



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FLORESTAS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FLORESTAL

SABRINA ALVARENGA SOARES

**RESSONÂNCIA PLASMÔNICA DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA EM MADEIRA
DE *Hevea brasiliensis***

Prof. Dr. JOÃO VICENTE DE FIGUEIREDO LATORRACA
Orientador

SEROPÉDICA, RJ
NOVEMBRO – 2018



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FLORESTAS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FLORESTAL

SABRINA ALVARENGA SOARES

**RESSONÂNCIA PLASMÔNICA DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA EM MADEIRA
DE *Hevea brasiliensis***

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Florestal, como requisito parcial para a obtenção do Título de Engenheiro Florestal, Instituto de Florestas da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

Prof. Dr. JOÃO VICENTE DE FIGUEIREDO LATORRACA
Orientador

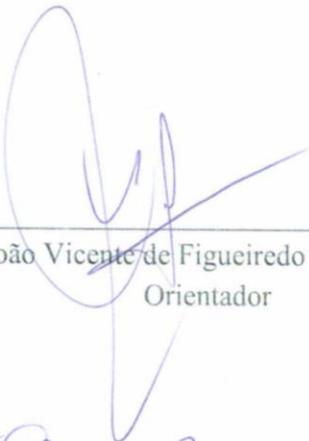
SEROPÉDICA, RJ
NOVEMBRO – 2018

**RESSONÂNCIA PLASMÔNICA DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA EM MADEIRA
DE *Hevea brasiliensis*.**

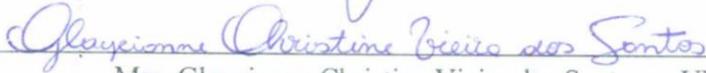
SABRINA ALVARENGA SOARES

Monografia aprovada no dia 13 de Novembro de 2018.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. João Vicente de Figueiredo Latorraca – UFRRJ
Orientador



Mrs. Glaycianne Christine Vieira dos Santos – UFRRJ
Membro



Mrs. José Henrique Camargo Pace – UFRRJ
Membro



Dr. Jonnys Paz Castro – UFRRJ
Membro

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais e aos meus irmãos, por sempre me apoiarem nessa longa caminhada.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente queria agradecer ao meus pais, Valdiza Marques Alvarenga Soares e Izaias Moreira Soares, por todo o investimento, compreensão, amor, e por sempre me incentivarem e nunca terem deixado eu desistir da minha graduação, mesmo em frente a todos os problemas. Espero um dia poder retribuir pelo menos metade do que vocês já fizeram por mim. Aos meus irmãos Bruno Alvarenga Soares e Barbara Gabrielle Alvarenga Soares por sempre estarem ao meu lado mesmo com toda essa distância.

Agradeço a Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro e ao curso de Engenharia Florestal por ter me acolhido nesses anos. Vivi momentos incríveis, conheci pessoas maravilhosas, aprendi muito com o meu curso e evolui bastante nesse período. Tenho certeza que me tornei uma pessoa melhor graças a tudo que vivi nesse lugar.

Agradeço ao meu orientador João Vicente de Figueiredo Latorraca, por ter me aceitado em sua equipe, desde quando fui monitora na disciplina de Secagem da Madeira até a monografia, e por não ter desistido de me orientar no meio do caminho, mesmo diante de toda correria. Ao José Henrique Camargo Pace por todo o apoio, puxões de orelha, conselhos e ensinamentos que me deu nesses últimos anos, e por ter me co-orientado nesse longo período. Ao Jonnys Castro por sempre me incentivar e não deixar que eu jogasse tudo para o alto nessa fase final e a todos da família NPQM (Núcleo de Pesquisa da Qualidade da Madeira).

Agradeço ao professor José Ferreira Netto pelo apoio e incentivo a pesquisa, me mostrando um mundo novo de possibilidades e influenciando diretamente na escolha do tema da minha pesquisa.

Agradeço aos meus amigos da República Maracanã que foram a minha família nos últimos 5 anos e fizeram com que alguns momentos se tornassem únicos. Vocês me ensinaram muito sobre companheirismo, parceria, cumplicidade e amizade. Tharles Pereira e Silva, Kaique Miranda da Silva, Marcello Souza e Gabriel Costa, obrigada por tudo! Vou sentir muitas saudades de todos vocês, e dos filhos Bud e Stella.

Agradeço a Maria Isabel Coelho Carvalho da Rocha, que se tornou minha irmã/melhor amiga, uma pessoa maravilhosa que eu tenho um carinho enorme, sempre esteve do meu lado nos piores e melhores momentos dessa graduação. Assim com Mariana Pinheiro Oliveira, que também

me acolheu no começo de tudo e sempre foi calma ao meio das tempestades, dona de uma personalidade ímpar e de um coração enorme.

Agradeço as minhas amigas Ana Carolina Ardito e Mariela Markies Egydio, presentes que a Rural me deu durante a graduação e que eu levo com muito carinho até hoje em minha vida, mostrando que o que a Rural constrói, nada pode destruir.

Agradeço ao Arnaldo Carlos Lucas que entrou na minha vida e em pouco tempo já fez diferença. Obrigada por me apoiar nessa fase final e colorir mais os meus dias. Você me mostrou que as coisas podem ser mais fáceis do que parecem, que eu consigo lidar com meus medos e inseguranças, e que posso sim alcançar meus sonhos e objetivos. Sou muito grata por cada segundo que passo do seu lado.

E por último, mas não menos importante, agradeço aos meus amigos Everton Fernandes, Beatriz Cardozo, Artur Bernardo, Victória Monteiro e Carlos Eduardo Silveira que nesses últimos anos sempre estiveram presentes quando eu mais precisei, seja para sentar em um bar, distrair a cabeça e trocar conversas fiadas, ou até mesmo na hora de dar conselhos mais sérios... sem vocês essa reta final teria sido bem mais difícil. Muito obrigada, de coração!

