

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

**UTILIZAÇÃO DE FUNGOS XILÓFAGOS PARA CONTROLE DA
POROSIDADE DA MADEIRA PARA APLICAÇÃO EM CERÂMICA
BIOMÓRFICA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

THIAGO LUIS ZENI

Florianópolis, Outubro/2008.

UTILIZAÇÃO DE FUNGOS XILÓFAGOS PARA CONTROLE DA
POROSIDADE DA MADEIRA PARA APLICAÇÃO EM CERÂMICA
BIOMÓRFICA

THIAGO LUIS ZENI

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais especialidade em Ciência e Engenharia de Materiais e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Prof. Dr. Dachamir Hotza
ENQ/UFSC – Orientador

Prof. Dr. Carlos Renato Rambo
ENQ/UFSC – Coorientador

Dr. Washington Luiz E. Magalhães
Embrapa Florestas – Coorientador

Prof. Dr. Carlos Augusto Silva de Oliveira
PGMAT/UFSC - Coordenador

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antônio Pedro N. de Oliveira
LABMAT/UFSC – Presidente

Prof. Dr. Guilherme M. Oliveira Barra
LABMAT/UFSC

Prof. Dr. Celso Garcia Auer
Embrapa Florestas

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Renato e Elisabete por todo apoio e confiança.

A minha esposa Daniela pelo amor, companheirismo e incentivo nestes anos de trabalho.

Aos meus irmãos Emerson e Juliana pelas inúmeras recepções em suas casas e apoio durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao professor Dachamir Hotza pela orientação, confiança e conhecimentos passados.

Ao professor Carlos Renato Rambo pela coorientação, sugestões, colaborações e idéias para o melhor desenvolvimento do trabalho.

Ao pesquisador Washington Luiz Esteves Magalhães por sua paciência, conversas, trocas de idéias e amizade em todos esses anos de Embrapa.

Aos pesquisadores Celso Garcia Auer e Luiz Albino, pela colaboração e amizade, meu sincero agradecimento.

Aos técnicos Sidney e Renato pelas incansáveis ajudas que me prestaram para a realização deste trabalho.

Aos amigos de Embrapa que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

A Embrapa Florestas por conceder seu espaço para a realização deste trabalho.

Ao PGMAT pelo suporte oferecido durante todo o período da realização do trabalho.

Ao LABMAT pelas realizações dos testes e análises utilizados na elaboração do projeto.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vii
GLOSSÁRIO.....	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVO.....	4
2.1 Objetivo Geral.....	4
2.2 Objetivos Específicos.....	4
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
3.1 Materiais Bioestruturados.....	5
3.1.1 Materiais Lignocelulósicos.....	5
3.1.2 Pínus.....	8
3.2 Anatomia da Madeira de Coníferas.....	9
3.2.1 Estrutura da Parede Celular.....	9
3.2.2 Estrutura da Madeira de Coníferas.....	12
3.3 Biodegradação da Madeira.....	14
3.3.1 Fungos Manchadores.....	19
3.4 Biomimetismo.....	21
3.5 Biomodelagem.....	23
3.6 Cerâmica Biomórfica.....	26
3.7 Processo Sol-Gel.....	31
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	36
4.1 Isolamento dos Fungos.....	36
4.2 Obtenção e Preparo das Amostras de Madeira.....	36
4.3 Caracterização do Material <i>In Natura</i>	37

4.4	Ataque Controlado dos Fungos.....	38
4.5	Caracterização do Material Após o Ataque.....	40
4.5.1	Densidade Geométrica e Picnométrica.....	40
4.5.2	Permeabilidade.....	41
4.5.3	Microscopia Óptica (MO).....	44
4.6	Obtenção de Cerâmica Biomórfica.....	44
4.6.1	Pirólise da Madeira em Atmosfera Inerte.....	44
4.6.2	Infiltração de TEOS na Madeira.....	45
4.6.3	Tratamento Térmico em Argônio.....	46
4.7	Caracterização do Pré-formado de Carbono e da Cerâmica Biomórfica.....	47
4.7.1	Porosidade.....	47
4.7.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	48
4.7.3	Difratometria de Raios X (DRX).....	49
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
5.1	Permeabilidade.....	50
5.2	Densidade Picnométrica.....	55
5.3	Porosidade.....	56
5.4	Caracterização Microestrutural.....	59
5.5	Obtenção de Cerâmica Biomórfica.....	62
5.5.1	Infiltração de TEOS na Madeira.....	62
5.5.2	Tratamento Térmico.....	64
5.5.3	Difratometria de Raios X (DRX).....	71
6.	CONCLUSÕES.....	73
7.	RECOMENDAÇÕES FINAIS.....	75
	REFERÊNCIAS	

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Unidade básica de uma cadeia de celulose.....	6
FIGURA 2. Anatomia básica típica da madeira em escalas macro a nanométrica.....	11
FIGURA 3. Fotomicrografia da madeira de uma conífera, mostrando os traqueóides com pontoações.	14
FIGURA 4. Hidrólise da molécula de celulose.....	17
FIGURA 5. Ataque do fungo manchador <i>Trichoderma sp.</i> a um disco de madeira.....	21
FIGURA 6. Biomodelagem por transformação e substituição.....	26
FIGURA 7. Aplicações para cerâmica biomórfica com porosidade microestrutural homogênea ou heterogênea.....	30
FIGURA 8. Esquema de transição sol-gel.....	32
FIGURA 9. Corpos-de-prova da madeira de <i>Pinus elliottii</i> var. <i>elliottii</i> submetidos ao ataque de fungos.....	37
FIGURA 10. Frascos colonizados pelos fungos <i>Trichoderma sp.</i> e <i>C. eucalypticola</i>	39
FIGURA 11. Desenho esquemático do aparato utilizado para medir a permeabilidade ao ar da madeira.....	43
FIGURA 12. Desenho ilustrativo do aparato utilizado para as infiltrações a vácuo.....	46
FIGURA 13. Fluxograma ilustrando o processo realizado para formação de cerâmica biomórfica.....	47

FIGURA 14. Canais resiníferos dos corpos-de-prova utilizados no experimento.....	50
FIGURA 15. Permeabilidade da madeira de <i>Pinus elliotii</i> var. <i>elliotii</i> no sentido axial, atacada pelos fungos <i>Trichoderma</i> sp. e <i>C. eucalypticola</i> , ao final de 4 semanas.....	53
FIGURA 16. Permeabilidade da madeira de <i>Pinus elliotii</i> var. <i>elliotii</i> no sentido radial, atacada pelos fungos <i>Trichoderma</i> sp e <i>C. eucalypticola</i> , ao final de 4 semanas.....	55
FIGURA 17. Porosidade em pré-formados de carbono de <i>P. elliotii</i> var. <i>elliotii</i> , atacados pelos fungos <i>Trichoderma</i> sp e <i>C. eucalypticola</i> , no sentido radial.....	57
FIGURA 18. Porosidade em pré-formados de carbono de <i>P. elliotii</i> var. <i>elliotii</i> , atacados pelos fungos <i>Trichoderma</i> sp. e <i>C. eucalypticola</i> , no sentido axial.....	58
FIGURA 19. Hifas dos fungos localizadas no interior das células da madeira.....	60
FIGURA 20. Imagens obtidas por MEV da madeira atacada.....	61
FIGURA 21. Ganho de massa dos pré-formados de carbono pelo processo de infiltração/secagem , com sol de TEOS.....	63
FIGURA 22. Imagens obtidas por MEV da estrutura celular da amostra de <i>P. elliotii</i> var. <i>elliotii</i> convertida em cerâmica biomórfica.	65
FIGURA 23. Imagens obtidas por MEV da estrutura cerâmica da madeira de <i>P. elliotii</i> var. <i>elliotii</i>	66
FIGURA 24. Espectro de dispersão de energia do pré-formado de carbono pirolisado a 1600°C/3h/Ar.....	67
FIGURA 25. Perda de massa das amostras de pínus após pirólise a diferentes temperaturas.....	68

FIGURA 26. Análise termogravimétrica do carvão de alumínio biomórfico derivado do ratam e pinheiro durante a oxidação.....69

FIGURA 27. Retração em relação à amostra *in natura* na direção axial e radial da amostra de pinus após pirólise a 900°C/1h/N₂ e após tratamento térmico a 1600°C/3h/Ar.....70

FIGURA 28. Difratoograma de raios X de um pré-formado de carbono/sílica pirolisado a 1600 °C durante 3 h em argônio.....72

GLOSSÁRIO

Alburno: parte externa, mais nova e funcional da madeira, em plantas lenhosas. Situa-se sob a casca.

Coníferas: plantas gimnospérmicas da divisão Coniferophyta (ou Pinophyta), na sua maioria árvores, presentes nas regiões tropicais e temperadas. Exemplo de coníferas são os pinheiros.

Gimnosperma: divisão das plantas fanerógamas que compreendem árvores e arbustos, nos quais as sementes se encontram nuas, sem fruto.

Hifa: longo e ramificado filamento de células do fungo.

Lúmen: cavidade interna da célula, delimitada pela parede celular.

Magnoliófito (Angiosperma): divisão que compreende as plantas que produzem flor e fruto. Apresentam vasos de condução de seiva. É o maior e mais adaptado grupo de plantas.

Micélio: parte vegetativa dos fungos, formado por filamentos ramificados (hifas).

Pontoação: lacuna da parede secundária da célula, aberta internamente para o lúmen.

Saprófita: organismo nascido sobre matéria orgânica em decomposição.

Simbiose: relação mutuamente vantajosa entre dois ou mais organismos vivos de espécies diferentes. Os organismos agem ativamente em conjunto para proveito mútuo.

Torus: parte central espessada da membrana da pontoação das coníferas.

Tricoma: apêndice da epiderme presente em diversos órgãos das plantas, constituindo seu indumento. Podem ser estruturas unicelulares ou formadas por células em série.

Xilófago: diz-se do organismo que se nutre dos componentes da madeira.

UTILIZAÇÃO DE FUNGOS XILÓFAGOS PARA CONTROLE DA POROSIDADE NA MADEIRA PARA APLICAÇÃO EM CERÂMICA BIOMÓRFICA

RESUMO

A produção de cerâmicas biomórficas é um processo desenvolvido para a fabricação de cerâmicas porosas a partir de estruturas naturais. Esta técnica baseia-se na impregnação de um precursor cerâmico em um suporte natural, seguida da conversão em materiais cerâmicos, que exibem uma micromorfologia similar à bioestrutura de partida. Este trabalho tem como objetivo principal a utilização de fungos xilófagos para o controle da porosidade e permeabilidade da madeira, visando à produção de materiais cerâmicos porosos. Para o aumento da porosidade e permeabilidade da madeira foram utilizadas as espécies *Trichoderma sp.* e *Cytospora eucalypticola*, classificadas como fungos manchadores da madeira. Corpos-de-prova cilíndricos da madeira de *Pinus elliottii var. elliottii*, seccionados nos sentidos radial e axial do tronco e dimensões de 1,0 cm de altura e 1,5 cm de diâmetro, foram submetidos ao ataque dos fungos, por um período de 28 dias. Semanalmente, uma parcela das amostras de madeira foi retirada e foi realizado o teste de permeabilidade ao ar e o cálculo da densidade geométrica para a obtenção da porosidade. Para conversão em cerâmica, os corpos-de-prova foram pirolisados a 900°C/1h/N₂, seguido de várias infiltrações a vácuo com TEOS pelo processo sol-gel, e pirólise a 1600°C/3h/Ar, para ocorrer a reação carbono-silício. Para a caracterização do material foram realizadas técnicas de microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectro por dispersão de energia (EDS) e difratometria de raios X (DRX). Verificou-se o aumento e controle da porosidade e permeabilidade da madeira, após quatro semanas de ataque das duas espécies de fungos. Através das análises de imagens podem-se observar os caminhos percorridos pelos fungos nas células da madeira, além das aberturas provocadas na parede celular. Foi obtida a produção de materiais cerâmicos com características microestruturais semelhante ao material de partida, via processo sol-gel. Análises por MEV, EDS e DRX comprovaram a presença de SiC distribuído na parede celular da madeira e a presença de fases cristalinas.

Palavras-chave: carбето de silício, sol-gel, cerâmica biomórfica.

UTILIZATION OF THE STAIN WOOD FUNGUS TO CONTROL THE POROSITY OF WOOD FOR APPLICATION IN BIOMORPHIC CERAMICS

ABSTRACT

Biotemplating is a recently developed process for the manufacturing of porous ceramic through natural structures. This technique is based on the infiltration of a ceramic precursor into natural tissues (wood), followed by a thermal process to transform the biostructure into a ceramic material, that exhibits similar micro-morphology of the initial biostructure. This work has as main objective the utilization of the stain wood fungus to control the porosity and permeability of wood to be used as templates for the production of porous ceramics. In this work the fungi species *Trichoderma sp.* and *Cytospora eucalypticola* were tested in *Pinus elliotii var. elliotii* wood. Cylindrical wood templates, in axial and radial direction of timber, with 1.0 cm height and 1.5 cm diameter, were tested to demonstrate the fungi action, for 28 days. Template parts were taken out weekly and permeability in air, geometric density and porosity were evaluated. For ceramic conversion, the templates were pyrolysed at 900°C/1h/N₂, followed by repeated infiltration of low viscous oxide precursors (sol), via sol-gel route, into pre-formed carbon. Afterwards, pre-formed carbon was pyrolysed at 1600°/3h/Ar, to promote a reaction between carbon and silica. The microstructure and physical properties of the wood after attack and biomorphic ceramic were characterized by optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD). Controlled porosity and increased permeability were obtained after four week attack by the fungus species. Image analysis showed fungi running paths in the cellular wood, as well as openings produced in the cellular wall. Biomorphic ceramics from pine wood were manufactured, via sol-gel route, with microstructural features similar to the native plant. Analysis by SEM, EDS e XRD detected SiC in the cellular wall among other crystalline phases.

Keywords: silicon carbide, sol-gel, biomorphic ceramic.

1. INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos são, em geral, divididos em cerâmica tradicional e cerâmica avançada. Dentro das cerâmicas avançadas encontram-se três categorias: estruturais, eletrônicas e de recobrimento. As cerâmicas estruturais incluem aplicações como biocerâmicas, ferramentas de corte e componentes para engenharia, sendo o segmento com crescimento mais rápido [1].

A produção de cerâmicas biomórficas é um processo desenvolvido para a fabricação de cerâmicas porosas a partir de estruturas naturais. Esta técnica baseia-se na impregnação de um precursor cerâmico em um suporte natural, seguida da conversão em materiais cerâmicos, que exibem uma morfologia similar à da estrutura do suporte de partida.

Atualmente, vários grupos pesquisam a obtenção de cerâmicas biomórficas de alumina, mulita e zircônia, obtidas a partir de ratam e pinheiro através do processo de infiltração sol-gel e infiltrações de nanopós. Este processo consiste na infiltração a vácuo e posterior oxidação em temperaturas elevadas [2,3]. Recentemente, diferentes técnicas de biomodelagem estão sendo desenvolvidas para conversão de estrutura bioorgânica em cerâmica biomórfica [3].

Outro método desenvolvido para a obtenção de cerâmicas biomórficas a partir de estruturas naturais consiste na infiltração de vapor de alumínio na microestrutura de carbono, sendo este obtido da pirólise do material natural (lignocelulósico) inicialmente

utilizado, obtendo-se Al_4C_3 (como mostra a Equação 1) com posterior oxidação, resultando como produto final, Al_2O_3 [4].



O desenvolvimento de cerâmicas biomórficas tem aumentado nos últimos anos devido à possibilidade de se reproduzir macro e microporos que não poderiam ser reproduzidos por técnicas convencionais, obtendo cerâmicas com propriedades específicas, tais como: alta área superficial, alta permeabilidade, estabilidade em altas temperaturas, baixa densidade e baixa condutividade térmica, sendo estas investigadas para uma variedade de aplicações, como filtros, componentes estruturais de baixo peso, eletrodos, sensores, bioreatores e catalisadores [2,5].

Com o uso de materiais biológicos naturais para conversão em materiais inorgânicos, podem ser obtidos materiais com baixo custo na produção e com microestruturas complexas e ordenadas. Comparando-se com modelos os artificiais, os materiais biológicos são abundantes, complexos, renováveis e não prejudicam o ambiente. Portanto, várias amostras de materiais biológicos como algas, bactérias, quitina e madeira têm sido utilizadas no preparo de materiais inorgânicos. Entre esses, a madeira tem sido muito utilizada, pois possui uma estrutura celular anisotrópica e sua diversidade anatômica e química é refletida em várias propriedades físicas, tais como: permeabilidade, comportamento quanto à capilaridade, condutividade térmica e difusão da água de impregnação [6], a qual pode ser usada como modelo para materiais cerâmicos com micro, meso e macroestruturas.

A anatomia celular da madeira fornece um atrativo modelo para materiais cerâmicos microcelulares com hierarquia ordenada de estrutura de poros com diferentes escalas. Diferentes tecnologias para transformar peças de madeiras nativas em cerâmicas celulares e compostos cerâmicos têm conquistado particular interesse devido às estruturas de poros unidirecionais e uniformes, as quais não podem ser produzidas pela técnica convencional de produção cerâmica [7,8]. A inerência celular e a morfologia de poros abertos do material bioorgânico são facilmente acessíveis para filtração líquida e gasosa de diferentes composições. Usando pirólises a altas temperaturas e subsequente processo de infiltração-reação, a estrutura bioorgânica pode ser convertida em cerâmica celular dentro de um tempo razoável e mantendo as características morfológicas do material de partida.

O processo de obtenção de cerâmicas biomórficas tem sido descrito por diversos pesquisadores [1,2,3], entretanto a utilização de fungos (agentes biológicos) para o controle da porosidade e permeabilidade do material de partida (madeira), visando ao controle/melhoria de certas propriedades, apresenta um caráter inovador, estimulando futuros trabalhos na área de cerâmica avançada.

Não constam, na literatura pesquisada, referências sobre controle da porosidade de materiais cerâmicos pela ação de fungos. Pretende-se, então, desenvolver uma nova metodologia de processamento para materiais cerâmicos, principalmente para a aplicação na área da engenharia.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem por objetivo geral a utilização de fungos xilófagos para o aumento e controle da porosidade e permeabilidade da madeira, visando à produção de materiais cerâmicos porosos para possíveis aplicações na área médica e de engenharia.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a ação dos fungos na madeira de *Pinus elliottii* var. *elliottii* durante 28 dias;
- Obter madeiras com porosidade e permeabilidade controlada;
- Obter cerâmica biomórfica da madeira com a aplicação de um precursor cerâmico seguido de pirólise;
- Caracterizar morfologicamente o material antes e após o ataque dos fungos, através de análises de microscopia óptica e eletrônica de varredura;
- Caracterizar a formação de carбето de silício na madeira, através de espectros por dispersão de energia e difratometria de raios X.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 MATERIAIS BIOESTRUTURADOS

3.1.1 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

As florestas representam, aproximadamente, 27% da área terrestre do mundo e a madeira é o produto comercial predominante das florestas. O consumo global de madeira é em torno de 3,5 milhões de m³/ano e tem aumentado em torno de 65% desde 1960. Mais da metade deste consumo é para o uso como combustível. O restante do consumo global da madeira corresponde à produção de polpa e papel, materiais de construção e outras utilidades [9].

Materiais lignocelulósicos representam uma classe de materiais orgânicos sintetizados por árvores, gramíneas ou plantas agrícolas [10]. Esses materiais formam, através da conversão catalítica de dióxido de carbono, uma massa orgânica que consiste basicamente dos elementos C-O(-N)-H [3].

