

Metodologia para determinação do teor de sílica em materiais lignocelulósicos via espectrometria no Ultravioleta-visível

Laécio Carneiro Rodrigues¹, Marcos Antonio Eduardo Santana²

Instituto de Química, Universidade de Brasília – laeciocarneiro@yahoo.com.br¹

Laboratório de Produtos Florestais – LPF/IBAMA, Brasília/DF²

Recebido em 07 de Novembro de 2005

Resumo

O presente trabalho propõe uma metodologia para determinação do teor de sílica em materiais lignocelulósicos e verifica a sua aplicabilidade e reprodutibilidade na determinação do teor de sílica na madeira de tauari (*Couratari stellata* A.C.Sm.). Os resultados obtidos permitiram concluir que a metodologia proposta fornece resultados reprodutíveis e confiáveis. Além disso, foi avaliada a metodologia proposta por van der VORM (1987) para determinação de sílica nas cinzas de materiais vegetais por colorimetria e uma outra metodologia que determina o teor de sílica por gravimetria. Concluiu-se que a primeira não fornece bons resultados para as espécies florestais e a segunda é excessivamente lenta.

Palavras-chaves: Madeira, componentes inorgânicos, silicatos

Experimental method to determine the silica content in lignocellulosic materials by UV vis spectrometry

Abstract

This work suggests an experimental method to determine the silica content in lignocellulosics materials and verify its applicability and reproducibility in the determination of the silica content in the wood of tauari (*Couratari stellata* A.C.Sm.). The results permitted to conclude that the proposed method provides reproducible and reliable results. Moreover, two other methods were evaluated, one proposed by van der VORM (1987) for silicon determination of plant material by colorimetric procedure and other for determination by gravimetric method. It was concluded that the first one does not allow to get true values for wood species and the second one is excessively slow.

Key words: Wood, inorganic materials, silicates

Introdução

Os componentes minerais da parede celular das plantas compreendem silício, presente predominantemente na forma de sílica, mas também estruturalmente ligado aos carboidratos, e outros elemen-

tos, tais como cátions metálicos, que geralmente estão ligados ou complexados pela lignina, carboidratos e sílica (JONES, 1978).

O silício (Si) é um elemento de grande importância para os seres vivos e faz parte da composição química de muitos tecidos vegetais e animais. Em

seres humanos, por exemplo, tal elemento está presente na forma de sílica e é responsável por iniciar e/ou acelerar o processo de mineralização dos ossos (XIA *et al.*, 2000).

Sabe-se também que as plantas que contêm elevado teor de Si são menos suscetíveis ao ataque de pragas, tais como fungos e insetos e, além disso, possuem maior rigidez estrutural (JONES, 1978; XIA *et al.*, 2000). Em contra partida, espécies de madeiras com alto teor de Si são menos suscetíveis ao ataque de organismos marinhos (PANSIN & DE ZEEUW, 1980).

O Si é absorvido do solo pelas raízes, na forma de ácido silícico em solução e transportado até as partes superiores das plantas. A precipitação do Si na forma de SiO₂ ocorre nas células da planta, mais especificamente nos pontos em que a concentração de ácido silícico excede a concentração de saturação, isto é, cerca de 140 ppm. Tal precipitação ocorre porque a planta perde água durante o processo de transpiração (JONES, 1978).

A quantidade de ácido silícico absorvida pelo vegetal varia conforme a espécie e o tipo de solo em que a planta vive. A palha e a casca de arroz, por exemplo, podem conter até 15% de sílica, enquanto que as espécies de folhosas (angiospermas) contêm de 0,1% a 0,4 % (JONES, 1978). Entretanto, um grupo de espécies dos gêneros *Licania* e *Parinari* e várias espécies do gênero *Eschweilera* possuem mais de 2% de sílica (PANSIN & DE ZEEUW, 1980).

A sílica é comumente encontrada em várias famílias de madeiras tropicais e menos freqüente em madeiras de zonas temperadas. Ocorre nas células procumbentes dos raios, na forma de corpos arredondados e amorfos, os quais aumentam de tamanho no sentido do alburno para o cerne (PANSIN & DE ZEEUW, 1980).

