na solução oxidante e a concentração da solução de peróxido de hidrogênio são os fatores principais que exercem a maior influência sobre o processo de branqueamento da madeira Pinus. No entanto, a interação entre a variável X_2 e o tempo de exposição da amostra à radiação UV (X_3) também pode contribuir para o resultado desejado.

Figura 16 – Gráfico de Pareto do planejamento experimental



Fonte: Elaborado pelo Autor(Minitab Statistical Software).

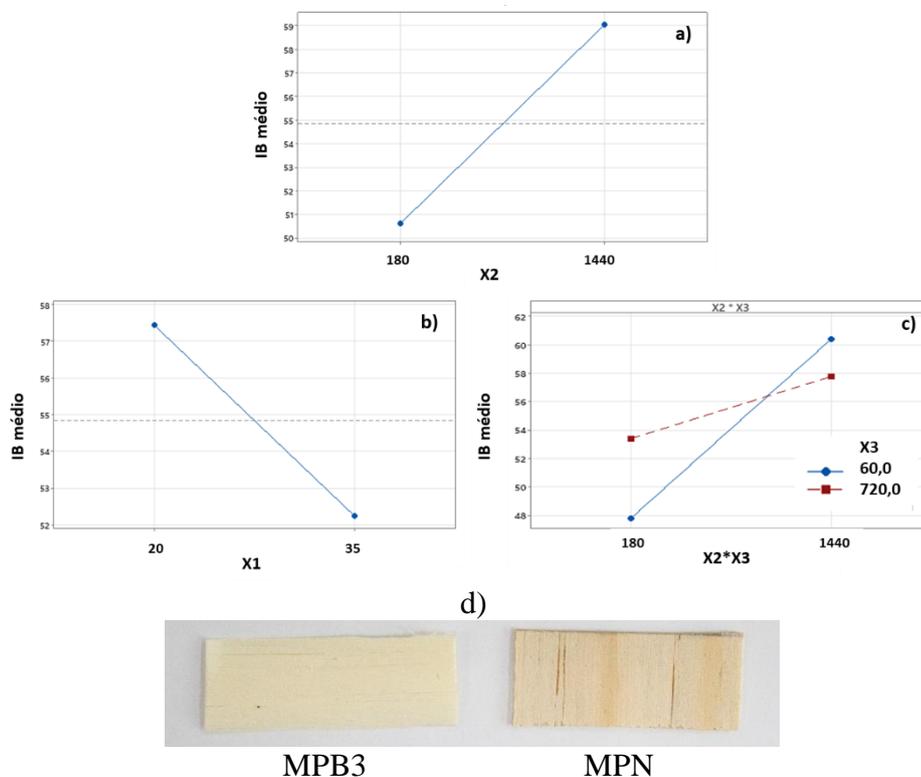
No entanto, uma análise estatística realizada por meio do teste t de Student, com um nível de confiabilidade de 95% ($\alpha=0,05$), indica que o tempo de imersão da amostra na solução de peróxido de hidrogênio é o fator de maior significância no estudo. Isso corrobora com os maiores valores de Índice de Branqueamento (IB) obtidos nas amostras 3, 4 e 7, validando a inclusão desse parâmetro na adaptação da metodologia proposta por Xia e colaboradores (XIA et al., 2021).

Uma vez determinadas as variáveis de efeito, os seus níveis com maior influência sobre a resposta de interesse podem ser identificados a partir dos gráficos fatoriais, apresentados na Figura 17.

As Figuras 17a e 17b mostram que maiores valores de IB são obtidos quando as variáveis X_2 e X_1 são empregadas nos níveis +1 (1140 minutos) e -1 (20 %v/v de H_2O_2), respectivamente. Enquanto a interação entre as variáveis X_2X_3 pode ter maior influência sobre o resultado quando empregada no nível -1 (60 minutos), Figura 17c.

Em resumo, o planejamento fatorial sugere o uso das variáveis X_1 , X_2 e X_3 nos níveis -1, +1 e -1, os quais correspondem exatamente aos níveis usados para branquear a amostra 3 (IB= 60,55). As imagens digitais da amostra MPN e amostra MPB3 são apresentadas na Figura 17d.

Figura 17 – Gráficos fatoriais das variáveis principais (a) X_1 , (b) X_3 , (c) da interação entre as variáveis $X_2 X_3$ e (d) amostras MPB3 e MPN.



Fonte: Elaborado pelo Autor(Minitab Statistical Software)

6.2 – Caracterização química e físico-química das madeiras Pinus

Como citado, a madeira Balsa é a mais empregada na elaboração de madeiras transparentes, porque o seu baixo teor de lignina facilita o processo de branqueamento, enquanto a sua elevada porosidade, o que justifica a sua baixa densidade, favorece a sua impregnação e distribuição uniforme das resinas poliméricas (YIN et al., 2023). Essas propriedades foram determinadas para as amostras de madeira Pinus natural e a amostra 3, derivada do planejamento fatorial e denominada MPB3, e reportadas na Tabela 9 a fim de comparar o efeito do branqueamento na composição química da madeira Pinus e na sua morfologia, bem como para avaliar a sua aplicação no desenvolvimento de MT.