Biocompósitos lignocelulósicos são materiais com vasta biodiversidade, cujas composições químicas apresentam pequenas variações de dois grupos básicos de biomônômeros principais: monossacarídeos (pentoses e hexoses), que formam celulosas e hemicelulosas e *p*-OH fenilpropanol, presente na lignina [11].

Segundo Glasser [10] a composição química elementar média (em massa) das madeiras é: C (50%), O (44%), H (5%) e elementos traços (1%). A composição molecular varia de espécie para espécie, estando nas seguintes faixas: celulose (40-50%), hemicelulose (20-35%) e lignina (15-35%).

A celulose é o principal constituinte polimérico estrutural das paredes celulares das plantas. Ela é um polímero longo condensado, constituído de cadeias lineares de β -D-glucose, cujo comprimento chega a 1 μ m, com três grupos hidroxílicos livres de cada monômero, resultando em fortes ligações inter e intramoleculares de hidrogênio. Devido a essa rede de ligações de hidrogênio e a rotação limitada em torno do polímero $1,4\text{-}\beta$, a celulose é uma cadeia rígida que promove estabilidade mecânica à parede celular [12]. A fórmula de representação da molécula de celulose é representada na Figura 1.

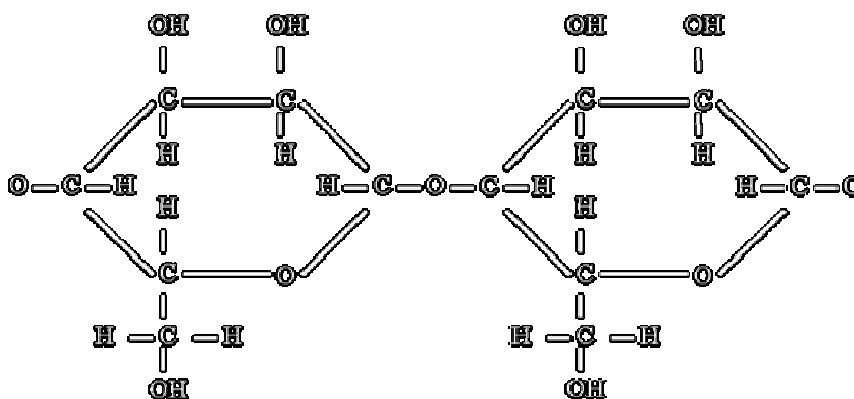


Figura 1 – Unidade básica da cadeia de celulose [13].

Feixes de moléculas de celulose se agregam na forma de microfibrilas, na qual regiões cristalinas se alternam com regiões amorfas. As microfibrilas constroem fibrilas e estas constroem as fibras celulósicas. Como consequência dessa estrutura fibrosa, a celulose possui alta resistência à tração e é insolúvel na maioria dos solventes [14].

A hemicelulose é um polissacarídeo que, junto com a pectina e glicoproteínas, forma a parede celular primária. As hemiceluloses referem-se a uma mistura de polímeros de hexoses, pentoses e ácidos urônicos, que podem ser lineares ou ramificados, são amorfos e possuem peso molecular relativamente baixo. As hemiceluloses são divididas em pentosanas e hexosanas com fórmulas gerais $C_5H_8O_4$ e $C_6H_{10}O_5$ [12].

Lignina é uma substância polimérica amorfa com grande caráter aromático. A lignina consiste de grupos *p*-OH fenilpropanos ligados entre si. As ligações intermonômeras podem ser éteres, ésteres ou carbono-carbono. A estrutura da lignina define-se como um polímero tri-dimensional altamente ramificado de derivados insaturados de fenilpropano [10].

A estrutura da lignina é muito resistente quando se fala sobre degradação química e biológica e confere resistência mecânica à madeira. A alta concentração deste polímero recalcitrante é encontrada na lamela média, que é o elemento de preenchimento entre as microfibrilas de celulose, mas também é presente nas camadas da parede celular (principalmente a parede secundária), formando junto com

a hemicelulose uma matriz amorfa em que as fibras de celulose são embebidas e protegidas contra a biodegradação [15].

3.1.2 PÍNUS

Com uma área total de 1,8 milhão de hectares, o pínus caracteriza-se como uma espécie já completamente adaptada às condições brasileiras e de grande potencial para expansão. Os estudos para melhoramento genético e adequação a condições específicas não param. A cada dia, inovações estão sendo introduzidas visando melhor aproveitamento desta espécie [16].

As florestas plantadas com o gênero *Pinus* foram estruturadas no Brasil a partir do incentivo fiscal, a partir da década de 1960 até 1987. Este advento teve origem em uma política voltada à formação de maciços florestais com o objetivo de compor uma base de matéria-prima madeireira com características quantitativas, volume e biomassa lenhosa [17].

Segundo Neto [17] a concentração maior de florestas plantadas está na região sudeste e sul, especialmente 51% no Paraná e 26% em Santa Catarina. O pínus plantado no sul do Brasil, além de servir como matéria-prima para a produção de celulose, é utilizado também na fabricação de móveis, chapas e placas.

Os pinheiros (*Pinus*, subfamília *Pinoideae* da família *Pinaceae*) são plantas lenhosas, em geral arborescentes, podendo atingir grandes alturas. São pela classificação botânica, madeiras coníferas (*gimnospermas*). Caracteristicamente, têm um tronco retilíneo que sustenta a copa. O lenho é secundário, apresentando traqueídeos e canais resiníferos. Têm folhas aciculares e espiraladas [18]. A microestrutura do pinheiro é caracterizada por uma distribuição monomodal e homogênea de traqueídeos com diâmetros na faixa de 5-10 μm [3].

Na década passada Watai [19] preconizava a intensificação das pesquisas tecnológicas visando utilizar com maior intensidade as madeiras de reflorestamento em substituição as nativas. Como ponto favorável na utilização das espécies do gênero *Pinus*, o autor cita sua consagração no mercado interno, principalmente no setor de manufaturados (móveis) e a exportação para países industrializados. Por outro lado, esta madeira apresenta baixa resistência natural ao ataque de organismos xilófagos.

3.2 ANATOMIA DA MADEIRA DE CONÍFERAS

3.2.1 ESTRUTURA DA PAREDE CELULAR

No processo de divisão celular, a primeira membrana de separação a aparecer entre o par de novas células é a lamela média, composta principalmente de pectato de cálcio e magnésio, cuja função é unir as células umas às outras. Sobre esta membrana acumulam-se, posteriormente, no interior da célula, microfibrilas de celulose formando uma trama irregular, que constitui a parede primária, dotada de grande elasticidade.

Essa é composta principalmente de pectina e hemicelulose, e as microfibrilas de celulose [20]. Resumidamente, a parede celular é composta por um componente estrutural, a celulose, e componentes subestruturais, a hemicelulose e a lignina.

A deposição da parede celular não ocorre de forma regular ao longo do interior das células, mas são deixados pontos de descontinuidades: as pontoações, cuja função é estabelecer comunicação com as células contíguas [20].

A Figura 2 mostra a anatomia básica da madeira em escalas macro a nanométricas, destacando as microfibrilas de celulose na parede celular.

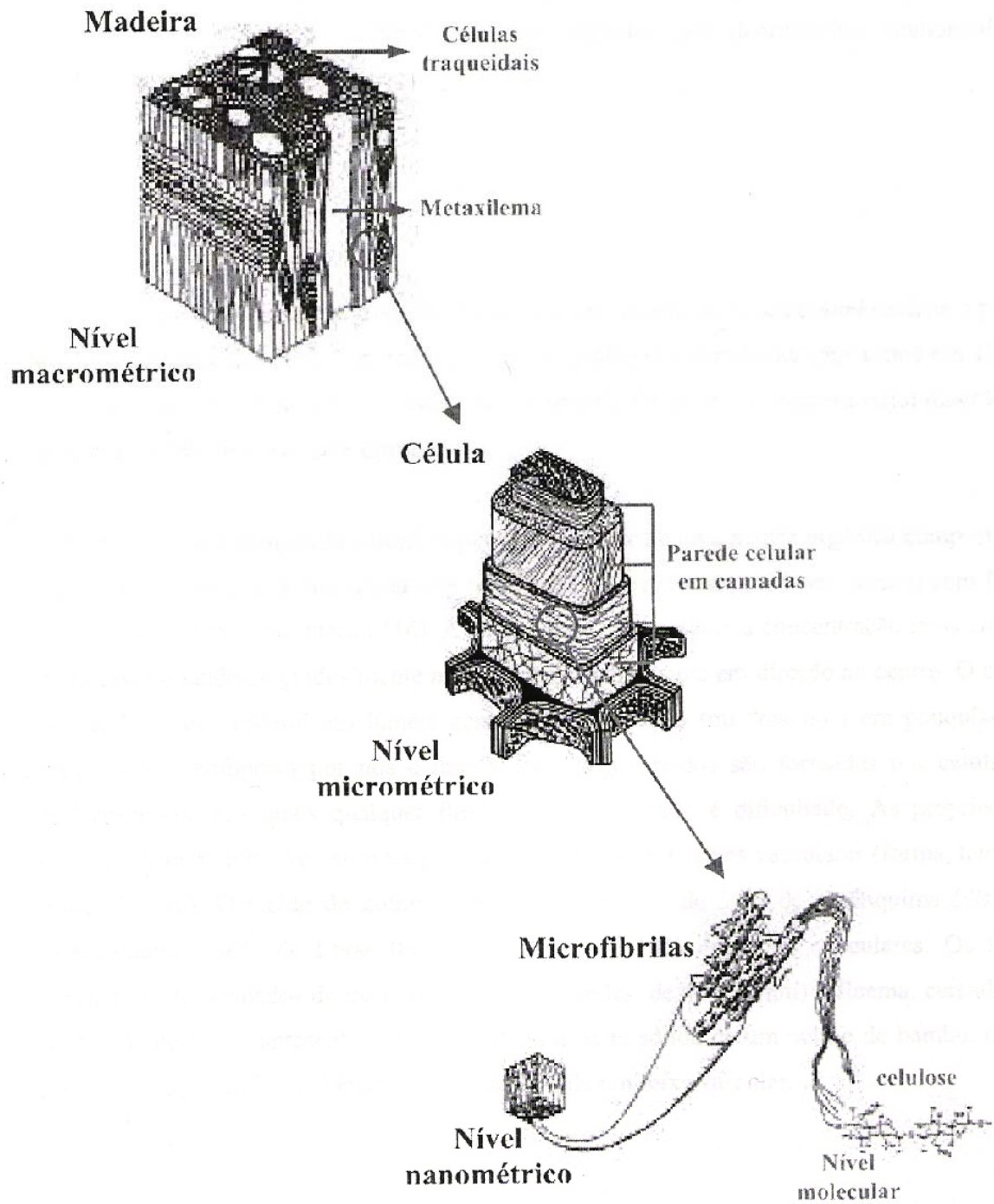


Figura 2 – Anatomia básica típica da madeira em escalas macro a nanométrica [3].

3.2.2 *ESTRUTURA DA MADEIRA DE CONÍFERAS*

Segundo Burger [20] dentro do reino vegetal, as coníferas são exemplares primitivos, apresentando na sua madeira uma constituição anatômica bem mais simples e menos especializada do que a das magnoliófitas. A sua identificação, tendo em vista o menor número de caracteres diagnósticos que oferecem, é, conseqüentemente, mais difícil. Essas madeiras apresentam em seu lenho elementos estruturais como:

- Traqueóides axiais: são células alongadas e estreitas, mais ou menos pontiagudas, que ocupam até 95% do volume da madeira. Esses, com o passar do tempo, perdem o conteúdo celular tornando-se tubos ocos de paredes lignificadas, que desempenham as funções de condução e sustentação do lenho. As paredes destas células apresentam pontoações, pelas quais os líquidos passam de célula para célula, tendo grande valor na utilização da madeira (secagem, preservação, difusão de substâncias químicas, densidade, porosidade, etc.);
- Parênquima transversal (raios): são faixas de células que se estendem radialmente no lenho, sentido perpendicular ao dos traqueóides axiais, cuja função é armazenar, transformar e conduzir transversalmente substâncias nutritivas;
- Traqueóides dos raios: são células da mesma natureza dos traqueóides axiais, portanto caracterizada pela presença de pontoações em suas paredes. Dispõem-se horizontalmente e ocorrem associados aos raios. Sua presença é característica em

alguns gêneros como *Pinus*. Têm como função a condução de nutrientes e sustentação do vegetal.

- Parênquima axial: são células de forma retangular e paredes não lignificadas, que têm por função o armazenamento das substâncias nutritivas no lenho;
- Canais resiníferos: são espaços intercelulares delimitados por células epiteliais, que neles vertem a resina. Podem ocupar o lenho na posição vertical ou horizontal. Estão presentes em grande abundância e podem ser vistos a olho nu em algumas espécies de pínus (*Pinus elliottii* Engelm. – *Pinaceae*).

A Figura 3 mostra a fotomicrografia da madeira de uma conífera, destacando as disposições das células traqueidais e as pontoações presentes em sua parede celular. Mostra, também, as células traqueidais em período outonal, onde a parede celular tem maior espessura e o lúmen tem menor diâmetro.



Figura 3 – Fotomicrografia da madeira de uma conífera, mostrando os traqueóides com pontoações [21].

3.3 BIODEGRADAÇÃO DA MADEIRA

Segundo Jankowsky & Freitas [22] a madeira, por ser material de origem orgânica, dependendo das condições ambientais que seja submetida, irá sofrer deterioração por agentes biológicos como microorganismos (bactérias e fungos), insetos (coleópteros e térmitas) e brocas marinhas (moluscos e crustáceos).

Quando atuam na deterioração da madeira, os fungos têm um importante papel ecológico na reciclagem de nutrientes para o solo [23]. Isto é possível, pois esses organismos são os principais agentes decompositores dos componentes primários da madeira, que são a celulose, a hemicelulose e a lignina [24].

Durante o processo de degradação da madeira, microorganismos transformam o material orgânico componente da madeira, em CO_2 , termoenergia e húmus como produtos finais. Além dos fungos e bactérias também produzem enzimas que atuam sobre a lignina, porém em menores proporções. O fungo tem facilidade de acesso ao substrato, uma vez que as hifas do micélio penetram nos tecidos vegetais melhor do que bactérias e, dessa forma, têm acesso ao conteúdo celular indisponível para outros microorganismos do mesmo ambiente [7,8].

Fungos são organismos multicelulares e eucariontes. Podem atuar como patógenos de animais e plantas, como simbioses ou saprófitas, sendo os principais agentes de deterioração da madeira por fungos saprófitas [25]. Os deterioradores da madeira são, geralmente, divididos em dois grandes grupos: os fungos que possuem capacidade de degradar a parede celular e os fungos que utilizam apenas substâncias de reserva (açúcares e amido) presentes no lúmen celular [26].

Os fungos que não causam a degradação enzimática na parede celular são conhecidos como fungos manchadores e emboloradores. Utilizam substância de reserva da madeira como alimento afetando sua permeabilidade [27].

Já os que degradam a parede celular são chamados de fungos apodrecedores e a madeira apresenta suas propriedades físicas e mecânicas afetadas e ocorre o aumento da permeabilidade [23].

Com relação ao apodrecimento causado pela atuação de enzimas produzidas pelos fungos, Seabright [28] afirmou que estas são produzidas a partir de vários biocatalisadores, em que cada uma dessas substâncias desenvolve funções específicas, como a aceleração ou controle das reações bioquímicas. Esses biocatalisadores são macromoléculas de proteínas com estrutura supermolecular definida, contendo um centro ativo. A hifa secreta enzimas destruidoras de celulose, quebrando a estrutura cristalina por expansão intermolecular. Várias outras enzimas agem também sinergicamente, quebrando e degradando a celulose não cristalizada em cadeias oligoméricas mais curtas e em unidades de celobiose (duas unidades de anidro-glicose), chegando, finalmente, a simples monômeros de glicose, que podem ser digeridos pelas hifas. Pode-se afirmar que a quebra enzimática consiste basicamente na transformação dos componentes insolúveis da madeira, em produtos solúveis, e em seguida em compostos químicos simples, capazes de serem metabolizados. Segundo Oliveira [23], esse processo pode ser relativamente rápido, demonstrando, assim, a eficiência dos fungos xilófagos em degradar substratos lignocelulósicos.

A Figura 4 mostra o esquema da redução das moléculas de celulose em glucose, através da degradação hidrolítica. Essa degradação é muito semelhante à degradação enzimática por agentes biológicos, onde a enzima atuante é a celulase. A

diferença entre essas duas degradações é que na degradação enzimática o ataque é localizado, devido à molécula de enzima ser grande e, portanto, não pode se difundir prontamente na celulose [14].

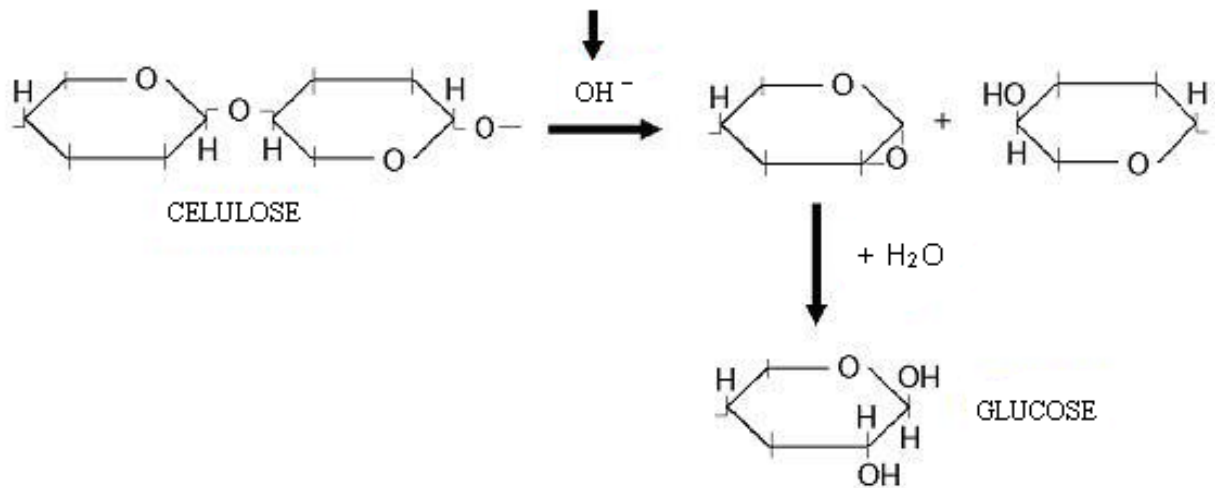


Figura 4 – Hidrólise da molécula de celulose [14].

A conversão de celulose à glicose dá-se pela ação sinérgica de três enzimas hidrolíticas: a endo-1,4- β -glucanase, exo-1,4- β -glucanase e a β -glicosidase. A enzima endo-1,4- β -glucanase hidrolisa as ligações internas β -1,4-glicosídicas, preferencialmente nas regiões amorfas das microfibrilas de celulose. Essa ação leva a formação de novos terminais redutores e não redutores da cadeia de celulose. Nestes finais redutores e não redutores ocorre à ação enzimática das exo-1,4- β -glucanases, as quais hidrolisam a cadeia de celulose em unidades de celobiose (duas unidades de glicose). Por fim, a enzima β -glicosidase cliva a ligação β -1,4 da unidade de celobiose em duas moléculas de glicose [29].

A hemicelulose difere da celulose pela composição variada de açúcares e por possuir menor cadeia molecular, sendo constituído de xilose e arabinose. A hidrólise de hemicelulose exige um conjunto de enzimas extracelulares que são classificadas de acordo com o substrato sobre o qual elas atuam. Um sistema enzimático incluindo endo e exo-xilanases, mananases, β -xilosidase, β -glicuronidase e β -arabinofuranosidase são necessários para a hidrólise completa desses heteroxiloligossacarídeos [30].