A presença de sílica, mesmo que em pequena quantidade, é prejudicial às propriedades de usinagem da madeira (PANSIN & DE ZEEUW, 1980). Dessa forma, percebe-se que é importante conhecer os teores desse mineral em madeiras de valor comercial.

O conhecimento prévio do teor de sílica existente em tais espécies é, sem dúvida, muito útil ao desenvolvimento de melhores estratégias de processamento industrial da madeira. Por exemplo, espécies isentas

ou com baixos teores de sílica poderão ser processadas ou usinadas antes daquelas com maior teor dessa substância, maximizando a vida útil das ferramentas de corte e permitindo que a madeira seja adquirida por menor preço pelo consumidor. Além disso, espécies com elevados teores de sílica poderão ser testadas para usos que exijam resistência a insetos, fungos e microorganismos marinhos.

É comum o emprego de técnicas gravimétricas de análise na determinação do teor de sílica de matrizes vegetais (TAPPI 1996; HORWITZ, 1960; VOLK & WEINTRAUB, 1958). Sabe-se, no entanto, que tais metodologias são demoradas, cansativas e imprecisas.

O objetivo do presente trabalho é propor uma metodologia reprodutível, rápida e confiável para a determinação do teor de sílica em materiais lignocelulósicos via espectrofotometria no ultravioleta-visível (UV-VIS). A espécie *Couratari stellata* A.C.Sm. foi selecionada pelo fato de as análises qualitativas de BERNAL GARZÓN (2004), por microscopia ótica, indicarem a presença de sílica nessa espécie.

Materiais e Métodos

Foram coletadas na Floresta Nacional do Tapajós, localizada no Município de Santarém, Estado do Pará, duas árvores tauari. A coleta foi realizada em conformidade com o “Sistema de Amostragem Direta ao Acaso”, de acordo com BENDTSEN, FREESE & ETHINGTON (1970) e NOACK (1970), fazendo-se as adaptações necessárias impostas pelas condições peculiares à Região Amazônica. Do tronco de cada uma das árvores foi retirado um disco, que foi dividido em quatro partes. Em seguida, um quarto de cada um desses discos foi transformado em palitos que foram moídos em um moinho tipo Willey e a granulometria de interesse foi obtida fazendo-se a separação das partículas em um sistema de peneiras. A fração de madeira que passou pela peneira de 35 *mesh* (abertura de 420 mm) e que ficou retida na peneira de 60 *mesh* (abertura de 250 mm) foi utilizada para as determinações do teor de cinzas e de sílica.

A preparação das amostras livres de extrativos foi feita de acordo com a norma TAPPI T 264 om-

82 (1996) e a secagem do material foi feita em estufa a 105 ± 2 °C.

O teor de cinzas, matéria inorgânica total, da madeira proveniente de cada um das duas árvores foi determinado de acordo com a norma TAPPI T 211 om-93 (1996).

Metodologia proposta

O procedimento proposto para a determinação do teor de sílica na madeira, por espectrofotometria UV-VIS, é uma modificação do método descrito por van der VORM (1987). A metodologia sugerida no presente trabalho é dividida nas etapas apresentadas a seguir.

a) Digestão das amostras

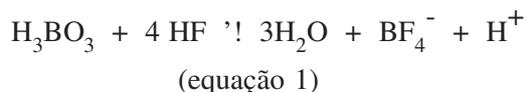
Em frascos de polipropileno de 125 mL foram pesadas, em duplicata, alíquotas de aproximadamente 1500 mg de madeira seca e livre de extrativos, provenientes de cada uma das duas árvores. A cada uma dessas alíquotas foram adicionados 20 mL de ácido fluorídrico 2,3 mol/L e 20 mL de ácido clorídrico 1 mol/L. As misturas resultantes foram agitadas por 14 horas, posteriormente diluídas para 100 mL com ácido sulfúrico 0,08 mol/mL e novamente agitadas por mais 10 minutos. Os extratos foram filtrados usando-se funil de polipropileno e papel filtro.

O H_2SO_4 é o responsável pelo ajuste do pH na faixa de 1,2 - 1,7, o que diminui a interferência do HF e maximiza a formação de cor.

b) Diluições das suspensões em ácido bórico

Alíquotas de 0,5 mL dos extratos preparados na etapa anterior foram transferidas para frascos de polipropileno de 30 mL e diluídas com 25 mL de uma solução de ácido bórico 0,96%. Das soluções resultantes, alíquotas de 1,5 mL foram retiradas para serem analisadas, em duplicata, via espectrofotometria UV-VIS.