RESUMO

A madeira de Seringueira é considerada de baixa durabilidade natural por apresentar alta susceptibilidade ao ataque de fungos e insetos, e também alta instabilidade dimensional. Para evitar que problemas como esse ocorram, é recomendável tratar a madeira recém cortada ou submetê-la ao processo de secagem de forma adequada. Os objetivos desse estudo foram verificar o efeito da ressonância plasmônica em madeiras de *Hevea brasiliensis* impregnadas com nanopartículas de prata e analisar a influência desse tratamento no processo de secagem. A madeira utilizada foi do clone de seringueira tri composto (PB311-MDF180), de modo que a madeira foi submetida ao processo de impregnação de nanopartículas. No processo com prévia aplicação de vácuo (750 mmHg/30 minutos), as amostras ficaram imersas na solução de nanopartículas de prata a uma concentração de 22 ppm (Tratamento III) e 100 ppm (Tratamento IV). As amostras que não passaram pelo vácuo, ficaram imersas por 1h na solução de 100ppm de nanopartículas de prata (Tratamento II e V), e as amostras controle foram apenas imersas em água e sem vácuo (Tratamento D). No processo de secagem foi utilizado um aparelho composto por um sistema que consiste em um irradiador personalizado projetado usando quatro diodos emissores de luz de ~435 nm. A cada 10 minutos, o peso e a temperatura eram medidos e depois de estabilizadas, as amostras foram levadas para estufa para obtenção do peso seco e determinação da umidade final. A excitação com fontes LED revela-se uma maneira simples e econômica de promover reações assistidas por plasmon. O efeito da ressonância plasmônica pôde ser observado nas análises, onde as amostras impregnadas com nanopartículas de prata apresentaram valores mais altos de temperatura final e mais baixos de umidade final, comprovando que a energia absorvida resultou em uma conversão altamente eficiente de luz em calor na superfície das nanopartículas, influenciando no processo de secagem.

Palavras-Chave: nanotecnologia, seringueira, plasmon.

ABSTRACT

The wood of rubber tree is considered of low natural durability because it presents high susceptibility to the attack of fungi and insects, and also high dimensional instability. To avoid problems such as this, it is advisable to treat the freshly cut wood or submit it to the drying process. The objectives of this study was to verify the effect of plasmon resonance in *Hevea brasiliensis* wood impregnated with silver nanoparticles and to analyze the influence of this treatment on the drying process. The rubber wood used was of the clone tri compound (PB311-MDF180), so that the wood was subjected to the impregnation process of nanoparticles. In the process with previous vacuum application (750 mmHg / 30 minutes), the samples were immersed in the solution of silver nanoparticles at a concentration of 22 ppm (Treatment III) and 100 ppm (Treatment IV). The samples that did not pass through the vacuum were immersed for 1 hour in the solution of 100ppm silver nanoparticles (Treatment II and V), and the control samples were only immersed in water and without vacuum (Treatment I). In the drying process an apparatus consisting of a system consisting of a custom irradiator designed using four ~ 435 nm light emitting diodes was used. Every 10 minutes, the weight and temperature were measured and after stabilization, the samples were taken to the oven to obtain the dry weight and final humidity determination. The excitation with LED sources proves to be a simple and economical way of promoting assisted plasma reactions. The effect of plasmon resonance could be observed in the analyzes, where samples impregnated with silver nanoparticles presented higher values of final temperature and lower values of final humidity, proving that the energy absorbed resulted in a highly efficient conversion of light to heat on the surface of the nanoparticles, influencing the drying process.

Keywords: nanotechnology, rubber wood, plasmon.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE FIGURAS	x
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1. <i>Hevea brasiliensis</i>	3
2.2. Nanotecnologia e Nanopartículas metálicas	4
2.3. Ressonância Plasmônica	5
2.4. Nanopartícula de Prata e Madeira	6
3. MATERIAL E MÉTODOS	7
3.1. Coleta e preparo das amostras de madeira (amostragem)	7
3.2. Preparação das Nanopartículas de Prata	8
3.3. Aplicação de vácuo e impregnação de Nanopartículas de Prata	11
3.4. Processo de Secagem das Amostras	12
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	15
4.1. Umidade Final e Temperatura Final	15
5. CONCLUSÃO	19
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	20

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análise estatística da temperatura final para os diferentes tratamentos	15
Tabela 2 – Análise estatística da umidade final para os diferentes tratamentos	16

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Amostras separadas por espessuras diferentes.....	7
Figura 2 - Síntese de Nanopartículas de Prata.....	9
Figura 3 - Coloração indicando a redução da prata e a formação de nanopartículas.	9
Figura 4 - Espectro de UV-Visível de nanopartículas de prata.	10
Figura 5 - Esquema global da amostragem.	11
Figura 6 - Sistema de irradiação personalizado, com quatro LED's.	12
Figura 7 - Amostra centralizada no aparelho.....	13
Figura 8 - Interação Espessuras x Umidade Final e Espessuras x Temperatura Final	17
Figura 9 - Interação Sentidos x Umidade Final e Sentidos x Temperatura Final.....	18

1. INTRODUÇÃO

A necessidade da secagem da madeira sempre foi fundamental para preservar a matéria-prima, viabilizando o uso correto e aumentando o tempo de vida antes de ser utilizada em qualquer tipo de consumo. A secagem da madeira é um processo que visa a redução do seu teor de umidade até atingir um percentual considerado adequado para sua utilização. Essa técnica é essencial para que o desenvolvimento da indústria de produtos madeireiros possa crescer de uma forma mais racional, e também para que o produto possa atingir uma melhor qualidade com um mínimo de defeitos e no menor tempo possível, com o intuito de agregar valor ao produto final.

A secagem oferece algumas vantagens como o aumento da resistência mecânica; redução na movimentação dimensional, evitando rachaduras e empeno; redução de ataques e proliferação de fungos e insetos; permite também uma melhor tratabilidade aceitando pinturas, vernizes, ceras e outros materiais de acabamento, ou até mesmo a impregnação de produtos químicos preservativos e retardantes de fogo; e facilita a perfuração e o lixamento da madeira ao ser trabalhada.

A nanotecnologia tem se mostrado presente no cotidiano da sociedade, e no setor florestal, por exemplo, pode-se inserir nos diversos segmentos da cadeia produtiva da madeira, tanto no desenvolvimento de novos produtos quanto na agregação de valor e melhoria da qualidade daqueles tradicionalmente produzidos e comercializados. A nanotecnologia permite o acesso a propriedades da madeira totalmente diferenciadas em comparação às disponíveis nas suas utilizações convencionais.

Materiais trabalhados em nanoescala podem se tornar mais fortes ou ganharem propriedades como condução de calor e eletricidade, ficar mais reativos, mudar de cor e outros fenômenos. Nesse contexto, podemos citar as nanopartículas metálicas que são exemplos de materiais que vem apresentando bons resultados em estudos referentes à madeira.