Para a determinação do teor de lignina da madeira é preciso conhecer o seu teor de umidade, visto que a quantificação de suas frações solúvel e insolúvel levam em consideração a sua massa seca. A madeira Pinus apresentou teor de umidade médio de 14,43% que é um valor próximo da umidade determinada em 13,07% para a madeira Pinus usada no trabalho de Pedro Segundinho (SEGUNDINHO et al., 2017)

Tabela 9- Teores lignina total e suas frações, porosidade e densidade da madeira Pinus antes e após ser branqueada e da madeira Balsa

Amostra	Teor de lignina (%)			Densidade (g/cm ³)	Porosidade (%)
	Solúvel	Insolúvel	Total		
Balsa	--	--	^a 21-26%	^b 0,10-0,38	^c 87,20
MPN	1,89	21,97	23,86	0,38±0,04	49,44±0,5
MPB3	2,96	12,89	15,85	0,17±0,04	69,88±0,03

Dados da literatura = ^a(YIN, X., ZHANG, Y. and XU, Y., 2023; XIA et al., 2021); ^b(DA SILVA and KYRIAKIDES, 2007; BORREGA et al. 2015); ^c(YIN et al., 2023)

O teor de lignina total de 23,86 da madeira Pinus é compatível com o teor de lignina citado para amostras da madeira Balsa em estudos da literatura, mas esse valor é inferior ao determinado para madeiras Pinus no trabalho de Rigatto (RIGATTO, 2004), cujas amostras estudadas apresentaram teores de lignina total entre 26,29 e 29,73%. Porém, é sabido que a constituição química da madeira varia com a idade da árvore e local de plantio (WASTOWSKI, 2018).

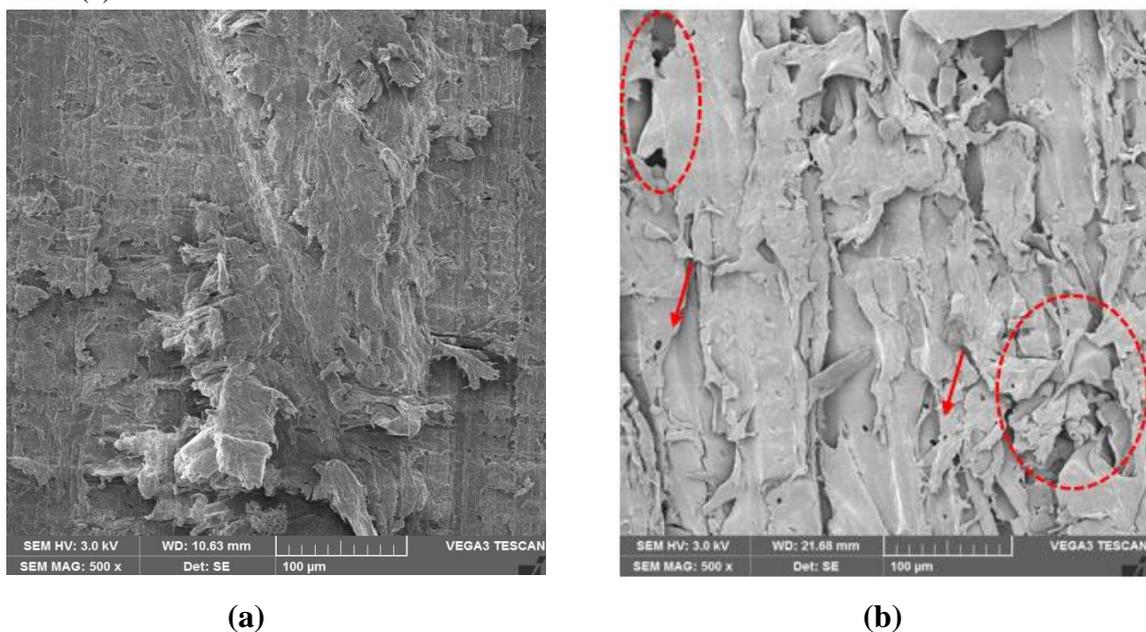
Após o branqueamento, observou-se uma redução do teor de lignina total para um 15,85, que corresponde à eliminação de aproximadamente 33,5% da massa de lignina presente na madeira, uma pouco acima do valor reportado para a madeira Balsa branqueada por modificação dos cromóforos da lignina, que varia entre 20-30% (XIA et al., 2021;

CHENG et al., 2022), porém, deve-se considerar que no presente estudo a madeira permaneceu imersa em solução de peróxido de hidrogênio por um período de tempo consideravelmente superior ao desses estudos.

Quanto à densidade, a madeira natural apresentou valor médio de $0,38 \pm 0,039 \text{ g/cm}^3$, típico de madeiras leves, que em geral têm densidades abaixo de $0,50 \text{ g/cm}^3$. As condições experimentais usadas para branqueá-la resultaram na obtenção de uma amostra com densidade reduzida em 55%, o que é coerente com a redução de massa observada para a lignina. Tanto a variação de massa quanto a densidade podem ser associados ao aumento da porosidade média do material de $49,44 \pm 0,54\%$ para $69,88 \pm 0,03\%$.

As imagens de microscopia eletrônica de cortes longitudinais de amostras da madeira Pinus natural e da madeira Pinus branqueada são apresentadas na Figura 18. Observa-se na imagem da amostra MPN, Figura 18a, uma maior distribuição de massa e a presença de poucos poros em comparação com a amostra MPB3. Isso pode estar relacionado ao uso limitado da madeira de Pinus na elaboração de MT, já que essa morfologia está em conformidade com a baixa porosidade e alta densidade da madeira, em comparação com a madeira de balsa. Por outro lado, a imagem SEM da amostra MPB3, Figura 18b, mostra que a ação prolongada do agente oxidante conferiu rugosidade de superfície à amostra e aumento de porosidade.

Figura 18 – Micrografia com ampliação de 1000x do corte longitudinal da amostra MPN(a) e amostra MPB3(b)

