

**UFRRJ
INSTITUTO DE FLORESTAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
AMBIENTAIS E FLORESTAIS**

TESE

**EFEITO DA MODIFICAÇÃO TÉRMICA E DA IMPREGNAÇÃO DE
NANOPARTÍCULAS NA MOLHABILIDADE DA SUPERFÍCIE,
COMPOSIÇÃO QUÍMICA E NA DETERIORAÇÃO
DA MADEIRA DE PINUS**

Bruno Couto Da Silva

2018



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FLORESTAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
AMBIENTAIS E FLORESTAIS**

**EFEITOS DA MODIFICAÇÃO TÉRMICA E DA IMPREGNAÇÃO DE
NANOPARTÍCULAS NA MOLHABILIDADE DA SUPERFÍCIE,
COMPOSIÇÃO QUÍMICA E NA DETERIORAÇÃO DA MADEIRA DE PINUS**

Bruno Couto da Silva

Sob a orientação da Professora
Dra. Rosilei Aparecida Garcia

e Coorientação do Professor
Dr. Henrique Trevisan

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais, Área de concentração em Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

Seropédica, RJ
Fevereiro de 2018

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S586e Silva, Bruno Couto da, 1987-
Efeito Da Modificação Térmica E Da Impregnação De
Nanopartículas Na Molhabilidade Da Superfície,
Composição Química E Na Deterioração Da Madeira De Pinus
/ Bruno Couto da Silva. - Seropédica, 2018.
113 f.: il.

Orientadora: Rosilei Aparecida Garcia.
Coorientador: Henrique Trevisan.
Tese(Doutorado). -- Universidade Federal Rural do
Rio de Janeiro, Ciências Ambientais e Florestais,
2018.

1. Modificação Térmica. 2. Nano-ZnO. 3. Deterioração
da Madeira de Pinus. 4. Lenho Inicial e Tardio. 5.
Molhabilidade . I. Garcia, Rosilei Aparecida, 1975-,
orient. II. Trevisan, Henrique, 1976-, coorient. III
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
Ciências Ambientais e Florestais. IV. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FLORESTAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
AMBIENTAIS E FLORESTAIS

BRUNO COUTO DA SILVA

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais, Área de Concentração em Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

TESE APROVADA EM: 22/02/2018.

Prof. Dr. Henrique Trevisan (Presidente/UFRRJ)

Prof. Dr. Alexandre Miguel do Nascimento (UFRRJ)

Prof. Dr. Roberto Carlos Costa Lelis (UFRRJ)

Profa. Dra. Graziela Baptista Vidaurre (UFES)

Prof. Dr. Juarez Benigno Paes (UFES)



TERMO Nº 12/2025 - PPGCAF (12.28.01.00.00.00.00.27)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 15/01/2025 05:37)

ALEXANDRE MONTEIRO DE CARVALHO

PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR

DeptPF (12.28.01.00.00.00.00.30)

Matrícula: ###866#3

(Assinado digitalmente em 13/01/2025 12:34)

HENRIQUE TREVISAN

PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR

DeptPF (12.28.01.00.00.00.00.30)

Matrícula: ###592#2

(Assinado digitalmente em 15/01/2025 11:57)

ROBERTO CARLOS COSTA LELIS

PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR

IF (12.28.01.26)

Matrícula: ###192#4

(Assinado digitalmente em 13/01/2025 22:13)

GRAZIELA BAPTISTA VIDAURRE

ASSINANTE EXTERNO

CPF: ###.###.237-##

(Assinado digitalmente em 03/04/2025 17:26)

JUAREZ BENIGNO PAES

ASSINANTE EXTERNO

CPF: ###.###.627-##

Visualize o documento original em <https://sipac.ufrrj.br/documentos/> informando seu número: **12**, ano: **2025**, tipo: **TERMO**, data de emissão: **13/01/2025** e o código de verificação: **4e18793d35**

A Deus.
Aos meus pais Carlos Roberto Lopes da Silva e Marli Couto da Silva

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, primeiramente pela minha vida e por sua graça e misericórdia, pois Ele nunca me abandonou durante essa trajetória.

Ao PPGCAF pela oportunidade de desenvolvimento acadêmico e pelas contribuições essenciais para a realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

À Prof. Dra. Rosilei A. Garcia, por ter me recebido durante um período tão complicado, pela orientação, pelos ensinamentos e pelo zelo que me fizeram crescer e amadurecer como pesquisador durante essa etapa.

Ao Prof. Dr. Henrique Trevisan, por também ter me recebido, pelas palavras encorajadoras que me trouxeram ânimo e, da mesma forma, pelas contribuições que me fizeram crescer e amadurecer.

E, também, ao Prof. Dr. Heber dos Santos Abreu (*in memorium*), por todos os ensinamentos que deixou, conversas e palavras de ânimo.

Ao professor João Vicente de Figueiredo Latorraca por permitir a utilização do microscópio eletrônico de varredura (MEV) e ao técnico Tiago Bandeira, pela realização das análises.

Ao José Carlos Batista, por ser mais do que um técnico, mas um amigo que me ajudou para que este trabalho fosse concluído.

À Gisely de Lima Oliveira, pela ajuda, em especial na análise em infravermelho e pela amizade.

À Juliana de Oliveira Lopes, pela ajuda, principalmente na parte estatística.

Aos amigos que de alguma forma me ajudaram durante a caminhada.

Aos meus pais Carlos Roberto Lopes da Silva e Marli Couto da Silva, pela compreensão, carinho e suporte que me permitiram chegar aqui, mais uma vez.

RESUMO GERAL

SILVA, Bruno Couto da. **Efeitos da modificação térmica e da impregnação de nanopartículas na molhabilidade da superfície, composição química e deterioração da madeira de pinus**. 2018. 110 p. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais e Florestais). Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, RJ, 2018.

O objetivo principal deste estudo foi avaliar os efeitos da modificação térmica e da impregnação com nanopartículas de óxido de zinco (nano-ZnO) na molhabilidade da superfície, composição química e deterioração da madeira de pinus. Os objetivos dos Capítulos I e II foram avaliar os efeitos da modificação térmica e da impregnação de nano-ZnO na molhabilidade da superfície da madeira de pinus por meio de uma abordagem química em que se analisou *in situ* os lenhos inicial (LI) e tardio (LT). O objetivo do Capítulo III foi avaliar os efeitos da modificação térmica e das nano-ZnO na deterioração em condições de campo de apodrecimento por cinco meses. Os testes foram realizados em amostras não tratadas e tratadas a 180°C, 200°C e 220°C. A molhabilidade foi avaliada pela análise do ângulo de contato com o analisador de formato da gota DSA 100 no modo estático nas regiões do LI e LT. O tratamento com nano-ZnO foi realizado em um cilindro de impregnação com uma solução aquosa contendo 1,5% de nanopartículas com ciclos de vácuo e pressão. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras foram obtidas. A superfície das madeiras foi analisada pela espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) com utilizando-se um microscópio. O pH da madeira foi determinado. A massa e as variáveis colorimétricas foram mensuradas antes e após à exposição no campo. As medições colorimétricas foram realizadas no espaço de cor CIE $L^*a^*b^*$. A deterioração foi avaliada por um sistema de notas que relaciona o estado sanitário das amostras. O ângulo de contato diminuiu após a modificação térmica para ambos LI e LT, independente da temperatura. O LI apresentou maior molhabilidade que o LT. Houve uma interação significativa entre a temperatura e as nano-ZnO em ambos os lenhos. O tratamento com nano-ZnO diminui a molhabilidade da superfície da madeira não tratada nas regiões do LI e LT e da madeira tratada a 180°C na região do LI. Entretanto, o efeito da nano-ZnO na molhabilidade da superfície da madeira tratada entre 200 e 220°C foi nulo na região do LI enquanto na região do LT a molhabilidade aumentou. As análises de espectroscopia FTIR permitiram diferenciar os dois tipos de lenho pelo perfil típico dos espectros. As maiores modificações químicas ocorreram no LT, com redução dos grupos OH⁻, aumento da intensidade relativa da celulose e aparecimento de subprodutos de forma mais importante que no LI. O aumento da acidez na madeira modificada termicamente corroborou com os resultados encontrados na análise de espectroscopia. A modificação térmica e as nano-ZnO não atenuaram as alterações significativas de cor da madeira após exposição no campo. As nano-ZnO agregaram maior resistência à deterioração à madeira não modificada termicamente. A modificação térmica a 180 e 200°C aumentou a deterioração da madeira enquanto as nano-ZnO não agregaram resistência às madeiras modificadas à essas temperaturas. A madeira tratada a 220°C com ou sem nano-ZnO foi mais resistente à ação de xilófagos em relação à madeira natural.

Palavras-chave: análise do formato da gota, ângulo de contato, colorimetria, espectroscopia no infravermelho, ensaio biológico, lenhos inicial/ tardio, nanopartículas de óxido de zinco.

GENERAL ABSTRACT

SILVA, Bruno Couto da. **Effect of thermal treatment and nanoparticles impregnation on the surface wettability, chemical modification and deterioration of pine wood**. 2018. 110 p. Thesis (Doctorate in Environmental and Forestry Science). Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, RJ, 2017.

The main objective of this study was to evaluate the effects of thermal modification and impregnation with zinc oxide nanoparticles (nano-ZnO) on the surface wettability, chemical composition, and deterioration of pine wood. The objectives of Chapters I and II were to evaluate the effects of thermal modification and nano-ZnO impregnation on the surface wettability of pine wood by means of a chemical approach in which earlywood (LI) and latewood (LT) lignin were analyzed *in situ*. The objective of Chapter III was to evaluate the effects of thermal modification and nano-ZnO on deterioration in field conditions for five months. The tests were performed on untreated and treated samples at 180°C, 200°C, and 220°C. Wettability was evaluated by contact angle analysis with the DSA 100 drop shape analyzer in static mode in the LI and LT regions. The nano-ZnO treatment was performed in an impregnation cylinder with an aqueous solution containing 1.5% nanoparticles with vacuum and pressure cycles. Scanning electron microscopy images of the surface of the samples were obtained. The surface of the wood was analyzed by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) using a microscope. The pH of the wood was determined. Mass and colorimetric variables were measured before and after field exposure. Colorimetric measurements were performed in the CIE L*a*b* color space. The deterioration was evaluated by a scoring system that relates the sanitary condition of the samples. The contact angle decreased after thermal modification for both LI and LT, independent of temperature. LI showed higher wettability than LT. There was a significant interaction between temperature and nano-ZnO in both linens. Treatment with nano-ZnO decreased the surface wettability of untreated wood in the LI and LT regions and of wood treated at 180°C in the LI region. However, the effect of nano-ZnO on the wettability of the treated wood surface between 200 and 220°C was null in the LI region while in the LT region the wettability increased. FTIR spectroscopy analyses allowed differentiating the two types of wood by the typical profile of the spectra. The major chemical modifications occurred in the LT, with reduction of OH- groups, increase of the relative intensity of cellulose and appearance of by-products in a more important way than in the LI. The increased acidity in the thermally modified wood corroborated with the results found in the spectroscopy analysis. Thermal modification and nano-ZnO did not attenuate the significant color changes in the wood after field exposure. The nano-ZnO added greater deterioration resistance to the non-thermally modified wood. Thermal modification at 180 and 200°C increased wood decay, whereas nano-ZnO did not add resistance to modified wood at these temperatures. The wood treated at 220°C with or without nano-ZnO was more resistant to the action of xylophages compared to natural wood.

Keywords: drop shape analysis, contact angle, colorimetry, wood deterioration, infrared spectroscopy, earlywood/latewood, zinc oxide nanoparticles.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Diferentes formas assumidas pelas nanopartículas de óxido de zinco (nano-ZnO) em contato com diferentes solventes (XU et al., 2009).....	18
Tabela 2. Análise de variância (valor de F) do ângulo de contato aparente da madeira de pinus para avaliar o efeito da temperatura e do tipo de lenho (inicial x tardio).	30
Tabela 3. Análises estatísticas descritivas (média e desvio padrão) do ângulo de contato aparente da madeira de pinus não modificada e modificada termicamente.	30
Tabela 4. Atribuição dos sinais obtidos por espectroscopia FTIR.	34
Tabela 5. Sinais e intensidades relativas dos espectros FTIR nas regiões dos lenhos inicial (LI) e tardio (LT) da madeira de pinus não modificada e modificada termicamente.....	35
Tabela 6. pH da madeira de pinus não modificada e modificada termicamente.	37
Tabela 7. Análise de variância (valor de F) do ângulo de contato aparente da superfície da madeira de pinus para avaliar o efeito da temperatura e do tratamento com nanopartículas nos lenhos inicial (LI) e tardio (LT).....	47
Tabela 8. Valores de pH da madeira de pinus não modificada e modificada termicamente sem e com impregnação de nanopartículas de ZnO (nano-ZnO).....	50
Tabela 9. Sinais e intensidades relativas dos espectros em infravermelho nas regiões dos lenhos inicial (LI) e tardio (LT) da madeira de pinus não modificada e modificada termicamente.	51
Tabela 10. Classificação utilizada para avaliar amostras de pinus (HIKITA et al., 2001).....	61
Tabela 11. Tratamentos adotados nas amostras de madeira de Pinus.	61
Tabela 12. Critérios de classificação do nível de deterioração dos corpos-de-prova expostos aos processos de deterioração em campo de apodrecimento (LEPAGE, 1970).....	62
Tabela 13. Índice de deterioração médio (\pm Desvio padrão), máximo e mínimo, de amostras da madeira de Pinus modificada termicamente, com e sem a incorporação de nanopartículas de óxido de zinco (nano-ZnO), e submetidas à deterioração por cinco meses em condições de campo.	64
Tabela 14. Perda de massa média em gramas (\pm Desvio padrão), máxima e mínima, de amostras da madeira de Pinus modificada termicamente, com e sem a incorporação de nanopartículas de óxido de Zinco (nano-ZnO), e submetidas à deterioração por cinco meses em condições de campo.	65
Tabela 15. Densidade média dos corpos de prova fabricados com madeira de Pinus tratada termicamente em três temperatura em três temperatura e com incorporação de de nanopartículas de óxido de zinco.....	65

Tabela 16. Variáveis colorimétricas da madeira de Pinus tratada termicamente e impregnada com nanopartículas de óxido de zinco (nano-ZnO), antes e após a submissão à deterioração em condições de campo por um período de cinco meses.	75
---	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Curva de pirólise dos três componentes da biomassa presentes na madeira (YANG et al., 2007).....	7
Figura 2. Subprodutos oriundos da degradação térmica da madeira (destacados em vermelho) (Adaptado de MARTON et al, 2003).	8
Figura 3. Esquema ilustrando a molhabilidade de equilíbrio de uma gota em uma superfície quando as energias interfaciais são isotrópicas. (A) Baixa molhabilidade. (B) Alta molhabilidade (adaptado de KAPLAN et al, 2013).	11
Figura 4. Gotas de água na superfície da madeira com diferentes tratamentos. (a) Madeira in natura. (b) Madeira revestida com nanopartículas de carbonato de cálcio e dióxido de titânio. (c) Madeira modificada com ácido esteárico. (d) Madeira tratada com película (GAO et al., 2015).....	12
Figura 5. Correlação de tamanho entre estruturas sintéticas e naturais (adaptado de POMOGAILO; KESTELMAN, 2005).	14
Figura 6. Diferentes conformações que o ZnO pode assumir (XU et al, 2009)	16
Figura 7. Programa de temperatura vs. tempo dos tratamentos térmicos aplicados na madeira de pinus. (a): aquecimento até 100°C. (b): aumento da temperatura de 100°C até a temperatura final do tratamento térmico (220; 200 e 180°C). (c): tratamento de térmico. (d) 27	
Figura 8. Analisador de formato da gota DSA100 utilizado para as medições de ângulo de contato.	28
Figura 9. Espectrômetro VARIAN 640-IR FTIR acoplado ao microscópio de infravermelho.	29
Figura 10. Efeito da modificação térmica no ângulo de contato da superfície da madeira de pinus. Variáveis: CA inicial = ângulo de contato inicial após 10 s; CA final = ângulo de contato final após 120 s; CA médio = ângulo de contato médio (12 leituras durante 120 s)...31	
Figura 11. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície da madeira de pinus. (A) Madeira não modificada (Aumento = 40X). (B-D) Madeira modificada termicamente à 180°C, 200°C e 220°C, respectivamente (Aumento = 50X). LI = lenho inicial. LT = lenho. ...32	
Figura 12. Comportamento do ângulo de contato na superfície da madeira de pinus não modificada (A e C) e modificada termicamente (B e D). LI = lenho inicial. LT = lenho tardio.	33
Figura 13. Espectros FTIR da superfície da madeira de pinus não modificada e modificada termicamente nas regiões do lenho inicial (A) e tardio (B).....	36
Figura 14. Cilindro de impregnação T10 WTT (Wood Treatment Technology) utilizado na impregnação com nano-ZnO da madeira de pinus.	45
Figura 15. Efeito da temperatura e do tratamento com nano-ZnO no ângulo de contato da superfície da madeira de pinus. Variáveis: CA inicial = ângulo de contato inicial após 10 s;	

CA final = ângulo de contato final após 120 s; CA médio = ângulo de contato médio (12 leituras durante 120 s); LI = lenho inicial; e LT = lenho tardio. 48

Figura 16. Imagens de MEV da superfície da madeira de pinus impregnada com nano-ZnO. (A) Madeira não modificada. (B-D) Madeira modificada termicamente à 180°C, 200°C e 220°C, respectivamente. Aumento = 50X. LI = lenho inicial. LT = lenho tardio. 50

Figura 17. Espectros FTIR da superfície da madeira de pinus não modificada e modificada termicamente nas regiões do lenho inicial (A) e tardio (B). A região em destaque é possivelmente derivada da presença de zinco na madeira..... 52

Figura 18. Corpos de prova dispostos em campo de apodrecimento 62

Figura 19. Perda de massa relativa de amostras da madeira de Pinus spp. tratadas termicamente em três temperaturas, com e sem a incorporação de nanopartículas de óxido de Zinco (nano-ZnO), e submetidas à deterioração por cinco meses em condições de campo. ... 68

Figura 20. Túnel de térmita subterrâneo em corpo de prova de madeira de Pinus submetida a deterioração em condição de campo por cinco meses. 69

Figura 21. Presença de túneis de térmitas em corpos de prova de madeira de Pinus termorretificada em três temperaturas, com e sem a incorporação de nanopartículas de óxido de Zinco (nano-ZnO), e submetidas à deterioração por cinco meses em condições de campo. 71

Figura 22. (22) Efeito do tratamento térmico e da impregnação com nanopartículas de óxido de zinco (nano-ZnO) na deterioração da madeira de Pinus após cinco meses de exposição em campo de apodrecimento 73

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL	1
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1 Gênero Pinus	3
2.2 Modificação térmica da madeira.....	5
2.3 Molhabilidade de superfícies	9
2.4 Nanopartículas	13
2.4.1 Óxido de zinco (ZnO) como revestimento da superfície da madeira	14
2.4.2 Morfologia e reatividade das nano-ZnO.....	16
2.5 O uso de nanopartículas na preservação de madeiras	19
MOLHABILIDADE E ESPECTROSCOPIA FTIR DA SUPERFÍCIE DA MADEIRA DE PINUS MODIFICADA TERMICAMENTE.....	22
RESUMO.....	23
ABSTRACT	24
1 INTRODUÇÃO	25
2 MATERIAL E MÉTODOS	27
2.1 Material e tratamento térmico	27
2.2 Análises de ângulo de contato	27
2.3 Espectroscopia no infravermelho.....	28
2.4 Determinação do pH da madeira	29
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
3.1 Molhabilidade da superfície.....	30
3.2 Espectroscopia FTIR.....	33
4 CONCLUSÃO.....	38
MOLHABILIDADE DA SUPERFÍCIE DA MADEIRA DE PINUS MODIFICADA TERMICAMENTE E IMPREGNADA COM NANO-ZnO.....	39
RESUMO.....	40
ABSTRACT	41
1 INTRODUÇÃO	42
2 MATERIAL E MÉTODOS	44
2.1 Material e tratamento térmico	44
2.2 Tratamento de impregnação com nanopartículas	44
2.3 Análises de ângulo de contato	45
2.4 Espectroscopia no infravermelho.....	45

2.5 Determinação de pH na madeira.....	46
2.6 Análises estatísticas	46
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
3.1 Efeito das nanopartículas na molhabilidade da superfície da madeira modificada termicamente	47
3.2 Espectroscopia no infravermelho.....	51
4 CONCLUSÕES.....	55
EFEITO DA MODIFICAÇÃO TÉRMICA E DA IMPREGNAÇÃO DE NANO-ZnO NA DETERIORAÇÃO DA MADEIRA DE PINUS EXPOSTA EM CONDIÇÕES DE CAMPO	56
RESUMO.....	57
ABSTRACT	58
1 INTRODUÇÃO	59
2 MATERIAL E MÉTODOS	59
2.1 Material e tratamento térmico	59
2.2 Tratamento de impregnação com nanopartículas	60
2.3 Análises colorimétricas	60
2.4 Montagem do campo de apodrecimento e análise da deterioração	61
2.5 Parâmetros meteorológicos	62
2.6 Análise Estatística.....	63
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
3.1 Análise da deterioração dos corpos de prova.....	64
3.3 Análise das variáveis colorimétricas antes e após à submissão aos processos de deterioração	74
4. CONCLUSÕES.....	77
CONCLUSÕES GERAIS	78
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

1 INTRODUÇÃO GERAL

Em termos químicos, a madeira pode ser mais bem definida como um composto biopolimérico tridimensional, composto por uma rede interconectada de celulose, hemiceluloses e lignina com quantidades menores de extrativos e inorgânicos (ROWELL, 2005).

Em relação a outros materiais, como o concreto, plástico, aço e alumínio, a madeira apresenta uma série de vantagens, como beleza, alta resistência mecânica em relação à massa, baixo consumo energético para o seu processamento, bom isolamento térmico, fácil trabalhabilidade. Embora suas vantagens tornem a madeira em um material versátil, é importante ressaltar que a mesma está sujeita a ação de agentes externos que podem prejudicar sua estrutura, como biológicos, reações químicas e intemperismo, que causam prejuízos a ambos, produtores e consumidores, o que pode redundar em gastos em sua manutenção (VIDAL et al., 2015).