Na secagem o calor é transferido para a seção de núcleo da madeira, principalmente por difusão, condução e convecção através dos vasos. No caso de amostras impregnadas com nanopartículas metálicas, esse material se encontra espalhado por todas as paredes celulares, vasos e pontoações, facilitando uma melhor transferência de calor no interior das amostras de madeira e conseqüentemente colaborando com a secagem (TAGUIYARI, 2012).

Os objetivos desse trabalho foram verificar o efeito da ressonância plasmônica em madeiras impregnadas com nanopartículas de prata e analisar a influência desse tratamento no processo de secagem.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. *Hevea brasiliensis*

A seringueira, pertencente ao gênero *Hevea*, da família Euphorbiaceae, tem a *Hevea brasiliensis* (Willd. ex Adr. de Juss.) Muell.-Arg. como a espécie mais importante do gênero (GONÇALVES et al., 2002).

LORENZI (2000) descreve a espécie como uma planta semidecídua, heliófita ou esciófita, naturalmente presente em solos argilosos e férteis da beira de rios e várzeas da região amazônica. Possui hábito ereto, podendo atingir 30 m de altura sob condições favoráveis e seu tronco varia entre 30-60 cm de diâmetro. É uma planta de origem tropical, de ciclo perene, cultivada e utilizada de modo extrativo, com a finalidade de produção de borracha natural por meio do seu látex (CAMPELO Jr., 2000).

Apesar de ser nativa da Região Amazônica, passou a ser cultivada em grandes monocultivos nas regiões Sudeste, Centro-Oeste, Bahia e Oeste do Paraná, e principalmente nos países asiáticos (MARINHO, 2006).

A madeira dessa espécie tem como característica não apresentar diferenciação entre cerne e alburno, possui um teor de umidade inicial entre 60 e 80%, e quando seca ao ar livre, a densidade varia entre 0,56 e 0,65 g/cm³ (KILLMANN e HONG, 2000).

Apresenta coloração branca, e devido à ausência de extrativos na madeira e a um alto teor de amido (7,5 a 12%) e açúcares livres (1,0 a 2,3%), apresenta baixa durabilidade natural, tornando a madeira altamente suscetível ao ataque de fungos e insetos (besouros e cupins) (MILINGLIANG e ZHIJUAN, 2008).

Por meio de estudos anatômicos, verificou-se que a madeira da seringueira apresenta fibras curtas e estrutura macroscópica uniforme, cerne e alburno indistintos, coloração marrom-pálida, camadas de crescimento distintas e irregulares, grã direta e textura média. A média do comprimento dos elementos de vaso é de 757,8 mm e das fibras é de 1501,21 mm, característico de fibras curtas. A análise química dessas fibras revelou um teor médio de 22,1% de lignina, 39,1% de celulose, 2,5% de extrativos e 74,5% de holocelulose (OKINO et al, 2000).

Quando a produção do látex diminui consideravelmente a ponto de não ser viável economicamente manter a extração, em torno de 25 a 30 anos, a exploração da madeira de

seringueira tem sido a alternativa mais importante. A madeira da seringueira pode ser utilizada na indústria de móveis e na fabricação de portas, janelas e outros artigos domésticos (IAC, 2004).

2.2. Nanotecnologia e Nanopartículas metálicas

A nanociência e a nanotecnologia têm um significado especial para a inovação industrial, pois atuam como uma alternativa para o estudo dos fenômenos e manipulação de átomos, moléculas e demais partículas de ordem de grandeza nanométrica, com o objetivo de criar estruturas de materiais e, com isso, alcançar diferentes propriedades físico-químicas (ABDI, 2010).

Nanopartículas são materiais que apresentam dimensões nanométricas, entre 1 e 100 nm. As propriedades das nanopartículas dependem do tamanho, da distância entre as partículas, do agente de revestimento e da forma (SANTOS, 2011).

Segundo GARCIA (2011), metais com tamanhos de grão de aproximadamente 10 nm são cerca de sete vezes mais duros e tenazes do que os comumente encontrados com tamanho de algumas centenas de nm.

O grande interesse por esse assunto é atribuído à facilidade com que as soluções coloidais de metais podem ser preparadas e modificadas quimicamente e também às suas inúmeras aplicações, devido às suas intrínsecas propriedades ópticas, eletrônicas, magnéticas e catalíticas (MELO Jr. et al, 2012).

Grande variedade de nanopartículas metálicas, principalmente metais nobres como ouro (AuNPs) e Prata (AgNPs) são aplicadas em diversas áreas por causa de suas características de grande área superficial específica, estabilidade química e aplicabilidade biológica (MA et al., 2016). A característica mais peculiar dessas nanopartículas metálicas é a ressonância plasmônica de superfície (Surface Plasmon Resonance – SPR) (RIBEIRO, 2016).

2.3. Ressonância Plasmônica

O termo plasmônico, e uma nova ciência denominada Plasmônica, trata das propriedades óticas singulares de nanopartículas metálicas que permitem a manipulação ativa da luz em escala nanométrica (BRONGERSMA e SHALAEV, 2010).

De acordo com Netto-Ferreira (2015), nanopartículas metálicas podem ser excitadas por radiação eletromagnética tanto na região do ultravioleta quanto na do visível, com esta absorção sendo denominada de banda de ressonância plasmônica superficial ou banda plasmônica na região do visível.

Esta banda é decorrente da alta razão superfície/volume destas NPs, e ocorre devido à oscilação coletiva dos elétrons de condução em resposta à excitação óptica promovida pela aplicação de um campo eletromagnético externo. O comprimento de onda de oscilação na absorção plasmon depende de um grande número de fatores, entre eles o tamanho médio, a forma e o meio em que as NPs se encontram. (CORRÊA, 2017).

De acordo com Menegotto (2011), para partículas de metais nobres, a posição dessa ressonância no espectro resulta em uma coloração característica desses sistemas. Essa coloração é consequência da extinção (absorção ou espelhamento) de luz nas partículas em determinada faixa do espectro eletromagnético visível.