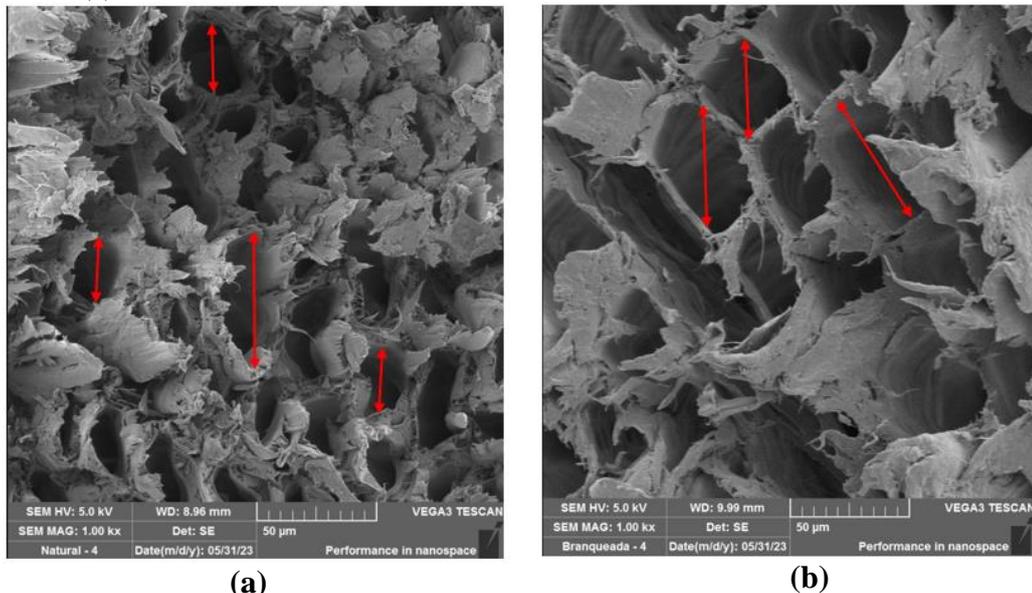


Fonte: Elaborado pelo Autor

Além dos microporos, a madeira também apresenta microcanais interligados que podem ser facilmente identificados por meio da análise morfológica de cortes transversais. Esses microcanais estão destacados na imagem de microscopia eletrônica da amostra MPN, representada na Figura 19a, exibindo diâmetros que variam de 7,8 a 40,9 μm . Essas dimensões, quando comparadas, se mostram relativamente estreitas em relação à madeira Balsa utilizada por Xia e sua equipe, cujos microcanais apresentaram diâmetros variando entre 15 e 300 nm (XIA et al., 2021).

A manutenção desses microcanais na amostra MPB3, figura 19b, com diâmetros dentro da faixa de 6,4 a 51,4 μm , fornece uma forte indicação de que o aumento do índice de branqueamento da madeira resulta da modificação dos cromóforos presentes na lignina. Isso se fundamenta na observação de que madeiras branqueadas por processos que removem a lignina do tecido lenhoso tendem a exibir microcanais contraídos, como demonstrado no estudo conduzido por Wu e colaboradores (2019).

Figura 19 – Micrografia com ampliação de 1000x do corte transversal da amostra MPN (a) e amostra MPB3(b)



Fonte: Elaborado pelo Autor

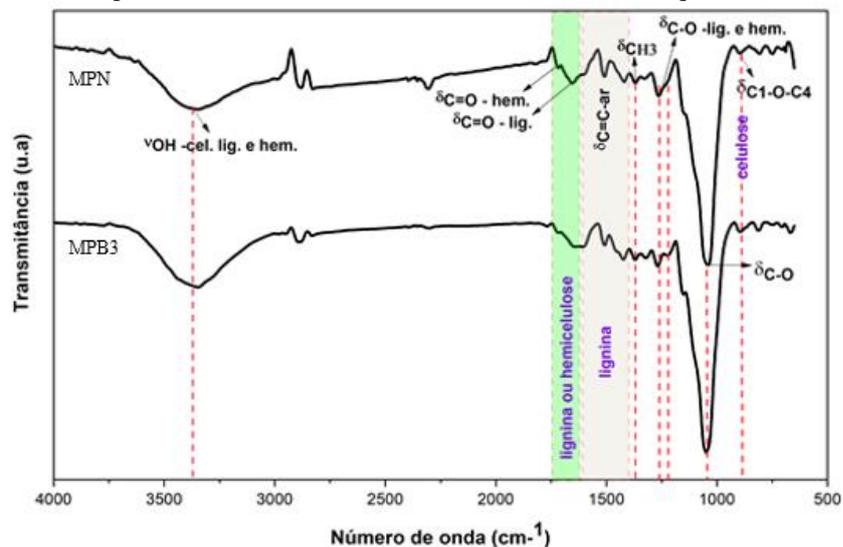
No geral, as imagens de microscopia eletrônica mostram as alterações morfológicas consistentes com as variações dos valores de densidade e porosidade das amostras MPN e MPB3, sobretudo uma diminuição da densidade e aumento da porosidade, podendo favorecer o intumescimento da madeira com a resina polimérica ao longo do processo de elaboração da MT.

As estruturas químicas da celulose, hemicelulose e lignina apresentam ligações

químicas únicas, que permitem a utilização da análise de espectroscopia na região do infravermelho para avaliar a influência dos agentes de branqueamento na composição química da madeira. A celulose, por exemplo, é composta por unidades de repetição de celobiose, formadas a partir da ligação éter β -glicosídica C1-O-C4, entre duas unidades de anéis de glicose (página 19). Essa ligação corresponde à banda de absorção no espectro FTIR da amostra MPN, com um pico em 898 cm^{-1} (SILVA et al., 2008).

A estrutura química da lignina, por sua vez, difere principalmente pela presença do anel benzênico (página 21), que pode ser identificado no mesmo espectro FTIR através do conjunto de bandas de absorção com picos em 1603 , 1511 e 1421 cm^{-1} , resultantes das vibrações das ligações C=C do anel aromático (XIA et al., 2021; LI et al., 2021). Na estrutura da lignina, também se observa a banda com um pico em 1368 cm^{-1} (Pavia et al., 2015; Li et al., 2021), que pode ser atribuída ao estiramento do grupo metila, a banda de absorção centrada em 1656 cm^{-1} , que pode ser associada ao estiramento da carbonila (C=O) de cetonas conjugadas (FLORES et al., 2020; Pavia et al., 2015).