Algumas espécies, como madeiras de pinus de forma geral, estão mais sujeitas a esse tipo de ação por apresentarem baixa durabilidade natural, apresentando tempo de vida consideravelmente mais curto em condições naturais, sem tratamento (COSTA et al, 2005). Este tempo de vida útil varia de acordo com as condições envolvidas durante este tempo de serviço, podendo ser intrinsicamente relacionado a madeira, tal como teor de umidade na madeira (WOOD HANDBOOK, 2010; ROSZYK; MOLINSKI; KAMIŃSKI, 2016), presença de extrativos (SYOFUNA; BANANA; NAKABONGE, 2012), proporção de lenho inicial e tardio (JEONG, 2013), ou relacionados ao ambiente em que a madeira exerce o serviço, fatores tais como a umidade do ambiente, a temperatura, o valor do pH do ambiente, a quantidade de O₂ (SCHMIDT, 2006), presença de xilófagos, etc.

Assim, para otimizar seu uso a longo prazo, se faz necessário o uso de métodos que tenham como objetivo aumentar sua durabilidade frente aos agentes supracitados. Dois tratamentos que têm sido extensivamente estudados são o tratamento térmico da madeira e a utilização de nanopartículas.

O tratamento térmico é bastante conhecido e já bastante utilizado em escala comercial, com objetivos que variam desde o aumento de sua estabilidade dimensional até visando aumento de sua estética, tornando-a similar a madeiras tropicais (HOMAN; JORISSEN, 2004), sem a necessidade que qualquer produto adicional. Esta forma de tratamento age na madeira a nível químico, o que causa impacto nas propriedades da madeira. Dentre as vantagens que o método apresenta pode-se citar a resistência à decomposição da madeira (SEVERO et al, 2016), melhoramento na estabilidade dimensional (KORKUT et al., 2012), diminui o teor umidade de equilíbrio de madeira e produz uma coloração mais escura da madeira (HILL, 2006) sem produtos químicos adicionais.

O tratamento com nanopartículas tem sido investigado tanto por empresas, quanto por instituições de pesquisa, a fim de avaliar quais os efeitos da aplicação da mesma na madeira. Dentre as nanopartículas estudadas, as nanopartículas de óxido de zinco (nano-ZnO) tem tido destaque por oferecerem, além do que foi previamente afirmado, resistência melhorada frente a ação de térmitas, fungos e xilófagos em geral e boa compatibilidade com o organismo humano (CLAUSEN; GREEN III, 2003, CLAUSEN et al., 2011; LYKIDIS et al., 2013; LYKIDIS et al., 2016).

É importante notar que o desconhecimento dos atributos e características da madeira tratada inviabiliza a sua correta utilização. Para tanto, faz-se necessária a avaliação de determinadas propriedades, adequando-as às madeiras em condições de uso. Do ponto de vista

da preservação, alguns parâmetros devem ser observados: escolha da espécie da madeira, com base nas propriedades intrínsecas de durabilidade natural e tratabilidade; definição do risco biológico a que a madeira será submetida; adoção do método de tratamento e produto preservativo em função do risco biológico, visando ao aumento da durabilidade da madeira (VIDAL et al, 2015).

Madeiras reconhecidamente de alta durabilidade natural não estão mais disponíveis no mercado e, gradualmente, estão sendo substituídas por outras de rápido crescimento, exigindo, em contrapartida, tratamento preservativo. Tal tratamento se torna imprescindível para aumentar a vida útil dessas madeiras, bem como contribuir com a preservação das florestas nativas (VIDAL et al, 2015).

Desta forma, o objetivo é avaliar o efeito da modificação térmica e do tratamento com nanopartículas na molhabilidade dos lenhos inicial e tardio da madeira de *Pinus* sp. assim como sua resistência contra xilófagos em ambiente natural. Esta tese está dividida em três capítulos. O primeiro capítulo avalia a molhabilidade dos lenhos inicial e tardio, discorrendo sobre as possíveis causas que resultam em suas diferenças, enquanto o segundo visa a molhabilidade dos lenhos tratados com nanopartículas de óxido de zinco (nano-ZnO). O terceiro visa avaliar o efeito do tratamento térmico e da incorporação de nano-ZnO na biodeterioração da madeira de pinus em condições de campo.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Gênero Pinus

O gênero *Pinus* contém 110 espécies, compreendendo mais da metade das espécies na família Pinaceae e quase 20% de todas as espécies de gimnospermas. Ecologicamente, os pinheiros também influenciam a estrutura e função de muitos ecossistemas florestais, dominantes em vegetações em grandes áreas do hemisfério norte e cultivados em diversas regiões do mundo, tanto dentro como fora de sua área natural, e constituem a base de empreendimentos florestais exóticos em muitos países do hemisfério sul (RUNDEL; RICHARDSON, 2004).

Por exemplo, o *Pinus sylvestris* L. pode ser encontrado desde a Península Ibérica para leste, passando pela Europa Ocidental, pela Península Balcânica e pela Turquia, até às regiões costeiras em redor do Mar Negro. No Norte da Europa, ocorre na Escócia, em toda a Escandinávia, exceto na Dinamarca (na natureza) e na Europa Oriental (com interrupções na Rússia). Na Sibéria, ocupa uma grande área, desde os Montes Urais quase até à costa do Pacífico, na direção sul até o Cazaquistão e Mongólia. Em grande parte da Europa de planície, foi amplamente plantado e naturalizou-se em várias zonas (FARJON, 2005).

Já o *Pinus pinaster* Aiton pode ser encontrado como espécie nativa na França, Portugal, Itália, Argélia, e Tunísia e como espécie exótica na Austrália, África do Sul e Nova Zelândia (SCOTT, 1962; FARJON, 2005). A espécie *Pinus taeda* L. está presente em 15 estados das regiões sul e média do Atlântico, ocorrendo desde o Texas até a Flórida em direção norte, para Delaware nos Estados Unidos (SCHULTZ, 1997), sendo encontrada no Brasil como espécie exótica. As espécies *Pinus elliotii* Engelm. e *Pinus taeda* L. foram as primeiras espécies do gênero a serem introduzidas no Brasil entre 1936 (KRONKA et al, 2005) e 1948 (SHIMIZU; SEBBENN, 2008) pelo Serviço Florestal do Estado de São Paulo, atual Instituto Florestal de São Paulo. No entanto, a exploração para fins comerciais só foi iniciada cerca de 20 anos mais tarde (SHIMIZU; SEBBENN, 2008).

As espécies de pinus vêm sendo cultivadas no Brasil há mais de um século para usos múltiplos, entre elas podem ser encontradas o *P. caribaea* var. *caribaea*, *P. caribaea* var. *hondurensis*, *P. caribaea* var. *bahamensis*, *P. kesiya*, *P. patula*, *P. oocarpa*, *P. tecunumani*, *P. strobus* e *P. maximinoi*. (KRONKA et al, 2005).

No total, 544 milhões ha correspondem a cobertura florestal brasileira, que é composta por florestas naturais e florestas plantadas abrangendo, o que equivale a 2/3 do território nacional. Predominam as florestas naturais localizadas na região Amazônica (florestas tropicais), as quais cobrem quase 539 milhões, enquanto as florestas plantadas abrangem pouco mais de 5 milhões ha. Em 2007, foi registrado um total de 6.301.942 ha de florestas plantadas, do qual espécies de pinus representam 1.874.656 ha, equivalente a 29,7% das florestas plantadas. Em 2008, esse total foi contabilizado em 6.583.074 ha, do qual participou 1.867.680 ha, 28,40% do total de florestas plantadas (ABIMCI, 2009). Em 2011 e 2012, o total de cobertura florestal no Brasil foi de 463 milhões ha, pouco mais de metade da área total do país (INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS, 2013). Deste total, 7,2 milhões ha são formados por florestas plantadas, do qual fizeram parte 1.562.782 ha, correspondente a 21,75%. Essa queda se deve a um aumento da produção de eucalipto da ordem de 64,7% em 2008 (ABIMCI, 2009) para 71% (BRASIL. INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS, 2013).

Conforme observado por Burley e Barnes (2004), os pinus de origem tropical são caracterizados por sua perenidade, a presença de resina, uma vasta variação de tamanhos, e a tendência de apresentar um único caule, com uma notável dominância apical. Em ambientes de cultivo a céu aberto, a maioria dos ramos é retida, resultando em uma forma cônica do tronco, enquanto sob condições florestais, a eliminação dos ramos inferiores conduz à formação de troncos cilíndricos limpos.

Os fascículos são compostos de brotos curtos e são importantes em sua identificação. As agulhas contêm canais de resina de comprimento variável em número e posição e que também são importantes para a identificação das espécies. As agulhas podem possuir um ou dois feixes vasculares, nos quais se baseiam as duas principais divisões do gênero, *Haploxylon* e *Diploxylon*. Todos os pinheiros são monóicos com estróbilos machos e fêmeas nascidos na mesma árvore individual (BURLEY; BARNES, 2004).

O formato geral (*habitus*) dos pinus difere não apenas entre as espécies, mas também muito entre os indivíduos, o que dificulta seu uso como uma característica taxonômica. É possível classificar muitas características gerais como mais ou menos típicas de espécies, como o comprimento do tronco, sua circunferência, a forma dos galhos e sua posição no tronco, a forma e a densidade da copa e a densidade das agulhas nos galhos. Nenhuma dessas são, em si mesmas, características confiáveis o suficiente para determinar uma espécie, porque podem ser fortemente influenciadas por fatores ambientais, como clima e localidade, por exemplo (FARJON, 2005).

Este gênero tem sido importante para a silvicultura brasileira pois sua parcela em plantios florestais comerciais é bastante significativa, como fonte de matéria-prima na fabricação de móveis, chapas, placas e na extração de resina, além de servir para a formação de quebra-ventos, recuperação de áreas degradadas e melhoria ambiental em parques urbanos (AUER, 2000).

Em 2016, as exportações nacionais de madeira serrada de pinus totalizaram 2.166.555 m³ de madeira de pinus, com uma média mensal de 180.546 m³. Nesse volume também aparecem as exportações de molduras, que têm como principal destino o mercado americano (ABIMCI, 2017). De acordo com a ABIMCI (2017), os aumentos percentuais foram expressivos quando se avalia o volume exportado, mas, como nos demais segmentos, ainda em cima de uma base menor de faturamento por metro cúbico. Entre os países compradores estão os Estados Unidos com 42,3%, a China com 12,8% e Arábia Saudita com 6,77%. A maior parte da produção nacional de madeira serrada de pinus é destinada ao mercado interno, com destaque para a construção civil.

A madeira é um material biodegradável e está sujeita a ação de microrganismos. Dependendo das condições ambientais, ela pode se deteriorar por agentes bióticos como microrganismos (bactérias e fungos), insetos (coleópteros e térmitas) e brocas marinhas (moluscos e crustáceos); e abióticos (intempéries). Dentre as diversas causas da degradação em produtos de madeira, a que acarreta maiores prejuízos é o ataque por organismos xilófagos (MAGALHÃES, 2005).

No caso da madeira de pinus, os fungos são os principais microorganismos degradadores. Os fungos podem ser divididos em emboloradores, manchadores e apodrecedores. Os dois primeiros grupos são formados por microorganismos que não decompõem a parede celular da madeira e usam principalmente o amido e os açúcares das células parenquimáticas como fonte de alimentos. Os fungos apodrecedores são decompositores lignocelulíticos, o que causa perda de resistência mecânica da madeira (MAGALHÃES, 2005).

Em um estudo visando avaliar o crescimento e a colonização por fungos em madeira de

pinus, Henz e Cardoso (2005) observaram crescimento de fungos na superfície da madeira à altas umidades relativas (UR) (86% e 94%) logo no segundo dia de exposição, principalmente da espécie *Trichoderma* spp., que colonizou 100% da madeira mantida a 94% UR (colônias esverdeadas a amareladas) e *Rhizopus* spp. (micélio aéreo abundante e de cor esbranquiçada). Por outro lado, houve baixo crescimento de fungos após oito dias a baixa umidade relativa (61% UR). Uma das consequências, geralmente associadas à presença desses fungos na madeira, é a perda do seu valor comercial. Desta forma, a prevenção do ataque desses agentes biológicos na madeira é compensada pela manutenção da qualidade e do valor comercial (COSTA, 1999). Kelley et al. (2002) afirmam que a deterioração e a descoloração causadas por fungos são as maiores fontes de desvalorização na produção de madeira com perdas de 15 a 25% do valor da madeira em pé e de 10 a 15% de produtos de madeira durante a estocagem e utilização.

Assim, exigências cada vez maiores relativas à qualidade do produto madeireiro e ao uso de produtos químicos alternativos para o seu tratamento, dentre outras, têm ocasionado sérias restrições na procura da madeira brasileira, por parte dos países importadores. Uma das causas que tem contribuído não apenas para diminuição da procura da madeira brasileira, mas também para reduzir seu valor comercial, é a falta e/ou uso inadequado de tratamento preventivo contra a infestação de microrganismos que a danificam, em especial os fungos emboloradores e manchadores (COSTA, 1999).

As propriedades físico-mecânicas, a estética e a durabilidade natural determinam os usos atribuídos à madeira. Madeiras de baixa durabilidade natural são tratadas com diferentes agentes de proteção para aumentar sua resistência à degradação, o que permite ampliar seus usos. Esta prática de proteção de madeira é definida como durabilidade adquirida (ZABEL; MORRELL, 1992).

Os tratamentos de modificação costumam ser mais eficazes do que métodos em que são aplicadas determinadas substâncias na madeira. Isso se deve à alteração da estrutura química dos componentes da parede celular (lignina, celulose e hemiceluloses) e à formação de ligações covalentes. Modificações dessa forma podem abranger tratamentos térmicos, modificações químicas, tratamentos enzimáticos (HOMAN; JORISSEN, 2004), acetilação e furfurilação (GÉRARDIN, 2015). Muitas propriedades podem ser melhoradas permanentemente, em particular a durabilidade, a estabilidade dimensional e o menor teor de umidade de equilíbrio (HOMAN; JORISSEN, 2004).

2.2 Modificação térmica da madeira

O tratamento térmico ou modificação térmica pode ser definido como uma pirólise branda controlada que utiliza temperaturas superiores a 180°C, geralmente em um meio com ausência ou baixa concentração de oxigênio ou na presença de nitrogênio, vapor ou óleo quente (HOMAN; JORISSEN, 2004). A modificação térmica da madeira geralmente ocorre entre 180°C e 260°C pois abaixo de 140°C o material sofre apenas leves alterações nas suas propriedades enquanto temperaturas acima de 300°C causam degradações muito intensas (HILL, 2006).

O processo parte do princípio de que a madeira exposta a essa faixa de temperatura não sofre apenas a perda de água, mas passa por uma modificação significativa em sua composição química. A modificação e a degradação química dos componentes da madeira ocorrem por desidratação, hidrólise, oxidação, descarboxilação e transglicilação, torando o material menos higroscópico (KOCAEFE et al., 2008). O componente químico mais afetado durante o processo de modificação térmica da madeira é a hemicelulose. Sua degradação resulta em locais de

ligação menos acessíveis à água, e tem um efeito progressivo sobre a degradação da madeira, visto que, durante sua degradação térmica, ocorre formação de ácidos carbônicos, principalmente ácidos acéticos e fórmicos, furfural e 5-hidroximetilfurfural (CALONEGO, 2009; MARTON et al., 2003; TJEERDSMA; MILITZ, 2005). A clivagem da celulose e lignina produzem 5-hidroximetilfurfural e compostos fenólicos que aumentam a acidez dos subprodutos da madeira resultantes da degradação e subprodutos em geral (MARTON et al., 2003). O segundo composto mais afetado é a celulose. Sua degradação ocorre pela desidratação, hidrólise, oxidação, descarboxilação e transglicosilação. Em baixas temperaturas, a água é desenvolvida a partir da secagem da celulose, e ocorre uma diminuição no seu grau de polimerização. À medida que a temperatura aumenta, o grau de polimerização da celulose diminui ainda mais, surgindo radicais livres e ocorrendo a formação de grupos carbonila, carboxila e hidroperóxidos. As taxas de degradação térmica aumentam à medida que o aquecimento continua, podendo ser acelerado na presença de água, ácidos e oxigênio. À altas temperaturas, quando a estrutura de celulose absorve energia suficiente para ativar a clivagem da ligação glicosídica ocorre a despolimerização, produzindo glicose. Quando a temperatura atinge cerca de 450°C, a produção de compostos voláteis está completa e há perda contínua de peso devido à degradação do char restante (LEVAN, 1989). Já a lignina se decompõe mais lentamente e em uma faixa de temperatura mais ampla (200-500°C) do que a celulose e as hemiceluloses. Essa amplitude na faixa de degradação ocorre devido à presença de vários grupos funcionais baseados em oxigênio de naturezas diferentes (LEVAN, 1989). A clivagem de seus grupos funcionais origina produtos de baixo peso molecular, enquanto o rearranjo completo de sua estrutura origina chars de 30 a 50% em relação ao peso original da lignina e libera produtos voláteis. A clivagem das ligações aril-éter resulta na formação de radicais livres altamente reativos e instáveis, que podem reagir ainda mais pelo rearranjo, para formar produtos com maior estabilidade (AFIFI et al., 1989). A lignina é termicamente mais resistente que os componentes de carboidrato da madeira. À 600°C, a perda de massa de hemiceluloses é superior a 95%, de celulose superior a 80%, enquanto a de lignina não excede 60%. Portanto, o resíduo de carbono constante que permanece após a quebra da substância lignocelulótica é, em mais de 50% de seu conteúdo original, um derivado de lignina (BARTKOWIAK; ZAKRZEWSKI, 2004). A dinâmica da degradação térmica dos componentes da madeira pode ser observada na Figura 1.

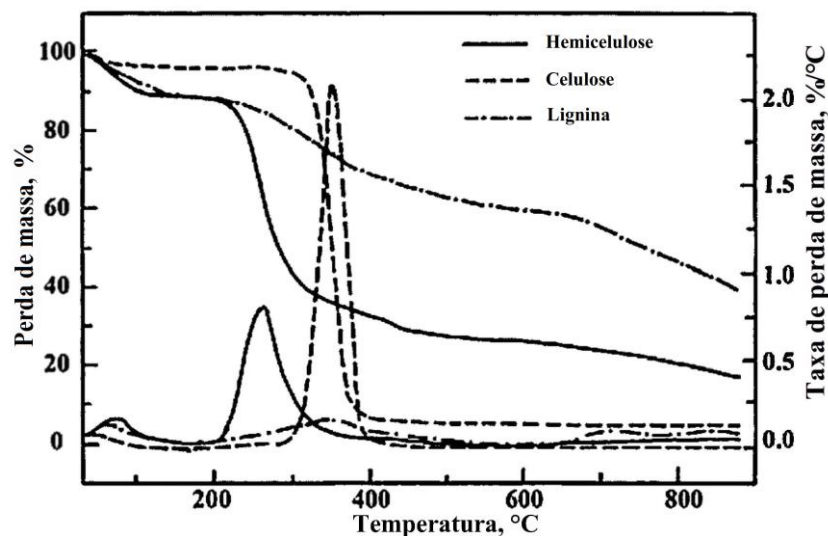


Figura 1. Curva de pirólise dos três componentes da biomassa presentes na madeira (YANG et al., 2007).

Estudos anteriores mostraram que a degradação térmica da madeira depende da intensidade do tratamento térmico, que está diretamente relacionada à temperatura e duração do tratamento (REP et al., 2004; WELZBACHER et al., 2007), às condições do meio (ausência/presença de oxigênio, nitrogênio gasoso, vapor, vácuo e óleo quente) (SURINI et al., 2012; ALLEGRETTI et al., 2012) e às características do material (espécie, dimensões das peças, etc.) condicionando assim as propriedades finais da madeira tratada termicamente. Esses fatores são os que mais variam e diferenciam os processos industriais e patenteados mais conhecidos tais como Rectification® (França), Perdure® (França), ThermoWood® (Finlândia), Plato® Wood (Holanda), e OHT – Oil Heat Treatment (Alemanha).

O vapor é a maneira mais comum, eficiente e barata de criar uma atmosfera inerte, mas também influencia as reações que ocorrem durante o tratamento. Stamm (1956) provou que a degradação é maior no sistema onde a água ou a umidade estão presentes. Um sistema fechado ou aberto também influencia a degradação (STAMM, 1956). A razão é que há a acumulação, por exemplo, de ácido acético em um sistema fechado, o qual interage ainda mais com as reações que ocorrem durante o processo. A Figura 2 ilustra os subprodutos oriundos da degradação térmica na madeira.

As madeiras de folhosas demonstraram ser menos estáveis termicamente do que as madeiras de coníferas (FENGEL; WEGENER, 1984). Estudos mostraram que as xilanas de bétula começam a degradar a 117°C, enquanto as glucomananos de pinus começam a se degradar a 127°C (RAMIAH; GORING, 1967).

A modificação térmica altera a cor da madeira (LUOSTARINEN et al. 2002; ESTEVES et al., 2008), aumenta as propriedades hidrofóbicas (KOCAEFE, 2008), aumenta a durabilidade (resistência fúngica), melhora a estabilidade dimensional, reduz a higroscopicidade e o teor de umidade de equilíbrio (ESTEVES et al., 2007), reduz a massa (HILL, 2006). Embora o propósito principal do tratamento vise a melhoria da estabilidade dimensional e da durabilidade natural, alguns países da Europa e América do Norte tem utilizado o tratamento com o intuito de alterar a cor original de madeiras claras de baixo valor comercial, tornando-as mais próximas da coloração das madeiras tropicais (AKYILDIZ et al., 2009).