Agregada a aplicações no dia a dia, a plasmônica tem apresentado avanços importantes, baseados no fato dos materiais nanoestruturados exibirem uma capacidade sem paralelo para concentrar luz. Uma simples nanopartícula metálica esférica pode servir como uma pequena antena capaz de capturar e concentrar ondas de luz. Segundo Plech et al. (2004), a partir dessas aplicações obteve-se conhecimento da capacidade das nanopartículas metálicas levarem a um processo fototérmico, ou seja, a geração de calor induzida por absorção de luz (nano aquecedores), que envolve a absorção de fótons incidentes e a conversão da energia do fóton em energia calorífica, seguida da transferência de calor da nanopartícula à matriz que a contém.

Nanopartículas metálicas podem utilizar simultaneamente energia térmica e a sua ação catalítica a temperaturas muito mais baixas do que as necessárias para uma reação catalítica convencional. Por converterem a energia absorvida na excitação da banda plasmônica rapidamente em calor, as nanopartículas metálicas são uma classe importante de catalisadores (NETTO-FERREIRA, 2015).

2.4. Nanopartícula de Prata e Madeira

A prata tem sido valorizada não apenas por sua raridade, mas também pela ampla variedade de propriedades atrativas como condutor, agente catalítico e antimicrobiano, entre outros. A prata, tanto em sua forma metálica como iônica, é um agente antibacteriano, inorgânico, seguro e atóxico usado há séculos, capaz de matar mais de 650 tipos de organismos patogênicos (CHENG et al., 2014). Na forma de nanopartículas, devido a elevada razão superfície/volume e a estrutura superficial cristalográfica, são altamente eficazes na ação contra uma ampla faixa de microrganismos como bactérias (Gram-positivas/negativas), fungos e alguns vírus (GARCIA, 2011).

Particularmente, as AgNPs apresentam intenso pico de absorção nos comprimentos de onda entre 400 e 500 nm devido ao SPR. Observa-se uma variação da cor da solução quando ocorre a formação das AgNPs, de incolor a tons amarelados ou amarronzados, de acordo com o tamanho das NPs produzidas e com a composição do meio em que estão dispersas (RIBEIRO, 2016).

Alguns tratamentos têm sido realizados em madeiras através da impregnação de nanopartículas de prata, e os resultados mostraram-se satisfatórios. Esse processo tem como vantagem a melhoria das propriedades físicas da madeira, como a diminuição da higroscopicidade e a permeabilidade, aumento da durabilidade, retardamento do fogo que está ligado às suas propriedades de transferência de calor, e também o seu funcionamento como catalisador durante o processo de secagem (TAGHIYARI 2013, 2011).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Coleta e preparo das amostras de madeira (amostragem)

A madeira de *Hevea brasiliensis* foi fornecida pela fábrica Michelin, localizada em Igrapiúna – BA. A madeira utilizada foi o clone Pb311 - MDF180 que é considerado um tri composto, e a árvore tinha 20 anos de idade. Para a confecção dos corpos-de-prova, as toras foram desdobradas numa serra de fita horizontal na serraria do Instituto de Floresta da UFRRJ, e em seguida cortadas em dimensões menores numa serra de fita vertical no Laboratório de Processamento da Madeira (Instituto de Floresta/UFRRJ). As amostras foram divididas em 5 tratamentos com 12 repetições cada um. Foram confeccionados amostras com espessuras de 20 x 20 x 2 mm e 20 x 20 x 5 mm, e em dois planos cortes, transversal e longitudinal (tangencial), de acordo com a figura 1.



Figura 1 - Amostras separadas por espessuras diferentes.

3.2. Preparação das Nanopartículas de Prata

A síntese de nanopartículas de prata foi realizada por redução química de sais, obtendo prata coloidal metálica, utilizando como agente redutor o citrato de sódio.

Por tratar-se de um redutor orgânico, eficiente e, de certa forma, amigável ao meio ambiente e tecidos vivos, o íon citrato é usado frequentemente para a redução de sais de prata e a formação de nanopartículas destas. A metodologia usada foi baseada na síntese realizada por Lee e Meisel (1982). Nesse método, o citrato de sódio serve ao mesmo tempo como agente redutor e estabilizador do colóide reduzindo a tendência à agregação. Os procedimentos foram realizados no Laboratório de Química da Madeira (Departamento de Produtos Florestais - Instituto de Florestas/UFRRJ).

A preparação da solução de nitrato de prata seguiu com a dissolução de 0,0425 g de AgNO_3 em 50 ml de água destilada (5,0 mM). A seguir, 25 ml desta solução foi avolumada com água destilada a 125 ml, obtendo-se uma solução 1 mM de AgNO_3 . A preparação do redutor citrato de sódio a 1% foi obtida dissolvendo-se 0,50 g de citrato de sódio em 50 ml de água destilada.

Para o procedimento de síntese de nanopartículas de prata, 125 ml da solução 1,0 mM de AgNO_3 foram colocados em um erlenmeyer de 250 ml de capacidade, sendo este colocado sobre a placa aquecedora de um agitador magnético. A solução foi levada à ebulição sob uma bureta de 25 ml contendo a solução de redutor citrato de sódio a 1%. Assim que a ebulição teve início, foi gotejada a solução de citrato de sódio à razão de 1 gota por segundo aproximadamente, mantendo-se a solução de AgNO_3 sob ebulição e agitação (Figura 2).



Figura 2 - Síntese de Nanopartículas de Prata.

Após o gotejamento de 5 ml da solução de citrato, por aproximadamente 5 min, a adição foi interrompida mantendo-se a agitação e o aquecimento. Em cerca de 2 minutos uma coloração amarelada indicou a redução da prata e a formação de nanopartículas. Imediatamente foi retirada a solução do aquecimento, porém a agitação foi mantida manualmente até que a coloração passasse de amarelo pálido para amarelo dourado (Figura 3). A solução então foi deixada em repouso para esfriar à temperatura ambiente, sendo o tempo total de ebulição por volta de 8 minutos, e depois armazenado.