Figura 20 – Espectro FTIR da madeira Pinus natural (MPN) e branqueada (MPB3)



Fonte: Elaborado pelo Autor

A presença da hemicelulose é indicada pela banda de absorção com um pico em 1719 cm^{-1} , característica do estiramento de carbonila de ácidos carboxílicos (PAVIA et al., 2015), devido às unidades de ácidos hexourônico (página 20). As demais bandas de absorção destacadas no espectro FTIR da madeira de Pinus natural correspondem à vibração de grupos O-H (3346 cm^{-1}), à deformação C-O de grupo éter (1030 cm^{-1}) e à deformação C-O de éteres ou ésteres (1264 cm^{-1}), que também podem ser provenientes de ceras e graxas, comuns em

madeira não tratada, ou da lignina (PAVIA et al., 2015).

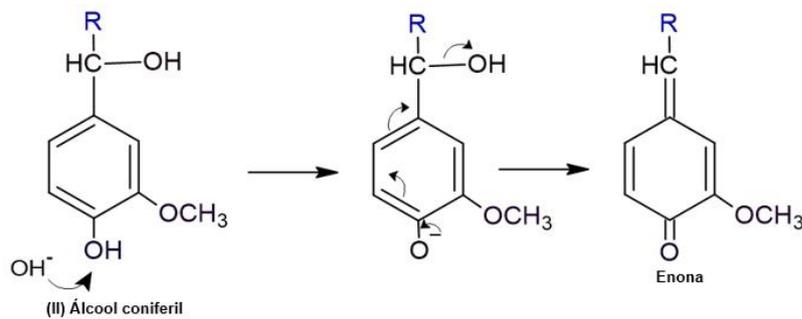
Todas as bandas de absorção observadas no espectro FTIR da madeira natural estão presentes no espectro FTIR da amostra MPB3, o que é consistente com o método de tratamento empregado no branqueamento do material. No entanto, a evidência mais significativa para esse branqueamento da madeira tenha ocorrido majoritariamente pela modificação dos cromóforos da lignina é a preservação das bandas de absorção do anel aromático no espectro da amostra MPB3 (XIA et al., 2021; FHENG et al., CHENG et al., 2022; HAI et al., 2023). Entretanto, o espectro da madeira branqueada apresentou alterações sutis, como mudanças na intensidade relativa de algumas bandas de absorção e o surgimento de outras.

Para avaliar com maior clareza as mudanças no espectro FTIR, recorreu-se a diferentes trabalhos da literatura afim de associar as alterações com o mecanismo envolvido no processo de branqueamento proposto por XIA e colaboradores (2021). Isso é importante, já que todos os trabalhos anteriores usavam adaptações dos processos de branqueamento de celulose comuns na indústria de papel e celulose. Para isso, procurou-se responder às seguintes perguntas específicas:

- I) Qual é a função da solução de NaOH a 10% mm nesse processo?
- II) Qual é o papel da radiação ultravioleta nesse processo? Ela atua na formação de radicais hidroxilas derivadas do peróxido de hidrogênio?
- III) Por que usar lâmpadas com emissão entre 300-400 nm?

Quanto ao primeiro questionamento, as soluções alcalinas são comumente usadas para compatibilizar materiais lignocelulósicos com poliolefinas, uma vez que promovem uma modificação superficial da fibra ao remover compostos de baixa massa molar, como ceras e graxas. No entanto, quando concentradas, elas também podem remover lignina e hemicelulose. Durante o processo de polpação, o meio alcalino também promove o inchamento das fibras, visto que, as hidroxilas superficiais ficam ionizadas e exercem repulsão eletrostática umas sobre as outras, facilitando a absorção dos agentes de branqueamento (NOORI et al., 2021). O NaOH também tem uma ação importante sobre a estrutura química da lignina, pois o ânion hidroxila (OH^-) causa a desprotonação das suas hidroxilas livres e, por meio do rearranjo estrutural, formam-se quinonas e enonas, conforme ilustrado na Figura 21 (AZEVEDO, 2011).

Figura 21- Reação da lignina com íons hidroxilas levando à formação de enona



Fonte: Elaborado pelo Autor

Apurou-se também que o uso combinado de peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta é amplamente empregado em processos avançados de tratamento de efluentes, frequentemente utilizando lâmpadas UV com emissão em comprimentos de onda abaixo de 400 nm (RUAS, 2008), pois em menor comprimentos de onda se tem energia suficiente para promover a decomposição das moléculas de H_2O_2 radicais livres (OH^\cdot). No entanto, a formação desses radicais no processo de branqueamento por levar à degradação da estrutura da celulose.

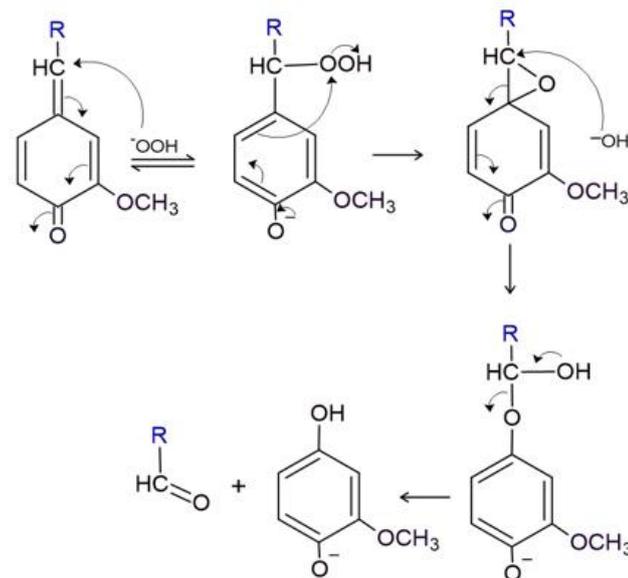
Conforme descrito por Gieser (1982), durante o branqueamento da madeira com peróxido de hidrogênio, a espécie ativa é o íon hidroperóxido (HOO^\cdot), que reage preferencialmente com quinonas e enonas da lignina através de reações de adição nucleofílica. Contudo, é necessário controlar a concentração de H_2O_2 e a alcalinidade do meio, ou assegurar que a solução alcalina seja completamente consumida antes do peróxido de hidrogênio ser adicionado, o que pode estar relacionado com a aplicação de NaOH sobre a superfície da madeira de Balsa, antes de submetê-la ao tratamento com H_2O_2 /radiação UV.