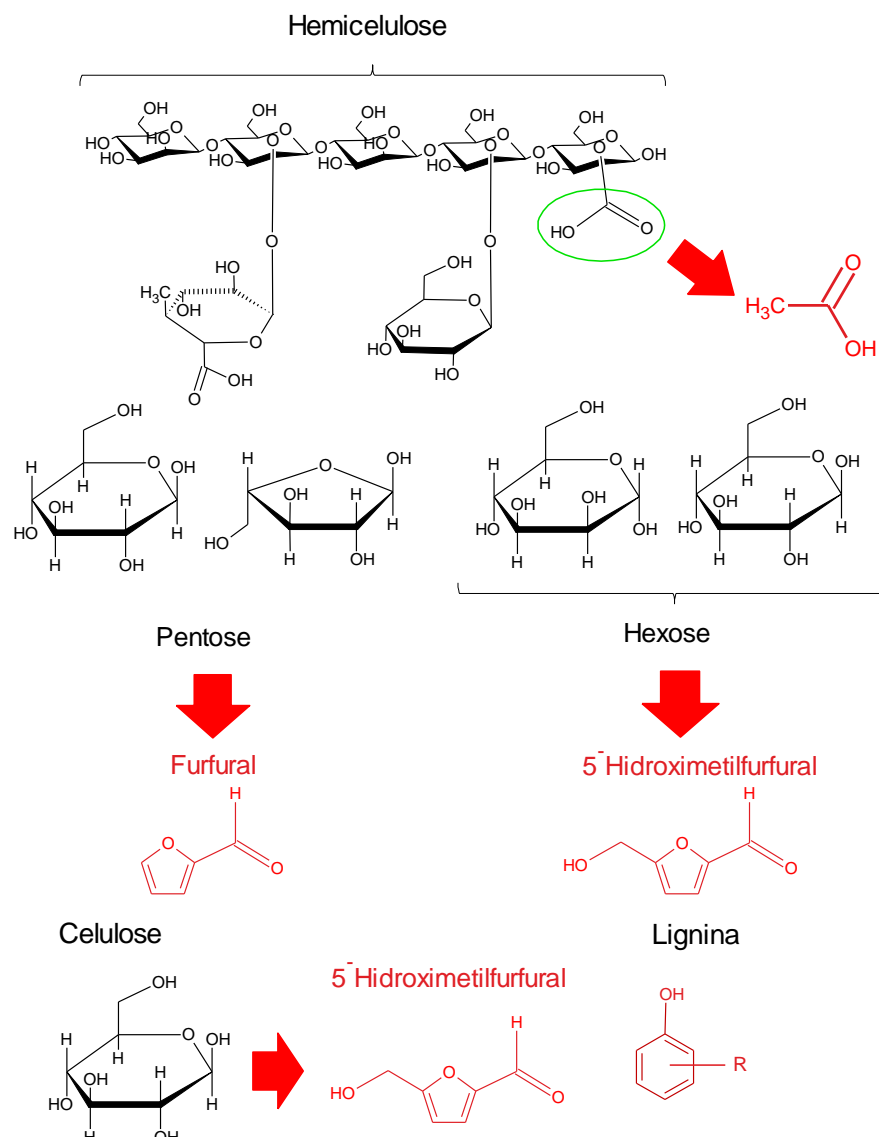


Figura 2. Subprodutos oriundos da degradação térmica da madeira (destacados em vermelho) (Adaptado de MARTON et al, 2003).

A principal desvantagem da madeira modificada termicamente está associada à redução de suas propriedades mecânicas (GARCIA et al., 2012), onde são observadas alterações na elasticidade e resistência da madeira (KAMDEM et al., 2002; BOONSTRA et al., 2007). Bengtsson et al. (2002) relataram perda de 50% de resistência na madeira de *Picea* sp. tratada a 220°C por 5 h. Boonstra et al. (2007) relatam uma perda de resistência considerável de 31% após o tratamento (57,2 N/mm² na madeira não tratada x 39,3 N/mm² na madeira tratada), sendo, portanto, importante considerar essas perdas no momento de definir a forma de utilização da madeira tratada.

A baixa higroscopicidade e maior estabilidade dimensional da madeira modificada termicamente ocorre devido à degradação das hemiceluloses em que há redução dos grupos hidroxílicos (OH⁻) livres e à cristalinidade da celulose, reduzindo o acesso da água à madeira (AKGUL et al., 2007; ATES et al., 2009; DING et al., 2011).

O tratamento térmico também melhora a resistência à decomposição frente a ataques biológicos (KAMDEM et al., 2002). Essa pode ser considerada uma alternativa mais

ecologicamente adequada, embora haja o fator limitante de que a madeira tratada termicamente não deva ser utilizada em contato com o solo. Hakkou et al. (2006) obtiveram boas correlações entre a perda de massa decorrente da degradação térmica da madeira, a intensidade de tratamento (tempo e temperatura) e a perda de peso por ataques de fungos para madeiras de *Picea* sp. De forma similar, Chaouch et al. (2013) obtiveram maior resistência da madeira tratada frente ao ataque de fungos da podridão parda e atribuíram esses resultados às alterações químicas das hemiceluloses e da lignina.

Weiland e Guyonnet (2003), estudando a resistência de madeiras tratadas termicamente, propuseram três teorias distintas para explicar o aumento da resistência ao ataque de fungos na madeira tratada: (1) a modificação térmica provoca a criação de novas moléculas livres cujos compostos funcionam como fungicidas, podendo ser considerados como novos agentes de preservação *in situ* da madeira; (2) algumas moléculas decorrentes da degradação térmica (por exemplo, o furfural) podem reticular na rede de lignina (WEILAND; GUYONNET, 2003, apud WEILAND, 1998); (3) o sistema enzimático dos fungos (a lignase em particular) não pode mais reconhecer o substrato de madeira e, portanto, é incapaz de degradá-lo. A celulose também pode ser modificada (possível esterificação pelo ácido acético liberado pelas hemiceluloses durante a modificação térmica. A modificação térmica provoca a eliminação das pentanas (hemiceluloses) que compõem os elementos nutritivos elementares da madeira e, portanto, inibe a colonização inicial dos fungos (WEILAND; GUYONNET, 2003). Os resultados desses autores indicam que a ação fungicida está mais relacionada com a lignina do que com as hemiceluloses em si.

As alterações na madeira são proporcionais a intensidade da temperatura e da duração do tratamento (METSÄ-KORTTEINEN et al., 2006) e as modificações químicas correspondentes dependem dos regimes de aquecimento e da atmosfera de aquecimento e envolvem a degradação das hemiceluloses, alterações na estrutura de lignina e celulose e na composição química da madeira como um todo devido à perda de extrativos (HILL, 2006).

2.3 Molhabilidade de superfícies

A molhabilidade é a capacidade de um líquido para manter o contato com uma superfície sólida, resultantes de interações intermoleculares quando os dois são reunidas. O grau de molhabilidade é determinado pelo equilíbrio entre as forças de adesão e de coesão (OSÓRIO et al, 2017). O ato de “molhar” é um fenômeno que envolve três fases de materiais: sólido, líquido e gasoso. De forma mais precisa, para que ocorra a molhabilidade, são necessários três passos; a formação de um ângulo de contato (θ) do líquido sobre uma determinada superfície sólida, a distribuição deste líquido sobre a referida superfície e a penetração do líquido nas regiões mais internas do sólido em cuja superfície o líquido foi depositado (WÄLINDER, 2000).

Moléculas de um dado líquido expostas ao vácuo ou gás (ambiente) possui ligações mais fracas nessa região de superfície/interface. A energia em falta (negativo) de ligação pode ser vista como uma energia positiva adicionado à própria superfície. Uma vez que uma área maior da superfície contém energia de superfície maior, as forças externas devem executar trabalhos de superfície positiva contra as forças internas para aumentar a área total da superfície. Matematicamente, as forças internas de superfície são representadas pela tensão superficial, definido como a força normal por unidade de comprimento. Isto é bastante análoga à tensão em massa (isto é, pressão negativa), definida como a força normal por unidade de área (LAUTRUP, 2011).

Uma gota de determinado líquido, uma vez colocado sobre uma superfície lisa, sólida, rígida, não porosa e exposta a um gás irá formar um ângulo de contato (θ). Se todo o sistema estiver em um estado de equilíbrio, o θ é então definido como o ângulo entre a tangente à superfície do líquido/superfície do sólido no ponto de contato com o líquido/sólido. As moléculas que estão expostas ao vácuo ou gás (ambiente) possuem ligações mais fracas nessa região de superfície/interface. A energia em falta (negativo) de ligação pode, assim, ser vista como uma energia positiva adicionado à própria superfície. Uma vez que uma área maior da superfície contém energia de superfície maior, as forças externas devem executar trabalhos de superfície positiva contra as forças internas para aumentar a área total da superfície (YUAN; LEE, 2013).

O ângulo de contato de um líquido com outras fases condensadas é uma das características fundamentais de um sistema imiscível que envolve duas ou três fases, sendo pelo menos uma delas líquida e as demais condensadas. As medidas do ângulo de contato de líquidos na superfície sólida são de grande interesse, pois respondem muitas das perguntas a respeito de certas propriedades ou características do substrato. Elas podem ser consideradas uma ferramenta de rápido diagnóstico em qualquer processo de molhabilidade (THAKUR; THAKUR, 2018).

Os fenômenos envolvidos no processo de molhabilidade envolvem interações entre três fases, que são unidas ao longo de três interfaces: líquido (l), sólido (s) e gás ou vapor (g). As três energias interfaciais são representadas por $\gamma_{l/g}$, $\gamma_{s/l}$, e $\gamma_{s/g}$, em que os subscritos se referem as duas fases que fazem fronteira com qualquer interface fornecida (embora no que se segue, a utilização do l subscrito refere-se a fase de molhagem, sem implicar necessariamente que a fase é líquida) (YUAN; LEE, 2013). Isso significa, na prática, que uma gota de determinado líquido pode se espalhar uniformemente sobre toda a superfície sólida formando um filme fino ou uma gota esférica. Utilizando-se o método da gota sessil, ângulos de contato podem ser medidos através dessa relação, que é descrita pelas Equações 1 e 2.

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos \theta \quad (1)$$

$$\gamma_{lg} \cos \theta = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} \quad (2)$$

onde: γ = tensão superficial (em mN.m^{-1} ou $\text{m}^{-2} \text{ mJ}$) das interfaces sólida (s), sólida-líquida (sl), líquida (l), líquida-gasosa (lg) e sólida-gasosa (sg). A Figura 3 mostra o comportamento da gota de um líquido em superfícies de baixa e alta molhabilidade, respectivamente.

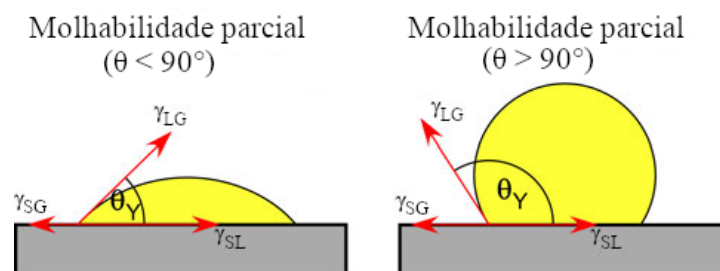


Figura 3. Esquema ilustrando a molhabilidade de equilíbrio de uma gota em uma superfície quando as energias interfaciais são isotrópicas. (A) Baixa molhabilidade. (B) Alta molhabilidade (adaptado de KAPLAN et al, 2013).

O ângulo de contato é a tangente do perfil da gota no ponto triplo (ponto de contato das três fases), onde a interface líquido-gás encontra a interface sólido-líquido, como mostrado na Fig. 3, e fornece uma medida inversa da molhabilidade. Um ângulo de contato menor que 90° indica que a molhagem da superfície pelo líquido é favorável, e se θ for menor que 10° , o líquido se espalhará sobre uma grande área da superfície. No entanto, se θ for maior que 90° , isso significa que a molhagem da superfície é desfavorável (ERBIL, 2014).

O teste da gota séssil na madeira precisa levar em consideração alguns fatores, como por exemplo, a porosidade, (IVANOV et al, 2014), a rugosidade da superfície da madeira (WU et al, 2010), e a composição química da superfície da madeira a ser analisada (NZOKOU.; KAMDEM, 2004, HAKKOU et al, 2005)

A madeira é composta por celulose, hemiceluloses e lignina como substâncias primárias que formam a parede celular, além de extrativos (composto heterogêneo). Essas moléculas são capazes de manter coesão uma com as outras através de grupamentos hidroxila, que estão entre os componentes da parede celular da madeira, além de serem responsáveis pela absorção de umidade. Essa capacidade de absorver umidade é devido as moléculas de celulose e, principalmente, as hemiceluloses. Em comparação com a celulose e as hemiceluloses, a lignina é menos hidrofílica (CHEN, 2014).

A maneira como as macromoléculas interagem com a água, assim como suas proporções na madeira irão afetar a molhabilidade da madeira. Por exemplo, a lignina é uma macromolécula hidrofóbica, enquanto a celulose e as hemiceluloses são hidrofílicas (HUBBE; LUCIA, 2007). Quanto aos extrativos presentes na madeira, eles podem ocorrer em proporções de 0,5-20% com base na massa do material (HILL, 2006), cuja composição química é bastante variada, o que tende a afetar a molhabilidade da madeira. Além disso, diferentes tratamentos da madeira modificam a forma com a qual a sua superfície interage com água (Figura 4).

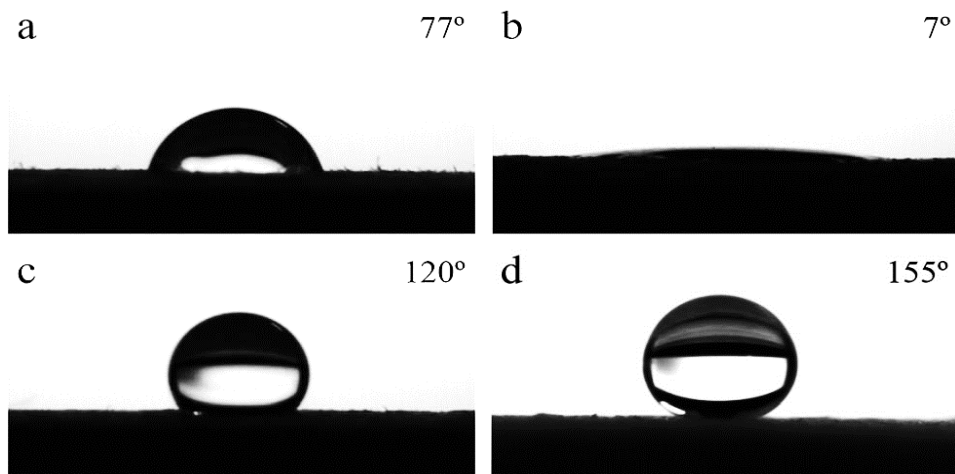


Figura 4. Gotas de água na superfície da madeira com diferentes tratamentos. (a) Madeira in natura. (b) Madeira revestida com nanopartículas de carbonato de cálcio e dióxido de titânio. (c) Madeira modificada com ácido esteárico. (d) Madeira tratada com película (GAO et al., 2015).

Assim, muitos são os fatores que podem afetar a molhabilidade da madeira tais como a espécie (SHI; GARDNER, 2001; SANTONI; PIZZO, 2011; OBERHOFNEROVÁ; PÁNEK, 2016), a macroestrutura (ex.: lenhos inicial e tardio) (EK et al., 2009; FUCZEK et al., 2010) e a composição química entre outros.

A espécie de madeira é um fator de importância para molhabilidade da superfície. Santoni e Pizzo (2011), em um estudo abrangendo a molhabilidade de 6 diferentes espécies (*Picea abies* Karst., *Pinus pinea* L., *Quercus* sp.p., *Castanea sativa* Mill., *Fagus sylvatica* L., *Populus* sp. p.), observaram que as madeiras de coníferas apresentaram maiores ângulos de contato que as madeiras de folhosas, atribuindo esse fato às diferenças anatômicas, e à presença de resinas e terpenos, além de ácidos graxos e compostos fenólicos, também presentes em folhosas.

De forma similar, Oberhofnerová e Pánek (2016), estudando a molhabilidade de diversas espécies de coníferas [*Picea abies* L. Karst., *Larix decidua* (Milk), *Pinus sylvestris* L., *Populus* ssp.] e folhosas [*Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) Franco, *Quercus robur* L., *Robinia pseudoacacia* L., *Acer pseudoplatanus* L. e *Ainusg lutinosa* (L.) Gaertn.], submetendo-as a diversas condições de intemperismo, observaram que as madeiras de coníferas apresentaram ângulos de contato maiores que folhosas antes da exposição as intempéries, o que foi invertido após o intemperismo.

Os tipos de lenho também influenciam na forma como a água interagem com a madeira. Existe o consenso de que o lenho tardio é menos molhável em relação ao lenho inicial, principalmente devido à maior permeabilidade do lenho inicial (EK et al., 2009). De forma similar, Fuczek et al. (2010) encontraram valores de ângulos de contato maiores no lenho tardio.

A composição química da superfície da madeira também interfere na molhabilidade de sua superfície. Fatores inerentes a espécie (idade, madeira juvenil/adulta, etc), assim como produtos aplicados com o intuito de torná-la menos permeável podem afetar a molhabilidade da madeira. A modificação térmica da madeira é um exemplo de tratamento físico-químico que altera a composição original de sua superfície. Pétrissans et al. (2003) estudaram a molhabilidade e a composição química das madeiras de *Picea karst*, *Populus nigra*, *Fagus sylvatica* e *Pinus sylvestris* tratadas a 240°C e observaram intenso aumento da hidrofobicidade. Esses autores utilizaam a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

e a ressonância magnética nuclear (RMN¹³C) para avaliar as alterações químicas. Os espectros FTIR mostraram pouca alteração estrutural, atribuída a formação de ligações duplas de carbono-carbono ou a água adsorvida enquanto a RMN¹³C revelou alterações no grau de cristalinização da celulose, consideravelmente maior na madeira tratada termicamente e que poderia explicar os maiores ângulos de contato.

Hakkou et al. (2005) estudaram o efeito do tratamento térmico a temperaturas de 100°C, 130°C, 160°C e 260°C e observaram a hidrofobicidade da madeira entre 130 e 160, comportamento geralmente visualizado a temperaturas mais intensas. Os autores atribuíram esses resultados ao rearranjo dos polímeros e à plasticização da lignina. Hakkou et al. (2005) também observaram alta perda de massa, atribuída a perda de hemiceluloses.

Os tratamentos de superfície também podem alterar a interação água/madeira. Gao et al. (2015), utilizando filmes de TiO₂ como revestimento para madeiras, observaram que o pH foi altamente influente na forma como a água interagiu com a superfície da madeira tratada, gerando ângulos de contato variando entre 9,6° para pH = 1 e 132,7° para pH = 14. Chang et al. (2015) encontraram ângulos de contato de 152° para superfícies com revestimentos à base de sílica e de 155° para superfícies tratadas com ácido esteárico modificado com micro/nanopartículas, neste caso, o tratamento também ocasionou boa durabilidade e estabilidade química.

2.4 Nanopartículas

A nanotecnologia aplicada é uma área de estudos que tem levantado bastante interesse nas últimas décadas. Estudos realizados nessa área englobam a síntese, a caracterização e a exploração de materiais de interesse, cuja aplicação encontra campos diversos, tais como indústria de alimentos e produção agrícola, biossensores (PRASAD et al., 2017) e nanomedicina (AHAMED et al., 2012).

As nanopartículas possuem propriedades físico-químicas especiais devido ao seu tamanho reduzido, variando de 1 nm a 100 nm, além de exibirem outras características distintas em comparação com suas formas macroscópicas, tais como carga superficial, forma, química de superfície e estrutura cristalina (IGNACIO et al., 2014).

Dois fatores principais fazem com que os nanomateriais se comportem significativamente diferente dos materiais em escala macroscópica: efeitos de superfície (causando propriedades suaves devido à fração de átomos na superfície) e efeitos quânticos (mostrando comportamento descontínuo devido aos efeitos de confinamento quântico nos materiais). Em certo grau, a matéria nanoparticulada deve ser considerada um estado distinto da matéria, além dos estados sólido, líquido, gasoso e plasma, devido às suas propriedades distintas, a saber, sua grande área de superfície e efeitos de tamanho quântico (BUZEA et al. 2007). A Figura 5 ilustra a relação entre diversos níveis de tamanho de partículas.

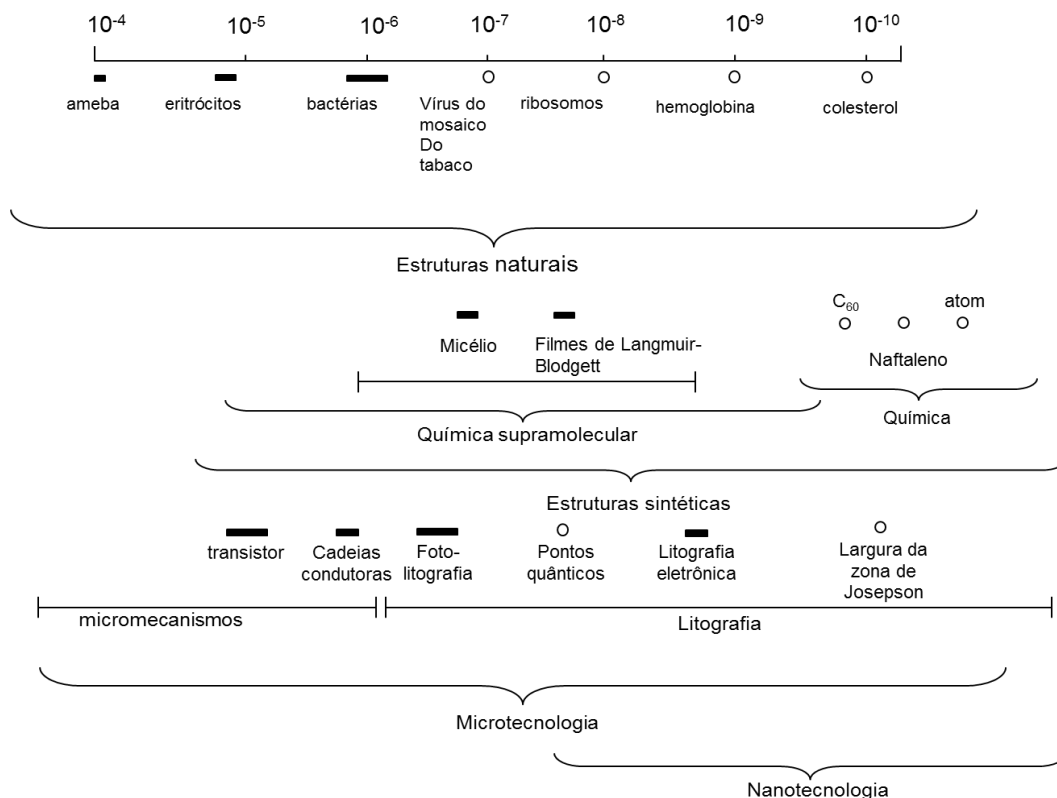


Figura 5. Correlação de tamanho entre estruturas sintéticas e naturais (adaptado de POMOGAILO; KESTELMAN, 2005).