Para o processo de degradação da lignina os fungos são dotados de um sistema lignolítico constituído de lignina-peroxidase, manganês-peroxidase e lacases. Essas enzimas atribuem aos fungos à capacidade de desestabilizar a estrutura da lignina [31].

A lignina-peroxidase (LiP) oxida a lignina e outros compostos derivados da mesma, além de compostos não fenólicos por retirada de elétron de um núcleo aromático, criando radical instável que passa por numerosas transformações levando à decomposição do substrato. A ação dessa enzima resulta em: oxidação de álcool benzílico, quebra de cadeias aromáticas, desmetilação, rearranjos intramoleculares e quebra de anéis em compostos não fenólicos relacionados à lignina [32].

A manganês peroxidase (Mn-P) é muito semelhante a LiP, entretanto, além do peróxido de hidrogênio requer íons Mn^{+2} [33]. Lacases são fenoloxidasas pertencentes ao grupo das oxidases, produzidas por fungos e plantas. Possuem um íon Cu^{+2} em seu sítio ativo, que por processo oxidativo remove fenil-propano mais externo à cadeia, gerando radicais fenoxila. Esses radicais atuam em reações não catalíticas, como

acoplamento radical-radical, desprotonação a ataques nucleofílicos pela água, levando a reações de polimerização, oxidações nos centros ativos e desmetilações [34].

Os principais agentes de degradação da lignina estão entre os fungos da decomposição branca que são dotados de um sistema ligninolítico constituído de peroxidases (lignina e manganês-peroxidase) e da lacase, essas enzimas atribuem aos fungos a capacidade de desestabilizar a estrutura da lignina.

Existem diferentes espécies de fungos que degradam a madeira. Esses são caracterizados por fungos de podridão branca, podridão parda, podridão mole e fungos manchadores e emboloradores. Entre esses, os de principal destaque nesse trabalho são os fungos manchadores.

3.3.1 FUNGOS MANCHADORES

Os fungos causadores deste tipo de dano são também denominados de fungos emboloradores, que se nutrem a partir de substâncias de reserva do lúmen celular, não afetando a parede celular, portanto, não comprometendo a resistência mecânica da madeira. Esses fungos crescem nutrindo-se de substâncias solúveis, como açúcares, aminoácidos e ácidos orgânicos, que extravasam das células parenquimatosas danificadas pelo corte. Esses agentes microbianos não são capazes de atacar a superfície da madeira numa umidade abaixo do ponto de saturação das fibras. Por isso, seu ataque é comum em toras recém-cortadas, peças recém-serradas ou madeiras expostas em ambiente com alta saturação de umidade [35].

A coloração da mancha varia conforme a espécie do fungo, variando de cinza a verde e amarelo. A passagem das hifas dos fungos de uma célula para outra se dá através das pontoações, com o conseqüente rompimento da membrana da pontoação ou do torus [36].

Esse grupo de fungos não tem a capacidade de decompor a parede celular. Normalmente crescem nas células parenquimatosas do alburno, onde produzem suas hifas escuras, que se nutrem a partir de carboidratos contidos no citoplasma das células, produzindo manchas acinzentadas a azuladas, conhecidas como azulamento da madeira, ou mesmo azulão ou mancha azul. Estas manchas são devidas ao crescimento no interior da madeira, de hifas pigmentadas deste grupo de fungos [23].

As hifas do fungo penetram profundamente no alburno e absorvem as substâncias de reserva existentes no lúmen das células. Nas coníferas, as hifas colonizam exclusivamente as células do parênquima radial e, raramente, são observadas nos traqueídeos. Esses, também, não alteram a densidade ou resistência da madeira, apenas a estética é comprometida [36]. Oliveira [23] aponta que o alburno de *Pinus*, internamente manchado, pode apresentar redução de 1 a 2% na densidade, 2 a 10% na dureza, 1 a 5% na resistência à flexão e de 15 a 30% na resistência ao impacto. Além disso, a madeira pode se apresentar muito mais permeável que a madeira sadia.

A Figura 5 apresenta o ataque do fungo *Trichoderma sp.* a um disco de madeira de *Pinus elliottii var. elliottii* caída sobre o solo, sendo possível observar as manchas provocadas pelo fungo na peça de madeira.



Figura 5 – Ataque do fungo manchador *Trichoderma sp.* a um disco de madeira.

Fonte: o autor, 2006.

3.4 BIOMIMETISMO

As estruturas dos materiais naturais, mais especificamente os compósitos lignocelulósicos, têm sido investigadas, pois podem ser adotadas como modelo em processos de produção de materiais compósitos artificiais. Esses processos são chamados de biomimetismo [37,38].

Li [39] reproduziu as propriedades mecânicas de fibras de bambu, utilizando suas características microestruturais como modelo na produção de fibras de vidro/epóxi e fibras de vidro/poliéster. Nienhius [40] realizou estudos em superfícies antiadesivas de plantas, causada por diferentes microestruturas cuticulares (tricomias, dobras

cuticulares e cristais de cera) para a produção de superfícies repelentes de água autolimpantes (efeito lótus).

Diversos estudos foram realizados visando caracterizar as paredes celulares de várias plantas e madeiras, tanto do ponto de vista físico-químico, quanto mecânico [41,42]. Como principal componente desses materiais, a celulose foi extensivamente investigada, do ponto de vista químico, para aplicações tecnológicas [43,44].

Além da pesquisa em torno da caracterização das estruturas biológicas, durante a última década foram publicados trabalhos relacionados à utilização dessas bioestruturas na confecção de materiais compósitos. Li [39] utilizou fibras de bambu na confecção de materiais compósitos com matriz polimérica. Byrne [45] utilizou fibras celulósicas e pré-formados de carbono derivados de madeira na confecção de compósitos do tipo carbono/polímero.

A síntese biomimética de materiais tem recebido atenção especial, devido à excelente resistência mecânica, baixa densidade, boa elasticidade e tolerância a efeitos danosos naturais causados por intempéries climáticas, tanto em microescala (nível celular), quanto em macroescala das bioestruturas utilizadas como modelo (ou “*templates*”) [46].

Assim, o desenvolvimento de novos métodos de obtenção de materiais cerâmicos a partir da bioestrutura requer o controle do processo de transformação das microestruturas hierárquicas desses materiais em produtos cerâmicos com

características equivalentes [47]. Esse mimetismo artificialmente produzido pela engenharia de materiais tem sido investigado com o intuito de gerar materiais sintéticos que reproduzam as formas dos compósitos naturais (materiais biomórficos) através de "biomodelagem" (*biotemplating*) [3].

3.5 BIOMODELAGEM

Exemplos de biomodelagem, chamadas de biomineralização, são freqüentemente encontrados na própria natureza [48]. A fossilização é um processo conhecido em que a estrutura de um material orgânico é convertida em um mineral natural [49]. Este processo, no entanto, leva milhares de anos e não se mostra viável para a engenharia de materiais. Buscam-se então, novos métodos de biomodelagem, com baixos custos de processamento [3].

Biomodelagem é uma tecnologia desenvolvida para a fabricação de cerâmicas biomórficas a partir de estruturas naturais [7]. Segundo Rambo [3] essa técnica consiste basicamente da conversão, em escala micrométrica, das bioestruturas em materiais cerâmicos. Após o processo, a cerâmica biomórfica exibe uma morfologia de fibras ou de poros unidirecionais (estrutura celular) similares a do material de partida. Essa técnica oferece a possibilidade de se produzir uma ampla variedade de materiais cerâmicos avançados, como carbetos, nitretos, óxidos, entre outros, com diferentes propriedades e, conseqüentemente, viáveis para diferentes aplicações [3].

A conversão das bioestruturas pode ser descrita sob duas abordagens distintas: a) transformação e b) substituição. A primeira consiste na transformação propriamente dita da microestrutura, através de reações entre precursores cerâmicos com carbono. A segunda trata-se de uma substituição dessa microestrutura por precursores cerâmicos. A principal classe de materiais sintetizados através de biomodelagem por transformação é a dos materiais cerâmicos covalentes, como os carbetos [3].

Trabalhos anteriores de biomodelagem por transformação foram realizados visando à obtenção de cerâmicas biomórficas de carbeto de silício partindo de estruturas lignocelulósicas, através de diferentes rotas de processamento, tais como: infiltração de silício no estado líquido em madeira pirolisadas [50], infiltração de gases de SiO e Si [51] e infiltrações com polímeros e monômeros que contém silício [38]. Um aumento significativo na velocidade de transformação pode ser obtido quando as bioestruturas de partida com porosidade aberta, acessível à infiltrantes líquidos e gasosos, são submetidas a processos reativos a altas temperaturas (geralmente entre 1200 e 1700°C).

Ota [38] converteu espécies de madeira japonesa em SiO₂ e TiO₂, através da infiltração de TEOS (tetraetil-ortossilicato) e TTiP (tetra-isopropóxido de titânio), respectivamente, em pré-formados dessas madeiras.

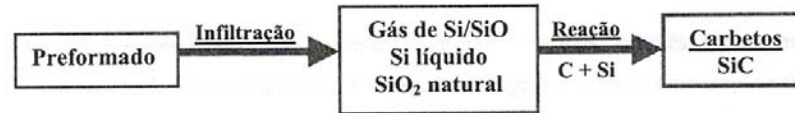
Em geral, a síntese de materiais biomórficos através de biomodelagem por substituição resulta em materiais óxidos. A obtenção de óxidos cerâmicos biomórficos, através da infiltração de precursores na forma de óxidos, como suspensões coloidais e

pós nanométricos em pré-formados de carbono derivados de bioestruturas, representa um recente avanço tecnológico. Após calcinações em ar, o carbono é liberado sob forma de CO/CO₂, restando uma estrutura composta de óxidos [3].

Segundo Rambo [3] cerâmicas biomórficas produzidas por biomodelagem, ou seja, que contêm a estrutura celular do precursor orgânico, mas consistem de compostos inorgânicos de alta resistência a corrosão e a altas temperaturas, são importantes devido a vários pontos peculiares relacionados aos bioprecursores. Tecidos naturais apresentam-se supostamente em um estado de equilíbrio mecânico, otimizado durante seu crescimento sob tensões externas, exibindo características estruturais únicas, como hierarquia, seletividade e anisotropia, combinadas em uma anatomia celular. O crescimento de plantas pode ser manipulado através de métodos físicos e químicos, de modo a otimizar determinada característica funcional, por exemplo, a distribuição de tamanho de poros, espessura de parede celular, ou mesmo o tamanho final da planta.

A Figura 6 mostra um diagrama esquemático que resume a conversão de bioestruturas em materiais cerâmicos, distinguindo os processos de transformação e substituição.

TRANSFORMAÇÃO



SUBSTITUIÇÃO

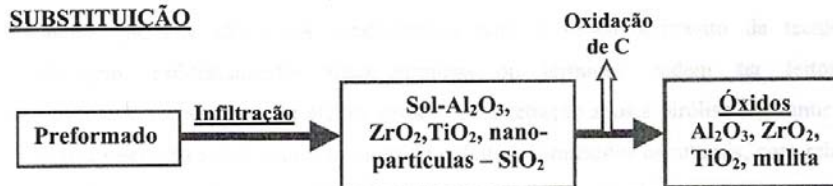


Figura 6 – Biomodelagem por transformação e substituição [3].

Algumas questões são ainda fundamentais para o desenvolvimento da técnica de biomodelagem. Pré-tratamentos físico-químicos ou térmicos podem ser feitos nas bioestruturas, de forma a reduzir os efeitos gerados pela retração após a pirólise e garantir assim uma réplica microestrutural com o mínimo de defeitos. Limitações estruturais, com relação à estrutura de poros (tamanho e forma) e à estrutura das paredes celulares, devem ser previamente identificadas [3].

3.6 CERÂMICA BIOMÓRFICA

Os materiais cerâmicos possuem características intrínsecas como baixa densidade, baixa condutividade térmica, alta resistência à corrosão e à abrasão e à capacidade de suportarem altas temperaturas. Por essa razão, vêm se tornando fortes concorrentes em uma infinidade de aplicações nas mais diversas áreas [52].

O método de obtenção de cerâmicas biomórficas a partir de estruturas naturais, ou seja, através de materiais lignocelulósicos, pode ser baseado na infiltração de gás de alumínio na microestrutura do carbono, obtida por pirólise de um material natural lignocelulósico, resultando em Al_4C_3 [4]. Normalmente, o carbeto de alumínio é uma fase cerâmica não desejada, devido à falta de estabilidade química em ambientes úmidos, transformando-se rapidamente em hidróxido de alumínio que se expande com o passar do tempo, afetando significativamente as propriedades mecânicas do sistema [53]. Devido à falta de estabilidade do material, é necessária uma posterior oxidação para obtenção de Al_2O_3 [4].

Cerâmicas a base de SiC e materiais compostos exibem propriedades atrativas, pois apresentam excelente resistência mecânica a altas temperaturas, alta condutividade térmica e boa resistência à corrosão. Dessa forma, materiais a base de SiC e SiSiC são, atualmente, intensivamente estudados pela ampla variedade de uso [54], como em materiais com porosidade definida para aplicações em filtros que resistam a altas temperaturas ou como suportes para catalisadores [55].

O SiC pode ser sintetizado através da redução carbotérmica da sílica pelo carbono, resultante da decomposição de compostos orgânicos, que envolve as seguintes reações (a temperaturas superiores a 1100 °C e atmosfera inerte) [50,51]:

Formação de SiO:



e reação de SiO com carbono:



Assim, a seguinte equação expressa a reação de redução carbotérmica da sílica:



Além disso, pode ocorrer a formação de SiO a partir da reação da sílica com CO liberado pela reação (4), de acordo com a seguinte reação:



O CO₂ formado pela reação (5) reage então com carbono, formando CO, de acordo com a reação:



A tecnologia com modelos biológicos tem sido desenvolvida pela conversão de estruturas naturais em cerâmica biomórfica, com morfologia de poros unidirecionais em escala micrométrica. Esta tecnologia oferece a possibilidade do uso de uma grande variedade de produtos naturais na produção de cerâmica microcelular, as quais são

muito difíceis de obter através de técnicas convencionais. A fase de SiC é obtida pela pirólise das estruturas naturais das plantas e a infiltração de líquido ou gás de precursores a base de Si [7,38].

A Figura 7 representa as diferentes formas de distribuições morfológicas das estruturas de poros, para aplicação em produtos cerâmicos. A distribuição pode apresentar-se de maneira homogênea ou heterogênea.

Estruturas celulares com distribuição homogênea de poros podem ser utilizadas para aplicações em filtros de separação de gases, réplicas de estruturas porosas (ossos), suporte de catalisador para fluxo de gases, entre outros. Já os de distribuição heterogênea de poros podem ser utilizados como biocatalisadores para transporte de células, suportes imobilizadores para células vivas, enzimas e microorganismos, entre outros [5].

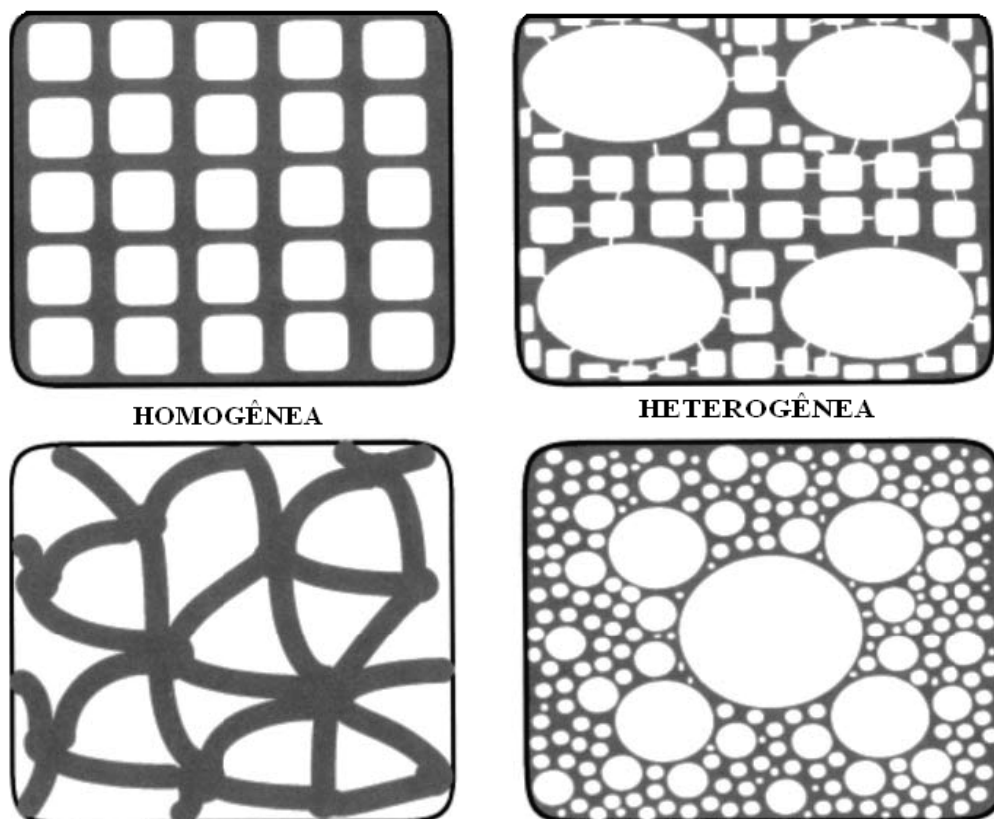


Figura 7 – Aplicações para cerâmica biomórfica com porosidade microestrutural homogênea e heterogênea [5].

A síntese a partir de um *'biotemplate'* possibilita o uso da biodiversidade na produção de materiais avançados [56]. O impacto tecnológico de materiais biomórficos está relacionado a rotas de síntese de baixo custo e elevado rendimento do produto final. Isto pode ser obtido pelo uso de matérias-primas abundantes como, por exemplo, os resíduos lignocelulósicos. Com respeito a estruturas provenientes de coco, Hitchcock et al [57] descreveram a preparação de carbono ativo a partir de fibras de casca de coco, porém sob condições em que os aspectos morfológicos sofreram alterações.

3.7 PROCESSO SOL-GEL

O processo sol-gel é uma rota química para a síntese de diversos materiais cerâmicos [58]. Entre os materiais cerâmicos, os óxidos são os compostos mais comuns preparados através desse processo, no qual os precursores são misturados para formar uma suspensão coloidal (*sol*), que precede um processo de polimerização. Quando um óxido alcalino ($M_x(OR)_y$) é utilizado como precursor, uma rede macromolecular, denominada *gel*, é sintetizada após a hidrólise e condensação do precursor [59,60].

Este processo pode ser facilmente reconhecido, pois trata de qualquer rota de síntese de materiais onde num determinado momento ocorre uma transição do sistema *sol* para um sistema *gel*. O termo *sol* é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estável em um fluido, enquanto o termo *gel* pode ser visto como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (*gel coloidal*) ou de cadeias poliméricas (*gel polimérico*) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. Desse modo, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias (Figura 8a), que só pode ocorrer pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Por outro lado, os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de soluções onde se promovem reações de polimerização. Nesse caso, a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares (Figura 8b) [61].