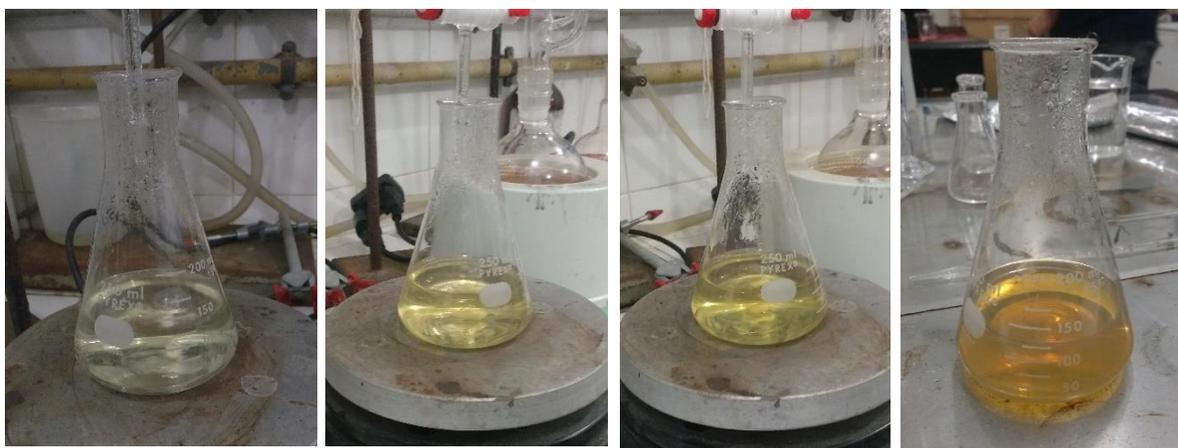


Figura 3 - Coloração indicando a redução da prata e a formação de nanopartículas.

O procedimento descrito possibilitou a obtenção de uma solução coloidal de nanopartículas de prata de coloração amarela bastante estável. A reação que governa a redução de íons prata em prata metálica pela ação do citrato de sódio é descrita pela Equação 1:



A redução com citrato de sódio, produz partículas com diâmetro entre 50-100 nm. A espectroscopia de absorção UV-Visível é o método mais difundido de caracterização de nanopartículas.

Neste caso, para a caracterização das partículas de prata nanométrica foi usado um espectrômetro UV-Vis (Shimadzu, mod. UVmini-1240) com faixa espectral entre 190 nm e 1000 nm de comprimento de onda. Para a realização dessa análise, a solução foi adicionada em um cubeta de quartzo com 1cm de caminho óptico. A solução preparada teve o seu pico em 420 nm (Figura 4). Dessa forma, podemos verificar que o processo correu conforme a literatura descreve.

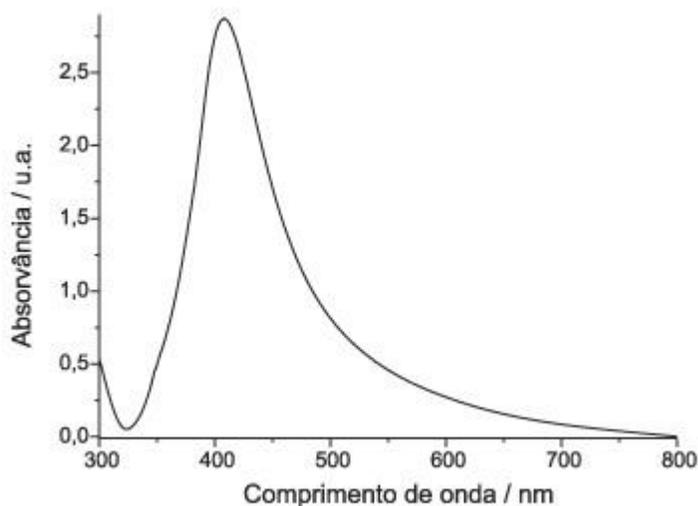


Figura 4 - Espectro de UV-Visível de nanopartículas de prata.

A solução contendo nanopartículas de prata de concentração de 22ppm, foram fornecidas pela empresa brasileira Khemia Nanopartículas LTDA. Segundo a fornecedora, os coloides

apresentam tamanho de 20 - 80 nm e alta estabilidade, não formando agregados, pois foram produzidas por meio de um processo eletrolítico.

3.3. Aplicação de vácuo e impregnação de Nanopartículas de Prata

Para o processo de impregnação foram considerados 4 métodos, dois utilizando vácuos iniciais antes da impregnação e dois sem a utilização de vácuo inicial, além de amostras controle que foram apenas imersas em água e sem vácuo (Tratamento I)

As amostras que não passaram pelo vácuo, ficaram imersas por 1h na solução de 100ppm de nanopartículas de prata (Tratamento II e V).

O processo de impregnação das Nanopartículas de prata utilizando o vácuo, ocorreu através do método de imersão simples, com o auxílio de uma Cuba Acrílica, com dimensões de 45 x 50 x 40 cm (largura x altura x comprimento). A imersão da madeira na solução de nanopartículas de prata suspensas a uma concentração de 22 ppm (Tratamento III) e 100 ppm (Tratamento IV), ocorreu após aplicação de um vácuo inicial de 750 mmHg por 30 minutos. Para organização das amostras na cuba foi utilizado um suporte para prendê-las na parte inferior da câmara, garantindo que todas as amostras estariam submersas pela solução, durante o período de 1 hora. O esquema global da amostragem pode ser observado na figura 5. Foram utilizados 3 corpos de provas de cada plano de corte e espessura diferentes (2 e 5 mm) para cada tratamento, totalizando 60 corpos-de-prova.

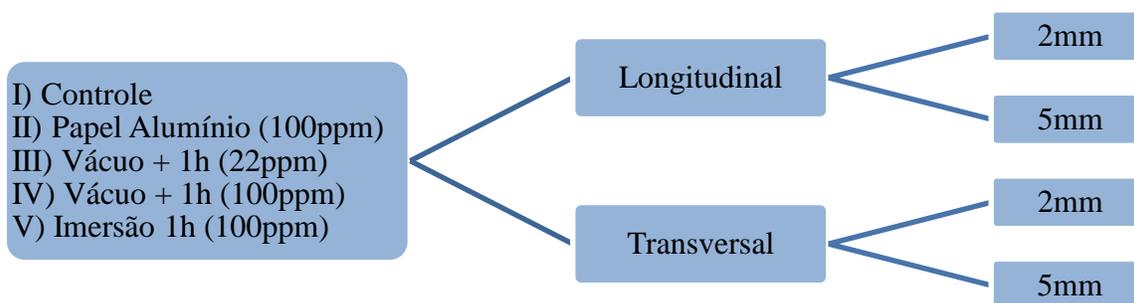


Figura 5 - Esquema global da amostragem.