Por outro lado, Ruas (2008) relata em seu estudo que os íons OOH^\cdot estabilizam-se em faixas de pH entre 10,8 e 12,2. Ao reagirem com quinonas e enonas através de reações de adição nucleofílica, eles geram compostos intermediários instáveis que se decompõem, levando à formação de aldeídos aromáticos e ácidos carboxílicos. De acordo com os estudos de Perez (2011), nessas condições, o peróxido de hidrogênio é usado como agente alvejante da madeira e não como deslignificante. Ambas as informações corroboram as citadas cima e sugerem que o uso de NaOH 10% m/m foi uma escolha para favorecer a formação de íons OOH^\cdot no branqueamento da madeira Balsa.

Sendo assim, o uso do NaOH no processo de branqueamento introduzido na preparação de MT por Xia e colaboradores (2021) pode ter tido ambos os objetivos. Primeiramente,

converter o grupo fenol da lignina em enonas, formando quinonas, e em segundo lugar, evitar a formação de radicais livres derivados do peróxido de hidrogênio. Uma possível ação do oxidante sobre a estrutura modificada da lignina é ilustrada na Figura 22. Nessa proposta, os íons HOO^- atuam desativando os grupos cromóforos das enonas e geram aldeídos como subprodutos.

Figura 22- Reação da lignina com peróxido de hidrogênio



Fonte: Adaptado pelo autor (Kadla,1997).

Para responder o terceiro questionamento, revisou-se trabalhos relacionados à fotodegradação da madeira (HASSEMER,2006), onde constatou-se que o mecanismo da ação da radiação UV sobre a estrutura da lignina foi primeiramente mencionado por Leary (1968). Segundo o autor, os cromóforos primários da lignina (A) absorvem a radiação UV, originando radicais (A*) pela quebra das ligações éter. Esses radicais reagem novamente com a lignina, formando radicais fenóxi e cetílicos. Os radicais cetílicos, por sua vez, geram novos radicais fenóxi e cetonas, que atuam como cromóforos secundários. Enquanto a oxidação dos radicais fenóxi resulta em quinonas, cetonas aromáticas, aldeídos e ácidos, que continuam absorvendo radiação UV, o processo fotodegradativo da lignina se torna cíclico.

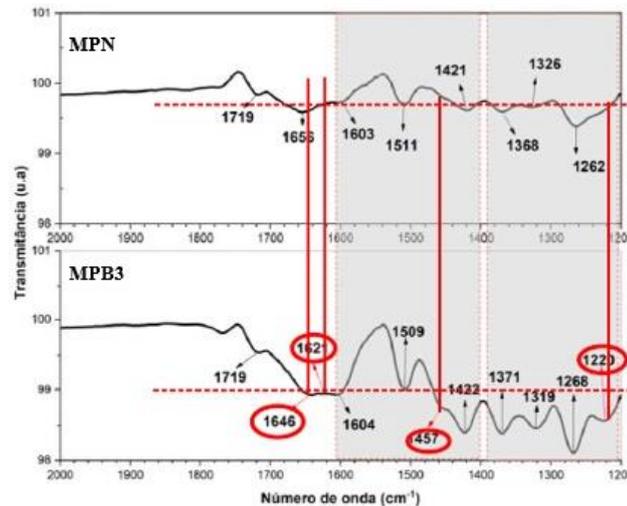
Quanto à faixa de emissão da lâmpada, o sistema cromóforo da lignina absorve radiação UV na faixa entre 300 e 400 nm, correspondendo a energias de 95,33 Kcal/mol e 71,41 Kcal/mol. Com essa energia, a profundidade de penetração da radiação UV na madeira pode variar de 75 a 200 μm (HON, 2001; COSTA et al., 2011; PASTORE, 2004), o que restringe a sua ação na superfície do material com algum espalhamento interno em função da porosidade da madeira. Dessa forma, presume-se que a radiação ultravioleta tenha sido empregada

favorecer a conversão dos cromóforos da lignina em compostos com absorção fora da faixa da radiação visível ou para favorecer a formação de quinonas a partir da lignina, que segundo o mecanismo ilustrado na Figura 22, seria desativada pela ação dos íons HOO^- .

Os espectros FTIR da madeira natural e da madeira branqueada são comparados na faixa de absorção de 2000 a 1200 cm^{-1} na Figura 23.

Ao contrário do que foi observado nos FTIR da madeira Balsa branqueada por $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, neste estudo não se constatou uma redução na intensidade das bandas de absorção associadas à estrutura da hemicelulose e da lignina. Além disso, o espectro FTIR da amostra MNP3 revelou novas bandas de absorção centradas em 1646, 1621, 1457 e 1220 cm^{-1} .

Figura 23 – Ampliação dos espectros FTIR da MPN (Madeira Pinus natural) e MPB3 (Madeira Pinus branqueada) entre 2000 e 1200 cm^{-1}