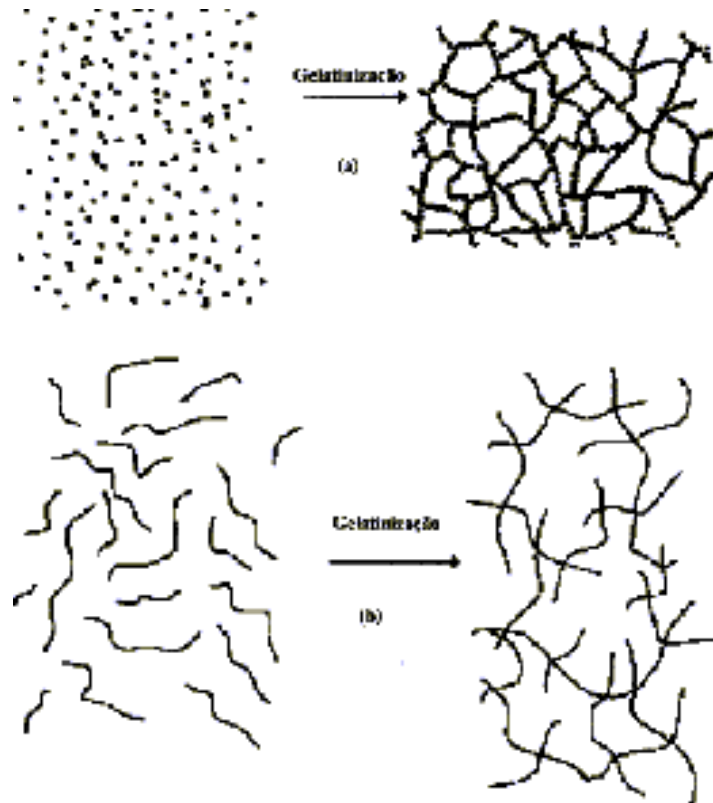


Figura 8 – Esquema de transição sol-gel: (a) formação de gel particulado e (b) formação de gel polimérico [55].

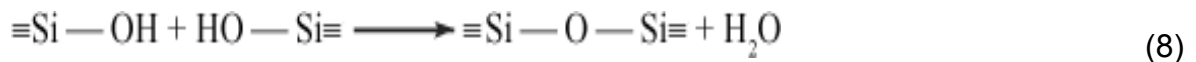
O processo de sol-gel pode ser dividido em duas classes, dependendo da natureza do precursor inorgânico utilizado: a dos sais (cloretos, nitratos, sulfetos, etc) e a dos alcóxidos. A rota que envolve o uso de precursores do tipo alcóxido aparece como a mais versátil atualmente. A hidrólise de uma solução de tetraalcóxissilanos em um solvente orgânico, como o álcool, leva à formação de partículas com função silanol, as quais formam um sol pela polimerização via condensação, e a continuação do processo leva a um gel. Esta transformação é designada transição sol-gel. Após secagem do gel, um xerogel é formado. As reações químicas que ocorrem durante a formação do sol, do gel e do xerogel influenciam fortemente a composição e as propriedades do produto final [62,63].

A reação de polimerização sol-gel pode ser dividida em duas etapas básicas:

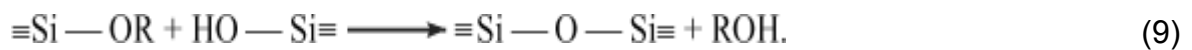
(1) a hidrólise do grupo alcóxido com a formação de grupos reativos do tipo silanol.



(2) a condensação do grupo silanol, a qual leva inicialmente à formação do sol e, eventualmente, ao gel [60,63]:



ou



Do mecanismo de sol-gel apenas a primeira etapa, a hidrólise, é bem conhecida, pois as reações de condensação começam antes das reações de hidrólise terminarem, tornando o mecanismo muito complexo e envolvendo muitas reações de hidrólise e condensação ao mesmo tempo [60,64].

As reações de hidrólise e condensação ocorrem via substituição nucleofílica bimolecular no átomo de silício ($\text{S}_{\text{N}}2\text{-Si}$). Como os alcóxidos de silício possuem uma baixa reatividade (relativa aos alcóxidos metálicos), catalisadores ácidos (H_3O^+), básicos (OH^-) e/ou nucleofílicos (F^- , N-metilimidazol, hexametilfosforamida - HMPA)

são adicionados ao processo para promover um aumento na velocidade das reações de hidrólise e condensação [63]. A reação de hidrólise sob condições ácidas envolve a protonação do grupo alcóxido, seguida pelo ataque nucleofílico da água, para formar um intermediário pentacoordenado. A carga positiva sobre o grupo alcóxido confere a ele um caráter de um grupo de saída melhor [60,64]. Sob condições básicas, acredita-se que o mecanismo envolva o ataque nucleofílico sobre o átomo de silício pelo ânion hidróxido para formar um intermediário pentacoordenado carregado negativamente, seguido pela saída de um ânion alcóxido [60,64].

Existe certa dificuldade de se combinar compostos orgânicos e inorgânicos, a qual se baseia no fato de que os componentes orgânicos não são estáveis nas altas temperaturas em que normalmente se trabalha com os componentes inorgânicos. Para contornar este problema os pesquisadores têm utilizado o processo de sol-gel e obtido ótimos resultados. Este processo, que tem como característica o processamento a baixas temperaturas, oferece a possibilidade de obtenção de materiais híbridos, uma vez que nestas temperaturas os componentes orgânicos não sofrem decomposição [65].

As maneiras de incorporar materiais orgânicos em matrizes inorgânicas provenientes do processo de sol-gel podem ser convenientemente divididas em três grupos [66]. No primeiro grupo, a morfologia contínua do poro da matriz inorgânica é explorada para a impregnação de materiais orgânicos e, no segundo grupo, os componentes orgânicos são dispersos no sol e após a gelatinização esses materiais orgânicos são presos dentro da matriz do óxido. Nesses dois métodos, não existe a

formação de ligações covalentes entre os óxidos e os componentes orgânicos. No terceiro grupo, um componente orgânico está ligado covalentemente ($R_{4-x}Si(OR)_x$, onde $x=1-4$) ao precursor inorgânico, o qual formará uma rede rígida com o componente orgânico ligado quimicamente na estrutura inorgânica, tornando-se parte de uma rede integrada; estes materiais são chamados de “*ormosil*” (organically modified silicates). Um ormosil é, portanto, um material híbrido inorgânico/orgânico em escala molecular, sendo geralmente um nanocompósito. Esses mesmos materiais têm sido chamados também de “*ormocers*” ou de “*ceramers*” [66].

4- METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 ISOLAMENTO DOS FUNGOS

Foram obtidos micélios do fungo *Trichoderma sp.*, contidos em tocos de madeira sobre o solo, do plantio de *P. elliotii var. elliotii*, localizados na área da Embrapa Florestas, região de Colombo/PR. O isolado do fungo *Cytospora eucalypticola* foi obtido da coleção já existente no Laboratório de Fitopatologia da Embrapa Florestas. O fungo foi repicado em inóculos de 5 mm de diâmetro, para dez placas de Petri contendo meio BDA (extrato comercial de batata-dextrose-ágar) para crescimento e produção de inóculo.

Em capela de fluxo laminar, o micélio do fungo *Trichoderma sp.* foi repicado para placas de Petri contendo meio BDA, para a obtenção de isolados puros. Depois de observado o crescimento do fungo, este foi transferido em inóculos de 5 mm de diâmetro, sobre a superfície de outras dez placas contendo meio BDA e obtendo-se, assim, culturas puras deste fungo.

4.2 OBTENÇÃO E PREPARO DAS AMOSTRAS DE MADEIRA

Amostras de madeira da espécie *P. elliotii var. elliotii* foram obtidas de plantio nas áreas da Embrapa Florestas. A madeira foi cortada em blocos a partir da base do tronco, que foram secados em estufa solar por um período de duas semanas. Posteriormente, as amostras foram reduzidas em corpos-de-prova cilíndricos com

dimensões de 1,5 cm de diâmetro e 1,0 cm de comprimento, sendo 135 corpos-de-prova no sentido radial e 135 no sentido axial do lenho.

Os corpos-de-prova (Figura 9) foram lixados em lixa d'água (G125), para obter uma superfície regular, e posteriormente submetidos à passagem de ar comprimido para a remoção do excesso de pó sobre as células das amostras.



Figura 9 – Corpos-de-prova da madeira de Pinus elliottii var. elliottii submetidos ao ataque dos fungos.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL IN NATURA

As amostras foram condicionadas em estufa a 50 °C por 24 h para a obtenção da sua massa seca utilizando uma balança analítica da marca Sauter, com 0,001 g de

resolução, e do seu diâmetro e comprimento utilizando um paquímetro digital. Com isso, pôde-se determinar a densidade geométrica dos corpos-de-prova antes do ataque, utilizando a seguinte expressão:

$$Dg = \frac{p}{r^2 \cdot \pi \cdot h} \quad (10)$$

onde:

Dg = densidade geométrica (g/cm^3);

p = massa seca (g);

r = raio (cm);

h = altura da amostra (cm).

Para a total esterilização do material, os corpos-de-prova foram colocados em recipientes de vidro e autoclavados por um período de 1 h, a 120 °C e 1 atm em autoclave vertical marca Phoenix, modelo AV 137 e potência de 6000 W.

4.4 ATAQUE CONTROLADO DOS FUNGOS

Para esse ensaio, em quatro frascos de erlenmeyer de vidro, com capacidade para 2000 ml, foi adicionado 500 ml de meio de cultura BDA. O material foi autoclavado por 40 min a 120 °C e 1 atm, para servir de substrato para o crescimento inicial do fungo.

Em dois frascos de erlenmeyer, transferiu-se cinco discos de micélio-ágar de 5 mm de diâmetro do fungo *Trichoderma sp.* e os outros dois para o fungo *Cytospora*

eucalypticola. Os discos foram distribuídos em forma de cruz para um crescimento homogêneo em toda a superfície, já que as extremidades da massa micelial são as partes mais ativas do fungo.

Após o total crescimento dos fungos na superfície do meio, os corpos-de-prova foram divididos nos dois frascos, com 60 amostras no sentido axial em um frasco e 60 no sentido radial em outro, para cada fungo. Estes foram distribuídos sobre a massa micelial e o frasco tampado com algodão para troca gasosa.

A Figura 10 mostra os frascos utilizados no processo de biodegradação dos corpos-de-prova da madeira de *P. elliotii* var. *elliotii*.



Figura 10 – Frascos colonizados pelos fungos *Trichoderma* sp. (esquerda) e *C. eucalypticola* (direita).

Para servir de referência foram selecionadas 15 amostras no sentido axial e outras 15 no sentido radial, que passaram pelo mesmo processo anterior, mas não foram submetidas ao ataque dos fungos.

Posteriormente, os frascos foram mantidos durante 4 semanas em uma câmara BOD com temperatura controlada a 22 ± 1 °C e 70 ± 5 % de umidade. Ao final de cada semana foram retiradas 15 amostras de cada frasco. Foi retirado o excesso de micélio da superfície dos corpos-de-prova e, estes, foram colocados em estufa a 50 °C por aproximadamente 24 h para atingir a sua massa seca. Foram então determinados peso, diâmetro e comprimento após o ataque.

Ao término de todo o processo, as amostras foram conservadas em um freezer a -4 °C para interromper a ação dos fungos.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL APÓS O ATAQUE

4.5.1 DENSIDADE GEOMÉTRICA E PICNOMÉTRICA

Para a obtenção da densidade geométrica do material após o ataque, foi utilizado o mesmo método descrito na seção 4.3. Para a obtenção da densidade geométrica das amostras antes do ataque, utilizando a equação descrita na fórmula (10).

Análises por picnometria ao hélio (Accu Pyk 1330, Micromeritics) possibilitaram a determinação da densidade picnométrica da madeira para amostras com 3 e 4 semanas de ataque, e para amostras referências sem o ataque. O processo consistiu de duas medições para cada amostra.

A picnometria ao hélio consiste na determinação do volume real da amostra, através da variação de pressão no interior da câmara de análise. A densidade é calculada pela razão de massa pré-determinada da amostra com o volume obtido.

4.5.2 PERMEABILIDADE

As amostras secas em estufa foram pesadas em balança analítica de precisão e medidas com o auxílio de um paquímetro digital.

A análise da permeabilidade seguiu a expressão (11) proposta por Darcy [67] com as necessárias correções para a variação de volume do ar face à perda de carga ao atravessar a amostra de madeira. De acordo com a teoria de Darcy, o gradiente de pressão é linearmente proporcional à velocidade de vazão nos poros.

A permeabilidade é calculada obtendo-se a diferença de pressão entre as extremidades da amostra e a vazão de ar que a atravessa, utilizando a seguinte expressão:

$$K_g = \frac{152 \cdot V \cdot C \cdot L \cdot (P_a - \bar{h}/13,6)}{t \cdot A \cdot (\bar{h}/13,6)(2P_a - \bar{h}/13,6)} \quad (11)$$

e

$$C = \frac{1 + V_r (\Delta h/13,6)}{V (P_a - h/13,6)} \quad (12)$$

onde:

K_g = permeabilidade superficial em $\text{cm}^3/(\text{cm} \cdot \text{atm} \cdot \text{s})$;

V = volume de ar deslocado na coluna d'água em cm^3 ;

C = fator de correção para a expansão do ar por causa da mudança da pressão estática;

L = comprimento da amostra em cm;

P_a = pressão atmosférica em cmHg;

\bar{h} = altura média da coluna d'água medida a partir da superfície do reservatório em cm;

13,6 é o fator para converter cm da coluna d'água em cmHg;

152 = o fator para converter a pressão média de cmHg para atm;

t = tempo em s em que o nível de água se desloca na coluna com a entrada do volume

V de ar através da amostra;

A = área em cm^2 da seção reta do cilindro de madeira perpendicular ao fluxo de ar;

Δh = mudança de altura do nível de água na coluna em cm durante a medida de tempo;

V_r = volume de ar em cm^3 que permanece no aparato enquanto ocorre deslocamento de ar na coluna d'água.

A vazão volumétrica de ar é obtida medindo-se o tempo para que o nível de água percorra um volume conhecido na coluna.

A equação de Darcy é uma relação empírica baseada na observação do fluido em uma única direção em baixa velocidade. A Figura 11 mostra um desenho esquemático do aparato utilizado para o teste de permeabilidade nas amostras de madeira após o ataque.

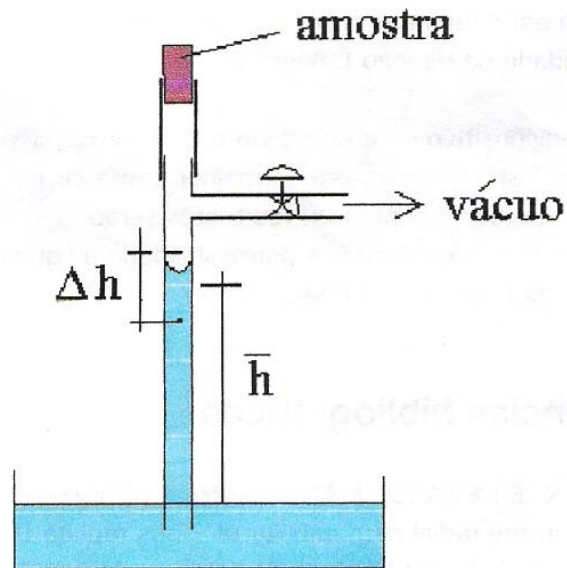


Figura 11 – Desenho esquemático do aparato utilizado para medir a permeabilidade ao ar da madeira [68].

Os corpos-de-prova obtidos ao final de cada semana foram montados em mangueira de silicone de 12 mm de diâmetro e vedados com cola de silicone para evitar o vazamento entre a amostra e a mangueira. As amostras voltaram para a estufa a 50 °C, onde permaneceram até a realização das análises.

4.5.3 MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)

Para observação das amostras em microscópio óptico, estas foram cortadas nos sentidos axial e radial, com espessura de 20 μm , com auxílio de um micrótomo de deslize, passando pelo devido processo de desidratação e coloridas com corante *safrablue* (safranina e azul de astra).

Foram analisadas lâminas com cortes de madeira atacadas pelas duas espécies de fungos e madeiras sem ataque ou referência. Todas as observações foram realizadas utilizando um microscópio óptico da marca Zeiss, com câmera digital Zeiss acoplada ao microscópio e a um microcomputador para transmissão da imagem. Antes da preparação das lâminas as amostras foram observadas na lupa Olympus, modelo SZH, para visualizar o ataque superficial do fungo.

4.6 OBTENÇÃO DE CERÂMICA BIOMÓRFICA

4.6.1 PIRÓLISE DA MADEIRA EM ATMOSFERA INERTE

Corpos-de-prova da madeira de pínus com 1,2,3 e 4 semanas de ataque e corpos-de-prova referência foram selecionados para serem submetidos ao processo de pirólise e subsequente produção de pré-formados de carbono.

As amostras foram pirolisadas em forno elétrico tubular a 900 °C, durante 1 h, em atmosfera com fluxo de nitrogênio para a decomposição dos biopolímeros presentes na madeira (celulose, hemicelulose e lignina), originando carbono.

Durante a pirólise utilizou-se uma velocidade de aquecimento relativamente baixa (1,5 °C/min) para evitar danos nas paredes celulares do pínus, causados pela rápida liberação dos gases resultantes da degradação das cadeias orgânicas das fibras.

4.6.2 INFILTRAÇÃO DE TEOS NA MADEIRA

Após pirolisadas, as amostras foram infiltradas em laboratório pelo processo sol-gel com um precursor cerâmico de TEOS (tetraetil-ortossilicato) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ da marca Fluka (> 99,0 % de pureza). O sol de TEOS foi preparado em copo de bquer de 100 mL com 38 mL de água deionizada, 2 mL de ácido acético (glacial) PA da marca Merck e 7,7 mL de TEOS.

Os pré-formados de carbono foram secos em estufa a 110 °C pelo período de 1 h. As amostras foram submersas nos béqueres, colocadas em um dessecador e infiltradas com o auxílio de vácuo (bomba marca Symbol, modelo E-12 e pressão de 10^{-2} mmHg) por 15 min cada. Esse processo se repetiu por 6 vezes. Ao final de cada processo, as amostras voltaram para estufa a 110 °C pelo período de 1,5 h. Antes de cada nova infiltração as amostras passaram por uma etapa de polimento manual das superfícies, com lixa d'água (G125) para evidenciar os feixes vasculares.

A Figura 12 mostra o esquema utilizado para o processo de infiltração da solução nos corpos-de-prova.

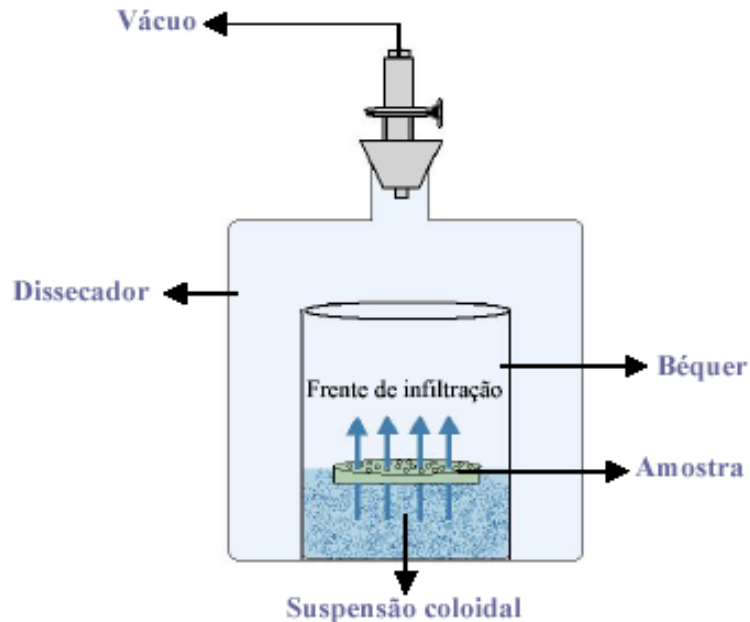


Figura 12 – Desenho ilustrativo do aparato utilizado para as infiltrações a vácuo [3].