2.4.1 Óxido de zinco (ZnO) como revestimento da superfície da madeira

As madeiras *in natura* tendem a sofrer alterações de coloração e degradação de seus constituintes na superfície devido a exposição à radiação solar (LIONETTO et al., 2012; HUANG et al, 2013). Não somente isso, mas outras condições climáticas tais como mudanças de temperatura, umidade do ar e chuva, tendem a reduzir bastante a vida útil da madeira, além de afetar negativamente sua estabilidade dimensional, suas propriedades mecânicas (OBERHOFNEROVÁ et al., 2017) e estresses resultantes de processos de inchamento e de contração (LIU; WANG, 2016), ou mesmo a degradação/deterioração de seu aspecto visual (SALLA et al., 2012, OBERHOFNEROVÁ et al., 2017). Assim, se faz necessária uma forma de tratamento para evitar tais esses efeitos.

A molhabilidade da superfície da madeira também influencia o seu comportamento nos processos de adesão, pintura e colagem (HERNÁNDEZ; COOL, 2008, BEKHTA; KRYSTOFIAK, 2016). Para mitigar alguns desses problemas, o estudo da aplicação de nanopartículas em sua superfície tem se popularizado bastante nos últimos anos. O tratamento com nanopartículas pode afetar a interação superfície/água devido a polaridade das nanopartículas.

Para um melhor aproveitamento do método, é ideal que as nanopartículas utilizadas tenham capacidade de absorver radiação ultravioleta (UV), reduzindo a intensidade da radiação à níveis mais baixos antes de atingir o substrato, além de ser fotoestável por si só. Os estabilizantes precisam apresentar razoável peso molecular para que possam se manter no local

onde foram aplicados e não venham a ser transportados a outras regiões da madeira, a longo prazo (SALLA et al., 2012).

O ZnO é um composto inorgânico, insolúvel em água, com aspecto de pó branco que se torna amarelo quando aquecido ao ar livre, retornando ao branco ao se resfriar (WANG, et al., 2012). Na natureza, pode ser encontrado como o mineral zincita, no qual adquire aspecto que varia do avermelhado ao amarelado devido à presença de manganês e outras impurezas, embora sua existência se deva principalmente devido a produção sintética. A maioria do ZnO é produzido sinteticamente e é amplamente usado como um aditivo em vários materiais e produtos, incluindo borrachas, plásticos, cerâmicas, vidro, cimento, lubrificantes, tintas, pomadas, adesivos, selantes, pigmentos, alimentos, baterias, ferrites, retardantes de fogo, e fitas de primeiros socorros. O ZnO pode ser utilizado em pomadas, cremes e loções para proteção contra queimaduras solares e outros danos na pele causados pela luz UV. É também amplamente usado para tratar uma variedade de outras doenças da pele, em produtos como pó de talco e cremes de barreira no tratamento de erupções de fraldas, creme de calamina, xampus anti-caspa e pomadas anti-sépticas (PUBCHEM, sd). Em sua forma pura de nanopartículas, devido ao fato de ser transparente no espectro visível, pode ser utilizado em tratamentos de madeiras com diversos fins, como estabilizante de cor da superfície da madeira devido à sua capacidade em absorver radiação UV (SALLA et al., 2012), como agente anti-incrustante em tintas marinhas (MOHAMMADNIA AFROUZI et al., 2013) e como pigmento (KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA; JESIONOWSKI, 2014).

Como aditivos antibiológicos, as nanopartículas são reconhecidas pela sua eficácia e alto grau de confiabilidade. Dentre as nanopartículas mais conhecidas estão de prata (Ag), óxido de ferro (Fe_3O_4), óxido de titânio (TiO_2), óxido de cobre (CuO) e óxido de zinco (ZnO) (BEYTH et al., 2015). Pesquisas recentes demonstraram que a madeira tratada com nanopartículas de ZnO (nano-ZnO) tende a sofrer menos com ataques de determinados xilófagos sensíveis a zinco, como alguns fungos e bactérias (CLAUSEN et al., 2010).

Diversos processos têm surgido com o objetivo de aumentar a durabilidade da madeira. Os métodos de preservação química fungicidas e inseticidas tem encontrado algumas limitações devido às questões ambientais. Desta forma, alternativas seguras têm sido pesquisadas para aumentar a durabilidade da madeira, causando o menor impacto ambiental possível (DORAU et al., 2004). Estudos sobre a ecotoxicidade indicam que o ZnO pode ser moderadamente tóxico para anfíbios e peixes, e altamente tóxico para certos tipos de zooplânctons (PAN, sd), enquanto outros autores afirmam que a presença de ZnO pode ser relativamente benigna (ATES et al., 2014). Como aditivo alimentar, o ZnO está listado como seguro pela Food and Drug Administration dos EUA (FDA, sd).

Além disso, devido às suas propriedades antimicrobianas, o ZnO é incorporado em latas de alimentos, em embalagens de carne, peixe, milho e ervilhas para preservar as cores e evitar a deterioração. Outro detalhe é que as nano-ZnO têm atividades antimicrobianas mais intensas do que as ZnO tradicionais, uma vez que o tamanho pequeno (menor que 100 nm) e a alta relação superfície-volume das nanopartículas permitem uma melhor interação com bactérias (SHARMA et al., 2016a). Além disso, enquanto diversos tipos de nanopartículas só apresentam atividade antibacteriana em ambientes luminosos, o ZnO é considerado antibacteriano mesmo no escuro (HIROTA et al., 2010). Assim, as propriedades antibacterianas do ZnO assim como sua eficácia bactericida aumentam à medida em que o tamanho das partículas diminui (PADMAVATHY; VIJAYARAGHAVAN, 2008).

Existe um consenso de que as nano-ZnO possam apresentar propriedades antifúngicas, embora podendo ser limitadas. Sawai e Yoshikawa (2004) testaram diferentes tipos de

nanopartículas (ZnO, MgO e CaO) e observaram que somente as nano-MgO e nano-CaO têm ação comprovadamente antifúngicas, enquanto as nano-ZnO só surtiram efeito a altas concentrações. Savi et al. (2013) obtiveram sucesso com uso de nano-ZnO apenas em alguns tratamentos. Marzbani et al. (2015) afirmam que as propriedades antifúngicas de nano-ZnO foram eficazes em seu estudo sobre prevenção de podridão branca e de perda de massa frente à ação do fungo, recomendando seu uso como conservante e enchimento em compósitos de madeira.

As nano-ZnO podem ainda receber tratamentos especiais que permitem melhor suas propriedades. Uma técnica interessante que vem sendo estudada tanto quanto as nanopartículas é o « *doping* » das nanopartículas. Doping é uma técnica que visa inserção de traços de impurezas sob rigoroso controle resultando na modificação das propriedades elétricas e óticas das nanopartículas. Essa técnica é bastante interessante, pois as nano-ZnO dopadas podem possuir efeito antifúngico mais intenso do que sua forma pura (SHARMA et al., 2016). Bactérias como *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Staphylococcus aureus* são exemplos de microorganismos cuja esterilização é significativamente mais intenso quando submetidos ao ZnO dopado, fato que é de grande interesse em áreas relacionadas à saúde.

2.4.2 Morfologia e reatividade das nano-ZnO

A morfologia das nano-ZnO parece ter íntima relação com sua eficácia antibiológica e é altamente dependente do processo de produção utilizado. Processos “vapor-líquido-sólido”, deposição química a vapor e evaporação térmica são alguns dos métodos que vêm sendo utilizados em sua produção. Há muitas outras abordagens que têm sido utilizadas para atingir outras nanoestruturas de ZnO, tais como processos sol-gel (ALWAN et al., 2015), métodos hidrotérmicos (BARUAH et al., 2008), métodos solvotermiais (XU et al., 2009), métodos de irradiação ultrassônica (HAJNOROUZI et al., 2014), técnicas de irradiação por micro-ondas (HASANPOOR et al., 2015), dentre outros.

As nano-ZnO são amplamente sensíveis ao método utilizado, variando desde esferas coloidais com pouca variabilidade de tamanho (processo sol-gel), ou mesmo nanopartículas em forma de bastão com ampla variabilidade de tamanhos (solvothermal com acetato de zinco em diferentes solventes orgânicos). A Figura 6 e a Tabela 1 ilustram algumas formas que as nano-ZnO pode assumir.

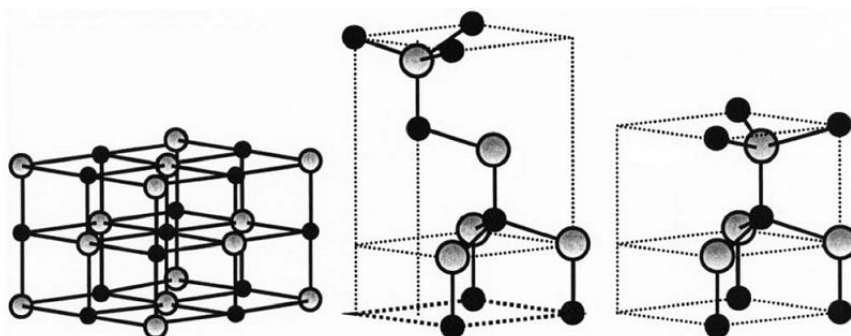


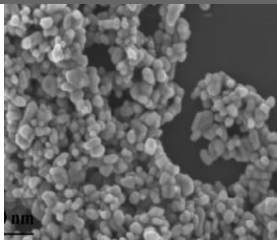
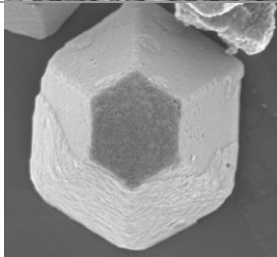
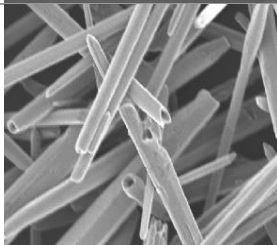
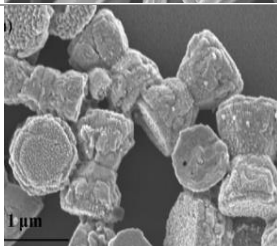
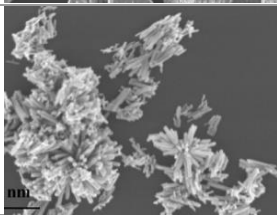
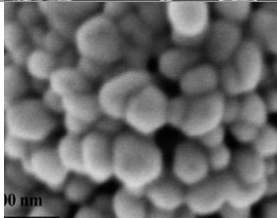
Figura 6. Diferentes conformações que o ZnO pode assumir (XU et al, 2009)

Além disso, as nano-ZnO são bastante reativas e solúveis. Dloczik et al. (2002) reportaram filmes de ZnO tratados em gás de enxofre (S), resultando em conversão completa ou parcial em sulfeto de zinco (ZnS).

Em um estudo avaliando a dissolução de ZnO por ácido cítrico, Larba et al. (2013) observaram que em baixa concentração (0,05 mol/L), o ácido cítrico foi capaz de dissolver 90,4% de ZnO após 1 h a 50°C; a adição de cloretos, nitratos e sulfatos aumentou a dissolução para 98%, 84% e 67%, respectivamente, após 15 min a 40°C; na ausência de ácido cítrico, Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} também reagiram com a superfície sólida levando a dissolver 4,6%, 4,9% e 13,7% de ZnO, respectivamente, a 50°C após 60 min de reação, embora não tenha avaliado qualitativamente o produto obtido.

Yoshida (2003), avaliando a cinética de reação do ZnO em ácido clorídrico e ácido sulfúrico, observou que a taxa de lixiviação aumenta quanto menor o valor de pH inferior. Na verdade, as nano-ZnO podem ser tão sensíveis que, mesmo em pH 7, elas podem reagir. Herrmann et al. (2014) verificaram que as nano-ZnO são altamente sensíveis aos íons fosfato, mesmo a pH 7. Soluções tampão e meios de cultura de células contendo íons fosfato são capazes de destruir as nano-ZnO dentro de um intervalo de tempo que varia entre < 1 h e 24 h.

Tabela 1. Diferentes formas assumidas pelas nanopartículas de óxido de zinco (nano-ZnO) em contato com diferentes solventes (XU et al., 2009).

Forma das nano-ZnO	Solvente	Tamanho das nano-ZnO	Observações
	Tetraidrofurano	15-25 nm	Sem facetas evidentes
	Decano	1 μm de comprimento, face hexagonal superior entre 300 e 400 nm, face lateral inferior entre 700 nm e 1 μm	Formato hexagonal, algumas nanopartículas tiveram suas faces menores unidas formando obtendo forma de ampulheta
	Água (H ₂ O)	Os diâmetros variaram entre 200 e 500 nm	Forma hexagonal. Algumas nanopartículas eram ocas
	Tolueno	A altura de cerca de 1,2 μm ; comprimento lateral de 500 nm	Possuem formas de ampulheta
	Etanol	Comprimento de 250 nm, com diâmetro de 30 nm	Com forma de bastonete, as hastes tenderam a ligar-se entre si através do centro gerando uma forma radial
	Acetona	750 nm a 1 μm de diâmetro, algumas com 30 a 50 nm após inspeção	

2.5 O uso de nanopartículas na preservação de madeiras

Em virtude de necessidades do mercado do setor madeireiro, observa-se a necessidade do desenvolvimento de métodos de preservação da madeira que sejam eficientes, e ao mesmo tempo menos danoso aos seres vivos. Como resultado a essa demanda, observa-se o desenvolvimento de produtos preservativos para madeira que são considerados menos impactantes ao homem e ao meio ambiente (CLAUSEN et al., 2011; LYKIDIS et al., 2013; LYKIDIS et al., 2016). Nessa categoria de produtos, é destacável os preservativos considerados de terceira geração, que utilizam nanopartículas em sua formulação.

Atualmente só existe um grupo de produtos que utilizam comercialmente nanopartículas em suas formulações, são os chamados micronizados a base de cobre. Este método de preservação da madeira foi introduzido recentemente nos Estados Unidos e baseia-se em partículas de cobre moídas até alcançar tamanho reduzido (micronizadas), usadas em conjunto com um co-biocida solúvel ou emulsionado, tal como o composto de amônio quaternário em MCu quat (MCQ) ou tebuconazole em MCu azole (MCA) (LEE et al., 2014). Calcula-se que mais de 11.800.000 m³ de madeira tratada com formulações a base de cobre micronizado tenha sido utilizada nos Estados Unidos, mais de 75% das madeiras residenciais produzidas no país em questão (FREEMAN; MCINTYRE, 2008).

Geralmente, o cobre é requerido em baixas concentrações em processos metabólicos, mas em concentrações mais elevadas causa alterações sérias e, em alguns casos, irreversíveis nas atividades metabólicas (POLISHCHUK et al., 2014). Seres humanos são expostos ao cobre por inalação, bebendo água e comendo alimentos contaminados com cobre. No entanto, a toxicidade do cobre para humanos é relativamente baixa em comparação com outros metais, como mercúrio, cádmio, chumbo e cromo. Seres humanos expostos a níveis de cobre acima dos níveis essenciais necessários para uma boa saúde produzem metalotioneína através do fígado e dos rins. Esta proteína de baixo peso molecular se liga ao cobre para formar um complexo que é solúvel em água e pode ser excretado. Além disso, a disponibilidade de cobre é baixa em muitos alimentos devido à tendência do cobre a se unir à matéria orgânica (SOLOMON, 2009).

O cobre não somente apresenta excelentes propriedades fungicidas, como também é considerado um agente com efeito mínimo em mamíferos (LEBOW, 1996). Porém, vale ressaltar que a quantidade de cobre que tem sido lançada no ambiente tem aumentado consideravelmente. A exposição a longo prazo ao cobre pode causar irritação na pele, nariz, garganta e olhos e provocar dores de cabeça, dores abdominal, tonturas, vômitos e diarreia. As capturas intencionalmente elevadas de cobre podem causar danos no fígado e nos rins e até mesmo a morte. Embora testado, não é classificável quanto ao seu potencial cancerígeno (Hazardous Substance Fact Sheet for Copper, 2016).

Existe a possibilidade de que a exposição a longo prazo a altas concentrações de cobre cause um declínio na inteligência de jovens e adolescentes (TAMURA; TURNLUND, 2004). Além disso, seu efeito em comunidades aquáticas é relevante. A toxicidade do cobre para peixes, por exemplo, é bem conhecida e seus efeitos variam de ampla gama de respostas toxicológicas de vários órgãos até a morte. Exemplos de órgãos afetados são as brânquias e do fígado (BEAUMONT et al., 2003).

Além disso, os preservativos a base de nanopartículas de cobre incluem uma fração nanométrica de carbonato de cobre básico, fato que pode ser de grande preocupação, visto que há uma forte indicação de que diferentes tipos de nanopartículas de cobre têm uma alta toxicidade para organismos aquáticos (GRIFFITT et al., 2007; SHI et al., 2011), plantas

terrestres (NAIR; CHUNG, 2014), mamíferos (SONG et al., 2013) e humanos (KARLSSON, et al., 2008).

Um potencial preservativo que vem sendo utilizado com objetivo de substituir os atuais preservativos utilizados comercialmente são as nano-ZnO. Na agricultura, os compostos de zinco já vêm sendo usados principalmente como fungicidas (WAXMAN, 1998), embora haja divergência entre alguns autores sobre a eficácia das nano-ZnO no controle de fungos.

Um estudo preliminar feito por Clausen (2010) sobre nanometais sugeriu que 1% de nano-ZnO possui resistência à lixiviação, causa mortalidade moderada de térmitas, agrega resistência à radiação UV, confere inibição ao ataque de térmitas e à decomposição pelo fungo *Trametes versicolor* na madeira. Essa concentração obteve performance muito similar à de soluções de 2,5 e 5,0 %, embora tivessem apresentado apenas inibição moderada de mofo e apresentando-se ineficaz contra fungo da podridão parda. O fungo da podridão branca foi inibido por todas as concentrações de nano-ZnO utilizadas.

Lykidis et al. (2016), avaliando a resistência biológica da madeira de *Pinus sylvestris* L. impregnada com nano-ZnO e nano-ZnB contra os fungos *Daedalea quercina*, *Poria placenta* e *Serpula lacrymans*, concluíram que as nano-ZnO inibiram a degradação biológica da madeira contra *Serpula lacrymans*, enquanto que não era efetivo contra o fungo de podridão parda *Poria placenta*. Por outro lado, estudos realizados por Németh et al. (2013) demonstram que as nano-ZnO podem ter boa eficácia contra fungos de podridão parda em madeiras de *Picea* sp., *Fagus* sp. e *Populus* sp. Além disso, também sugere que pouquíssimas quantidades de nano-ZnO são o bastante para conseguir um resultado favorável, uma solução de 5% (m/m) garantiu seus resultados.

Em um estudo avaliando a lixiviação e performance de madeiras de pinus tratados com nanopartículas de cobre, zinco ou boro, Kartal et al. (2009), submeteram as madeiras a ação de bolores, fungos apodrecedores e térmitas. Seus resultados mostraram que nanopartículas de cobre, nanopartículas de zinco e uma solução de nanopartículas de zinco com adição de prata apresentaram resistência à lixiviação em comparação com o grupo controle, que foi composto por óxido metálico. Dentre as nanopartículas estudadas como potenciais preservativos, as nano-ZnO apresentaram-se como mais favoráveis, visto que foram resistentes à lixiviação, apresentaram alta mortalidade das térmitas assim como inibição da deterioração causada pelas mesmas, e conferiram resistência à madeira contra fungos de podridão branca, apresentando performance mais eficaz do que as amostras tratadas com nano cobre, cuja perda de massa foi considerada alta (19 a 33%).

Clausen et al. (2011), investigando o papel específico do tamanho da partícula de nano-ZnO e da resistência à lixiviação, e sua influência na mortalidade de térmitas, encontraram resultados favoráveis para o uso de nanopartículas. Amostras de pinus foram impregnadas com nano-ZnO de 30 e 70 nm e comparadas com amostras impregnadas com sulfato de zinco solúvel (ZnSO_4). Seus resultados mostraram que menos de 4% de lixiviação foi obtido em amostras tratadas com nano-ZnO, enquanto as madeiras tratadas com ZnSO_4 apresentaram 13 a 25% de lixiviação. Madeiras tratadas com 5% de ZnO de 30 nm praticamente não apresentaram lixiviação. Em um teste de laboratório, a espécie de térmitas subterrâneo *Reticulitermes flavipes* consumiu menos de 10% da madeira tratada com nano-ZnO lixiviada, apresentando mortalidade de 93 a 100% em todas as concentrações de tratamento. Por outro lado, neste estudo, as térmitas consumiram de 10 a 12% da madeira tratada com ZnSO_4 lixiviada, mas com menor mortalidade: 29% no grupo de tratamento de 1% e menos de 10% (5 e 8%, respectivamente) no grupo de madeira bloqueado com 2,5 e 5,0% de ZnSO_4 . Clausen et al.

(2011), afirmam que as nano-ZnO são eficazes para impedir o consumo da madeira pelos térmitas, independentemente do tamanho das nanopartículas.

Existem algumas ponderações sobre a sua toxicidade no meio ambiente. Shen et al. (2015) mostraram que o tipo de solo afeta a o nível de sua toxidez das nano-ZnO no ambiente. Segundo esses autores, cujo estudo abordou o comportamento das nano-ZnO em solos de diferentes pHs, a toxidez das nano-ZnO é mais intensa em solo ácido, seguido por solo neutro, sendo relativamente baixa em solo alcalino. Spence (2016) reportou anfíbios como sendo afetados negativamente pela presença de nano-ZnO, embora outros autores atribuam a toxidez ao Zn dissolvido, e não propriamente às nano-ZnO (FRANKLIN et al, 2007; LI et al., 2011; KUMARI et al., 2011). Embora as nano-ZnO tenham efeito negativo sobre o ambiente, similar às nanopartículas de cobre, seu efeito nocivo é aparentemente menor, visto que são bem assimiladas por células humanas, podendo ser utilizadas como fonte de suplemento diário de zinco (PADMAVATHY; VIJAYARAGHAVAN, 2008). Se por um lado as nanopartículas são bem assimiladas pelo corpo humano e sua eficácia em agricultura já é comprovada, o ZnO pode apresentar um efeito negativo em micro-organismos.

Acredita-se que quanto menor o tamanho do ZnO, maior a atividade antimicrobiana que possui (JONES et al, 2008). Estudos preliminares mostram que a atividade antibacteriana de nano-ZnO pode estar relacionada à formação de radicais livres na superfície das nanopartículas e aos danos aos lipídios na membrana celular bacteriana por radicais livres (BRAYNER et al., 2006; REDDY et al., 2007).