Após a realização dos tratamentos, as madeiras foram retiradas e acondicionadas em sala de climatização (25°C±2 e umidade relativa 65%±5) no LABFIS.

3.4. Processo de Secagem das Amostras

No processo de secagem foi utilizado um aparelho composto por um sistema que consiste em um irradiador personalizado, projetado usando quatro diodos emissores de luz (LED) de ~435 nm, operado a 1,0 A ou 0,7 A, ligado a um dissipador de calor de alumínio e a um sistema de resfriamento (*coolers*) para auxiliar na ventilação e evitar o superaquecimento (Figura 6). A excitação com fontes LED revela-se uma maneira simples e econômica de promover reações assistidas por plasmon.



Figura 6 - Sistema de irradiação personalizado, com quatro LED's.

As amostras foram pesadas em uma balança analítica de resolução 0,0001g, e por meio de um termômetro infravermelho foram medidas as temperaturas antes de serem submetidas ao processo de secagem. Posteriormente, a amostra foi centrada no irradiador de LED para dar início ao procedimento e induzir a excitação da banda de plasmon de superfície da AgNP ($k_{max} = 435$ nm), afim de resultar em uma conversão altamente eficiente de luz em calor na superfície das nanopartículas (efeito fototérmico) (Figura 7).



Figura 7 - Amostra centralizada no aparelho.

A cada 10 minutos a temperatura era medida com o termômetro e a amostra era pesada na balança de precisão. Dessa forma, foi possível acompanhar a perda de massa das amostras, e a medida que os valores foram estabilizando, o processo era interrompido e a amostra levada para estufa por um período de 24 horas contínuas à uma temperatura de 103°C, e posteriormente pesadas novamente para obtenção do peso seco e para cálculo do teor de umidade através da Equação 2

$$TU = [(Mu - Ms)/Mu] * 100$$

Onde: TU = teor de umidade (%)

MU= massa úmida (inicial) da amostra (g)

MS= massa seca (final) da amostra (g)

3.5. Análises estatísticas

A análise estatística foi realizada no programa SPSS Statistics versão 23.0. As variáveis analisadas foram temperatura final e umidade final, sendo aceito os pré-requisitos estatísticos de normalidade dos resíduos e homogeneidade das variâncias, e adotados métodos de análise não-paramétrica (MANOVA) com delineamento inteiramente casualizado, levando-se em consideração

os tratamentos, espessuras das amostras e tipos de corte. Após resultado significativo, para comparação das médias foi realizado o teste de Tukey a 5 % de significância.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Umidade Final e Temperatura Final

Ao analisar a MANOVA, verificou-se houve diferença estatística significativa a 5% de significância.

Na tabela 1, observa-se as médias da temperatura final para cada tratamento, observando-se que houve diferença estatística entre os tratamentos para teste Tukey a 5% de significância.

Tabela 1 - Análise estatística da temperatura final para os diferentes tratamentos

Tratamentos	Temperatura Final (°C)
Controle	59,3750 a
Papel Alumínio (100ppm)	59,9417 a
Imersão 1h (100ppm)	65,9583 b
Vácuo + 1h (22ppm)	66,3583 b
Vácuo + 1h (100ppm)	66,7917 b

A análise dos dados é feita em colunas, de modo que letras diferentes acusam diferença significativa no teste Tukey a 5% de significância.

De acordo com o teste de Tukey, nota-se que os tratamentos controle e com papel alumínio apresentaram temperaturas mais baixas que os demais tratamentos, e esse resultado possivelmente deve-se ao fato de que ao utilizar a irradiação em amostras com nanopartículas de prata, os outros tratamentos apresentaram uma temperatura maior, comprovando o efeito da plasmônica e o efeito fototérmico (catalítico). Esse efeito pode ser explicado pela facilidade da transferência do calor que as nanopartículas podem gerar na superfície da madeira (TAGUIYARI, 2013).

Na tabela 2, observa-se as médias da umidade final para cada tratamento, observando-se que houve diferença estatística entre os tratamentos para teste Tukey a 5% de significância.

Tabela 2 – Análise estatística da umidade final para os diferentes tratamentos

Tratamentos	Umidade Final (%)
Vácuo + 1h (100ppm)	0,4883 a
Vácuo + 1h (22ppm)	0,7067 a
Imersão 1h (100ppm)	0,8100 a
Controle	4,4892 b
Papel Alumínio (100ppm)	6,9300 c

A análise dos dados é feita em colunas, de modo que letras diferentes acusam diferença significativa no teste Tukey a 5% de significância.

Os tratamentos com solução de AgNP apresentaram os valores de umidade final mais próximos a 0% quando expostos a luz de LED, comprovando que a energia absorvida na excitação da banda plasmônica foi melhor convertida em calor e as amostras foram secas com mais eficiência.

O tratamento em que as amostras estão cobertas com papel alumínio apresentou o maior valor de umidade final, mesmo contendo solução de AgNP. Como a ressonância plasmônica depende da onda de luz, esse efeito acabou sendo prejudicado pela reflexão do papel alumínio, impedindo a solução de absorver a luz e gerar energia, e conseqüentemente, se tornando o tratamento com a secagem mais lenta.

Como as interações deram significativas, então os fatores Espessura (Figura 8) e Sentido (Figura 9) foram desdobrados com as duas variáveis para uma melhor análise.