4.6.3 TRATAMENTO TÉRMICO EM ARGÔNIO

Depois de infiltradas, as amostras foram submetidas a tratamento térmico a 1600 °C por um período de 3 h em atmosfera de argônio. O objetivo desse processo é obter a formação de SiC na madeira, mantendo a estrutura de partida.

A Figura 13 esquematiza um fluxograma dos principais processos realizados para obtenção da cerâmica na madeira.

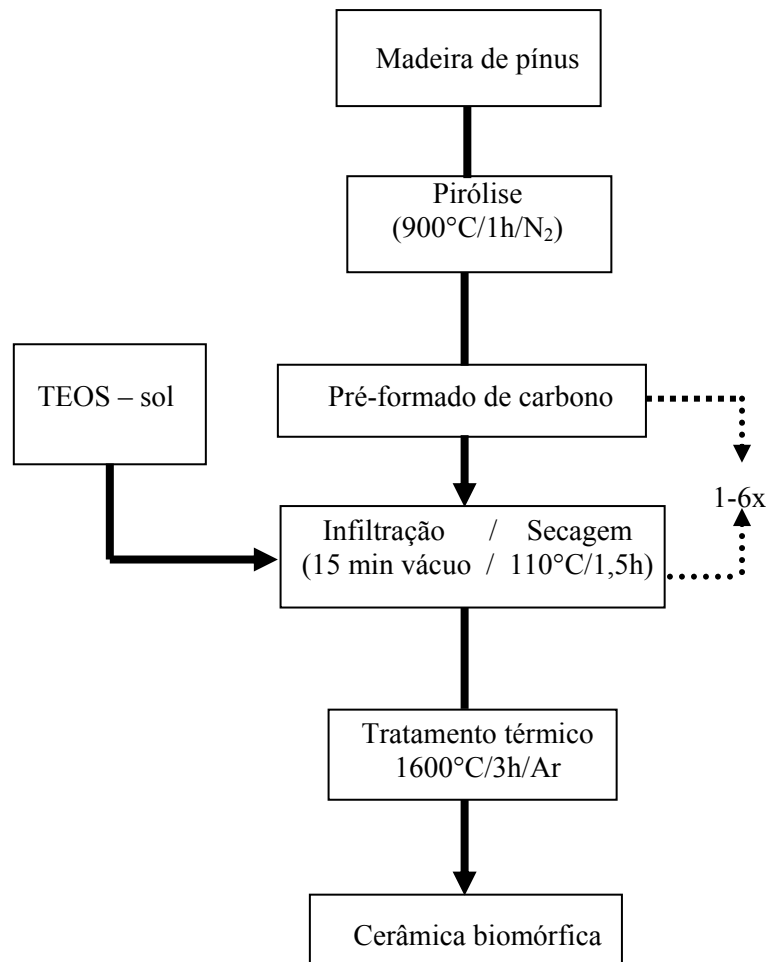


Figura 13 - Fluxograma ilustrando o processo realizado para formação de cerâmica biomórfica.

4.7 CARACTERIZAÇÃO DO PRÉ-FORMADO DE CARBONO E DA CERÂMICA BIOMÓRFICA

4.7.1 POROSIDADE

Foram realizadas medições das dimensões dos pré-formados de carbono com o auxílio de um paquímetro digital e da massa em balança analítica (Sauter).

Com isso, obteve-se a densidade geométrica do pré-formado, com a qual se calcula a porosidade (P) da amostra utilizando a seguinte expressão:

$$P(\text{Vol}\%) = [1 - (D_g / D_p)] \times 100 \quad (13)$$

4.7.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Algumas amostras de pré-formados e de madeiras cerâmicas foram selecionadas para análise microestrutural utilizando microscópio eletrônico de varredura, modelo Philips 3.0. Por meio desta análise pode-se observar a morfologia da madeira após ser submetida a todos os processos propostos, os caminhos percorridos pelo fungo durante o ataque à madeira, as aberturas deixadas nas paredes celulares e a formação da cerâmica biomórfica nas células da madeira.

Para a preparação das amostras para esta análise, utilizou-se a seguinte metodologia: a) acabamento superficial com o auxílio de uma lâmina acoplada em um micrótomo de deslizamento; b) recobrimento com ouro.

Para identificar a distribuição dos elementos químicos que compõem as amostras analisadas foi utilizada a técnica de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS).

4.7.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Para a identificação das fases cristalinas presentes nos materiais obtidos, utilizou-se a análise por difratometria de raios X em difratômetro Philips X-Pert, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), gerada em 40 kV e 30 mA ($2\theta = 0^\circ$ a 60° com passo de $2^\circ/\text{min}$). As amostras foram analisadas na forma de pó.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PERMEABILIDADE

As amostras no sentido axial apresentaram uma permeabilidade maior que as amostras no sentido radial. Isso já era esperado, pois as células da madeira estão dispostas no sentido axial do tronco.

A Figura 14 apresenta as imagens obtidas por meio de microscópio estereoscópio comparando os canais resiníferos de amostras atacadas pelos fungos e amostras referências.

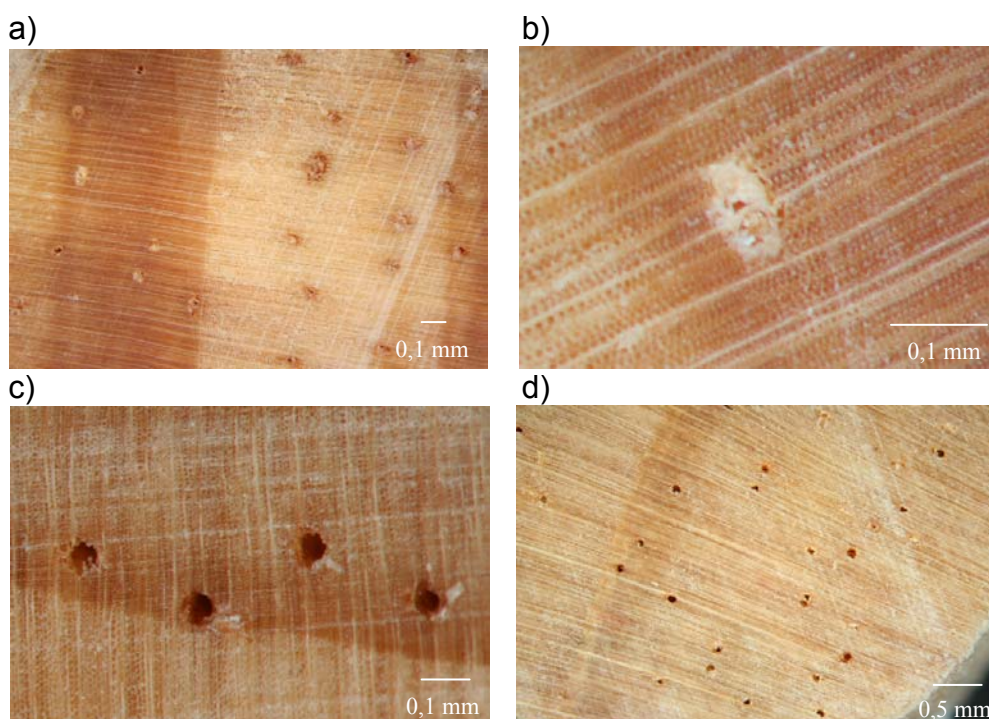


Figura 14 – Canais resiníferos dos corpos-de-prova utilizados no experimento. a) e b) amostras que não foram atacadas pelos fungos; c) e d) amostras submetidas ao ataque dos fungos.

Pode-se observar que os fungos consumiram as resinas localizadas nos canais resiníferos, que estão presentes em grande quantidade na madeira de *P. elliotii* var. *elliotii*. O aumento da permeabilidade ocorreu, também, pelas aberturas provocadas pelos fungos nos canais de resina presentes no sentido axial e pelo consumo dos extrativos livres no lúmen celular.

A Figura 15 apresenta o aumento da permeabilidade das amostras no sentido axial e o desvio padrão de cada semana de avaliação. O fungo *Trichoderma* sp., em todas as semanas, provocou um maior aumento de permeabilidade da madeira que o fungo *C. eucalypticola*.

Os dois fungos tiveram um aumento da permeabilidade maior na terceira semana, sendo para o fungo *Trichoderma* sp. o valor de $1087,8 \text{ cm}^3/(\text{cm} \cdot \text{atm} \cdot \text{s})$ e para o fungo *C. eucalypticola* de $1002,4 \text{ cm}^3/(\text{cm} \cdot \text{atm} \cdot \text{s})$. O alto desvio padrão observado nas médias de permeabilidade das semanas deve-se pela madeira ser um material natural, apresentando anéis de crescimento ao longo de seu tronco. Na mesma árvore, existem diferenças de propriedades químicas e mecânicas, assim como a distribuição de estruturas morfológicas do tronco não se dá de forma contínua e regular. Com isso, os fungos, ao atacarem as amostras de madeira, possuem dificuldades de penetração, fazendo-o percorrer caminhos que apresentem menor resistência e menor gasto de energia, levando a diferentes velocidades de ataque.

Estes resultados estão de acordo com os apresentados por Bonfa et al [69], que analisaram a produção das enzimas manganês peroxidase, lacase e lignina peroxidase

pela ação dos fungos de degradação *Gloeophyllum striatum*, *Phellinus rimosus* e *Coriolopsis byrsina*, pelo método de fermentação sólida, em bagaço de cana-de-açúcar, palha de arroz e farelo de trigo. Os resultados mostraram que os fungos possuem excelente potencial de produção da enzima ligninase e a maior produção ocorreu na terceira e quarta semana podendo ser concluído que neste período o fungo atinge seu máximo da atividade enzimática, voltando a ter uma baixa ação nas semanas seguintes.

Como os corpos-de-prova cilíndricos utilizados foram coletados da base de uma mesma árvore, porém com diferenças de distância em relação casca-medula, estes, quando comparados, não apresentaram total semelhança entre si. As diferenças morfológicas ou mecânicas, causados pela diferença de deposição de substância no tronco, ocasionaram as diferenças na velocidade e no grau de ataque dos fungos.

Portanto, entre a segunda e quarta semana de ataque a permeabilidade ao ar no sentido axial da madeira de *P. elliotii* var. *elliottii* atingiu valores máximos mantendo uma pequena variação da média, sendo possível observar que a velocidade de degradação e o aumento da permeabilidade se estabilizaram nessa faixa de tempo.

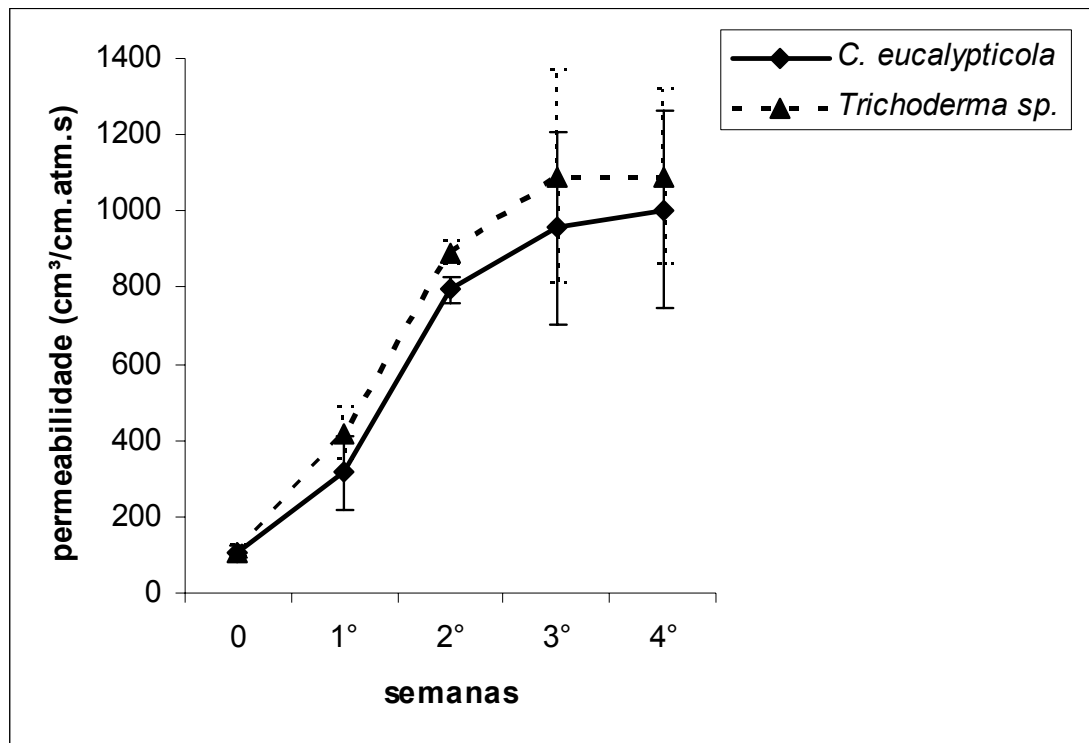


Figura15 - Permeabilidade da madeira de *P. elliotii* var. *elliotii* no sentido axial, atacada pelos fungos *Trichoderma sp.* e *C. eucalypticola*, ao final de 4 semanas.

A Figura 16 apresenta o aumento da permeabilidade das amostras no sentido radial, com os respectivos desvios padrões. O fungo *Trichoderma sp.* e o fungo *C. eucalypticola* causaram um aumento semelhante da permeabilidade durante as quatro semanas de avaliação. Corpos-de-prova no sentido radial apresentaram uma permeabilidade bem menor do que os corpos-de-prova no sentido axial, pois no sentido perpendicular às células o fluxo de fluidos no interior das amostras ocorre pelas células do raio ou pelas pontoações presentes nas paredes celulares.

As máximas permeabilidades foram encontradas na quarta semana com valores de $29 \text{ cm}^3/(\text{cm.atm.s})$ para o fungo *Trichoderma sp.* e $31 \text{ cm}^3/(\text{cm.atm.s})$ para o fungo *C. eucalypticola*, respectivamente. O alto desvio padrão apresentado a partir da primeira semana de ataque se deve aos diferentes caminhos percorridos pelo fungo

dentro das amostras, sendo este preferível pelas células do raio, ou através de aberturas provocadas nas paredes celulares das fibras, ou ainda através do rompimento das membranas das pontoações.

Acredita-se, também, que o fungo tem maior dificuldade de penetração na madeira quando esta se encontra no sentido radial, por causa das barreiras mecânicas que as células da madeira apresentam ao fungo. Alguns autores [28] afirmam que os fungos penetram suas hifas na madeira através do parênquima radial ou raios da madeira por ser uma maneira mais fácil de penetração, com um gasto menor de energia.

A ação dos dois fungos foi comprovada nos dois sentidos da madeira observando o aumento da permeabilidade ao final das quatro semanas quando comparados com os valores antes do ataque ($14,5 \text{ cm}^3/(\text{cm}.\text{atm}.\text{s})$ para amostras no sentido radial e $108 \text{ cm}^3/(\text{cm}.\text{atm}.\text{s})$ para amostras no sentido axial).

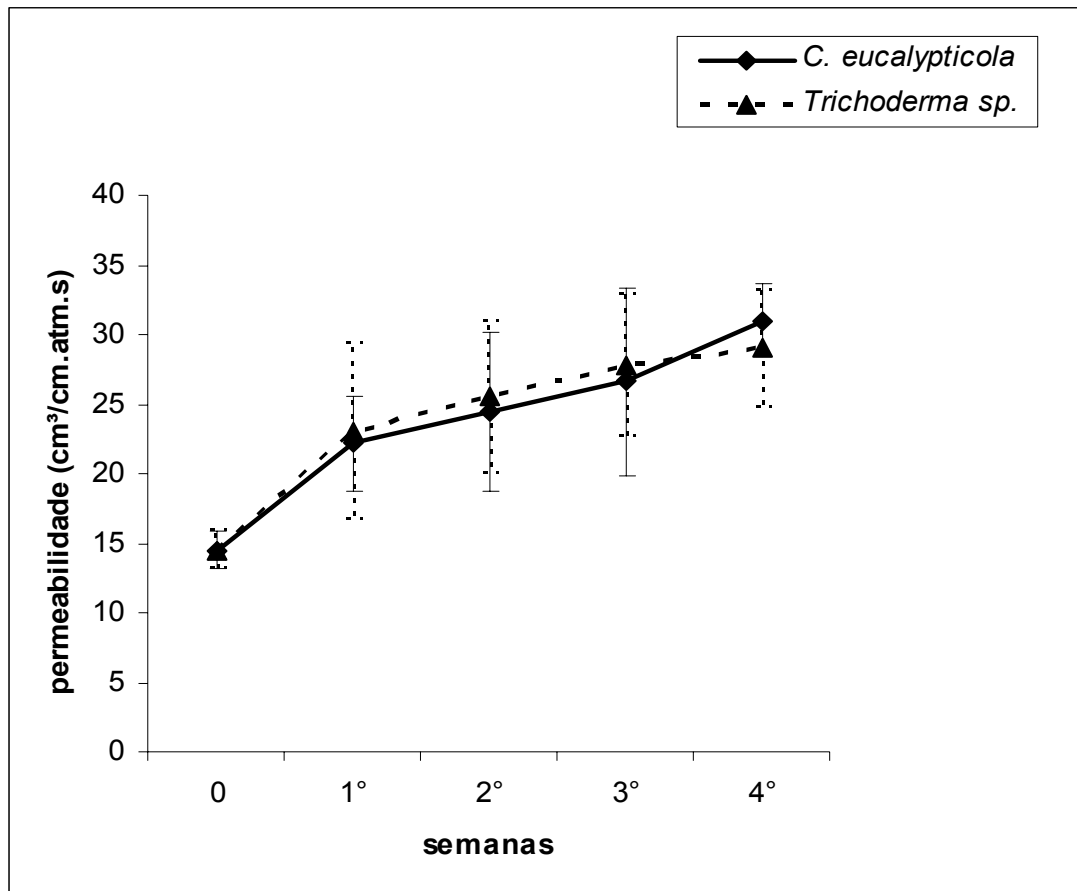


Figura 16 - Permeabilidade da madeira de *P. elliotii* var. *elliotii* no sentido radial, atacada pelos fungos *Trichoderma sp* e *C. eucalypticola*, ao final de 4 semanas.

5.2 DENSIDADE PICNOMÉTRICA

Pela técnica de picnometria ao hélio foram encontrados os valores da densidade picnométrica da madeira de *P. elliotii* var. *elliotii*. Foram encontrados os valores médios de $1,34 \pm 0,01$ g/cm³ para amostra referência, $1,41 \pm 0,01$ g/cm³ para amostras com quatro semanas de ataque pelo fungo *C. eucalypticola* e $1,41 \pm 0,01$ g/cm³ para amostras com três semanas de ataque pelo fungo *Trichoderma sp*.

As amostras atacadas pelos fungos apresentaram densidade picnométrica maior que a amostra referência. Isso ocorreu devido à existência de micélios vestigiais no interior das amostras atacadas e a formação de substâncias no interior da madeira como consequência da ação metabólica dos fungos. Além disso, as madeiras atacadas pelos fungos não diminuíram sua densidade devido ao ataque ser realizado, em sua maior parte, às membranas das pontoações, as quais possuem baixa massa, por serem formadas apenas por uma fina rede de microfibrilas de celulose, presente na parede primária. Segundo a literatura, os fungos manchadores internos podem diminuir a densidade em apenas 1% [36].