Também Terzi et al (2016) verificou a eficácia de diversas nanopartículas, verificando que somente as nano-ZnO conferiram a madeira, simultaneamente, resistência contra bolores, mofo, e xilófagos, além de apresentar resistência à lixiviação.

CAPÍTULO I

MOLHABILIDADE E ESPECTROSCOPIA FTIR DA SUPERFÍCIE DA MADEIRA DE PINUS MODIFICADA TERMICAMENTE

WETTABILITY AND FTIR SPECTROSCOPY OF THE SURFACE OF THERMICALLY MODIFIED PINE WOOD

RESUMO

O tratamento térmico causa modificações físico-químicas na madeira, as quais podem causar a inativação da superfície e afetar a qualidade de adesão e a aplicação de revestimentos. Devido às diferenças químicas e anatômicas entre os lenhos inicial e tardio, eles podem apresentar diferentes níveis de modificação em resposta ao tratamento térmico, portanto, estudos sobre a estrutura celular são importantes para entender a relação propriedade-estrutura. Neste contexto, o objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da modificação térmica na molhabilidade da superfície da madeira de pinus através de uma abordagem química em que se analisou *in situ* os lenhos inicial e tardio. As análises foram realizadas em amostras não tratadas e tratadas a 180, 200 e 220°C nas regiões dos lenhos inicial e tardio. A molhabilidade foi avaliada pela análise de ângulo de contato com o analisador de formato da gota DSA 100 no modo estático. As medições de ângulo de contato foram realizadas durante 120 s com medições contínuas a cada 10 s. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras foram obtidas. A superfície das madeiras foi analisada pela espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) no modo de reflectância com auxílio de um microscópio. O pH da madeira foi determinado. O ângulo de contato diminuiu após a modificação térmica para ambos os lenhos inicial e tardio, independente da temperatura. O lenho inicial apresentou maior molhabilidade que o lenho tardio. As análises de espectroscopia FTIR permitiu diferenciar os dois tipos de lenho pelo perfil típico dos espectros. As maiores modificações químicas ocorreram no lenho tardio, com redução dos grupos OH⁻, aumento da intensidade relativa da celulose e aparecimento de subprodutos de forma mais importante que no lenho inicial. O aumento da acidez na madeira modificada termicamente corroborou com os resultados encontrados na análise de espectroscopia.

Palavras-chave: ângulo de contato; análise do formato da gota; lenho inicial; lenho tardio.

ABSTRACT

Heat treatment causes physical-chemical modifications in wood, which can lead to surface inactivation and affect adhesion quality and coating application. Due to the chemical and anatomical differences between earlywood and latewood, these regions can undergo different levels of modification in response to heat treatment. Therefore, studies on cell structure are important to understand the relationship between properties and structure. In this context, the aim of this study was to evaluate the effect of thermal modification on the wettability of pine wood surfaces using a chemical approach, in which both earlywood and latewood were analyzed in situ. Analyses were performed on untreated and heat-treated samples at 180, 200, and 220°C in both earlywood and latewood regions. Wettability was evaluated by contact angle analysis using a DSA 100 drop shape analyzer in static mode. Contact angle measurements were recorded over 120 s, with continuous measurements taken every 10 s. Scanning electron microscopy images of the wood surfaces were obtained. The wood surfaces were also analyzed by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in reflectance mode using a microscope. The pH of the wood was measured. The contact angle decreased after thermal modification for both earlywood and latewood, regardless of temperature. Earlywood exhibited greater wettability than latewood. FTIR spectroscopy allowed differentiation between the two wood types based on their typical spectral profiles. The most significant chemical modifications occurred in latewood, including a reduction in OH- groups, an increase in the relative intensity of cellulose, and a more pronounced appearance of by-products compared to earlywood. The increased acidity in thermally modified wood corroborated the findings from the spectroscopy analysis.

Keywords: contact angle; drop shape analysis; earlywood; latewood.

1 INTRODUÇÃO

A modificação térmica da madeira tem sido amplamente estudada nos últimos anos por proporcionar ao material menor higroscopicidade, maior estabilidade dimensional (GULLER, 2012), maior resistência ao ataque de fungos (SIVRIKAYA et al., 2015; TRIPATHI et al., 2014), alteração da cor original (ESTEVES et al., 2008; LOPES et al., 2014; POUBEL et al., 2017) e por ser um tratamento de menor impacto ambiental. A modificação térmica geralmente ocorre entre temperaturas de 180°C e 260°C pois abaixo de 140°C a madeira sofre modificações muito pequenas nas suas propriedades enquanto em temperaturas superiores ocorre uma forte e indesejável degradação (HILL, 2006). O tratamento da madeira em altas temperaturas também pode causar a inativação da superfície, cuja extensão depende da espécie devido à variação química e anatômica, do teor de umidade e da temperatura e tempo de tratamento (SERNEK, 2002). A inativação da superfície envolve fenômenos físico-químicos tais como a presença de extrativos hidrofóbicos, a reorientação molecular dos grupos funcionais, o fechamento dos microporos da parede celular de forma irreversível, a oxidação e/ou pirólise dos sítios de adesão da superfície e a eliminação dos grupos hidroxílicos (OH⁻) da superfície devido à formação de éter (CHRISTIANSEN, 1990).

Os efeitos da modificação térmica nas propriedades físicas, químicas e anatômicas da madeira têm sido estudados para uma ampla variedade de espécies de coníferas (AWOYEMI; JONES, 2011; AKGÜL et al., 2007) e folhosas (KOOKANDEH et al., 2014; GARCIA et al., 2012) e mostram que as madeiras de folhosas são mais susceptíveis à ação do tratamento que as madeiras de coníferas (ESTEVES et al., 2008; KAMDEM et al., 2002). A madeira modificada termicamente também apresenta maior acidez (NUNES et al., 2016) devido à produção de ácidos oriundos da degradação das hemiceluloses.

A modificação térmica de madeiras de coníferas (ex. *Pinus* sp) é particularmente interessante já que elas apresentam cor clara, baixa durabilidade e são facilmente atacadas por fungos manchadores que comprometem esteticamente as peças de madeira depreciando seu valor comercial. As madeiras de *Pinus* spp. geralmente apresentam anéis de crescimento bastante distintos, compostos principalmente por traqueídeos axiais com diferenças químicas e anatômicas entre os lenhos inicial e tardio, os quais podem apresentar diferentes níveis de modificação em resposta ao tratamento térmico. Portanto, estudos sobre a estrutura celular são importantes por contribuir para um melhor entendimento sobre a relação propriedade-estrutura. O fato desses lenhos possuírem uma dimensão bastante diminuta dificulta a realização de determinadas análises para estudá-los individualmente, principalmente, aquelas que demandam uma separação mecânica dos lenhos. Neste contexto, o uso de técnicas não destrutivas que permitam a análise *in situ* de diferentes células podem ser bastante úteis. A análise de ângulo de contato permite avaliar a energia superficial e a inativação da superfície da madeira ocasionada pelo tratamento térmico (HAKKOU et al., 2005; KOCAEFE et al., 2008). O método do formato da gota (DSA – Drop Shape Analyzer) é um dos mais recentes para a análise de ângulo de contato além de mensurar a energia superficial de sólidos e a tensão superficial de líquidos (KRÜSS GmbH, 2011). Na análise química da superfície da madeira, a espectroscopia no infravermelho que tem como base o princípio de se avaliar os grupos funcionais dos diferentes componentes químicos, tem sido uma técnica eficaz para avaliar as modificações químicas ocasionadas pelo tratamento térmico (WEILAND; GUYONNET, 2003; MITSUI et al., 2004; FABIYI; OGUNLEYE, 2014). Apesar das modificações químicas da superfície da madeira serem as mais importantes em termos de impacto sobre as propriedades, o tratamento térmico também pode afetar a morfologia da superfície ocasionando uma menor rugosidade superficial (KAMDEM et al., 2002; UNSAL et al., 2011; SCHNEID et al., 2014; PINKOWSKI et al., 2016), a qual afeta a molhabilidade devido às forças de capilaridade (DENES et al., 2005). As condições físicas (rugosidade) e químicas da superfície da madeira podem afetar a energia

superficial e suas propriedades umectantes e consequentemente, a qualidade de adesão, a aplicação de revestimentos e o tratamento com preservativos e agentes matriciais (HILL, 2006; PETRIČ; OVEN, 2015; PODGORSKI et al., 2000).

Neste contexto, o objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da modificação térmica na molhabilidade da superfície da madeira de pinus através de uma abordagem química em que se analisou *in situ* os lenhos inicial e tardio pelas técnicas não destrutivas de DSA e espectroscopia FTIR.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material e tratamento térmico

Neste estudo utilizou-se uma árvore de *Pinus sp* de 25 anos de idade proveniente de um plantio localizado no campus da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), Seropédica-RJ. Uma tora de 2 m de comprimento e diâmetro médio de 29 cm foi retirada e desdobrada em pranchões de 3 cm de espessura. Amostras isentas de defeitos com dimensões de 150 x 75 x 20 mm³ foram confeccionadas e acondicionadas em câmara climática a 20°C e 65% de umidade relativa (UR) até atingir peso constante.

Os tratamentos térmicos foram realizados em uma mufla elétrica laboratorial, da marca Linn Elektro Therm, (600 x 600 x 700 mm³) em quatro etapas, considerando-se três diferentes temperaturas finais de tratamento: 180, 200 e 220°C. As etapas dos tratamentos foram: (1) aquecimento do material até 100°C: correspondente à 120 min; (2) aumento da temperatura de 100°C até a temperatura final (180, 200 ou 220°C): correspondente à 30 min; (3) tratamento na temperatura final selecionada: correspondente à 120 min; e (4) resfriamento do material por aproximadamente 24 h (Figura 7). Após os tratamentos, as amostras foram novamente acondicionadas em câmara climática à 20°C e 65% UR até atingir peso constante.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície das madeiras não modificadas e modificadas termicamente foram obtidas pelo HITACHI TM3000 a partir de amostras de 2 x 2 x 2 cm³.

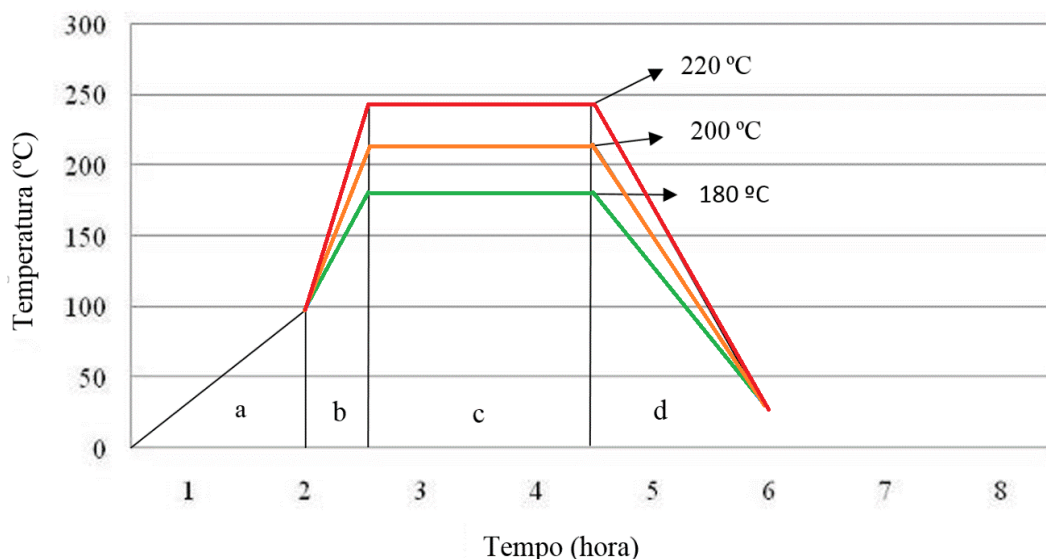


Figura 7. Programa de temperatura vs. tempo dos tratamentos térmicos aplicados na madeira de pinus. (a): aquecimento até 100°C. (b): aumento da temperatura de 100°C até a temperatura final do tratamento térmico (220; 200 e 180°C). (c): tratamento de térmico. (d)

2.2 Análises de ângulo de contato

As análises de ângulo de contato foram realizadas com o analisador de formato da gota DSA100 (KRÜSS GmbH, Hamburg, Alemanha), o qual é composto por uma mesa para suporte da amostra, uma seringa dosadora e um sistema de vídeo com câmera (Figura 8). As análises foram realizadas em ambiente climatizado em que se utilizou água destilada a 20°C como líquido teste, uma seringa dosadora de 100 µl, agulha com 0,5 mm de diâmetro e distância de 3 mm entre a ponta da agulha e a superfície do material.

Foram utilizadas quatro repetições para cada tratamento, nas quais foram marcados cinco pontos equidistantes ao longo do comprimento nas regiões do lenho inicial (LI) e tardio (LT). O formato da gota foi analisado no modo estático durante 120 s com leituras de ângulo de contato a cada 10 s, resultando em 12 observações de ângulo de contato para cada ponto da amostra, totalizando 60 observações por amostra. O ângulo de contato foi determinado através do software DSA1, versão 1.92.

As variáveis dependentes estudadas foram: ângulo de contato inicial (CA inicial) = primeira leitura efetuada após 10 s de deposição da gota na superfície da amostra, ângulo de contato final (CA final) = última leitura efetuada após 120 s de deposição da gota na superfície da amostra; e ângulo de contato médio (CA médio) = média aritmética das 12 leituras efetuadas ao longo dos 120 s de medição.

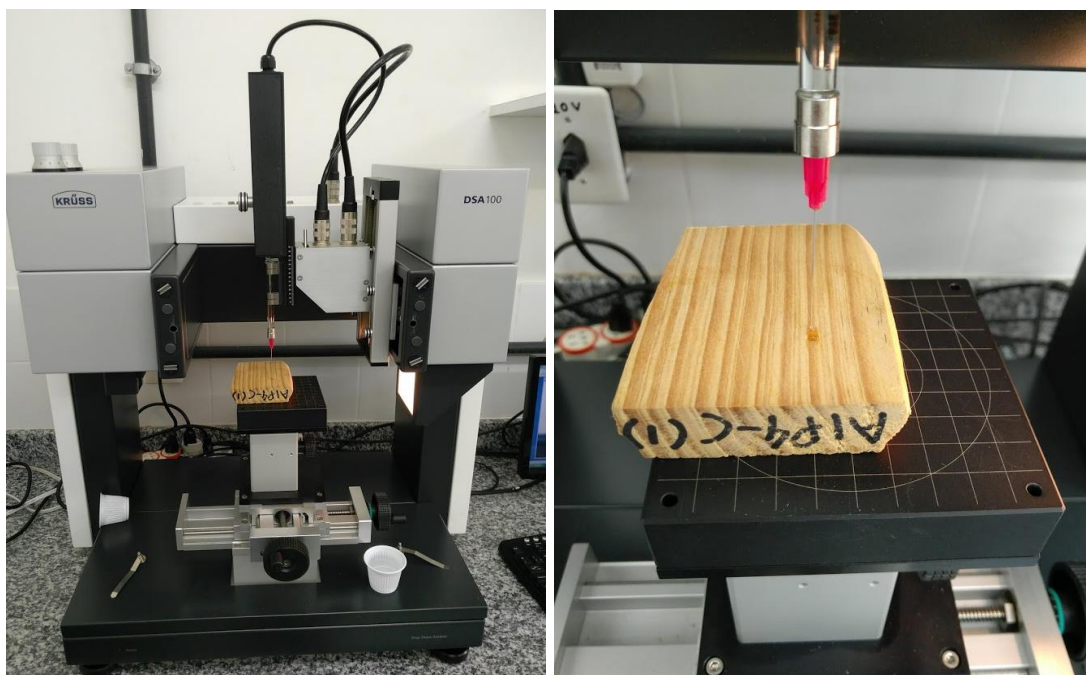


Figura 8. Analisador de formato da gota DSA100 utilizado para as medições de ângulo de contato.

2.3 Espectroscopia no infravermelho

A superfície das madeiras não modificada e modificada termicamente, na região do LI e LT, foi analisada pela espectroscopia FTIR em modo de refletância com um microscópio de infravermelho acoplado ao espectrômetro VARIAN 640-IR FTIR (Figura 9) e com um detector de Mercúrio Cádmio Telureto (MCT). Os parâmetros utilizados foram uma resolução espectral de 2 cm^{-1} , 128 varreduras, e amplitude espectral de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$.



Figura 9. Espectrômetro VARIAN 640-IR FTIR acoplado ao microscópio de infravermelho.

2.4 Determinação do pH da madeira

O pH das madeiras não modificadas e modificadas termicamente foi determinado de acordo com a metodologia proposta por Lelis (1995). O material foi fragmentado e moído em um moinho de facas SL31 SOLAB e seco em estufa à $103 \pm 2^\circ\text{C}$ por 24 h. A partir do material seco, 5 g de madeira foram imersas em água destilada por 24 h. Em seguida, o material foi filtrado, obtendo-se uma solução na qual determinou-se o pH. Foram realizadas 3 repetições para cada amostra de cada tratamento.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Molhabilidade da superfície

A tabela 2 apresenta os resultados da análise de variância do ângulo de contato aparente para avaliar o efeito dos fatores temperatura e tipo de lenho. A Tabela 3 apresenta a média e o desvio padrão dos ângulos de contato aparente (CA inicial, CA final e CA médio) em função da temperatura e do tipo de lenho.

Tabela 2. Análise de variância (valor de F) do ângulo de contato aparente da madeira de pinus para avaliar o efeito da temperatura e do tipo de lenho (inicial x tardio).

Fonte de variação	CA inicial	CA final	CA médio
Temperatura	1,11 ^{ns}	14,22*	8,3*
Lenho	56,79*	125,15*	117,3*
Temperatura*lenho	1,14 ^{ns}	2,37 ^{ns}	1,5 ^{ns}

* Significativo à 95% de probabilidade. ^{ns} Não significativo.

Tabela 3. Análises estatísticas descritivas (média e desvio padrão) do ângulo de contato aparente da madeira de pinus não modificada e modificada termicamente.

Temperatura (°C)	CA inicial (°)		CA final (°)		CA médio (°)	
	LI	LT	LI	LT	LI	LT
Controle	58,87 Ba (13,79)	71,13 Aa (9,40)	31,78 Bb (8,54)	48,32 Ab (17,83)	40,06 Bb (8,35)	57,22 Ab (14,12)
180	63,31 Ba (9,10)	73,04 Aa (7,42)	35,13 Bab (11,42)	59,23 Aa (11,86)	45,64 Ba (10,40)	64,35 Aba (10,05)
200	58,76 Ba (8,95)	72,71 Aa (8,28)	39,91 Ba (8,88)	64,38 Aa (10,98)	47,13 Ba (8,32)	67,03 Aa (10,28)
220	64,10 Ba (7,78)	71,08 Aa (4,91)	48,37 Ba (8,37)	62,08 Aa (7,93)	53,22 Ba (8,20)	64,50 Aa (6,94)

LI = linho inicial. LT = lenho tardio. Médias com a mesma letra não são estatisticamente diferentes entre si pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$). Letras maiúsculas = comparação entre os tipos de lenho. Letras minúsculas = comparação entre as temperaturas para um mesmo tipo de lenho.

O tipo de lenho apresentou um efeito significativo no ângulo de contato (Tabela 3). O LT apresentou uma menor molhabilidade (maior ângulo de contato) que o LI em todas as condições de temperatura (Figura 10). Isso ocorre devido à estrutura anatômica de cada tipo de lenho. O LI apresenta traqueídeos axiais com paredes finas, lúmens celulares maiores e inúmeras pontuações areoladas que aumentam a permeabilidade e consequentemente a absorção de água por capilaridade, reduzindo o ângulo de contato. O LT, por sua vez, é formado por traqueídeos axiais com paredes espessas, lúmens menores e poucas pontuações areoladas (de menor tamanho que no lenho inicial). As imagens de MEV mostram que a superfície da madeira na região do LT é muito mais compacta e mais densa que na região do LI (Figura 11).

A temperatura do tratamento térmico também apresentou um efeito significativo no ângulo de contato da madeira de pinus (Tabela 2). O ângulo de contato (CA final e CA médio) aumentou com o tratamento térmico, mostrando que, as superfícies da madeira modificada termicamente tornaram-se menos molháveis independente da temperatura. Entretanto, esse efeito não ocorreu na fase inicial de medição do ângulo de contato (CA inicial) (Tabela 3). A

Figura 12 mostra um exemplo do ângulo de contato na superfície da madeira não modificada e modificada a 220°C para o LI e LT. Nossos resultados corroboram com aqueles encontrados por outros autores (HAKKOU et al., 2005; KOCAEFE et al., 2008) em que o tratamento térmico reduziu a higroscopicidade da superfície. A molhabilidade da superfície da madeira depende das suas características físicas e químicas (TSHABALALA, 2005) e envolve fenômenos de adsorção pelos grupos OH⁻ dos polímeros da parede celular (hemiceluloses, porção amorfa da celulose e superfície das cristalites de celulose) (STAMM, 1964) e de penetração de água por capilaridade. As forças de capilaridade são afetadas principalmente pela rugosidade da superfície (DENES et al., 2005) em que superfícies mais rugosas são menos molháveis (maior ângulo de contato) (PEREIRA, 2017). A madeira modificada termicamente apresenta maior porosidade (NUNES et al., 2016) devido a degradação da parede celular (AWOYEMI; JONES, 2011) e volatilização dos extrativos naturais; e menor rugosidade superficial (KAMDEM et al., 2002; UNSAL et al., 2011; SCHNEID et al., 2014; PINKOWSKI et al., 2016), o que naturalmente deveria aumentar a penetração e absorção de água na superfície da madeira e consequentemente reduzir o ângulo de contato. Entretanto, o aumento significativo do ângulo de contato após o tratamento mostra que a degradação química dos polímeros da madeira, principalmente de hemiceluloses, são as modificações mais impactantes na molhabilidade da superfície já que ocorre uma redução dos sítios de ligação hidroxilas, impedindo possíveis interações com água. Nenhuma interação foi encontrada entre os fatores temperatura e tipo de lenho (Tabela 2).