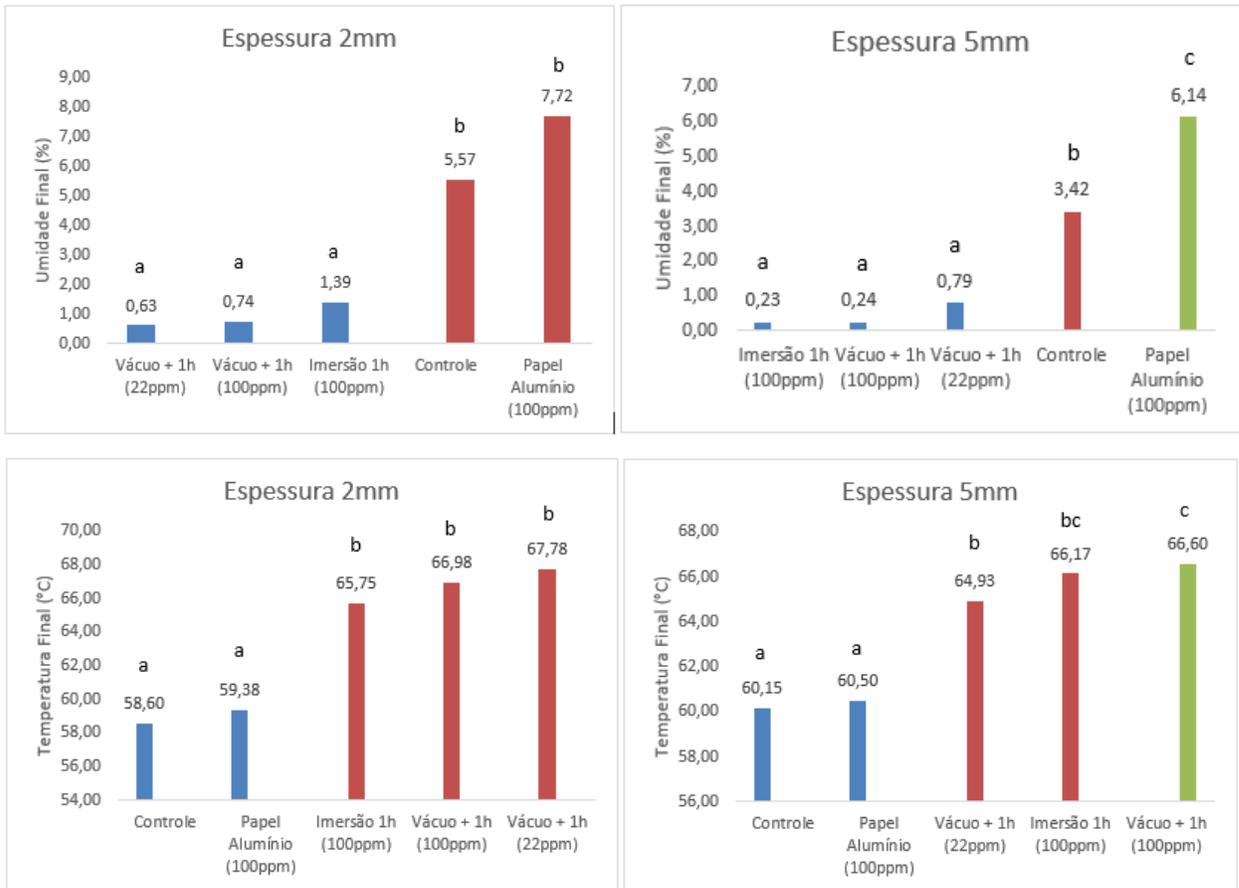


Figura 8 - Interação Espessuras x Umidade Final e Espessuras x Temperatura Final

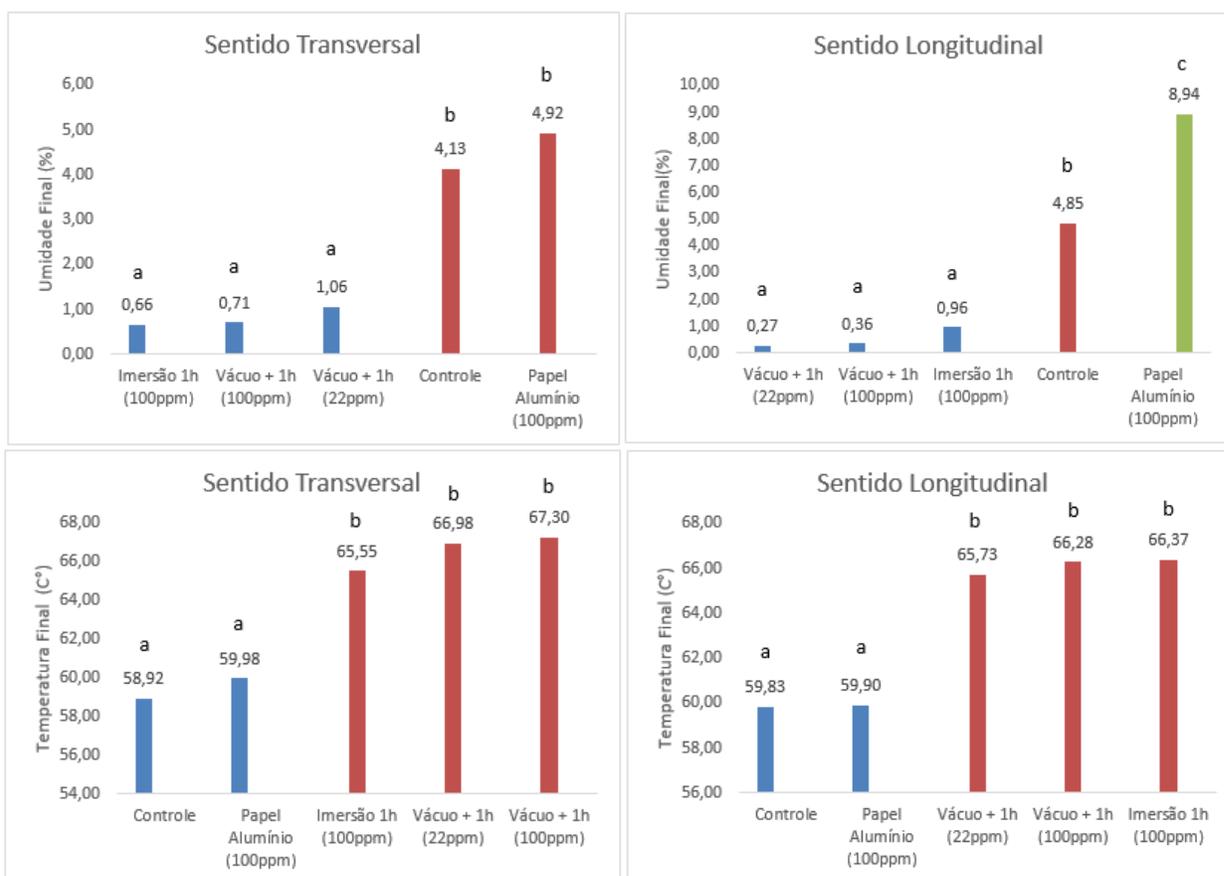


Figura 9 - Interação Sentidos x Umidade Final e Sentidos x Temperatura Final

As imagens acima mostram que independente dos fatores analisados, os tratamentos controle e papel alumínio foram os que mostram resultados diferentes mais significativos no geral, sempre apresentando em média uma umidade maior e uma temperatura menor.