5.3 – POROSIDADE

A Figura 17 apresenta os resultados da porosidade dos pré-formados de carbono pirolisados a 900 °C durante 1 h em atmosfera de N₂, os quais foram submetidos ao ataque dos fungos *Trichoderma sp.* e *C. eucalypticola*. no sentido radial, durante quatro semanas. Pode-se observar que foi possível obter um ganho de porosidade de aproximadamente 8% nos pré-formados atacados pelo fungo *Trichoderma sp.*, quando comparada a porosidade inicial (referência) com a final (4^o semana).

Para os pré-formados atacados pelo fungo *C. eucalypticola* o ganho de porosidade foi de aproximadamente 14%, quando comparada a porosidade inicial com a final.

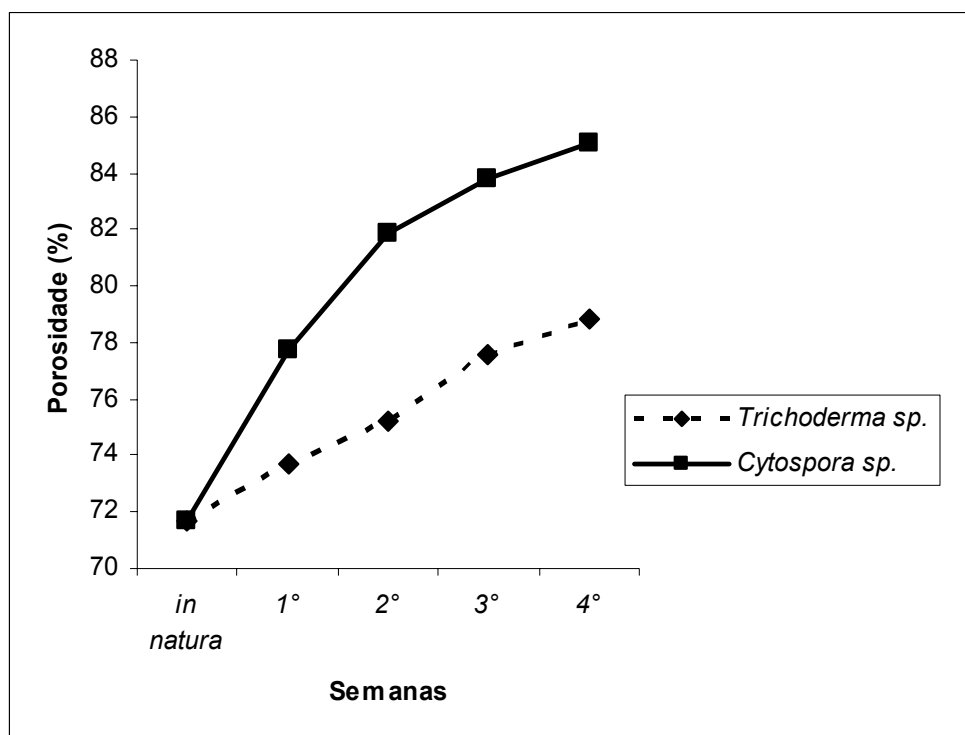


Figura 17 – Porosidade em pré-formados de carbono de *Pinus Elliottii* var. *Elliottii*, atacados pelos fungos *Trichoderma sp.* e *C. eucalypticola*, no sentido radial.

A Figura 18 apresenta os resultados da porosidade dos pré-formados de carbono pirolisados a 900°C/1h/N₂, os quais foram submetidos ao ataque dos fungos *Trichoderma sp.* e *C. eucalypticola* no sentido axial, durante quatro semanas.

Os resultados mostram que os dois fungos aumentaram em, aproximadamente, 10 % a porosidade dos pré-formados de *P. Elliottii* var. *Elliottii*.

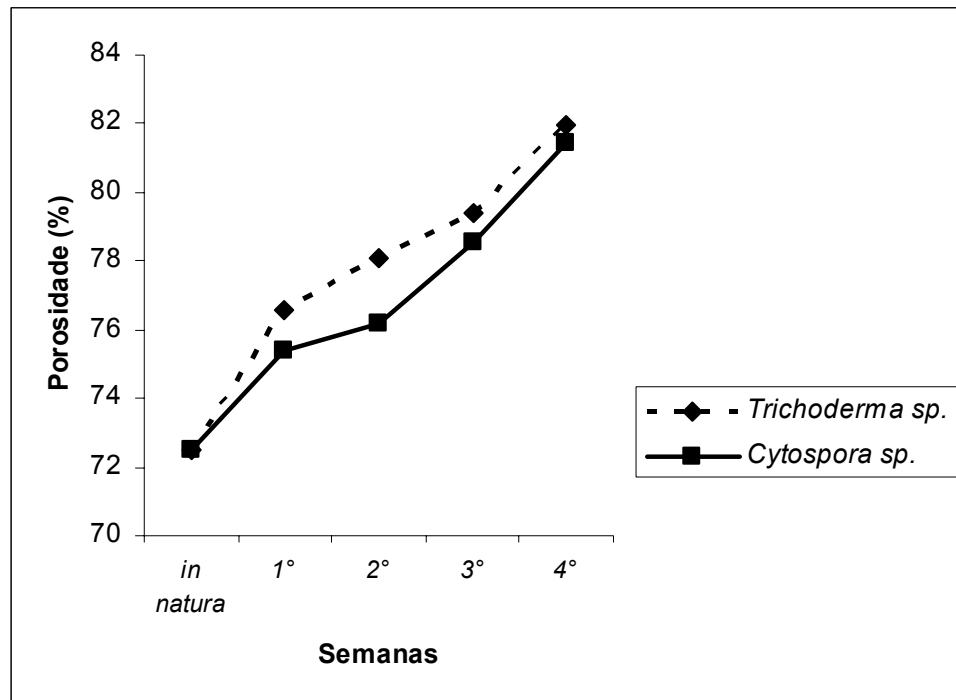


Figura 18 – Porosidade em pré-formados de carbono de *Pinus elliottii* var. *elliottii*, atacados pelos fungos *Trichoderma sp.* e *C. eucalypticola*, no sentido axial.

O fungo *Trichoderma sp.* é classificado como fungo manchador superficial ou embolorador, que possui a característica de consumir preferencialmente a madeira de alburno, pois apresenta menor durabilidade e maior concentração de substâncias de reserva, afetando muito pouco as estruturas internas da madeira. Por isso, este fungo busca caminhos que apresentam maiores quantidades de extrativos livres da madeira, não consumindo extrativos mais complexos, como os presentes na parede celular. Assim, afetam menos a porosidade da madeira do que o fungo *Cytospora eucalypticola*. Já este fungo é classificado como fungo manchador interno e suas hifas atingem o interior da madeira, afetando suas paredes e células do raio, com uma ação muito rápida [70].

Estes resultados demonstram que, para a madeira disposta no sentido radial, o fungo *C. eucalypticola* foi melhor que o fungo *Trichoderma sp.* no aumento da porosidade na madeira de pínus, portanto, o fungo *C. eucalypticola* é mais efetivo ao percorrer a madeira no sentido radial, destruindo células de raio e as membranas das pontoações.

A porosidade medida está associada aos vazios no interior das células e às aberturas ou pontoações presentes nas paredes celulares dos traqueídeos, que tem a função de facilitar o transporte de substâncias de uma célula vizinha à outra. Está associada também ao rompimento das células do raio provocado pelos fungos, facilitando o fluxo na direção radial.

Com este aumento da porosidade nos sentidos radial e axial da madeira pode-se obter cerâmicas com porosidade aberta em todas as direções, ampliando o fluxo no interior do material para que este possa ser utilizado nas mais diferentes aplicações, como, por exemplo, em filtros para gases ou líquidos.

5.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Foram obtidas imagens por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura das amostras de madeira de *Pinus elliottii var. elliottii* atacada pelos fungos *Trichoderma sp.* e *Cytospora eucalypticola*. Pelas imagens obtidas pode-se comprovar a presença dos fungos no lúmen celular e da passagem das hifas de uma célula a

outra, ocasionando aberturas na parede celular ou rompendo as membranas das pontoações, localizadas na parede celular das fibras da madeira.

Na Figura 19 são observadas as hifas dos fungos no interior das células e o caminho percorrido entre células vizinhas através das pontoações, por imagens em MO.

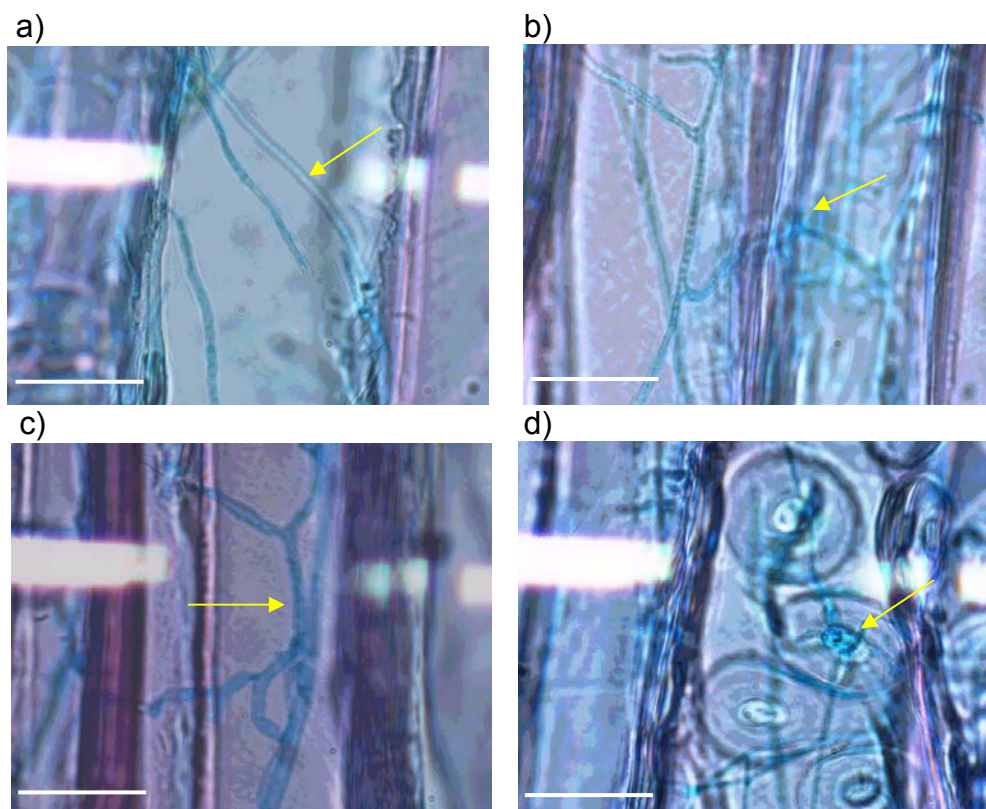


Figura 19 – Hifas dos fungos localizadas no interior das células da madeira. a) e c) mostram as hifas se deslocando no sentido axial da madeira; b) e d) mostram as hifas passando para as células vizinhas através das pontoações da parede celular. Aumento de 1000x (barra = 20 μ m).

As paredes celulares dos vegetais superiores variam quanto à sua composição e organização, mas são constituídas primariamente por celulose, hemiceluloses e lignina, formando uma estrutura complexa, cuja composição depende do tipo celular.

Para invadir a célula vegetal os fungos necessitam produzir e secretar enzimas, que serão utilizadas na degradação da parede celular. As hifas dos fungos produzem enzimas que desintegram componentes estruturais tornando-o assimilável através de mecanismos de transporte ativo e passivo. Alguns substratos podem induzir a formação de enzimas degradativas, as quais são importantes na degradação de compostos como a celulose, hemicelulose e lignina da parede celular [71]. Portanto, através dessas enzimas os fungos são capazes de percorrer o interior das células da madeira, passando de uma célula a outra, por aberturas que produzem na parede celular. Portanto, muitos fungos manchadores realizam aberturas nas paredes celulares pela ação mecânica, os quais utilizam apressórios para promover tais aberturas.

Pelas imagens de MEV da Figura 20, podem-se observar as aberturas produzidas pelos fungos na parede celular e o rompimento das membranas das pontoações presentes nas paredes das fibras da madeira.

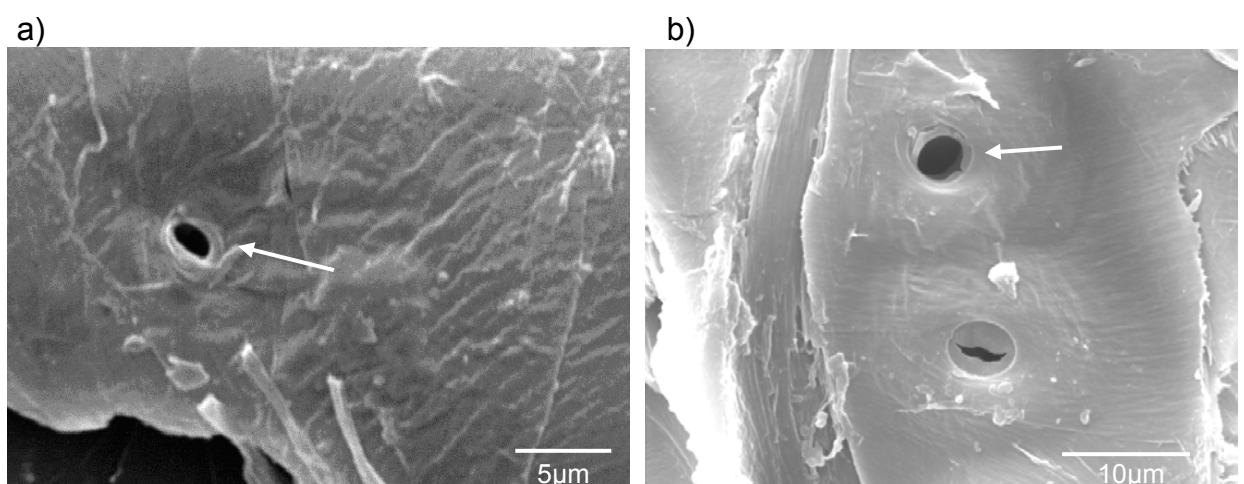


Figura 20 – Imagens obtidas por MEV da madeira atacada. a) abertura provocada pela ação dos fungos na parede celular; b) membrana da pontoação rompida pelo ataque dos fungos.

Essas aberturas são provocadas pela remoção da lignina e celulose sem a simultânea erosão da parede celular. A parede celular, mesmo que degradada, mantém sua forma original [72].

O rompimento das membranas das pontoações e as aberturas ocorridas na parede celular influenciam diretamente no aumento da permeabilidade e porosidade da madeira, mantendo a sua característica inicial com a preservação das estruturas da parede celular.

Tais aumentos facilitam o processo de infiltração do precursor cerâmico na madeira, uma vez que se obtém uma infiltração mais homogênea e com um maior fluxo do produto no interior da madeira.

5.5 OBTENÇÃO DE CERÂMICA BIOMÓRFICA

5.5.1 INFILTRAÇÃO DE TEOS NA MADEIRA

Os pré-formados de carbono infiltrados com sol de TEOS apresentaram um ganho de massa de aproximadamente 78 % para as amostras orientadas no sentido axial, aproximadamente 66 % para amostras radiais e aproximadamente 54 % para amostras sem ataque (referência). A ação individual dos fungos não foi avaliada, apenas se avaliou a infiltração em amostras com ou sem ataque.

A Figura 21 apresenta a variação percentual de ganho de massa em função do número de infiltrações da suspensão coloidal do precursor TEOS, seguindo as mesmas concentrações.

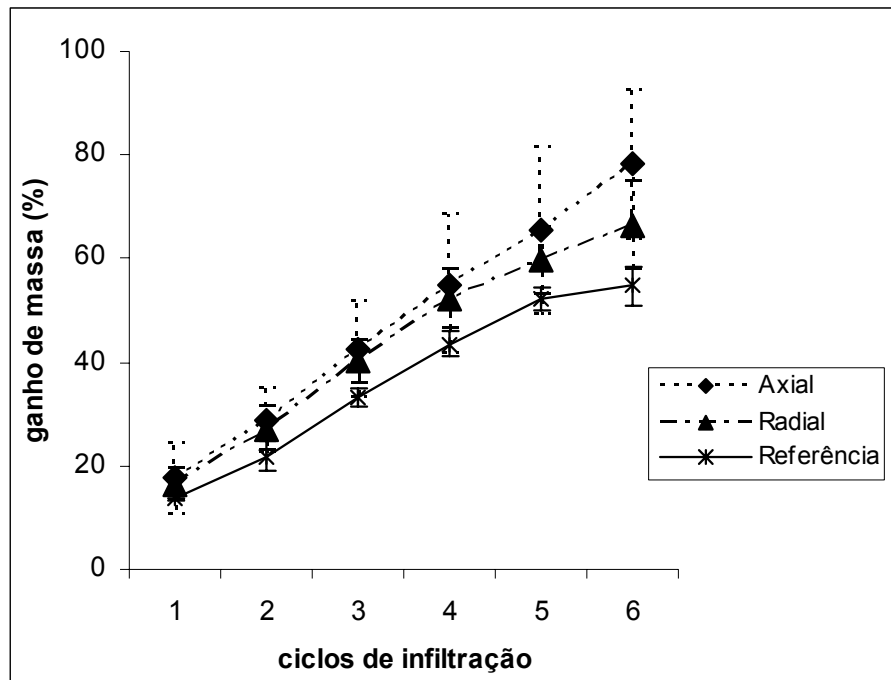


Figura 21 – Ganho de massa dos pré-formados de carbono pelo processo de infiltração/secagem, com sol de TEOS.

A conversão da microestrutura do material orgânico em cerâmica biomórfica está limitada pelo processo de infiltração, mais precisamente, pelo acesso dos precursores líquidos às células que compõem a matriz da madeira (traqueidais). O acesso a essas células é, por sua vez, limitado por pequenas aberturas dispostos nas paredes celulares [3].

O número de etapas de infiltração e o aumento de massa são limitados pela obstrução dos poros da superfície da madeira pelo gel. O avanço das infiltrações é

impedido após aproximadamente 4 ciclos. Com isso, o volume das amostras não é sempre completamente infiltrado [73]. No caso do pré-formado de carbono de pinus o ganho de massa através da infiltração da suspensão coloidal ocorreu até o último ciclo, demonstrando ser um processo eficiente para essa espécie, cujas células apresentam diâmetro entre 10-40 μm e pontoações com diâmetro entre 2-5 μm .

Pode-se observar que as amostras que foram submetidas ao ataque dos fungos apresentaram um ganho de sua massa maior quando comparada com a amostra referência. Isto foi possível devido às aberturas provocadas pelos fungos na parede celular, os quais facilitaram a entrada e a distribuição do precursor por toda superfície interna da madeira.

As amostras orientadas no sentido axial aumentaram sua massa ao final do processo aproximadamente 10 % a mais que as amostras orientadas radialmente, devido à maior facilidade de fluxo do precursor para o interior das células no sentido axial.

5.5.2 TRATAMENTO TÉRMICO

As Figuras 22 e 23 mostram as micrografias obtidas por MEV de pré-formados de carbono pirolisados em forno elétrico a 1600 °C durante 3 h em atmosfera de argônio, após processo de ataque pelos fungos e infiltração com precursor TEOS. Observa-se a formação de SiC-cerâmico na madeira de *Pinus elliottii* var. *elliottii* através da redução carbotérmica da sílica.

A microestrutura natural de *P. elliotii* var. *elliotii* foi reproduzida em cerâmica biomórfica composta de SiC/C. As características permaneceram semelhantes ao material de partida após conversão em cerâmica. As imagens mostram tamanhos de partículas de SiC em escala sub-micrométrica distribuídas pelas paredes celulares.