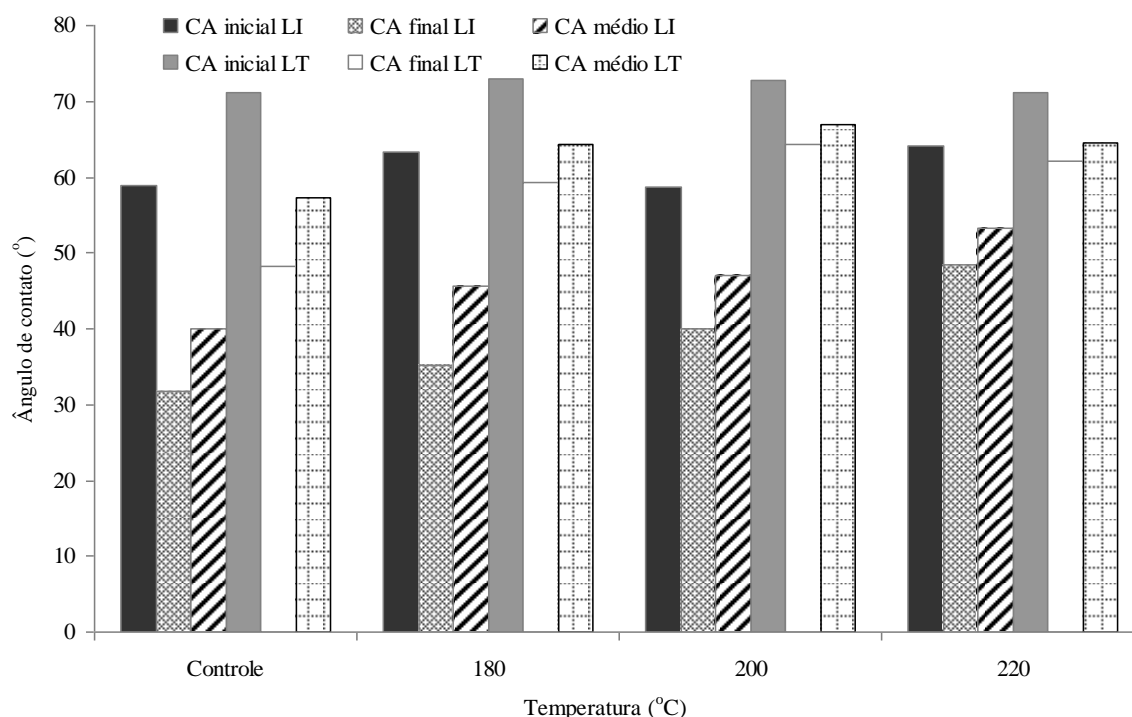


Figura 10. Efeito da modificação térmica no ângulo de contato da superfície da madeira de pinus. Variáveis: CA inicial = ângulo de contato inicial após 10 s; CA final = ângulo de contato final após 120 s; CA médio = ângulo de contato médio (12 leituras durante 120 s).

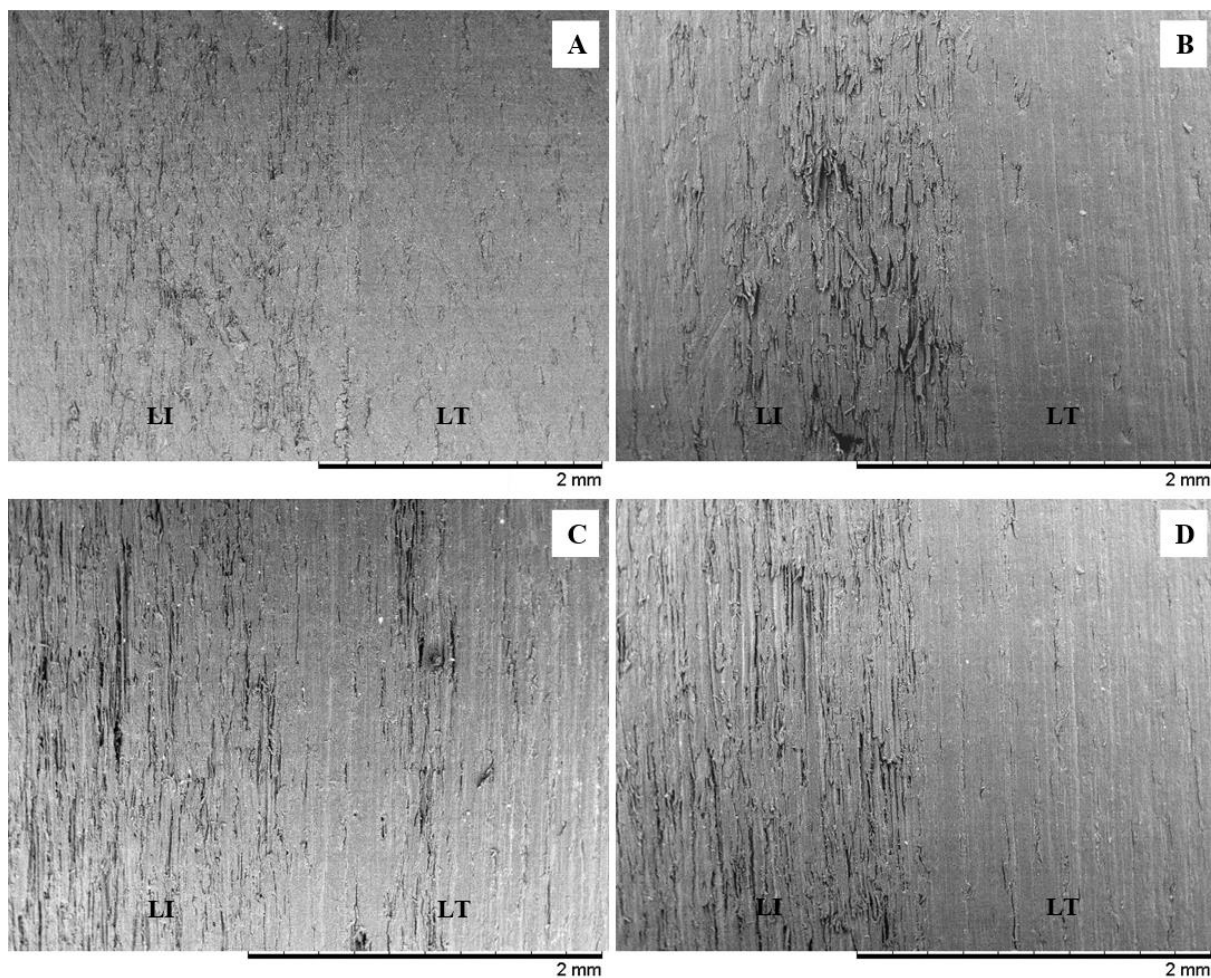
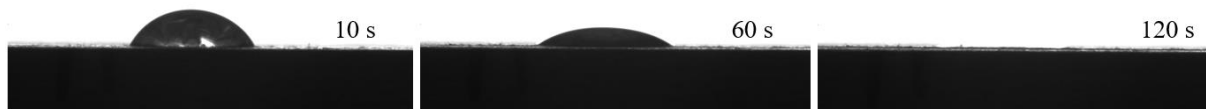


Figura 11. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície da madeira de pinus. (A) Madeira não modificada (Aumento = 40X). (B-D) Madeira modificada termicamente à 180°C, 200°C e 220°C, respectivamente (Aumento = 50X). LI = lenho inicial. LT = lenho.

(A) Controle – LI



(B) 220°C – LI



(C) Controle – LT



(D) 220°C – LT

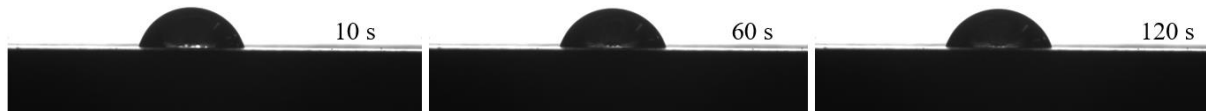


Figura 12. Comportamento do ângulo de contato na superfície da madeira de pinus não modificada (A e C) e modificada termicamente (B e D). LI = lenho inicial. LT = lenho tardio.

3.2 Espectroscopia FTIR

A tabela 4 foi utilizada como referência para análise dos espectros nas regiões do LI e LT das madeiras não modificadas e modificadas termicamente (Figura 13). As intensidades relativas das regiões do LI e LT das madeiras não modificadas e modificadas termicamente (Tabela 5) foram calculadas com base no sinal de 1500 cm^{-1} correspondente ao estiramento ν de anel aromático da lignina por apresentar uma intensidade relativamente constante (FAIX, 1992). Os espectros compreendem a região entre 4000 e 700 cm^{-1} e mostram diferenças entre os grupos funcionais das madeiras não modificadas e modificadas termicamente tanto na região do LI quanto do LT (Tabela 5 e Figura 13).

O sinal $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ é característico dos grupos OH^- presentes em ácidos, água, celulose, hemiceluloses e ligninas. A intensidade a 3500 cm^{-1} no LI é maior que no LT para as madeiras não modificadas (Tabela 5) indicando maior quantidade de grupos OH^- no LI. Após a modificação térmica, as madeiras apresentaram uma menor intensidade no sinal a 3500 cm^{-1} quando comparadas às madeiras não modificadas mostrando uma redução desses grupos OH^- . A menor intensidade absoluta dos grupos OH^- foi encontrada para a madeira modificada à 200°C na região do LT, indicando que houve uma degradação mais intensa no LT nessa temperatura. Em média, a diferença de intensidade dos grupos OH^- entre as madeiras não modificadas e modificadas foi de 0,10 e 0,14 para LI e LT, respectivamente. Bertaud e Holmbom (2004) estudaram a composição química do LI e LT da madeira de conífera (*Picea abies* L.) e encontram maiores teores de hemiceluloses, celulose e pectinas e menor teor de lignina no LT que no LI.

As hemiceluloses são os polímeros da parede celular mais susceptíveis à degradação térmica enquanto a lignina é o menos propenso à modificação térmica (BREBU; VASILE, 2010), principalmente para as ligninas encontradas nas coníferas, as quais são compostas principalmente por unidades guaiacil (G) (ESTEVES et al., 2013). Khattak e Mahmood (1986) encontraram resultados similares para a composição química do LT da madeira de *Pinus wallichiana* quando comparado ao LI.

Os espectros do LI nas madeiras não modificadas e modificadas termicamente

apresentaram uma maior intensidade nas regiões próximas a 1700 cm^{-1} quando comparados com os espectros do LT para uma mesma temperatura (Tabela 5). O sinal a 1733 cm^{-1} corresponde à presença de hemiceluloses e tem sido utilizado para avaliar a degradação térmica na madeira (ESTEVEZ et al., 2013; CADEMARTORI et al., 2015).

No LT tratado à 200°C (Tabela 5) há uma menor intensidade a $\sim 1733\text{ cm}^{-1}$ comparado à madeira não modificada nessa região. Entretanto, o mesmo não foi observado para as demais temperaturas do LT com relação ao controle enquanto no LI ocorreu um aumento de intensidade a 1733 cm^{-1} após a modificação térmica. A degradação das hemiceluloses está geralmente associada a redução de intensidade à 3500 cm^{-1} e 1733 cm^{-1} . Entretanto, sinais próximos a 1700 cm^{-1} não indicam somente a presença de hemicelulose. Segundo Orthon et al. (2004), o sinal a 1750 cm^{-1} corresponde às carbonilas de éster, indicativo de hemiceluloses, enquanto o sinal a 1733 cm^{-1} corresponde à carbonila de cetonas e aldeídos, predominantes em ligninas. Além disso, pode-se perceber que os sinais em 1733 e 1650 cm^{-1} (atribuídos a hemicelulose e água, respectivamente), conforme ocorre aumento de temperatura de tratamento, passam a se tornar menos definidos, em ambos os lenhos. Essa mudança é mais marcante no LT devido à maior proporção de hemiceluloses e celuloses. A partir de 200° , os sinais não podem mais ser bem distinguidos entre si.

Tabela 4. Atribuição dos sinais obtidos por espectroscopia FTIR.

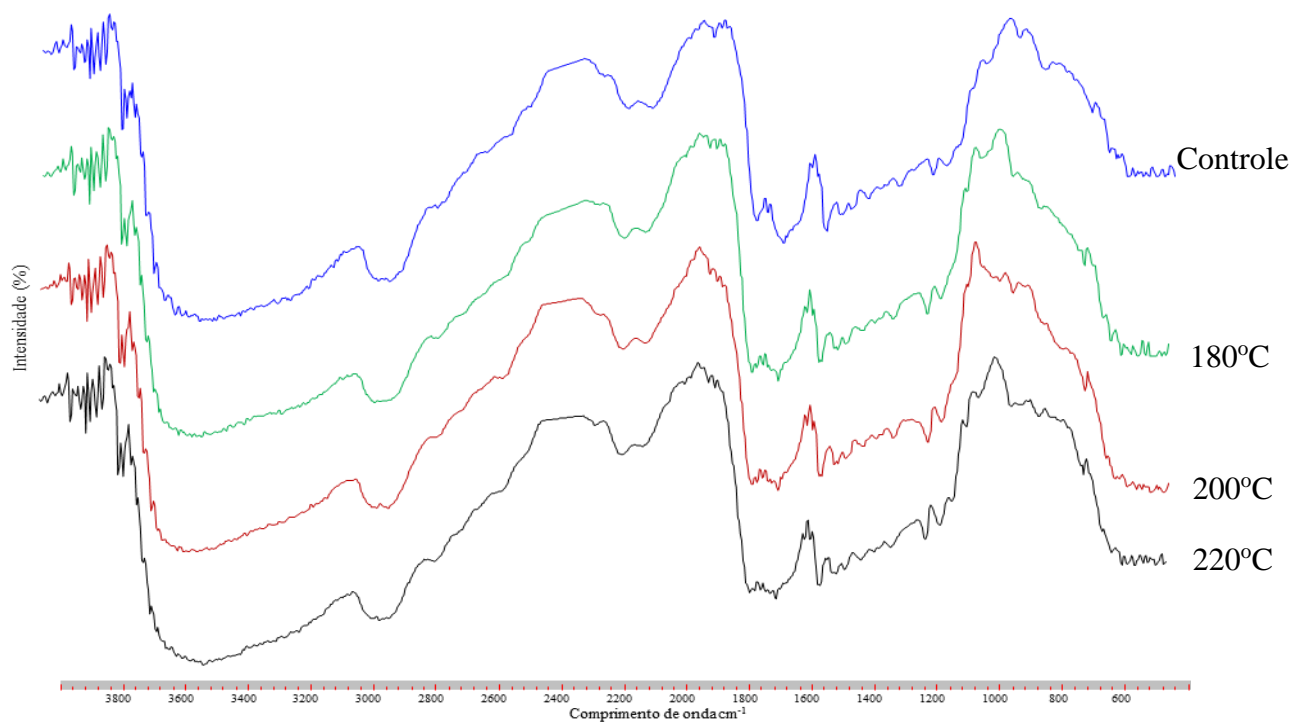
Número de ondas (cm^{-1})	Atribuição da banda
3457	Estiramento de ν O-H ^[1;3]
2947	Estiramento de ν C-H sp^2 ^[3]
2897	Estiramento de ν C-H sp^3 ^[1; 3]
1732-1717	Estiramento de ν C=O de ésteres, cetonas, aldeídos e ácidos não-conjugados; ν C=O em xilanas ^[1]
1697	Estiramento de ν C=O conjugado ^[1]
1642- 1569	Dobramento OH de água ^[4]
1606	Estiramento ν de anel aromático com dobramento de C=O ^[1]
1509	Estiramento ν de anel aromático ^[1]
1457	Dobramento δ de C-H ^[1]
1375	Dobramento δ de C-H em celuloses e hemicelulose ^[1]
1275	Respiração do anel G com estiramento ν de carbonila ^[1]
1227	C-C + C-O + Estiramento ν C=O; G condensado > G eterificado ^[1]
1170	Estiramento de ν C-O-C assimétrico ^[1]
1132	Estiramento de ν C-O-C simétrico; C-H aromático ^[1]
1030	Estiramento ν de álcool primário ^[1]
898	Estiramento ν assimétrico do anel piranose; Dobramento δ C-H em celulose ^[2]

^[1] FAIX (1992). ^[2] FENGEL; LUDWIG (1991). ^[3] PAVIA et al. (2010). ^[4] TINTI et al. (2015).

Tabela 5. Sinais e intensidades relativas dos espectros FTIR nas regiões dos lenhos inicial (LI) e tardio (LT) da madeira de pinus não modificada e modificada termicamente.

Controle			180°C			200°C			220°C		
Número de onda (cm ⁻¹)	Intensidade		Número de onda (cm ⁻¹)	Intensidade		Número de onda (cm ⁻¹)	Intensidade		Número de onda (cm ⁻¹)	Intensidade	
	LI	LT		LI	LT		LI	LT		LI	LT
3500	1,43	1,22	3500	1,33	1,17	3500	1,31	0,92	3500	1,34	1,16
2900	1,22	0,94	2900	1,17	0,93	2900	1,14	0,54	2900	1,15	0,80
1733	0,96	0,84	1733	1,06	0,87	1732	1,04	0,75	1732	1,03	0,85
1698	0,92	0,82	1698	1,01	0,88	1698	0,99	0,79	1698	1,01	0,85
1651	1,07	0,82	1651	1,09	0,94	1651	1,06	0,83	1651	1,06	0,85
1559	0,71	0,93	1559	0,79	0,67	1558	0,77	0,81	1558	0,79	0,88
1470	0,92	0,81	1470	-	0,98	1471	-	0,98	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	1457	-	0,80
1433	0,91	0,91	1433	0,96	0,97	1433	0,94	0,95	1432	0,95	0,76
1377	0,86	0,94	1377	0,93	0,95	1376	0,92	0,97	1376	0,92	0,82
1338	0,82	0,96	1338	0,87	0,94	1338	0,87	0,99	-	-	-
1279	0,81	0,94	1279	0,84	0,95	1280	0,84	1,07	1282	0,88	0,87
1171	0,75	0,92	1171	0,82	1,04	1172	0,83	1,27	1172	0,85	0,96
1129	0,71	0,97	1129	0,80	0,98	1128	0,77	1,18	1128	0,83	0,93
									1088	0,79	0,92
1045	0,34	1,10	1045	0,74	0,26	1043	0,22	0,35	1044	0,73	0,96
997	0,23	1,03	997	0,26	0,51	999	0,12	0,74	1003	0,62	1,11
897	0,11	0,31	897	0,12	0,58	900	0,20	0,91	899	0,31	1,04
-	-	-	-	-	-	-	-	-	873	0,18	0,31
-	-	-	-	-	-	-	-	-	811	0,22	0,51
808	-	0,28	808	0,21	1,17	802	0,34	0,92	-	-	-

(A) Lenho inicial



(B) Lenho tardio

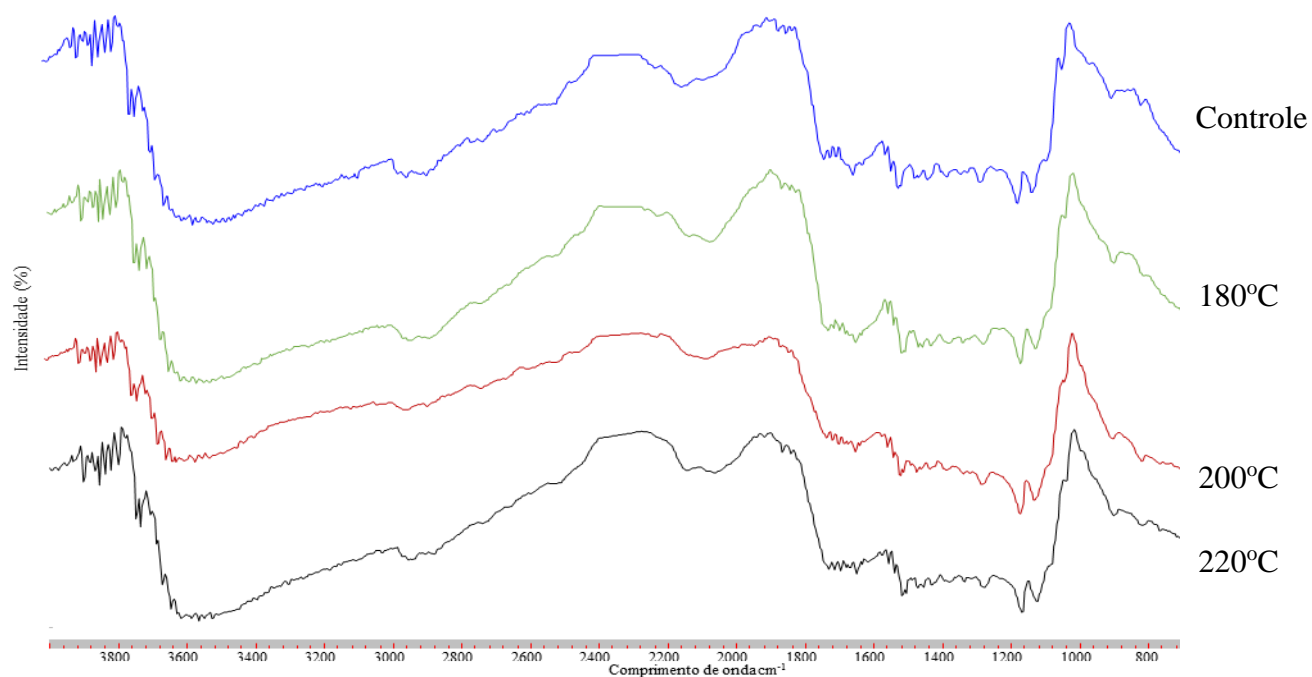


Figura 13. Espectros FTIR da superfície da madeira de pinus não modificada e modificada termicamente nas regiões do lenho inicial (A) e tardio (B).

Os perfis dos espectros do LI e LT apresentaram padrões bem diferentes (Figura 13), os quais são bem marcantes na região digital de cada lenho situada entre 1450 cm^{-1} e 600 cm^{-1} . Os perfis dos espectros na região digital permanecem similares mesmo após a modificação térmica, caracterizando o tipo de lenho.

O sinal próximo a 898 cm^{-1} corresponde ao estiramento ν assimétrico do anel piranose e do dobramento δ C-H em celulose (FENGEL; LUDWIG, 1991). Um aumento considerável na intensidade do sinal próximo a 897 cm^{-1} ocorre nos LI e LT após a modificação térmica indicando um aumento relativo de celulose. A intensidade do sinal a 897 cm^{-1} aumentou gradualmente com o aumento da temperatura em ambos os lenhos, entretanto, o aumento foi mais importante no LT que no LI (Tabela 5). No tratamento a 200°C surgiram dois sinais a 873 cm^{-1} e 811 cm^{-1} , sendo eles mais fortes no LT (Tabela 5). O aparecimento desses sinais pode estar relacionado à formação de subprodutos oriundos do processo de degradação térmica.