Ao final, foi analisado se existia alguma relação entre a temperatura final (variável independente) e a umidade final (variável dependente). O valor encontrado foi $r = -0,773$, indicando uma correlação negativa entre as duas variáveis, ou seja, quanto maior a temperatura final, menor será a umidade final das amostras.

5. CONCLUSÃO

O efeito da ressonância plasmônica pôde ser observado nas análises, onde as amostras impregnadas com nanopartículas apresentaram valores maiores de temperatura final e valores menores de umidade final, comprovando que a energia absorvida resultou em uma conversão altamente eficiente de luz em calor na superfície dessas nanopartículas, influenciando no processo de secagem.

Por se tratar de um experimento recente, não há muita base na literatura para comparar os resultados. A técnica precisa ser aprimorada, e mais testes realizados afim de encontrarmos melhores resultados.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDI - Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial. **Estudo prospectivo - Nanotecnologia**. Brasília, v. 10, p. 392, 2010.

BRONGERSMA, M. L.; SHALAEV, V. M. **The Case for Plasmonics**. Science Magazine, v. 328, ed. 5977, p. 440-441, apr. 2010.

CAMPELO Jr., J. H. **Estimativa de transpiração em seringueira**. Revista Brasileira de Agrometeorologia, Santa Maria, v. 08, n. 01, p. 35-42, 2000.

CHENG, K. M. et al. **Green synthesis of chondroitin sulfate-capped silver nanoparticles: characterization and surface modification**. Carbohydrate Polymers, v. 110, p. 195-202, sep. 2014.

CORRÊA, N. F. **Estudo de propriedades ópticas de colóides de nanopartículas de prata dispersa em BMI.BF4**. 2017. 60 f. Tese (Doutorado em Materiais) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió - AL.

GARCIA, M. V. D. **Síntese, caracterização e estabilização de nanopartículas de prata para aplicações bactericidas em têxteis**. 2011. 77 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas. Campinas - SP.

GONÇALVES, P. de S. et al. **Desempenho de clones de seringueira da série IAC 300 na região do planalto de São Paulo**. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v. 37, n. 2, p. 131-138, 2002.

IAC - INSTITUTO AGRONÔMICO DE CAMPINAS. (2004). **Programa Seringueira**. Disponível em: <<http://www.iac.sp.gov.br/areasdepesquisa/seringueira/formasexploracao.php>>. Acesso em: 10 ago. 2017.

KILLMANN, W.; HONG, L. T. **Rubberwood: the success of an agricultural by product.** Unasylva, Roma, v. 51, n. 201, p. 66-72, 2000.

LEE, P. C.; MEISEL, D. **Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols.** The Journal of Physical Chemistry, EUA, v. 86, ed. 17, p. 3391-3395, ago. 1982.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras: Manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil.** v.1, 3ª ed. Nova Odessa. Editora Plantarum, 352 p, 2000.

MARINHO, J. T. S. **Seringueira: opções de cultivo e geração de renda na Amazônia.** Ambiente Florestal. Curitiba, 2006. Disponível em: <http://ambientes.ambientebrasil.com.br/florestal/artigos/seringueira%3A_opcoes_de_cultivo_e_geracao_de_renda_na_amazonia.html>. Acesso em: 10 ago. 2017.

MA, Y. et al. **Spectral study of interaction between chondroitin sulfate and nanoparticles and its application in quantitative analysis.** Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 153, p. 445-450, jan. 2016.

MELO Jr., M. A. et al. **Preparação de Nanopartículas de Prata E Ouro: Um Método Simples para a Introdução da Nanociência em Laboratório de Ensino.** Campinas - SP, Quim. Nova, v. 35, n. 9, p. 1872-1878, 2012.

MENEGOTTO, T. **Estudo das Ressonâncias de Plasmon em filmes silicatos com nanopartículas de Ag interagentes.** 2011. 127 f. Tese (Doutorado em Microeletônica), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MILINGLIANG, J.; ZHIJUAN, W. **Rubberwood preservation by friendly preservatives.** In: Promotion of Rubberwood Processing Technology in the Asia-Pacific Region. ITTO/CFC, p. 117-128, dez. 2008.

NETTO-FERREIRA, J.C. **Reações Catalíticas Empregando o Efeito Plasmônico de Nanopartículas Metálicas Suportadas**. Rev. Virtual Quim., v.7, n. 1, p.165-217, 2015.

OKINO, E. Y. A.; SANTANA, M. A. E.; SOUZA, M. R. de. **Utilização da madeira de *Hevea brasiliensis* Muell. Arg. na fabricação de chapas aglomeradas**. Revista Árvore, Viçosa - MG, v. 24, n. 3, p. 341-347, 2000.

PLECH, A. et al. **Laser-induced heating and melting of gold nanoparticles studied by time-resolved x-ray scattering**. Physical Review B, v. 70, ed. 19, nov. 2004.

REMADE - Revista da Madeira. **Razões para secar madeira**. n. 126, 2011. Disponível em: <<http://www.iac.sp.gov.br/areasdepesquisa/seringueira/formasexploracao.php>>. Acesso em: 03 Nov. 2018.

RIBEIRO, C.A. **Síntese e caracterização de hidrogéis de Poli (N-isopropilacrilamida) contendo Sulfato de Condroitina e nanopartículas de prata para aplicações biomédicas**. 2016. 192 f. Tese (Doutorado em Materiais para Engenharia), Universidade Federal de Itajubá, Minas Gerais.

SANTOS, E. T. **Inserção de nanopartículas metálicas em resina epóxi: estudos espectroscópicos**. 2011, 68 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia dos Materiais) Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão.

TAGHIYARI, H.R. **Fire-retarding properties of nano-silver in solid woods**. Wood Sci Technol, v. 46, ed. 5, p. 939-952, 2011.

TAGHIYARI, H.R. **Study on the effect of nano-silver impregnation on mechanical properties of heattreated *Populus nigra***. Wood Sci Technol, v. 45, p. 399-404, 2012.

TAGHIYARI, H. R., Effects Of Heat-Treatment On Permeability Of Untreated And Nanosilver-Impregnated Native Hardwoods. Maderas. Ciencia y tecnologia, v. 15, n. 2, p. 183-194, 2013.