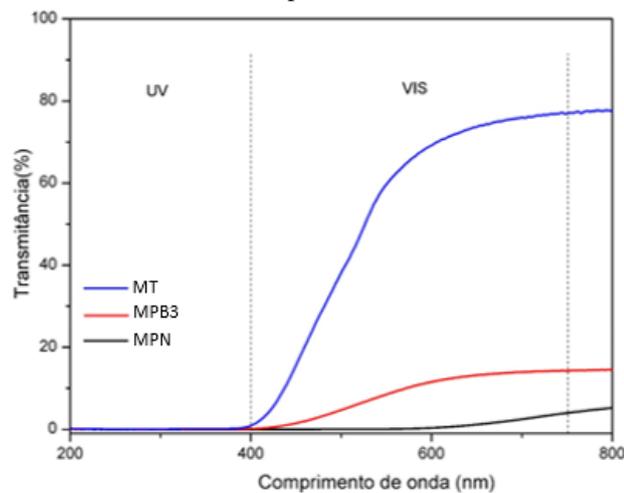
Fonte: Elaborado pelo Autor

A banda de absorção com pico em 1646 cm^{-1} pode estar relacionada com carbonilas de aldeídos conjugados, enquanto a observada em 1621 cm^{-1} pode estar ligada às ligações $\text{C}=\text{C}$ alifáticas (PAVIA et al., 2015), ambas as absorções são coerentes com os grupos funcionais esperados após a desativação dos grupos cromóforos da lignina. O aumento das intensidades das absorções atribuídas à deformação de carbonilas em 1268 cm^{-1} e ao estiramento de grupos metilas com pico em 1371 cm^{-1} também sugerem a fragmentação de ligações oriunda da estrutura lignina. Enquanto as bandas de absorção com picos em 1457 cm^{-1} e 1220 cm^{-1} correspondem às bandas observadas em forma de ombro no espectro da amostra MPN e podem ser atribuídas à vibração de $\text{C}=\text{C}$ do anel aromático e à deformação fora do plano de carbonilas, respectivamente (PAVIA et al., 2015).

6.3 – Caracterização química e físico-química da madeira transparente

O espectro UV-vis em modo de transmitância das amostras MPN, MPB3 e MT é apresentado na Figura 24. A amostra MPN apresentou uma transmitância próxima de 0% até o comprimento de onda de 600 nm, aumentando para 4,96% em 800 nm. A remoção da coloração da madeira elevou o valor de transmitância para 14,62%, na região do visível, como pode ser observado na curva de transmitância da amostra MPB3. A madeira transparente, por sua vez, exibiu uma transmitância de 77,66%, valor inferior ao obtido no estudo de referência, no qual a MT alcançou uma transmitância superior a 90% a partir de uma madeira natural com espessura de 0,6 mm. No entanto, esse valor está próximo do relato (~78%) no trabalho de Hai e colaboradores (2021), que utilizaram madeira Balsa com espessura de 1 mm, submetida a um processo de branqueamento semelhante ao descrito por Xia e colaboradores, mas com a exposição da madeira à radiação UV por 3,5 horas.

Figura 24- Espectro UV-Vis em modo transmitância para as amostras MPN, MPB3 e MT entre 200 e 1400 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 25 ilustra a comparação visual entre as amostras MT, MPB3 e MPN. A amostra MT apresenta uma coloração amarelada devido à cor do endurecedor da resina. No entanto, essa coloração não compromete a clara visualização da palavra impressa na folha de papel sulfite, o que evidencia a transparência do compósito obtido.

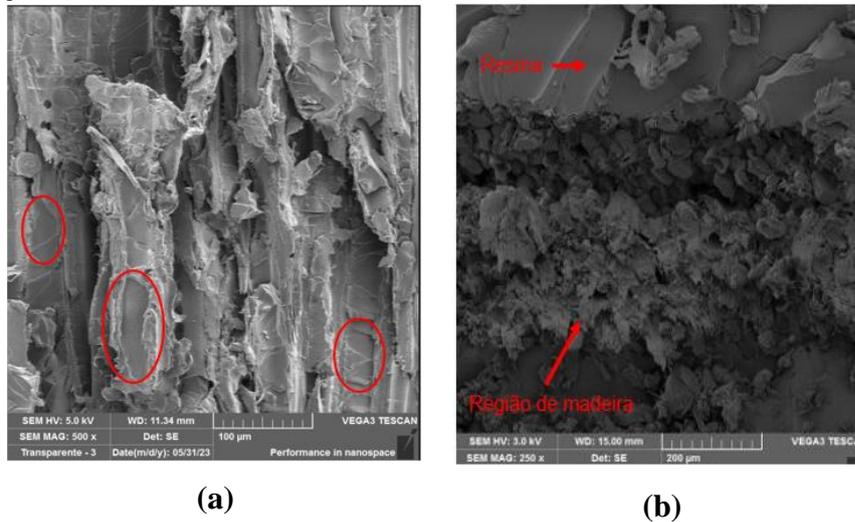
Figura 25 – Imagem digital da MT comparada com as amostras MPB3 e MPN



Fonte: Elaborado pelo Autor

A análise da microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície da amostra MT, realizada na direção longitudinal e apresentada na Figura 26a, revela uma distribuição heterogênea da resina sobre a superfície da amostra MPB3. Observam-se alguns poros na estrutura, porém, ao examinar a região de fratura do material na imagem de MEV disponível na Figura 26b, é facilmente perceptível o intumescimento da amostra pela resina. Nessa imagem, pode-se notar a penetração da resina epóxi nos espaços vazios dos microcanais da madeira.

Figura 26: Imagem SEM com (a) ampliação de 500 vezes para a MT analisada na direção longitudinal e (b) de 250 para uma região de fratura da amostra.



Fonte: Elaborado pelo Autor

O preenchimento dos microcanais com a resina polímera expulsa os gases e elimina a porosidade da madeira, o que torna índice de refração do interior do poro próximo ao índice de refração médio dos constituintes da parede celular, como consequência há redução dos fenômenos de reflexão e refração da luz incidente, aumentando a transmissão de luz pelo material (Fink, 2012; Xia et al., 2021) que constitui a MT.

7 CONCLUSÃO

O presente estudo abordou a utilização combinada de peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta para o branqueamento da madeira, visando à elaboração de material transparente. Foi selecionada para este estudo uma espécie de madeira proveniente de reflorestamento, amplamente disponível no Brasil, e empregado um método de branqueamento de baixo custo, facilmente reproduzível e com baixo impacto ambiental.

A condução do estudo através de um planejamento experimental possibilitou a avaliação do impacto dos parâmetros experimentais no processo de branqueamento da madeira, ao mesmo tempo em que reduziu o tempo necessário para a realização do experimento, uma vez que evitou a realização de testes de forma aleatória.