As análises de pH mostraram um aumento na acidez da madeira após a modificação térmica com o aumento da temperatura (Tabela 6). A maior acidez se deve à produção de ácidos orgânicos durante o tratamento térmico (ALÉN et al., 2002, RÉTFALVI et al, 2009), principalmente pela formação de ácidos, ésteres e furfural, resultantes da degradação das hemiceluloses (WERNER et al., 2014). Devido à dificuldade em se separar os lenhos de forma mecânica, não foi possível analisar o pH do LI e LT individualmente; entretanto, os resultados de pH complementam a análise de espectroscopia.

Tabela 6. pH da madeira de pinus não modificada e modificada termicamente.

pH da madeira	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)			
	Controle	180	200	220
	5,78 (0,01)	5,33 (0,10)	4,85 (0,07)	4,53 (0,04)

Valores entre parêntesis = desvio padrão.

4 CONCLUSÃO

A modificação térmica diminuiu a molhabilidade da superfície da madeira de pinus nas regiões do LI e LT, entretanto, não houve diferença entre as temperaturas do tratamento. O lenho tardio (mais denso) apresentou os maiores valores de ângulo de contato, mostrando menor higroscopicidade que o lenho inicial (menos denso).

As análises de espectroscopia FTIR permitiu diferenciar os dois tipos de lenho pelo perfil típico dos espectros. As maiores modificações químicas ocorreram no LT, com redução dos grupos OH⁻, aumento da intensidade relativa da celulose e aparecimento de subprodutos de forma mais importante que no LI. O aumento da acidez da madeira após a modificação térmica corrobora com as modificações químicas encontradas na análise dos espectros FTIR.

CAPÍTULO II

MOLHABILIDADE DA SUPERFÍCIE DA MADEIRA DE PINUS MODIFICADA TERMICAMENTE E IMPREGNADA COM NANO-ZnO

WETTABILITY OF THE SURFACE OF THERMALLY MODIFIED PINE WOOD IMPREGNATED WITH NANO-ZnO

RESUMO

O objetivo deste projeto foi avaliar a molhabilidade da madeira de pinus modificada termicamente e impregnada com nanopartículas de óxido de zinco (nano-ZnO) através de uma abordagem química em que se analisou *in situ* os lenhos inicial e tardio. Amostras de madeira foram tratadas a 180°C, 200°C e 220°C e impregnadas com uma solução aquosa contendo nano-ZnO. A molhabilidade foi avaliada pelo método de ângulo de contato com o analisador de formato da gota DSA 100 no modo estático. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras foram obtidas para observar a distribuição das nano-ZnO. Análises químicas foram realizadas pela espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) no modo de reflectância com auxílio de um microscópio. O pH da madeira foi determinado. Houve uma interação significativa entre a temperatura e as nano-ZnO em ambos os lenhos. O tratamento com nano-ZnO diminui a molhabilidade da superfície da madeira não tratada nas regiões do lenho inicial e lenho tardio e da madeira tratada a 180°C na região do lenho inicial. Entretanto, o efeito da nano-ZnO na molhabilidade da superfície da madeira tratada entre 200-220°C foi nulo na região do lenho inicial enquanto na região do lenho tardio a molhabilidade aumentou. O pH das madeiras não modificadas e modificadas termicamente se alterou após a impregnação com nano-ZnO. Os espectros FTIR das madeiras não modificadas e modificadas termicamente com nano-ZnO foram similares.

Palavras-chave: análise de ângulo de contato, modificação química, nanopartículas de óxido de zinco.

ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the wettability of thermally modified pine wood impregnated with nanoparticles of zinc oxide (nano-ZnO) using a chemical approach, in which both earlywood and latewood were analyzed in situ. Wood samples were heat-treated at 180°C, 200°C, and 220°C, and impregnated with an aqueous solution containing nano-ZnO. Wettability was evaluated by contact angle analysis using the DSA 100 drop shape analyzer in static mode. Scanning electron microscopy images of the surface of the samples were obtained to observe the distribution of nano-ZnO. Chemical analyses were performed using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in reflectance mode with a microscope. The pH of the wood was determined. There was a significant interaction between temperature and nano-ZnO in both earlywood and latewood regions. The nano-ZnO treatment reduces the wettability of the surface of unmodified wood in both earlywood and latewood regions, as well as in the earlywood region of wood treated at 180°C. However, the effect of nano-ZnO on the wettability of the surface of heat-treated wood at 200-220°C was null in earlywood, whereas wettability increased in latewood. The pH of both unmodified and thermally modified wood changed after impregnation with nano-ZnO. FTIR spectra of unmodified and thermally modified wood were similar.

Keywords: contact angle analysis, chemical modification, nanoparticles of zinc oxide.

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia tem contribuído para o desenvolvimento de uma ampla gama de novos produtos com características específicas muitas vezes consideradas superiores aquelas dos materiais convencionais, focando na caracterização, fabricação, manipulação e aplicação em estruturas biológicas e não biológicas em escala nanométrica. Um nanômetro (nm) é igual a um milionésimo de milímetro ($= 10^{-6}$ mm) ou bilionésimo de metro (10^{-9} m). À medida que as dimensões se aproximam da escala nanométrica, pode-se observar propriedades funcionais únicas não encontradas na escala macro (CHAU et al., 2007). Dessa forma, a nanotecnologia está presente em cosméticos (RAJ et al., 2012), em centrais de tratamento de água (GEHRKE et al., 2015; LU et al., 2016), em medicina e áreas afins (ANFINOGENOVA et al., 2017), em produtos de ação antibacterianas (WANG et al., 2017) e antifúngicas (HE et al., 2011; JO et al., 2009), em biossensores (HOU et al., 2016) e em tratamentos de madeira (CIVARDI et al., 2015; KUMAR et al., 2013; KÜNNIGER et al., 2014; WEICHELDT et al., 2011). Esse interesse não é por acaso, visto que materiais de dimensões tão pequenas quanto a escala nanométrica apresentam propriedades que não são vistas em suas versões a granel (GUO et al., 2013).

De fato, muitas propriedades exibidas pelas nanopartículas são mais proeminentes à medida que as proporções superfície/volume aumentam. Isso significa que quanto menores as nanopartículas, mais propriedades únicas podem ser identificadas. Esse fenômeno se dá devido à mudança do estado de ligação dos átomos ou das moléculas que constroem as partículas e é conhecido como ativação de nanopartículas. Então, se um cubo hipotético com um comprimento lateral de 1 cm fosse dividido em cubos de 1 μ m, o número de partículas aumentaria até em 10^{12} vezes. Sendo esses cubos mais uma vez divididos em cubos de 10 nm, isso resultaria em 10^{18} partículas, onde a fração dos átomos ou moléculas localizadas na superfície das partículas desempenharia um papel excelente, uma vez que elas são mais ativas do que as que estão dentro das partículas sólidas. O resultado disso é uma ligação com outros materiais de modo mais eficiente devido à alta área de contato o que causa consequentemente, várias mudanças nas propriedades das partículas (YOKOYAMA et al., 2008). Esse fenômeno tem sido bastante explorado em diversas áreas da ciência, desde o uso mais básico já registrado, como em cerâmicas e áreas relacionadas a construção até a área biológica e médicas afins, passando pela confecção de utensílios para uso em geral até produtos sinterizados para laboratórios e tratamentos de solos. Dentre as nanopartículas conhecidas e utilizadas para tais fins, pode-se citar o óxido de cromo (Cr_2O_3), o carbeto de silício (SiC), a prata, o óxido de ferro (FeO), o ouro (Au) e o óxido de zinco (ZnO) (HOU et al., 2007; TANAKA, 2011; AZONANO, 2013; JANKOVSKÝ et al., 2015; KIRKBY; GHASRODDASHTI, 2015; ALARFAJ; EL-TOHAMY, 2016; VENKATESAN; RAJESWARI, 2016; POUBEL et al., 2017). Dentre as nanopartículas com maior amplitude de utilização estão as de ZnO.

O ZnO tem sido utilizado em inúmeras aplicações e produtos florestais, entre elas estão o uso como estabilizadores à radiação ultravioleta (UV) em revestimentos de madeira, como agente anti-incrustante em pinturas marinhas, como pigmento e antimofa em pinturas de látex e em revestimentos para papel (CLAUSEN et al., 2011). Atualmente, vários estudos têm sido realizados para avaliar o efeito das nanopartículas de óxido de zinco (nano-ZnO) nas propriedades da madeira tais como estabilidade dimensional (SOLTANI et al., 2013), resistência à radiação UV (POUBEL et al., 2017; SALLA et al., 2012) e resistência ao ataque de térmitas (CLAUSEN et al., 2011). Soltani et al. (2013) encontraram uma redução significativa na higroscopicidade e no inchamento da madeira de *Fagus orientalis* impregnada com nano-ZnO (solução aquosa com diferentes concentrações). Salla et al. (2012) estudaram a resistência UV da madeira de seringueira (*Hevea brasiliensis*) revestida com nano-ZnO dispersas em polipropileno modificado com anidrido maleico (MAPP). Os autores observaram que as madeiras revestidas com nano-ZnO/MAPP apresentaram menor alteração de cor e menor

fotodegradação. Estudos realizados por Clausen et al. (2011) também mostraram que as nano-ZnO aumentaram a resistência da madeira de pinus ao ataque de térmitas subterrâneos (*Reticulitermes flavipes* Kollar).

As nano-ZnO são naturalmente hidrofóbicas (SUBEDI et al., 2011) e esta característica agrega à superfície das madeiras tratadas com nano-ZnO maior resistência à umidade e consequentemente maior estabilidade dimensional e maior proteção a ação das intempéries (raios UV, umidade, etc.). Além disso, as nano-ZnO apresentam baixa mobilidade, outra vantagem do seu uso em madeiras expostas as intempéries. Entretanto, as nano-ZnO podem ter sua hidrofobicidade revertida, tornando-se altamente hidrofílicas. Embora as mesmas apresentem resistência natural frente a radiação UV, a mesma pode ser invertida se sua intensidade for demasiadamente alta, retornando ao estado hidrofóbico natural após certo período de exposição a um ambiente escuro (NIMITTRAKOOLCHAI; SUPOTHINA, 2008; HUANG et al., 2013; CHI et al., 2017).

A madeira modificada termicamente apresenta propriedades e características diferenciadas quando comparada a madeira original (não tratada). Entre as novas propriedades e características da madeira modificada termicamente estão a maior estabilidade dimensional (GULLER, 2012), maior resistência fúngica (TRIPATHI et al., 2014), cor escurecida (ESTEVES et al., 2008), perda de resistência mecânica e maior acidez (NUNES et al., 2016) entre outras. Isso ocorre porque a modificação térmica da madeira causa uma degradação física ocasionando perda de massa, menor densidade (GARCIA et al., 2012), aumento da porosidade (NUNES et al., 2016) e da permeabilidade; e uma degradação química ocasionando a volatilização dos extrativos naturais, aumento relativo no teor de lignina (DE MOURA et al., 2012), redução no teor de holoceluloses (BATISTA et al., 2016), aumento da cristalinidade da celulose e redução da região amorfa (BHUIYAN et al., 2000). Entretanto, essas modificações físico-químicas dependem da intensidade e eficácia do tratamento, as quais variam dependendo das condições do processo (temperatura, tempo, presença ou ausência de oxigênio, com ou sem a utilização de óleos, etc.) e do material (espécie, dimensão das peças, densidade, teor de umidade, etc) e da interação entre ambos.

Apesar das inúmeras vantagens da madeira modificada termicamente, ela apresenta uma forte alteração de cor quando exposta à radiação UV. Estudos realizados por Poubel et al. (2017) com a madeira de pinus modificada termicamente mostraram que as nano-ZnO aumentaram sua resistência à radiação UV dependendo da temperatura.

Neste contexto, este estudo tem como objetivo avaliar o efeito da impregnação de nano-ZnO na molhabilidade da superfície da madeira de pinus modificada termicamente através de uma abordagem química em que se analisou *in situ* os lenhos inicial e tardio.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material e tratamento térmico

Neste estudo utilizou-se uma árvore de *Pinus* sp. de 25 anos de idade proveniente de um plantio localizado no campus da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), Seropédica-RJ. Uma tora de 2 m de comprimento e diâmetro médio de 29 cm foi retirada e desdobrada em pranchões de 3 cm de espessura. Amostras isentas de defeitos com dimensões de 150 x 75 x 20 mm³ foram confeccionadas e acondicionadas em câmara climática a 20°C e 65% de umidade relativa (UR) até atingir peso constante.

Os tratamentos térmicos foram realizados em uma mufla elétrica laboratorial, da marca Linn Elektro Therm, (600 x 600 x 700 mm³) em quatro etapas, considerando-se três diferentes temperaturas finais de tratamento: 180, 200 e 220°C. As etapas dos tratamentos foram: (1) aquecimento do material até 100°C: correspondente à 120 min; (2) aumento da temperatura de 100°C até a temperatura final (180, 200 ou 220°C): correspondente à 30 min; (3) tratamento na temperatura final selecionada: correspondente à 120 min; e (4) resfriamento do material por aproximadamente 24 h (Figura 7). Após os tratamentos, as amostras foram novamente acondicionadas em câmara climática à 20°C e 65% UR até atingir peso constante.

2.2 Tratamento de impregnação com nanopartículas

Para o tratamento de impregnação foram utilizadas nanopartículas de óxido de zinco (nano-ZnO), comercialmente denominadas VP AdNano[®] ZnO 20, versão hidrofílica, com dimensões entre 20 e 25 nm, provenientes da empresa Evonik Industries AG (Essen, Alemanha). Uma solução aquosa contendo nano-ZnO a 1,5% foi preparada e homogeneizada com um agitador mecânico CanLab. A impregnação das amostras com nano-ZnO foi feita em um cilindro de impregnação T10 com capacidade de 453 l proveniente da empresa Wood Treatment Technology (WTT) (Figura 8) com ciclos de vácuo e pressão, os quais foram aplicados em duas etapas: (1) aplicação de vácuo a 0,05 bar durante 10 min; e (2) aplicação de pressão de 4 bar durante 15 min. Após o tratamento com nano-ZnO, as amostras foram secas a 40°C durante 24 h e posteriormente acondicionadas em câmara climática à 20°C e 65% UR até atingir peso constante. Foram utilizadas quatro repetições para cada tratamento.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície das madeiras não modificadas e modificadas termicamente foram obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura HITACHI TM3000 a partir de amostras de 2 x 2 x 2 cm³ para visualizar a distribuição das nano-ZnO.

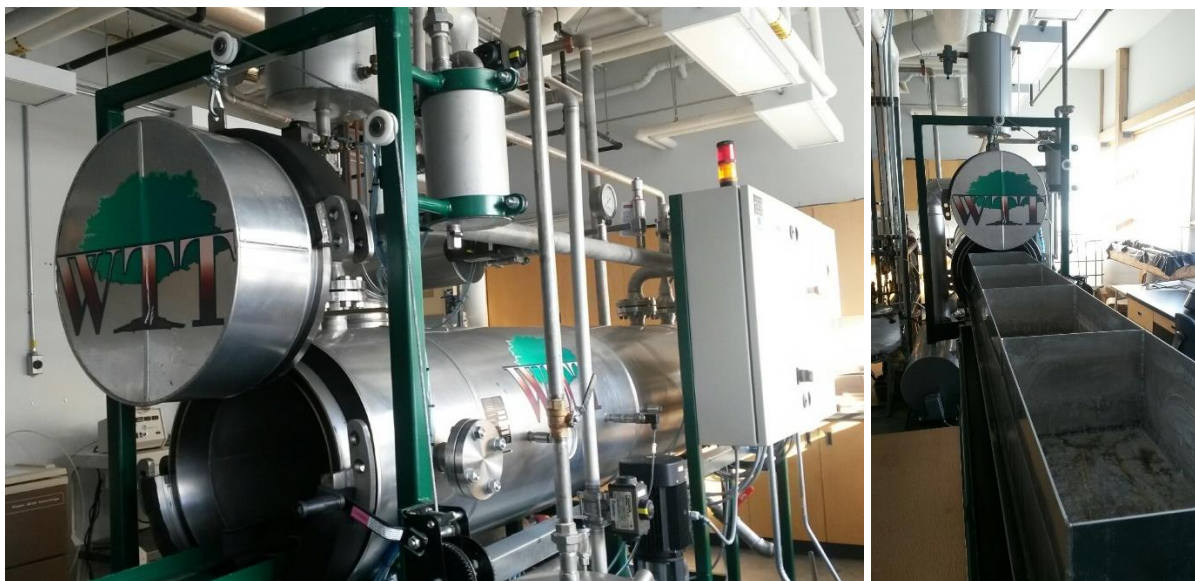


Figura 14. Cilindro de impregnação T10 WTT (Wood Treatment Technology) utilizado na impregnação com nano-ZnO da madeira de pinus.

2.3 Análises de ângulo de contato

As análises de ângulo de contato foram realizadas com o analisador de formato da gota DAS 100 (KRÜSS GmbH, Hamburg, Alemanha) (Figura 8), versão 1.92, o qual é composto por uma seringa dosadora e um sistema de vídeo. As análises foram realizadas em ambiente climatizado em que se utilizou água destilada a 20°C como líquido teste, uma seringa dosadora de 100 μl , agulha com 0,5 mm de diâmetro e distância de 3 mm entre a ponta da agulha e a superfície do material. Foram utilizadas quatro repetições para cada tratamento, nas quais foram marcados cinco pontos equidistantes ao longo do comprimento nas regiões do lenho inicial (LI) e tardio (LT). O formato da gota foi analisado no modo estático durante 120 s com leituras de ângulo de contato a cada 10 s, resultando em 12 observações de ângulo de contato para cada ponto da amostra, totalizando 60 observações por amostra. O ângulo de contato foi determinado através do software DSA1, versão 1.92.

As variáveis dependentes estudadas foram: ângulo de contato inicial (CA inicial) = primeira leitura efetuada após 10 s de deposição da gota na superfície da amostra, ângulo de contato final (CA final) = última leitura efetuada após 120 s de deposição da gota na superfície da amostra; e ângulo de contato médio (CA médio) = média aritmética das 12 leituras efetuadas durante 120 s de medição.

2.4 Espectroscopia no infravermelho

A superfície das madeiras (lenho inicial e lenho tardio) foi analisada pela espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) em modo de reflectância da superfície com um microscópio de infravermelho acoplado a espectrômetro VARIAN 640-IR FTIR e com um detector de Mercúrio Cádmio Telureto (MCT) (Figura 9). Os parâmetros utilizados foram uma resolução espectral de 2 cm^{-1} , 128 varreduras e amplitude espectral de 4000-400 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos diretamente a partir da superfície das amostras sem nenhum preparo prévio.

2.5 Determinação de pH na madeira

O pH das amostras de madeira foi determinado de acordo com a metodologia proposta por Lelis (1995). O material foi fragmentado e moído em um moinho de facas SL31 SOLAB e seco em estufa à $103 \pm 2^\circ\text{C}$ por 24 h. A partir do material seco, 5 g de madeira foram imersas em água destilada por 24 h. Em seguida, o material foi filtrado, obtendo-se uma solução na qual determinou-se o pH. Foram realizadas 3 repetições para cada amostra de cada tratamento.

2.6 Análises estatísticas

As análises estatísticas foram realizadas no programa STATISTICA 10.0. Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e a comparação entre as médias dos tratamentos foi feita pelo teste de Tukey à 95% de probabilidade. A normalidade foi verificada pelo teste Shapiro-Wilk's e a homogeneidade das variâncias pelo teste Levene a 95% de probabilidade.

As variáveis dependentes estudadas foram o ângulo de contato inicial (CA_{inicial}), ângulo de contato final (CA_{final}) e ângulo de contato médio ($CA_{\text{médio}}$) em que se avaliou o efeito da temperatura (controle, 180°C , 200°C e 220°C) e do tratamento com nanopartículas (com e sem nano-ZnO) nos lenhos inicial (LI) e tardio (LT).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Efeito das nanopartículas na molhabilidade da superfície da madeira modificada termicamente

As análises estatísticas mostraram uma interação significativa entre a temperatura e o tratamento com nano-ZnO para o ângulo de contato (CA_{inicial} , CA_{final} e $CA_{\text{médio}}$) tanto no LI quanto no LT (Tabela 7). As nanopartículas causaram um aumento significativo do CA_{inicial} do LI das madeiras não modificadas e modificadas termicamente a 180°C e 200°C; entretanto, para as madeiras tratadas a 220°C, as nanopartículas não afetaram o ângulo CA_{inicial} (Figura 15A), o que explica a interação entre temperatura e nano-ZnO. Para CA_{final} e $CA_{\text{médio}}$, os tratamentos térmicos a 200°C e 220°C inibiram o efeito das nanopartículas na molhabilidade do LI (Figura 15B-C). O aumento do ângulo de contato no LI das madeiras não modificada e modificada a 180°C após a impregnação com nano-ZnO indica que a superfície se tornou mais hidrofóbica (menos molhável). Fu et al. (2012), em um experimento com revestimento de nano-ZnO em forma de nanobastões, obtiveram sucesso ao aplicá-lo na superfície de madeira, conferindo uma redução do ângulo de contato de 153° para 90°. Embora os valores presentes neste estudo não tenham sido tão altos, é perceptível que as nano-ZnO conferem maior higroscopicidade a madeira. Feng et al. (2016) também observaram um aumento para o ângulo de contato da superfície de madeiras com ZnO, obtendo 151,1°.

No LT, as nanopartículas causaram um aumento no CA_{inicial} na madeira não modificada termicamente (Figura 15D); entretanto, não há diferenças significativas entre as madeiras não modificadas termicamente com nano e sem nano para o CA_{final} e $CA_{\text{médio}}$ (Figura 15E-F). No tratamento a 180°C as nanopartículas não afetaram a molhabilidade na região do LT enquanto nos tratamentos a 200°C e 220°C, a molhabilidade aumentou, ou seja, reduziu o ângulo de contato (Figura 15D-F).