O HF, adicionado em excesso na etapa anterior, age como interferente. A diluição com H_3BO_3 é feita a fim de eliminar o HF livre, como mostra a equação 1:



c) Determinação do silício por espectrofotometria UV-VIS

As alíquotas de 1,5 mL, das soluções preparadas anteriormente, foram transferidas, em duplicata, para frascos de 30 mL de polipropileno, e às mesmas adicionou-se 1,5 mL do reagente de cor, que é uma mistura 1:1 de uma solução de H_2SO_4 0,08 mol/L e de uma solução de heptamolibdato de amônio 2%. Nesta etapa, ocorreu a formação do complexo amarelo de silício-molibdato. Depois de agitadas, tais soluções permaneceram em repouso por 5 minutos.

A seguir, foi adicionado 1,5 mL de uma solução de ácido tartárico 3,3%, a fim de impedir que traços de fósforo, eventualmente presentes, reagissem com os íons molibdato, mascarando os resultados das análises.

Finalmente, 1,5 mL de ácido ascórbico 0,4% foi adicionado à solução que posteriormente foi homogeneizada por agitação. O ácido ascórbico reduz o complexo de silício-molibdato e maximiza a formação de cor.

Após 10 minutos, a intensidade da cor da solução foi medida no comprimento de onda de 811 nm.

Para a preparação da curva de calibração, uma série de soluções foi feita utilizando-se alíquotas de 0 a 8 mL de uma solução padrão de silício contendo 1000 mg de Si por litro. Essas soluções foram submetidas ao mesmo procedimento das alíquotas de madeira, obtendo-se padrões com as seguintes concentrações: 0, 20, 40, 60 e 80 ppm.

Metodologia de van der VORM (1987)

A título de comparação, foram analisadas alíquotas provenientes das mesmas amostras usando a metodologia proposta por van der VORM (1987), que também empregou a espectrofotometria UV-VIS na determinação do teor de sílica em material vegetal.

A metodologia de van der Vorm sugere a análise do teor de sílica presente nas cinzas, obtidas da calcinação de 300 mg de material vegetal a 550 °C por 3 horas. As cinzas obtidas são tratadas com 50

mL de H₂SO₄ 0,08 mol/L e 2 mL de HF 40%. A suspensão obtida é agitada por uma noite.

Após a agitação, a suspensão é transferida para um balão volumétrico de 100 mL e o volume é completado com H₂SO₄ 0,08mol/L. Uma alíquota de 1 mL da suspensão é transferida para um frasco de polietileno e diluída com 50 mL de H₃BO₃ 0,32%. Para a leitura no espectrofotômetro UV-VIS, 1,5 mL desta solução é tratada com o reagente de cor, ácido tartárico e ácido ascórbico, como descrito no método proposto.

Metodologia gravimétrica

Amostras de ambas as árvores também foram analisadas por meio de uma metodologia gravimétrica, anteriormente usada pelo Laboratório de Produtos Florestais/IBAMA para determinar o teor de sílica em madeiras. O procedimento dessa metodologia encontra-se resumido a seguir:

1. Cadinhos de platina, antes de serem pesados, foram lavados com ácido fluorídrico e secos em mufla a 900 °C por uma hora;
2. Amostras com aproximadamente 2 gramas de madeira, livre de extrativos e com granulometria entre 40 e 60 *mesh*, foram pesados em triplicata nos cadinhos de platina;
3. Os cadinhos, parcialmente tampados, foram levados para uma mufla a 575 °C por uma hora. Em seguida, as tampas foram retiradas e a temperatura da mufla foi elevada para 850 °C, por mais três horas;
4. As amostras foram retiradas da mufla, esfriadas em dessecador e pesadas. As amostras retornaram para a mufla a 850 °C por mais meia hora e esse procedimento foi repetido até que o peso constante fosse atingido;
5. As cinzas obtidas foram umedecidas com três gotas de H₂SO₄ 50% e secas em chapa aquecedora a ± 40 °C durante três dias;
6. Depois de secas, as amostras nos cadinhos parcialmente tampados retornaram para a mufla a 850°C. Repetiu-se o procedimento descrito no passo 4;
7. Em seguida, adicionou-se 0,5 mL de HF 50% e 0,5 mL de H₂SO₄ 50% foram adicionados às amostras e estas foram secas a ± 40 °C durante

três dias em placa aquecedora;