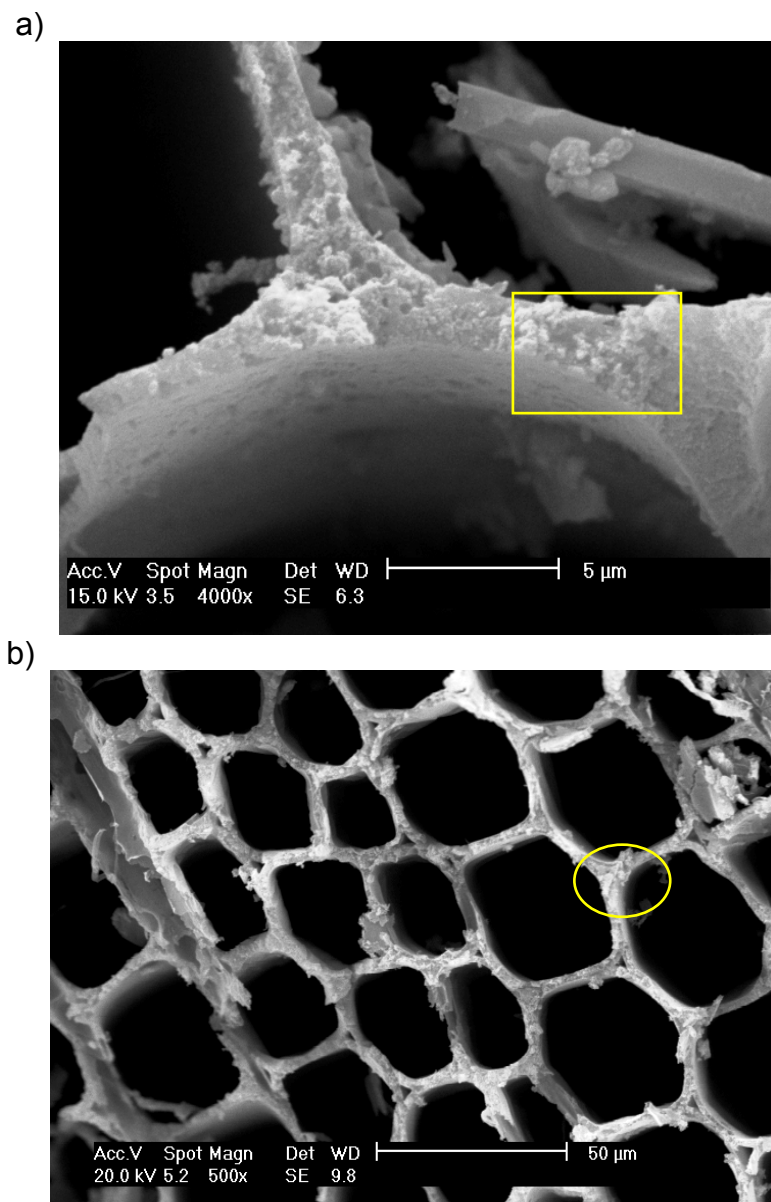


Figura 22 – Imagens obtidas por MEV da estrutura celular da amostra de *P. elliotii* var. *elliotii* convertida em cerâmica biomórfica. a) partículas de silício na parede celular e b) corte transversal.

Foi possível obter cerâmica biomórfica com porosidade por toda a extensão da parede celular, além de ser um material com estrutura de vasos unidirecionais.

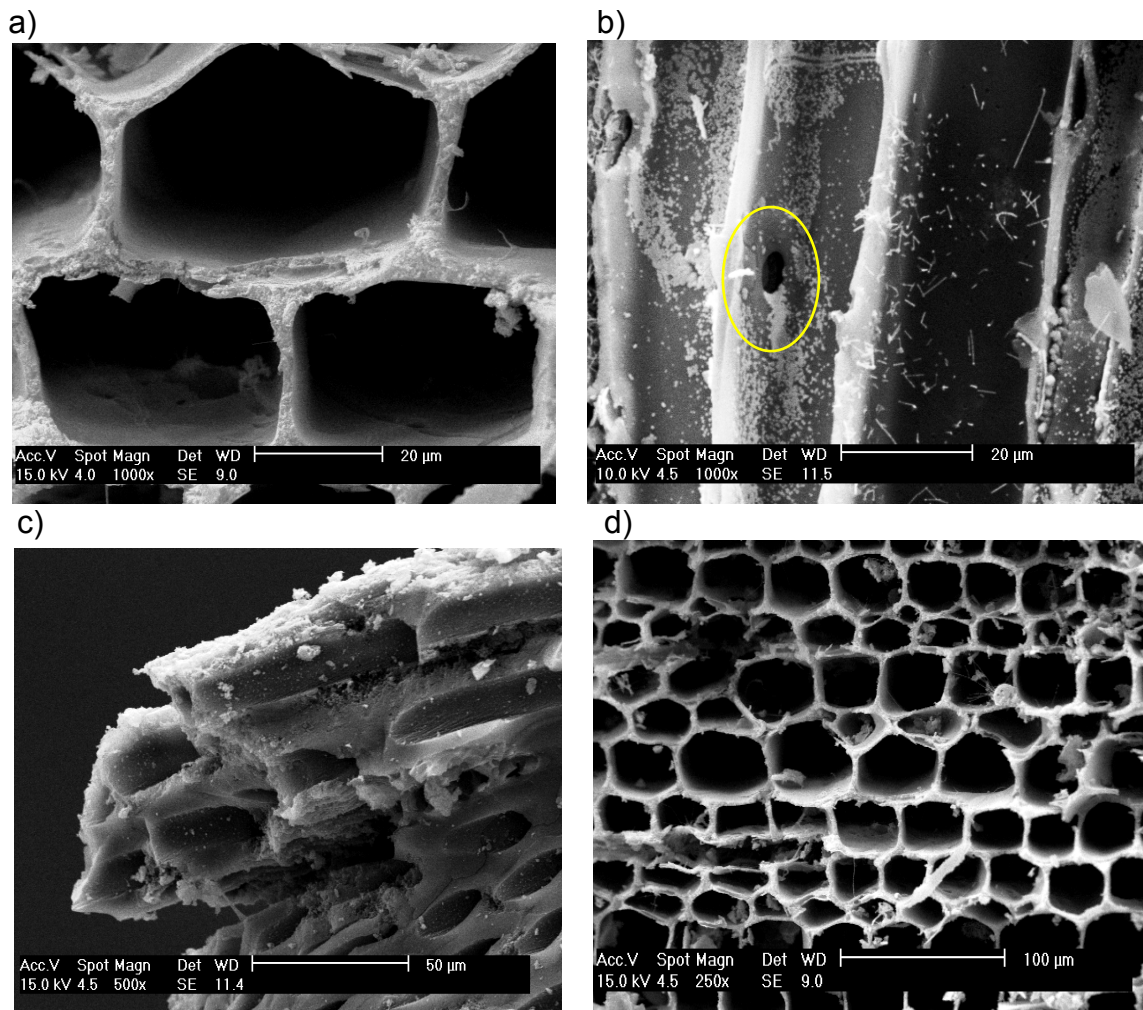


Figura 23 – Imagens obtidas por MEV da estrutura cerâmica da madeira de *P. elliotii* var. *elliotii*. a) e d) corte transversal; b) partículas de silício ao longo da parede celular e pontuação aberta; e c) feixes vasculares convertidos em SiC.

A Figura 24 mostra o espectro de EDS da região destacada na Figura 23.b). Os elementos carbono e silício aparecem em destaque na amostra da madeira de pínus comprovando a formação de carbeto de silício.

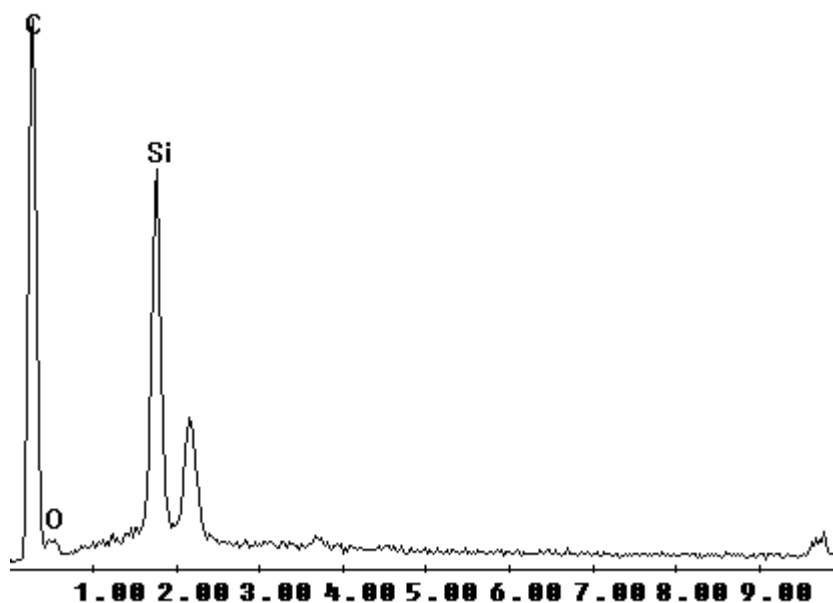


Figura 24 – Espectro de dispersão de energia do pré-formado de carbono pirolisado a 1600°C/3h/Ar.

A Figura 25 representa a perda de massa da madeira de *Pinus elliottii* var. *elliottii* após pirólise a 900 °C pelo período de 1 hora em N₂ e a 1600 °C pelo período de 3 horas em Ar. A maior perda de massa, aproximadamente 75 %, ocorreu na temperatura que variou de 25 °C a 900 °C. É nesta faixa de temperatura que ocorre a perda de água e a decomposição da matéria orgânica da madeira pela ação da temperatura.

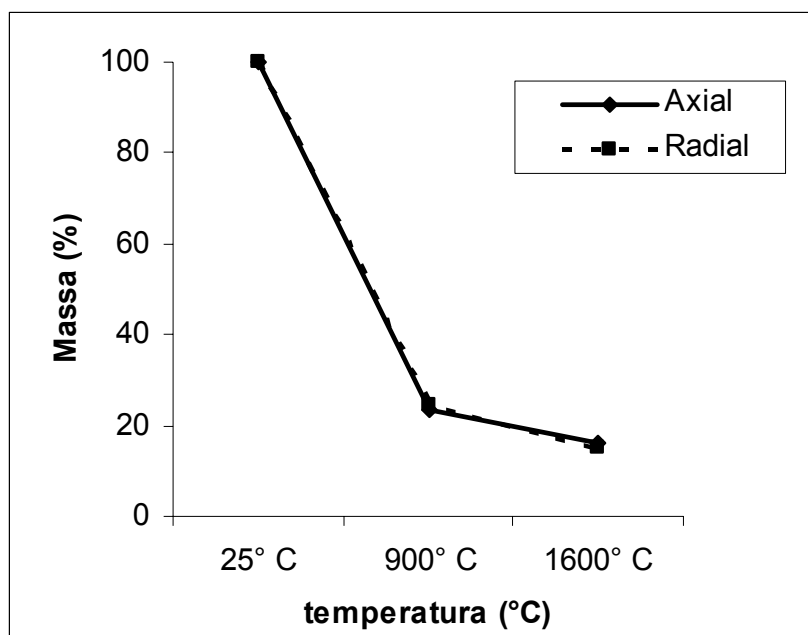


Figura 25 – Perda de massa das amostras de pinus após pirólise a diferentes temperaturas. $T=25^{\circ}\text{C} - 1600^{\circ}\text{C}$, em N_2 e Ar.

Os mecanismos envolvidos na conversão da celulose em carbono são: a) evaporação da água acumulada na madeira a 150°C , b) separação da água da estrutura celulósica entre 150 e 240°C , c) despolimerização e quebra das ligações C-O e C-C das unidades que envolvem a água, CO e CO_2 a $240 - 400^{\circ}\text{C}$, e d) formação de camadas de grafite acima de 400°C . A pirólise ocorre gradativamente de maneira que a hemicelulose é a primeira a $200 \pm 260^{\circ}\text{C}$, a celulose é a próxima entre 240 e 350°C e a lignina na faixa de 280 e 500°C [45]. Em temperaturas acima de 500°C ocorre, também, a decomposição do SiO_2 -gel em SiO_2 [60].

Acima de 800°C as reações de decomposição e reorganização são praticamente encerradas, permanecendo uma estrutura de carbono na amostra. O hidrogênio residual é liberado, acabam-se os defeitos e o grau de cristalinidade das unidades de carbono aumenta com a temperatura [74].

Acima de 1200 °C começa a ocorrer a redução carbotérmica do SiO_2 formando SiC. A perda de massa observada a 1600 °C em relação a 900 °C foi de aproximadamente 10 %, correspondente à liberação de carbono restante que não reagiu na infiltração com o precursor SiO_2 e foi liberado na forma de CO/CO₂.

A Figura 26 apresenta a curva termogravimétrica do carbeto de alumínio biomórfico derivado do ratam e pinheiro durante a oxidação ao ar, retirado da literatura [75]. As perdas de massas do carbeto de alumínio foram de 23% e 35%, respectivamente.

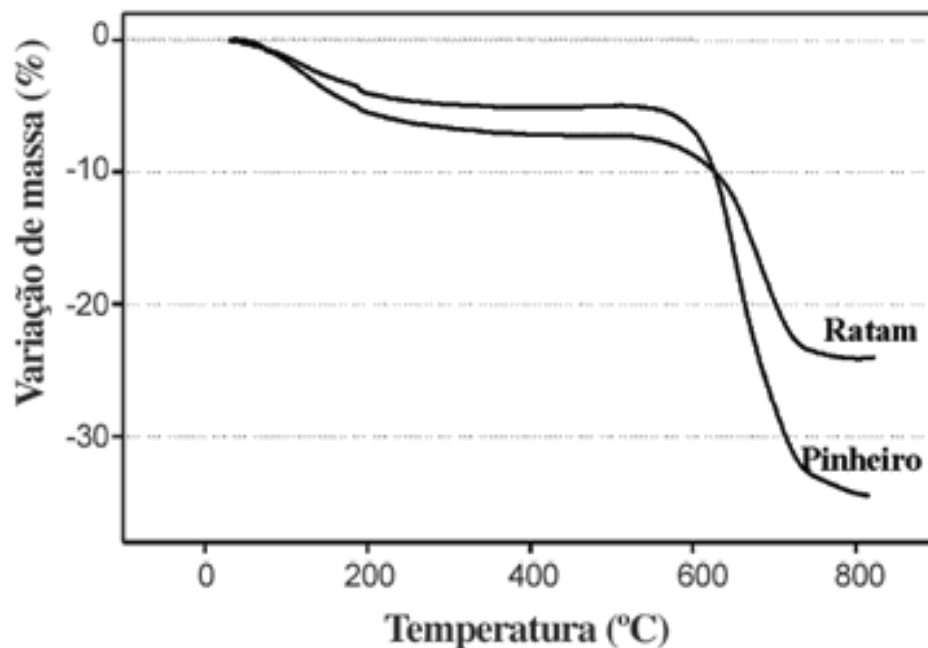


Figura 26 – Análise termogravimétrica do carbeto de alumínio biomórfico derivado do ratam e pinheiro durante a oxidação [75].

A perda de massa e a retração dependem diretamente da composição e estrutura molecular da madeira [42]. As alterações dimensionais na madeira não são isotrópicas, comportando-se diferentemente nas direções radial, axial e tangencial [35].

A Figura 27 apresenta o grau de retração, em relação à amostra *in natura*, da amostra de pinus após pirólise a 900 °C em N₂ pelo período de 1 hora e após tratamento térmico a 1600 °C em Ar pelo período de 3 horas. Na direção axial, a retração foi de aproximadamente 26% após pirólise e de 28% após densificação. Na direção radial a retração foi de aproximadamente 29% após pirólise e de 34% após densificação.

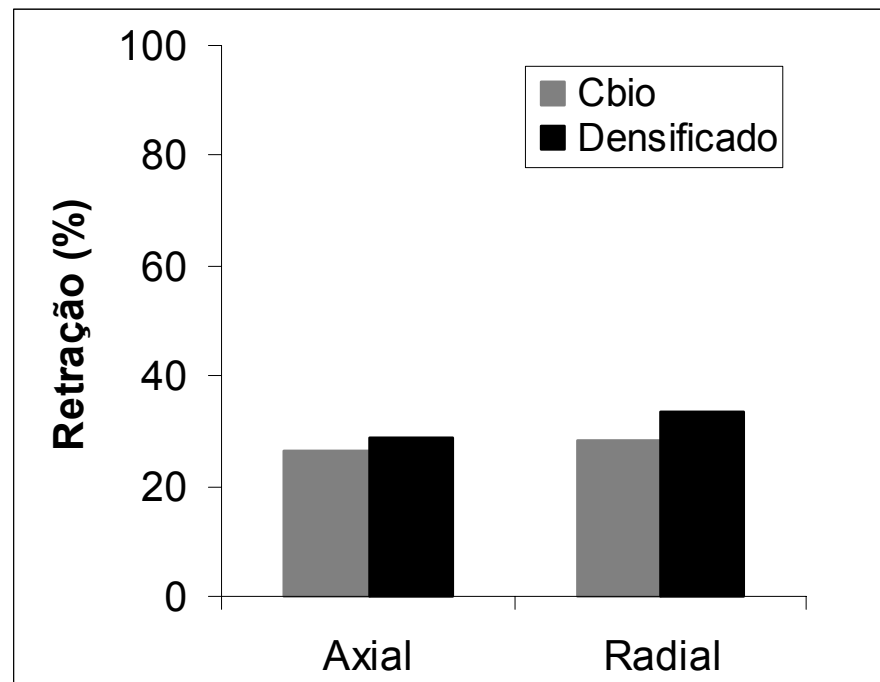


Figura 27 – Retração em relação à amostra *in natura* na direção axial e radial da amostra de pinus após pirólise a 900°C/1h/N₂ e após tratamento térmico a 1600°C/3h/Ar.

A pirólise da madeira em pré-formados de carbono envolve uma retração anisotrópica nas dimensões de aproximadamente 20 % na axial, 30 % na radial e 40 % na tangencial. A magnitude da retração depende da orientação axial das fibras de celulose na parede celular e dos raios do parênquima, orientados radialmente, que determina uma alta dureza na estrutura celular nas direções radial e axial, mas permite uma grande tensão na direção tangencial durante a pirólise [76].

Os resultados obtidos estão de acordo com Wenzel [76], cujas amostras apresentaram uma retração anisotrópica nas dimensões, com uma média de 25-30 % no sentido axial e 30-35 % no sentido radial da madeira de *Pinus elliottii*, após tratamento térmico.

5.5.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A Figura 28 mostra um difratograma de raios X de um pré-formado de carbono/sílica pirolisado a 1600 °C durante 3 h em fluxo de argônio. Nota-se a presença de picos de difração em $2\theta = 36^\circ$ correspondente à fase SiC β , além de um pico em $2\theta = 22^\circ$, característico da fase de cristobalita α .

A formação de SiO₂ deve-se da reação incompleta da redução carbotérmica derivado do precursor TEOS (tetraetil-ortossilicato) Si(OC₂H₅)₄, conforme representado pelas Equações 3, 4 e 5. A formação do SiC β deve-se a redução carbotérmica da sílica pelo carbono, resultante da decomposição de compostos orgânicos.