Os resultados obtidos permitiram chegar às seguintes conclusões:

- O branqueamento da madeira Pinus através da combinação de H_2O_2/UV é sensível ao tempo de imersão da madeira na solução de peróxido de hidrogênio, sendo necessário um período mínimo de 24 horas. Este parâmetro demonstrou ser o mais influente no processo.
- O processo de branqueamento aumentou a porosidade da madeira para cerca de 60%. Ainda assim, a madeira ainda manteve sua estabilidade dimensional e a preservação da lignina em sua composição, sugerindo que o índice de branqueamento obtido é, principalmente, um resultado da modificação dos cromóforos da lignina.
- A MT apresentou transmitância de 77,66% resultante, como resultado da impregnação da amostra da madeira Pinus branqueada com resina epóxi, evidenciando o potencial da lignocelulósico na fabricação de produtos transparentes.

Essas conclusões apontam para a viabilidade da produção de madeira transparente utilizando o processo de branqueamento estudado, embora sejam necessárias análises mais aprofundadas para determinar a aplicabilidade prática desse material.

8 PERSPECTIVAS FUTURAS

O estudo apresentado nesta dissertação marca os primeiros passos no emprego do processo de branqueamento de madeira proveniente de reflorestamento do Brasil através da combinação de peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta. Embora esse processo demonstre vantagens e um potencial promissor para uma implementação em larga escala, é importante notar que os parâmetros experimentais envolvidos podem variar de uma espécie de madeira para outra. Mesmo no caso da madeira *Pinus*, ainda existem aspectos a serem aprimorados, visando torná-lo um processo escalável.

Algumas considerações podem ser feitas com o intuito de aperfeiçoar o estudo e expandir suas aplicações:

- Um dos parâmetros que não foi avaliado neste estudo é a espessura da madeira. Além disso, mesmo para a espessura utilizada, as amostras foram obtidas por meio de cortes manuais. Portanto, é recomendável empregar métodos de corte mais precisos e considerar o estudo de amostras com diferentes espessuras.
- Para uma compreensão mais aprofundada do mecanismo do processo de branqueamento, é necessário adotar técnicas de caracterização mais precisas que a espectroscopia no infravermelho. Por exemplo, a ressonância nuclear magnética de C13 poderia ser utilizada para uma caracterização mais detalhada da estrutura química da lignina e identificação de grupos funcionais esperados de compostos derivados da modificação estrutural da lignina.
- Dado que o período de estudo não permitiu uma análise mais completa, torna-se essencial avaliar tanto as propriedades ópticas quanto mecânicas do material tratado (MT). Isso envolve a quantificação da transmitância do material, bem como a determinação de sua resistência à compressão.

Essas etapas de aprimoramento seriam cruciais para uma compreensão mais profunda e abrangente dos resultados obtidos até o momento, bem como para explorar o verdadeiro potencial da madeira tratada neste processo. À medida que essas melhorias forem incorporadas e os aspectos ainda não abordados forem investigados, será possível estabelecer uma base mais sólida para a aplicação em larga escala desse método de branqueamento e para a utilização da madeira resultante em diversas aplicações práticas.

9 REFERÊNCIAS

(ABNT 7190 - 1997, 1997) ABNT 7190 - 1997. 1997 Nbr 7190. p. 107, 1997.

ALMEIDA, A. S. Estimativa das propriedades físico-mecânicas de madeiras tropicais brasileiras através da análise de porosimetria por intrusão de mercúrio. 2022.101 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2022.

ALMEIDA, D. H. Estimativa de propriedades de resistência e de rigidez de madeiras tropicais brasileiras pela técnica de colorimetria. p. 100, 2017.

AMPESSAN, C. G. M.; RIOS, P. D. A.; BRAND, M. A. S. cientia Forestalis Otimização do tempo de estocagem de cavacos de *Pinus taeda* e *Pinus elliottii* para a produção de celulose e papel Optimization of the storage time of *Pinus taeda* and *Pinus elliottii* chips for pulp and paper production. *Scientia Agraria*, v. 43, n. 108, p. 885–893, 2015.

BISHT, P.; PANDEY, K. K.; BARSHILIA, H. C. Photostable transparent wood composite functionalized with an UV-absorber. *Polymer Degradation and Stability*, v. 189, p. 109600, 2021.

Borrega M, Ahvenainen P, Serimaa R, Gibson L (2015) Composition and structure of balsa (*Ochromapyramidale*) wood. *Wood Sci Technol* 49(2):403–420. <https://doi.org/10.1007/s00226-015-0700-5>

Botosso, Paulo Cesar. Identificação macroscópica de madeiras : guia prático e noções básicas para o seu reconhecimento / Paulo Cesar Botosso. - Colombo : Embrapa Florestas, 2011. 65 p. - (Documentos / Embrapa Florestas, ISSN 1517-52X ; 194).

CHENG, M. et al. Transparent and Flexible Electromagnetic Interference Shielding Materials by Constructing Sandwich AgNW@MXene/Wood Composites *ACS Nano* 2022 16 (10), 16996-17007 DOI: 10.1021/acsnano.2c07111

Da Silva A, Kyriakides S (2007) Compressive response and failure of balsa wood. *Int J Solids Struct* 44(25–26):8685–8717. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2007.07.003>

FARIA, D.L; et al Estudo da porosidade e dureza da madeira de seringueira agrariam academy, Centro Científico Conhecer - Goiânia, v.5, n.9; p. 2018.

FINK, Siegfried. Transparent Wood – A New Approach in the Functional Study of Woods Structure. *Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, v. 46, n. 5, p. 403-408, 1992.

Gonzaga, armandoluis2006portal.iphan.gov.br/uploads/publicacao/CadTec6_Madeira_Uso_E_Conservacao.pdf.

Flores, J.J. A et al. Thermal Degradation Kinetics and FT-IR Analysis on the Pyrolysis

of *Pinus pseudostrobus*, *Pinus leiophylla* and *Pinus montezumae* as Forest Waste in Western Mexico. *Energie*, 13, 969, 2020.