8. Repetiu-se o procedimento do passo 6;
9. O teor de sílica foi calculado, em triplicata, segundo a equação:

$$\text{Teor de sílica \%} = (\text{massa de sílica} / \text{massa da amostra seca}) \times 100$$

Resultados e Discussão

Os teores médios de sílica encontrados para cada uma das duas árvores conforme o procedimento de cada uma das três metodologias, bem como o teor de cinzas, estão resumidos na Tabela 1.

Tabela 1. Teor médio de sílica para as duas árvores da espécie *Couratari stellata* por três metodologias diferentes e seus respectivos teores médios de cinzas.

Table 1. Average values of silica content for two specimens of *Couratari stellata* for the three methods tested and their respective mean values of ash content.

Árvore	Árvore			Teor de cinzas(%)
	Proposto ^a	van der Vorm ^a	Proposto ^a	
1	0,258 (16,973) ^c	1,076 (45,412) ^c	0,333 (11,285) ^c	0,50 (2,00) ^c
2	0,569 (6,073) ^c	1,548 (30,168) ^c	0,563 (2,616) ^c	0,94 (1,00) ^c

^a Média de seis análises.

^b Média de três análises.

^c Coeficiente de variação.

Verifica-se que os teores de sílica obtidos pela metodologia de van der Vorm são diferentes daqueles obtidos pela metodologia proposta. Além disso, a metodologia proposta permite obter teores de sílica com coeficientes de variação bem menores do que aqueles obtidos pela metodologia de van der Vorm.

Evidencia-se ainda que a metodologia sugerida pelo referido autor forneceu valores superestimados que não representam os reais teores de sílica presentes nesse tipo de matriz, visto que tais valores são maiores que os teores de cinzas, o que é impossível, pelo fato de o teor de cinzas compreender o somatório das massas de todos os minerais presentes na planta. Logo, o teor de um único mineral, da sílica, não pode ser superior ao somatório dos teores de todos

os minerais.

O Teste t, conforme resultados apresentados na Tabela 2, mostra que os valores obtidos por gravimetria para a árvore 2 estão em consonância com aqueles obtidos pela metodologia proposta para 95% de confiança. Para a árvore 1, apesar dos resultados obtidos serem significativamente diferentes, os valores são muito próximos para as duas metodologias. Entretanto, a metodologia gravimétrica é excessivamente lenta, pois para analisar as duas árvores de *C. stellata*, em triplicata, foram necessários 20 dias enquanto que pela metodologia proposta necessitaram-se apenas dois dias.

Tabela 2. Resultados do teste t para 95% de confiança.

Table 2. Test t results for 95% of confidence.

Método	Árvore	Análise Descritiva			Teste t		
		Número de amostras	Média	Desvio padrão	t calculado	Graus de liberdade	Significância (valor p)
Proposto	1	6	0,258	0,044	2,508	7	0,041
Gravimétrico		3	0,333	0,038			
Proposto	2	6	0,569	0,035	0,288	7	0,782
Gravimétrico		3	0,563	0,015			

A Figura 1 mostra a dispersão dos teores de sílica obtidos usando a metodologia proposta e a metodologia de van der Vorm, respectivamente. Cada ponto representa a média de duas leituras para cada alíquota de amostra, isto é, foram analisadas seis alíquotas de cada árvore, por ambas as metodologias.

Vale destacar também que o procedimento de abertura de amostra proposto para determinação de sílica via espectrofotometria é realizado à temperatura ambiente, o que torna o processo menos laborioso. Além disso, sabe-se que a etapa de calcinação, em procedimentos analíticos quantitativos é crítica devido à possibilidade de perda de parte do analito na forma de material particulado carregado pela fumaça (SKOOG *et al.*, 1998).