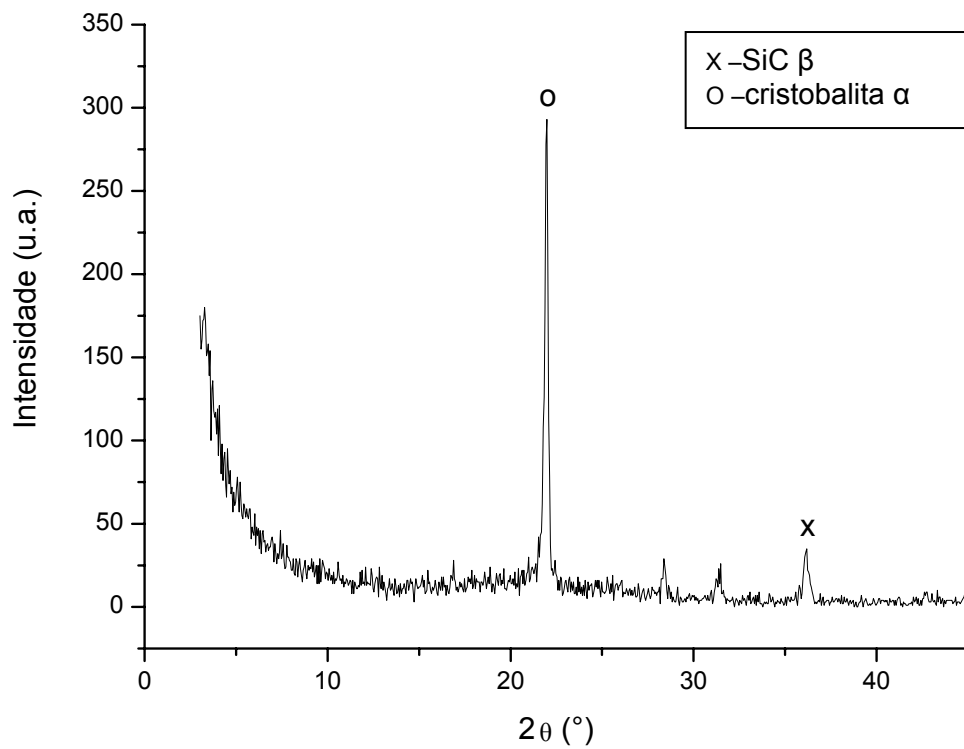


Figura 28 - Difratoograma de raios X de um pré-formado de carbono/sílica pirolisado a 1600 °C durante 3 h em argônio

6. CONCLUSÕES

- As duas espécies de fungos aumentaram a permeabilidade da madeira de *P. elliotii* var. *elliotii* ao final de 4 semanas de ataque; as amostras orientadas no sentido axial obtiveram um maior aumento da permeabilidade do que amostras orientadas no sentido radial.
- O fungo *Trichoderma sp.* promoveu um aumento da permeabilidade na madeira mais acelerado que o fungo *C. eucalypticola*.
- A porosidade em pré-formados de carbono da madeira de *P. elliotii* var. *elliotii* variou de acordo com a utilização de fungos xilófagos ao final de 4 semanas de ataque em laboratório. O fungo *Trichoderma sp.* aumentou em aproximadamente 5 % a porosidade em amostras orientadas no sentido radial e em aproximadamente 8 % em amostras orientadas no sentido axial da madeira. Já o fungo *C. eucalypticola* aumentou em aproximadamente 12 % a porosidade em amostras orientadas no sentido radial e em aproximadamente 8 % em amostras orientadas no sentido axial da madeira.
- A partir de análises microestruturais e morfológicas foi possível verificar a presença de hifas dos fungos no interior das células da madeira. Além disso, foram observadas aberturas na parede celular e rompimentos das membranas das pontoações das fibras da madeira por ação dos fungos.

- Obteve-se cerâmica biomórfica na madeira de *P. elliotii* var. *elliotii*, composto de SiC/C ao longo das estruturas celulares, pelo processo de infiltração de um precursor polimérico e tratamento térmico a 1600 °C em argônio, com características microestruturais semelhantes às dos precursores naturais utilizados como modelos.

7. RECOMENDAÇÕES FINAIS

A infiltração com precursores cerâmicos em pré-formados de carbono, derivados da madeira, oferece um versátil processo para produzir novos compostos cerâmicos com uma exclusiva orientação microestrutural, além de apresentar alta distribuição de poros, alta dureza e alta resistência às ações físicas e químicas.

Cerâmicas celulares com estrutura de poros homogênea (monomodal) ou heterogênea (multimodal, ou fractal), podem ser de grande interesse para aplicações em filtros de gases a altas temperaturas, catalisadores utilizados em tecnologia ambiental e energética, suportes imobilizadores resistentes à corrosão para células vivas, enzimas e microorganismos em medicina e biotecnologia.

Os resultados deste trabalho sugerem que as cerâmicas biomórficas com grau de porosidade controlado podem ser utilizadas para materiais que necessitam de uma característica única do material, como filtros e implantes porosos.

Novas espécies de fungos e de madeira podem ser testadas para trabalhos futuros, buscando aproveitar a diversidade de espécies fúngicas e da flora que as florestas brasileiras oferecem.

REFERÊNCIAS

- [1] RAK, Z.S. Advanced forming techniques in ceramics. **Energy Efficiency Materials Technology**. W.H. Tazelaar, 2000.
- [2] CAO, J.; RAMBO, C. R.; SIEBER, H. Preparation of porous Al₂O₃ ceramics by biotemplating of wood. **Journal of Porous Materials**, v.11, n 3, p.163-172, 2004.
- [3] RAMBO, C.R. **Síntese e caracterização de cerâmica biomórfica**. 2001. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear/Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [4] RAMBO, C. R.; SIEBER, H. Novel synthetic route to biomorphic Al₂O₃ ceramics. **Advanced Materials**, v.17, n. 8, p. 1088-1091, 2005.
- [5] GREIL, P. Biomorphous ceramics from lignocellulosics. **Journal of the European Ceramic Society**, v.21, n. 2, p.105-118, 2001.
- [6] SIAU, J. F. **Transport processes in wood**. Berlin: Springer-Verlag, 1984. 245p.
- [7] SIEBER, H.; HOFFMANN, C.; KAINDL, A.; GREIL, P. Biomorphic cellular ceramics. **Advanced Engineering Materials**, v.2, n. 3, p. 105-109, 2000.
- [8] SINGH, M. Environment conscious ceramics (Ecoceramics). **Ceramic Engineering and Science Proceedings**, v. 21, n. 4, p. 39-44, 2000.
- [9] MARTÍNEZ, A. T.; SPERANZA, M.; RUIZ-DUEÑAS, F. J.; FERREIRA, P.; CAMARERO, S.; GUILLÉN, F.; MARTÍNEZ, M. J.; GUTIÉRREZ, A.; DEL RIO, J. C. Biodegradation of lignocellulosics: microbial, chemical and enzymatic aspects of the fungal attack of lignin. **International Microbiology**, v. 8, n. 3, p. 195-204, 2005.

[10] GLASSER, W. A. Chemical products from lignocellulosics. **Materials Research Society Bulletin**, v. 19, n. 2, p. 46, 1994.

[11] McCANN, M. C.; ROBERTS, K.; WILSON, R. H.; GIDLEY, M. J.; GIBEAUT, D. M.; KIM, J. B.; CARPITA, N. C. Old and new ways to probe plant cell-wall architecture. **Canadian Journal of Botany**, v. 73, p. 103-113, 1995.

[12] HAIGLER, C. H. The functions and biogenesis of native cellulose. In: NEVELL, T. P.; ZERONIAN, S. H. (Ed.). **Cellulose Chemistry and its Applications**, England: Ellis Horwood, p. 30-83, 1985.

[13] Utilização Estrutural da Madeira. In: **Departamento de Engenharia de Estruturas [home page]**. Disponível em: <www.set.eesc.usp.br/lamem/ueint.htm>. Acesso em: 19 set. 2008.

[14] KLOCK, U. MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da madeira**. Manual didático, 3º Ed. Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba: 2005

[15] FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions**. New York: Waster & Grugter, 1984.

[16] PEREIRA, A. **Congresso Internacional do Pinus Joinville-SC**. Agosto de 2004. Disponível em: <<http://www.porthuseventos.com.br/eventos2004/imprensa%202506.htm>>. Acesso em: 10 out. 2006.

[17] NETO, M. C. A alternativa do pínus no Brasil. In: Pínus: uma alternativa de mercado. **Revista da Madeira**, v.12, n. 68, dez. 2002.

[18] SCHULTZ, A. R. **Botânica Sistemática**. Porto Alegre: Globo, 1968.

[19] WATAI, L. T. Substituição de espécies de madeira nativas por madeiras de reflorestamento. In: CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 6., 1990, Campos do Jordão. **Anais**. São Paulo: SBS/SBEF, 1990, v.1, p.131-133.

[20] BURGER, L. M.; RICHTER, H. G. **Anatomia da Madeira**. São Paulo: Nobel, 1991.

[21] WHEELER, E. A. **Softwood Anatomy**. Disponível em:

<<http://legacy.ncsu.edu/classes/wps202002/semendr.jpg>>. Acesso em: 18 set. 2008.

[22] JANKOWSKY, I. P., BARILLARI, C. T.; FREITAS, V. de P. Tratamento preservativo da madeira de Pinus. **Revista da Madeira**, Curitiba, edição especial, p. 110-116, 2002.

[23] OLIVEIRA, A. M. F.; LELIS, A. T.; LEPAGE, E. S.; CARBALLERA LOPEZ, G. A.; OLIVEIRA, L. C. S.; CANEDO, M. D.; MILANO, S. **Agentes destruidores da madeira**. In: LEPAGE, E. S. (Coord.) Manual de preservação de madeiras. São Paulo: IPT, v.1, p. 99-279, 1986.

[24] ALEXOPOULOS, C. J.; MINS, C. W.; BLACKWELL, M. **Introductory mycology**. New York: John Wiley, 4° ed., 1996. 868p.

[25] ZABEL, R. A.; MORREL, J. J. **Wood microbiology decay and its prevention**. New York: Academic Press, 1992. 432p.

[26] BARILLARI, C. T. **Durabilidade da madeira do gênero *Pinus* tratada com preservantes: avaliação em campo de apodrecimento**. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais e Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, USP/ESALQ, São Paulo, 2002.

[27] EATON, R. A.; HALE, M. D. C. **Wood: decay, pests and protection**. London: Chapman & Hall, 1993.

- [28] SEABRIGHT, D. Eating away at the woodwork. **Asian Timber**, v. 14, n. 3, p. 46-47, 1995.
- [29] KIRK, T. K.; CULLEN, D. Enzymology and molecular genetics of wood degradation by white-rot fungi. In: YOUNG, R. A.; AKHTAR, M. (Ed.). **Environmentally friendly technologies for the pulp and paper industry**. New York: John Wiley and Sons, 1998. p. 273–308.
- [30] BIELY, P. Biotechnological potential and production of xylanolytic systems free of cellulases. **ACS Symposium Series**, v. 15, p. 25-28, 1994.
- [31] CHAGAS, E. P.; DURRANT, L. R. Decolorization of azo dyes by *Phanerochaete chrysosporium* and *Pleurotus sajorcaju*. **Enzyme and microbial technology**, v. 29, p. 473-477, 2001.
- [32] GOLD, M. H.; WARIISH, J.; VALLI, K. Extracellular peroxidases involved in lignin degradation by the white-rot basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium*. In: WHTAKER, J. R., SONNET, P. E. **Biocatalysis in Agricultural Biotechnology**. Washington: American Chemical Society, p. 127-140, 1989.
- [33] CRAWFORD, D. L.; POMETTO, A. L. Lignin-depolymerization activity of *Streptomyces*. In: WOOD, K., KELLOGG, S. T. **Methods in Enzymology**, v. 161, p. 238-249, 1988.
- [34] TIEN, M.; KIRK, K. T. Lignin peroxidase of *Phanerochaete chrysosporium*. In: WOOD, K.; KELLOGG, S. T. **Methods in Enzymology**, v. 161, p. 238-249, 1988.
- [35] GALVÃO, A. P. M.; JANKOWSKY, I. P. **Secagem racional da madeira**. São Paulo: Nobel, 1985.
- [36] WILCKEN, C.F.; LARANJEIRO, A. J.; LOUZADA, R. M. Microrganismos manchadores da madeira. **Série Técnica IPEF**, São Paulo, v. 13, n. 33, p. 91-96, 2000.

Edição dos Anais do 1º Simpósio do Cone Sul sobre Manejo de Pragas e Doenças de *Pinus*, 2000, Botucatu.

[37] MARK, J. E and CALVERT, P. D. Biomimetic, hybrid and in situ composites, **Materials Science and Engineering**, v. 1, p. 159-73, 1994.

[38] OTA, T.; TAKAHASHI, M.; HIBI, T.; OZAWA, M.; SUZUKU, H. Biomimetic process for producing SiC wood. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, n. 12, p. 3409-3411, 1995.

[39] LI, S.H; DE WIJN, J. R.; DE GROOT, K.; ZENG, Q. Y.; ZHOU, B. L. Reformed bamboo/ glass fabric/ aluminium composite as ecomaterial. **Journal of Materials Science**, v. 33, p. 2147-2152, 1998.

[40] NIENHIUS, C.; BARTHLOTT, W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. **Annals of Botany**, v. 79, n. 6, p. 667-677, 1997.

[41] SCALLAN, C. H. The structure of the cell-wall of wood – A consequence of anisotropic inter-microfibrillar bonding. **Wood Science**, v. 6, n. 3, p. 266-271, 1974.

[42] BACON, R.; TANG, M. M. Carbonation of cellulose fibers II – Physical property study. **Carbon**, v. 2, p. 221-225, 1964.

[43] ANTAL, M. J., Jr.; VARHEGYI, G. Cellulose pyrolysis kinetics: The current state of knowledge. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 34, n. 3, p. 703-717, 1995.

[44] BILBAO, R.; MURILLO, M. B.; MILLERA, A.; ARAUZO, J.; CALEYA, J. M. Thermal decomposition of a wood particle. Temperature profiles on the solid surface. **Thermochimica Acta**, v. 197, p. 431-442, 1992.

- [45] BYRNE, C. E.; NAGLE, D. C. Carbonization of wood for advanced materials applications. **Carbon**, v. 35, n. 2, p. 259-266, 1997.
- [46] CALVERT, P. Biomimetic ceramic and composites. **Materials Research Society Bulletin**. v. 17, p. 37-40, 1992.
- [47] SHIN, Y. S.; LIU, J.; CHANG, J. H.; NIE, Z. M.; EXARHOS, G. Hierarchically ordered ceramic through surfactant – templated sol-gel mineralization of biological cellular structures. **Advanced Materials**, v. 13, n. 10, p. 728-732, 2001.
- [48] MANN, S.; WEBB, J.; WILLIAMS, R. P. **Biomaterialization – chemics and biochemical perspectives**. Weinheim, Germany: VCH 1989.
- [49] LEO, R. F.; BARGHOON, E. S. Silicification of wood. **Botanical Museum Leaflets**, Harvard University, v. 25, n. 1, p. 1-47, 1976.
- [50] GREIL, P.; LIFKA, T.; KAINDL, A. Biomorphic cellular silicon carbide ceramics from wood: I. Processing and microstructure. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 14, p. 1961-1973, 1998.
- [51] VOGLI, E.; MUKERJI, J.; HOFFMAN, C.; KLADNY, R.; SIEBER, H.; GREIL, P. Conversion of oak to cellular silicon carbide ceramic by gas-phase reaction with silicon monoxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 6, p. 1236-1240, 2001.
- [52] TECHMAT – Tecnologia de Materiais Ltda. TECHAT – Materiais Cerâmicos Especiais [home page]. Disponível em: <<http://www.techmat.com.br/materiais.htm>>. Acesso em: 25 set. 2008.
- [53] PARK, J. K.; LUCAS, J. P. Moisture effect on SiC_p/6061 Al MMC: dissolution of interfacial Al₄C₃. **Scripta Materialia**, v. 37, n. 4, p. 511-516, 1997.

- [54] KRENKEL, W.; HENKE, T. Design of high performance CMC brake disks. **Key Engineering Materials**, v. 164-165, p. 421-424, 1999.
- [55] KAWAMURA, H. Application of structural ceramics in ceramics engines and diesel particulate filter (DPF). **Industrial Ceramics**, v. 19, n. 3, p. 200-203, 1999.
- [56] WALSH, D., LEBEAU, B., MANN, S. Morphosynthesis of calcium carbonate (vaterite) microsponges. **Advanced Materials**, v. 11, n. 4, p.324-328, 1999.
- [57] HITCHCOCK, S. J., MCENANEY, B., WATLING, S. J. Fibrous active carbons from coir. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 33, n. 3, p. 157-163, 1983.
- [58] SANGEETA, D. **Inorganic materials chemistry desk reference: Desk Reference**. New York: CRC Press, 1997.
- [59] HARIDAS, M. M.; BELLAR, J. R. Gellability zone for aluminium alkoxides. **Ceramics International**, v. 25, n. 7, p. 613-616, 1999.
- [60] BRINKER, B.; SCHERER, G. **Sol-gel science: The physical and chemistry of sol-gel processing**. San Diego: Academic Press, 1990.
- [61] HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Sol-gel process – physicochemical aspects. **Química Nova**, São Paulo, v. 18, p. 171-180, 1995.
- [62] BRINKER, C. J. Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.100, n. 1-3, p. 31-50, 1988.
- [63] HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**, v. 90, p. 33-72, 1990.

[64] CORRIU, R. J. P.; LECLERCQ, D. Recent development of molecular chemistry for sol-gel processes. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 35, n. 13-14, p. 1420-1436, 1996.

[65] WEN, J.; WILKES, G. L. Organic/inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach. **Chemistry of Materials**, v. 8, p. 1667-1681, 1996.

[66] MACKENZIE, J. D.; CHUNG, Y. J.; HU, Y. Rubbery ormosils and their applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 147-148, p. 271-279, 1992.

[67] SIAU, J. F. **Flow in wood**. Syracuse: Syracuse University Press, 1971.

[68] MAGALHÃES, W. L. E. Aumento da permeabilidade ao ar da madeira maciça submetida a compressão axial. **Comunicado Técnico**, dez 2003. 4p.

[69] BONFÁ, M. R. L.; XAVIER-SANTOS, S.; CARVALHO, C. C.; DA SILVA, R.; GOMES, E. Produção de ligninases por fungos de degradação branca em resíduos agroindustriais. In: XIV SINAUFERM (Simpósio Nacional de Fermentações), 2003, Florianópolis. **Anais**. Florianópolis: XIV Sinaferm, 2003.

[70] RUDMAN, P. The causes of natural durability in timber. Part XI. Some test on the fungi toxicity of wood extractives and related compounds. **Holzforschung**, v. 17, n. 2, p. 54-57, 1963.

[71] UFSC. Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. Grupo de processos biotecnológicos. **Fungos**. Disponível em: <http://www.enq.ufsc.br/labs/probio/disc_eng_bioq/trabalhos_pos2003/const_microorg/fungos.htm> Acesso em: jan. 2009.

[72] DILLON, A. Celulases. In: SAID, S.; PIETRO, R. C. L. **Enzimas como agentes biotecnológicos**. Ribeirão Preto: Legis Summa, 2004, p. 243-270.

[73] RAMBO, C. R.; CAO, J.; RUSINA, O.; SIEBER, H. Manufacturing of biomorphic (Si, Ti, Zr)-carbide ceramics by sol-gel processing. **Carbon**, v. 43, p. 1174-1183, 2005.

[74] OBERLIN, A. Carbonization and graphitization. **Carbon**, v. 22, p. 521-541, 1984.

[75] ANDRADE Jr, T. E; RAMBO, C. R.; SIEBER, H.; MARTINELLI, A. E.; MELO, D. M. A. Influência da temperatura de infiltração de alumínio gasoso em ligninocelulósicos nas propriedades de Al_2O_3 biomórfica. **Cerâmica**, São Paulo, v. 53, n. 325, p. 74-78, 2007.

[76] WENZEL, H. F. J. **Chemical Technology of Wood**. New York, Academic Press, 1970, p. 147-149.