Gierer, J. The chemistry of delignification. Part II: A general concept. **Holzforschung**, v. 36, p. 55-64, 1982. In: Azevedo, Marco Antônio Bandeira Diferentes processos de branqueamento da celulose e nas propriedades físicas Marco Antônio Bandeira Azevedo. A994d seus efeitos cristalinidade./ 2012T 2012.xxi, 158f. : il.

HAI,V.LE et al 2021 All-biobased transparent-wood: A new approach and its environmental-friendly packaging application: Available online 2 April 20210144-8617/© 2021 Elsevier Ltd. All rights reserved. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118012>

HASSEMER, M.E.N Oxidação fotoquímica - UV/H₂O₂ –para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil. Abril – 2006. Tese Doutorado em Engenharia Ambiental. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal De Santa Catarina.

JingShu Gao et al. 2023 Efficient preparation and properties of wood fiber transparent materials with powdered wood *Industrial Crops & Products* 193 (2023) 116291 <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116291>

Kadla,JF. Chang,H and Jameel,H (1997) The Reactions of Lignins with Hydrogen Peroxide at High Temperature Part I. The Oxidation of Lignin Model Compounds. Department of Wood and Paper Science, North Carolina State University, Raleigh, NC, U.S.A. *Holzforschung*, 51 (5), 428-434. DOI: 10.1515/hfsg.1997.51.5.428

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

LI, Yuanyuan et al. Optically Transparent Wood from a Nanoporous Cellulosic Template: Combining Functional and Structural Performance. *Biomacromolecules*, [s.l.], v. 17, n. 4, p.1358-1364, 11 abr. 2016.

(LI et al., 2019) LI, H. et al. A green steam-modified delignification method to prepare low-lignin delignified wood for thick, large highly transparent wood composites. *Journal of Materials Research*, v. 34, n. 6, p. 932–940, 2019.

Li et al. Comparative studies on the mechanical properties and microstructures of outerwoods and corewoods in *Pinus Radiata* D. Don. *Journal of wood science*, 67, 60, 2021.

MÜLLER, U.; RÄTZSCH, M.; SCHWANNINGER, M.; STEINER, M.; ZÖBL, H. Yellowing and IR-changes of spruce wood as result of UV-irradiation. *J. Photochem. Photobiol. B: Biology*, v. 69, p. 97-105, 2003.

NETO, BENÍCIO DE BARROS, IEDA SPACINO SCARMINIO, R. E. B. Como fazer experimentos. 3o ed. CAMPINAS SÃO PAULO: [s.n.].

Noori, A. The effect of mercerization on thermal and mechanical properties of bamboo fibers as a biocomposite material: A review. *Construction and Building Materials*,279, 122519, 2021.

PAVIA, D. L. et al. *Introdução à Espectroscopia: Tradução da 5ª Edição. 2ª edição*, São Paulo, Cengage Learning, 2015.

QIN et al., 2018; QIN, J. et al. Optimization of delignification process for efficient preparation of transparent wood with high strength and high transmittance. *Vacuum*, v. 158, n. 26, p. 158–165, 2018.

RIGATTO, P. A.; DEDECEK, R. A.; MATOS, J. L. M. Influência dos atributos do solo sobre a qualidade da madeira de *Pinus taeda* para produção de celulose Kraft. *Revista Árvore*, Viçosa, v. 28, n. 2, p. 267-273, 2004.

Ruisen Shi et al 2023 Preparation of sustainable transparent wood with glucose and phenol derived resin. Volume 193, março de 2023, 116234
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.116234>

SALIM, CLAUDIA SANTOS. otimização do branqueamento do bagaço de cana para obtenção de metilcelulose. [s.l.] universidade de São Paulo, 2016.

Silva, M.C. et al. Characterization of three non-product materials from a bleached eucalyptus kraft pulp mill, in view of valorising them as a source of cellulose fibres. *Industrial Crops and Products* 27, 288-295, 2008.

TEREZA CRISTINA MONTEIRO PASTORE. Estudos do efeito da radiação ultravioleta em madeiras por espectroscopia Raman(FT-RAMAN), da refletância difusa no infravermelho(DRIFT) e no visível(CIE-L *a*b). v. 59, p. 131, 2004.

WANG et al., 2019; LI, H. et al. A green steam-modified delignification method to prepare low-lignin delignified wood for thick, large highly transparent wood composites. *Journal of Materials Research*, v. 34, n. 6, p. 932–940, 2019.

(WASTOWSKI, 2018) Wastowski, A. D. *química da madeira*. 1º edição ed. Rio de Janeiro: [s.n.].

XIA, Q. et al. Solar-assisted fabrication of large-scale, patternable transparent wood. *Science Advances*, v. 7, n. 5, p. 1–9, 2021.

XIA, Q. et al. Solar-assisted fabrication of large-scale, patternable transparent wood. *Science Advances*, v. 7, n. 5, p. 1–9, 2021.

Xinyu wu et al 2022 Transparent wood with self-cleaning properties for next-generation smart photovoltaic panels *Applied Surface Science* 613 (2023) 155927
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155927>

Yin, X., Zhang, Y. and Xu Y. Luminescent transparent wood from balsa wood loaded by graphite carbon nitride for application in photoelectric Device. *Wood Science and Technology* (2023) 57:467–481 <https://doi.org/10.1007/s00226-023-01459-5>

YU, Z. et al. Transparent wood containing CsXWO₃ nanoparticles for heat-shielding window applications. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 5, n. 13, p. 6019–6024, 2017.

ZHU, M. et al. Highly Anisotropic, Highly Transparent Wood Composites. *Advanced Materials*, v. 28, n. 26, p. 5181–5187, 2016a.

ZOU, M. et al. Toward 90 μm Superthin Transparent Wood Film Impregnated with Quantum Dots for Color-Converting Materials. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 10, n. 6, p. 2097–2106, 2022.