Conclusões

Verifica-se que a metodologia proposta no presente trabalho fornece resultados reprodutíveis e mais confiáveis do que aqueles obtidos usando-se a metodologia encontrada na literatura. Tais resulta

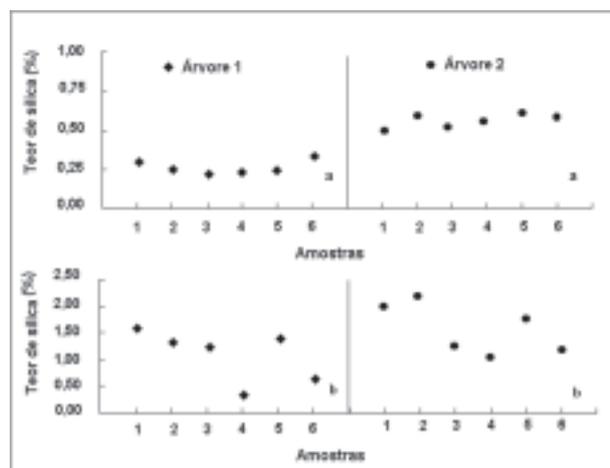


Figura 1. Dispersão dos teores de sílica para as árvores 1 e 2 usando: a) Metodologia proposta; b) Metodologia de van der Vorm.

Figure 1. Silica content dispersion for trees 1 and 2 using: a) proposed method; b) van der Vorm method.

dos não diferem significativamente, em nível de 95%, dos obtidos pela metodologia tradicionalmente utilizada para a determinação de sílica em madeira por gravimetria. Porém, a metodologia gravimétrica encontra-se obsoleta pelo fato de ser excessivamente lenta e ainda fazer uso de cadinhos de platina, de custo elevado.

A metodologia proposta nesse trabalho pode ser usada para determinar o teor de sílica de espécies de madeiras. O uso de tal metodologia será de grande valor para as indústrias madeireiras, pois possibilitará o processamento das madeiras de forma estratégica. Isso, conseqüentemente, diminuirá os custos agregados ao produto, tornando-o mais barato para o mercado consumidor.

Referências Bibliográficas

BENDTSEN, B.A.; FREESE, F. & ETHINGTON, R.L.A. A forest sampling method for wood strength. **Forest Products Journal**, Madison. V.20, n. 11, p. 49-53, 1970.

BERNAL GARZÓN, R.A. **Estudo anatômico comparativo do lenho de espécies de Lecythidaceae denominadas “tauari”**. 2004. 60p. Dissertação (Mestrado em Botânica) – Departamento de Botânica, Universidade de Brasília, Brasília.

HORWITZ, W. **Official methods of analysis of the association of official agricultural chemists**. 4. ed. Washington, 73p.

JONES, L.P.H. Mineral components of plant cell walls. **The American Journal of Clinical nutrition**, Estados Unidos, v.31, p.s94-s97,1978.

NOACK, D. **Evaluation or properties of tropical timber**. Hamburgo: IUFRO, 1970.

PANSHIN, A.J. & DE ZEEUW, C. **Textbook of Wood Technology: Structure, Identification, Properties and uses of the Commercial woods of the United States and Canada**. New York: McGraw-Hill Book Company, 1980. 772 p.

SKOOG, D. A., HOLLER, J.F., NIEMAN, T.A. **Principles of Instrumental Analysis**. 5. ed. Harcourt, Inc.1998.

TAPPI. Preparation of wood for chemical analysis. T-264 om-88. **TAPPI test methods**. Atlanta: TAPPI Press. 1996.

TAPPI. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C. T-211 om-93. **TAPPI test methods**. Atlanta: TAPPI Press. 1996.

VAN DER VORM, P.D.J. Dry ashing of plant material and dissolution of the ash in HF for the colorimetric determination of silicon. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, v.18, n.11, p.1181-1189, 1987.

VOLK, R.J. & WEINTRAUB, R.J. Microdetermination of silicon in plants. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 30, p. 1011-1014, 1958.

XIA, X.; BELAND, R.; MIERSCH, S.; HOUDE, D.; ABOUL-ENEIN, H.Y. Development and validation method for silica determination by spectrophotometry in some herbs and pharmaceutical formulations. **Analytical Letters**, v. 33(3), p. 455-463, 2000.