Tabela 7. Análise de variância (valor de F) do ângulo de contato aparente da superfície da madeira de pinus para avaliar o efeito da temperatura e do tratamento com nanopartículas nos lenhos inicial (LI) e tardio (LT).

Fonte de variação	CA_{inicial}		CA_{final}		$CA_{\text{médio}}$	
	LI	LT	LI	LT	LI	LT
Nano-ZnO	76,30*	42,69*	24,94*	42,69*	40,90*	29,48*
Temperatura	7,70*	4,31*	5,13*	4,31*	4,015*	9,55*
Nano-ZnO* temperatura	6,96*	21,23*	7,25*	21,23*	9,901*	21,93*

* Significativo à 95% de probabilidade.

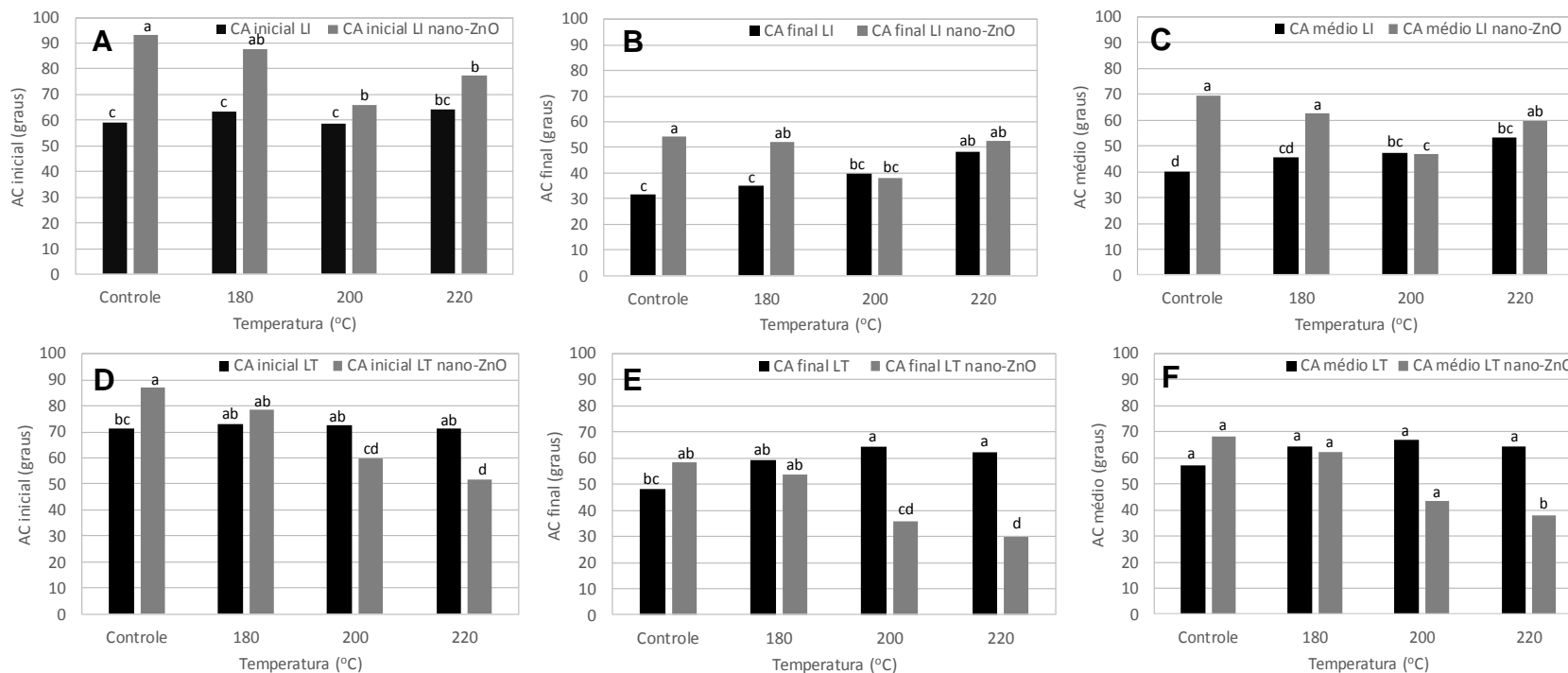


Figura 155. Efeito da temperatura e do tratamento com nano-ZnO no ângulo de contato da superfície da madeira de pinus. Variáveis: CA inicial = ângulo de contato inicial após 10 s; CA final = ângulo de contato final após 120 s; CA médio = ângulo de contato médio (12 leituras durante 120 s); LI = lenho inicial; e LT = lenho tardio.

A madeira original já é por natureza ácida e o tratamento térmico tal como discutido no Capítulo I aumenta a sua acidez ocorrendo uma redução no valor do pH com o aumento da temperatura.

Assim, é provável que as nano-ZnO (VP AdNano[®] ZnO 20), sendo basicamente um produto composto por nanopartículas de óxidos de zinco (ZnO) sem dopante, isto é, sem um produto adicionado a fim de potencializar um determinado efeito, tenham sido solubilizadas ao entrar em contato com a água. Uma vez que as nano-ZnO apresentam caráter anfótero, seu comportamento é altamente dependente do meio em que se encontra. Portanto, elas podem se comportar como base em meio ácido e como ácido em meio básico (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997). A nano-ZnO (VP AdNano[®] ZnO 20) é descrita como um produto que se dissolve completamente em ácido acético a 10% a temperatura ambiente e também se aquecida em solução de NaOH 2 M (AZONANO, 2006). Sendo assim, é provável que o comportamento da nano-ZnO seja altamente dependente do pH da madeira. Além disso, Fatehah et al. (2014) estudando a estabilidade de nano-ZnO em diferentes pHs, observaram que os pHs de maior instabilidade estavam entre 4,4 e 6,4 em meio ácido e entre 8,3 e 10,5 em meio básico. Os pHs obtidos neste estudo se localizam nesta faixa, em meio ácido.

Sabe-se que é possível dissolver e lixiviar o óxido de zinco através de solventes ácidos. Larba et al. (2013), estudando a reatividade do ZnO e sua dissolução em ácido cítrico, observaram que, em baixa concentração (0,05 mol / L), o ácido cítrico foi capaz de dissolver 90,4% de ZnO após 1 h a 50°C. O ácido acético também tem essa capacidade de dissolução (TUFT; ETTELSON, 1956). Com as nano-ZnO presentes e o ambiente naturalmente ácido, a presença de água proporcionaria o último fator para que ocorra essa interação, influenciando na formação do ângulo das gotas na superfície da madeira tratada termicamente. Isso fica mais perceptível ao analisar o ângulo de contato entre os LI e LT, onde é visível um decréscimo do ângulo muito mais pronunciado do LT em relação ao LI. Isso ocorre pelo fato de o LT conter maiores teores de celulose e hemiceluloses que o LI, sendo estes compostos mais propensos à degradação térmica do que a lignina, e o LI possuir maior porcentagem de lignina (KHATTAK; MAHMOOD, 1986; BERTAUD; HOLMBOM, 2004).

Dessa forma, as nano-ZnO presentes na superfície estariam estáveis até o momento em que água entrasse em contato com as nanopartículas. O baixo pH que as superfícies das madeiras adquiriram com tratamento térmico, e a presença das nanopartículas estabeleceriam um ambiente propício para que as nano-ZnO fossem colapsadas ou dissolvidas, sendo necessário apenas o meio aquoso para isso. Assim, o colapso das nano-ZnO e por consequência, a diminuição do ângulo de contato da gota na superfície seria diretamente proporcional ao pH. Assim, quanto menor o valor do pH, menor o valor do ângulo de contato. É possível que este comportamento seja influenciado pela concentração da solução de nano-ZnO.

Esse efeito do caráter anfótero do ZnO, atuando como base em meios ácidos e como ácido em meios básicos pode ser visualizado pela alteração no pH da madeira (Tabela 8), mostrando que a nano-ZnO altera o pH da madeira em todos os tratamentos térmicos ocorrendo um decréscimo no pH da madeira não modificada e um acréscimo nas madeiras modificadas termicamente.

Tabela 8. Valores de pH da madeira de pinus não modificada e modificada termicamente sem e com impregnação de nanopartículas de ZnO (nano-ZnO).

Tratamento com nanopartículas	Temperatura (°C)			
	Controle	180	200	220
Sem nano-ZnO ¹	5,78 (0,01)Aa	5,33 (0,10)Bb	4,85 (0,07)Cb	4,53 (0,04)Da
Com nano-ZnO	5,52 (0,09)Ab	5,55 (0,02)Aa	5,13 (0,08)Ba	4,61 (0,05)Ca

Valores entre parêntesis = desvio padrão.¹ Dados apresentados na Tabela 4 (Capítulo I). Médias com a mesma letra não são estatisticamente diferentes entre si pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$). Letras maiúsculas = comparação entre temperaturas (entre colunas) para o mesmo tratamento com nano-ZnO. Letras minúsculas = comparação entre o tratamento com nano-ZnO para uma mesma temperatura (entre linhas).

Durante o tratamento térmico ocorre a degradação das hemiceluloses, intensa redução dos grupos OH⁻ (ver Capítulo I) e formação de grupos acetílicos, que possuem pH ácido (WERNER et al., 2014). Altas concentrações de ácidos acético e fórmico foram encontradas na madeira de *Betula pubescens* Ehrh. tratada termicamente, entretanto, o aumento dessas concentrações depende da temperatura e do tempo de tratamento (SUNDQVIST et al., 2006). Além disso, a lignina é um composto que gera subprodutos de caráter ácido quando degradada (BREBU; VASIL, 2010). Desta forma, a acidez da madeira aumenta.

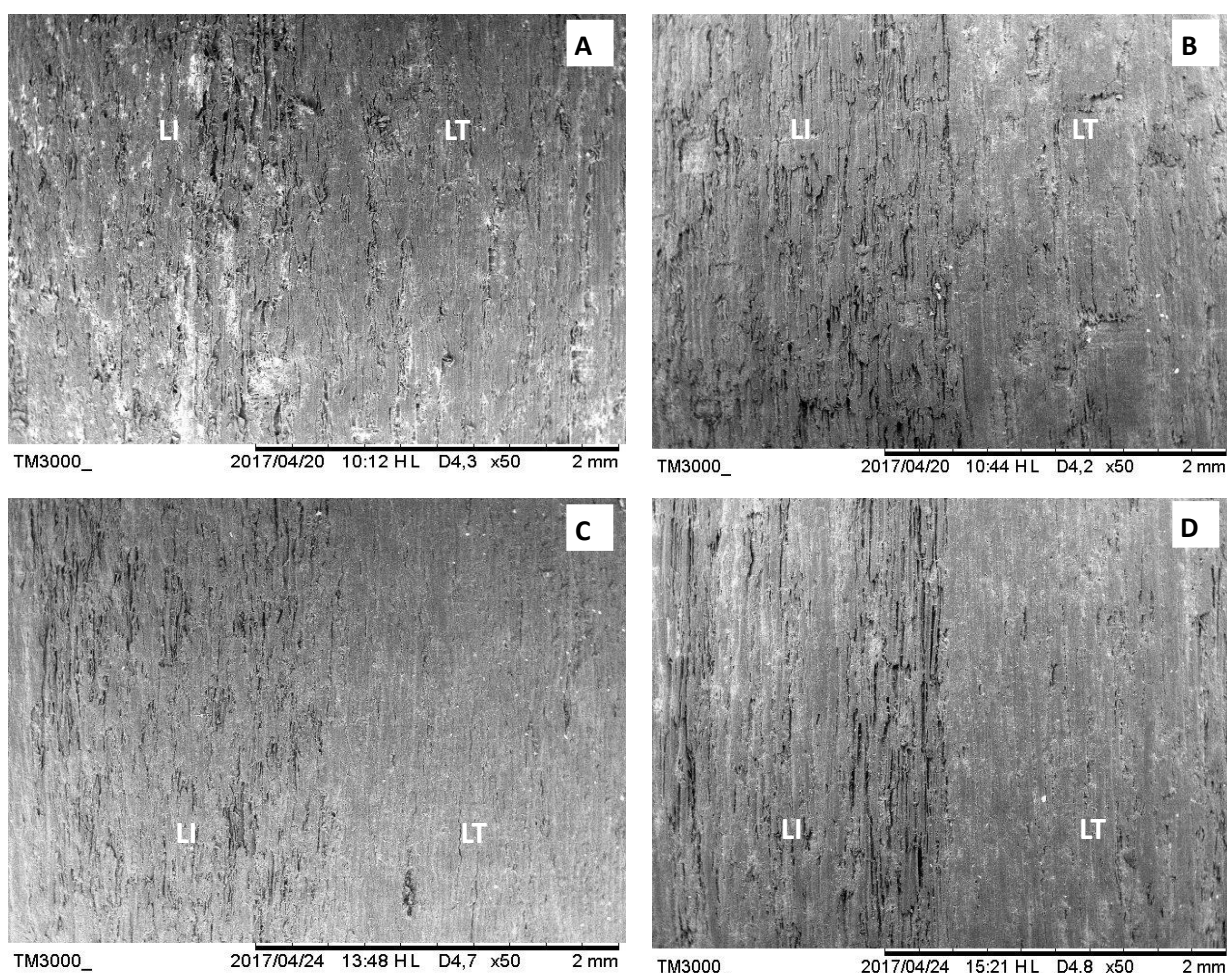


Figura 166. Imagens de MEV da superfície da madeira de pinus impregnada com nano-ZnO. (A) Madeira não modificada. (B-D) Madeira modificada termicamente à 180°C, 200°C e 220°C, respectivamente. Aumento = 50X. LI = lenho inicial. LT = lenho tardio.

As imagens de MEV mostram a distribuição das nano-ZnO na superfície das madeiras não modificadas e modificadas termicamente. As nanopartículas aparecem na forma de manchas esbranquiçadas na superfície da madeira (Figura 16), podendo ser vistas nitidamente nas imagens de MEV, principalmente na madeira não modificada termicamente (Figura 16A), o que pode explicar a menor molhabilidade (maior ângulo de contato) encontrada para a madeira não modificada termicamente.

É importante perceber que a natureza das manchas esbranquiçadas está relacionada com a presença de algum produto derivado de zinco na superfície que não foi observado nas madeiras descritas no capítulo I. Isso se deve ao fato de que para que qualquer imagem possa ser visualizada por microscopia eletrônica de varredura, se faz necessário que o composto seja condutivo. Materiais não condutivos normalmente causam erros de leitura, gerando artefatos de imagem (MACAGNANO, 2013). Muitos dos compostos baseados em zinco já foram registrados em forma de nanopartículas por microscopia eletrônica de varredura, como ZnO (DAREZERESHKI et al, 2011) $Zn_3(PO_4)_2$ (XIE et al., 2012), ZnS (HOLT; CULPAN, 1970)

3.2 Espectroscopia no infravermelho

Os picos situados entre 556 e 486 cm^{-1} são associados a presença de nano-ZnO (DUTTA; GANGULY, 2012; WANG et al., 2003; NESAKUMAR et al., 2012).

Para melhor comparação dos dados, as intensidades relativas dos sinais foram tabeladas a fim de se conhecer melhor possíveis mudanças decorrentes de temperaturas. O cálculo das intensidades relativas foi feito com base na intensidade de 1500 cm^{-1} , por ser um sinal estável, pouco afetado pelos sinais adjacentes.

A Tabela 4 foi utilizada como referência para análise dos espectros (Figura 17). As intensidades relativas apresentadas para as regiões do LI e LT das madeiras não modificadas e modificadas termicamente (Tabela 9) foram calculadas com base no sinal de 1500 cm^{-1} correspondente ao estiramento ν de anel aromático da lignina por apresentar uma intensidade relativamente constante (FAIX, 1992). A Figura 17 apresenta os espectros nas regiões do LI e LT das madeiras não modificadas e modificadas termicamente.

Tabela 9. Sinais e intensidades relativas dos espectros em infravermelho nas regiões dos lenhos inicial (LI) e tardio (LT) da madeira de pinus não modificada e modificada termicamente.

Controle			180°C			200°C			220°C		
Comprimento de onda de onda (cm^{-1})	Intensidade		Comprimento de onda de onda (cm^{-1})	Intensidade		Comprimento de onda de onda (cm^{-1})	Intensidade		Comprimento de onda de onda (cm^{-1})	Intensidade	
	LI	LT		LI	LT		LI	LT		LI	LT
3600	1,61	1,78	3600	1,35	1,25	3600	1,53	1,32	3600	1,52	1,14
3000	1,45	1,44	3000	1,24	0,96	3000	1,35	0,97	2988	1,52	0,77
2920	1,04	1,4	2939	1,24	0,9	2932	1,33	0,96	2900	1,33	0,68
1733	1,13	1,01	1733	0,98	0,96	1733	1,08	0,93	1732	1,14	0,79
1669	1,13	1,11	1652	1,11	0,95	1652	1,12	0,96	1623	1,09	0,96
1432	0,9	0,89	1434	0,92	0,96	1434	0,93	0,85	1433	0,9	0,79
1375	0,86	0,83	1376	0,87	-	1383	0,88	-	1385	0,81	-
1338	-	-	1338	0,83	-	1338	0,83	0,87	1338	-	-
1279	0,75	0,79	1282	0,8	-	1280	0,79	0,91	1281	0,75	-
1172	0,66	0,75	1171	0,75	0,63	1171	0,76	1,03	1172	0,71	1,33
1129	0,63	0,69	1129	0,71	-	1128	0,7	-	1128	0,64	1,28
1090	-	0,6	1090	-	-	1089	-	0,95	1093	0,17	-
1045	0,47	-	1045	0,37	-	1045	0,57	-	1045	0,27	-
898	0,13	0,18	897	0,09	0,74	900	0,09	0,47	899	-	0,75

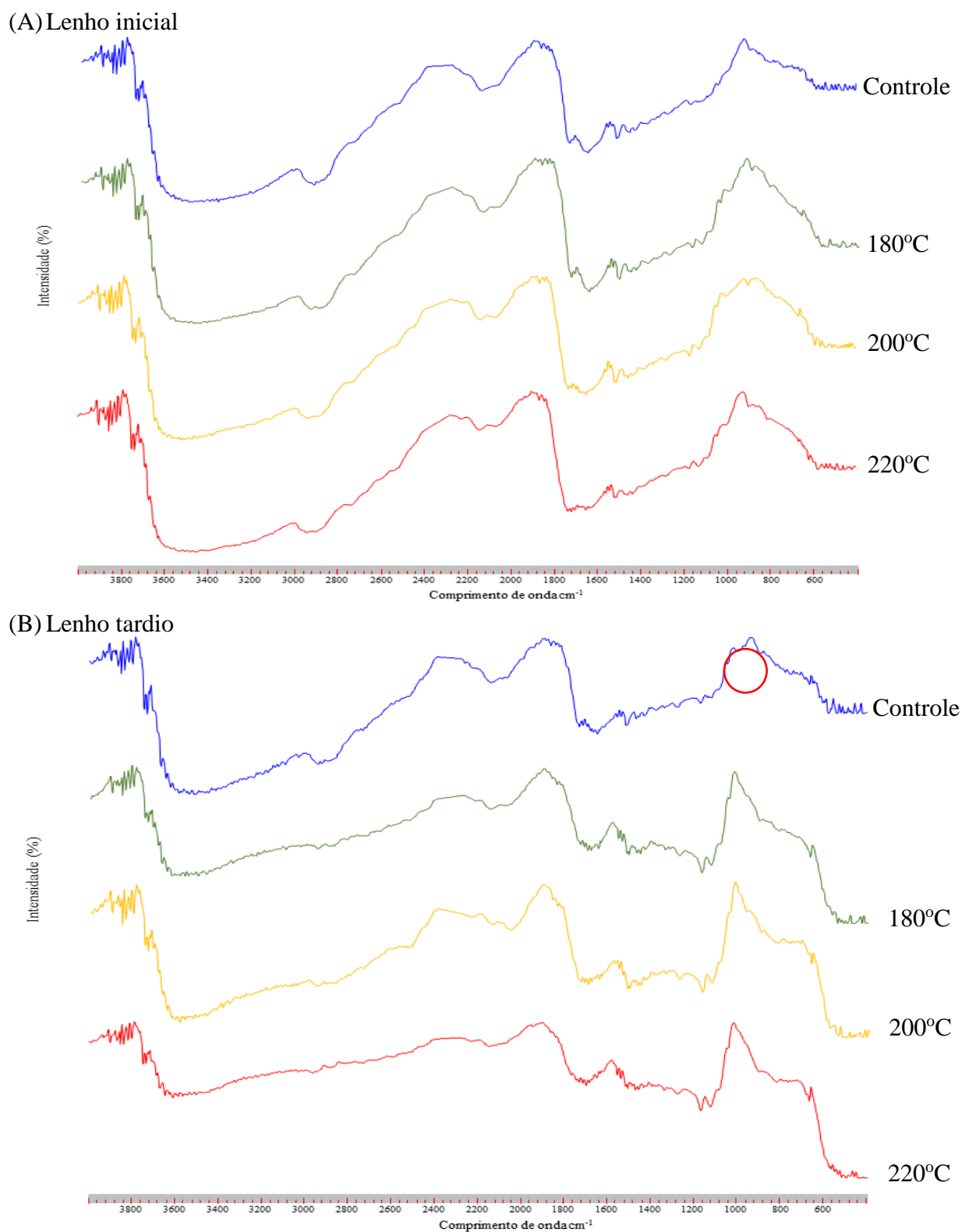


Figura 177. Espectros FTIR da superfície da madeira de pinus não modificada e modificada termicamente nas regiões do lenho inicial (A) e tardio (B). A região em destaque é possivelmente derivada da presença de zinco na madeira

A região espectral analisada variou de 4000 a 400 cm^{-1} . O tratamento térmico causou diversas modificações, o que pode ser melhor evidenciado através da observação da intensidade do sinal analisado.

Os espectros são bastante similares aos obtidos e descritos no Capítulo I. De fato, quase todos os espectros apresentaram perfis bastante similares aos dos espectros da madeira não-tratada com nano-ZnO (Figura 13), sendo inviável uma comparação a nível quantitativa.

Pétrissans et al. (2003), em um estudo sobre o tratamento térmico das madeiras de pinus, *Populus* spp., *Picea* spp. e *Fagus* spp. também analisaram o espectro FTIR das madeiras não tratadas e tratadas a 240°C e observaram poucas diferenças entre os espectros. Uma das mudanças observadas foi um decréscimo no teor de hemiceluloses. Neste trabalho pode-se observar uma degradação acentuada de hemiceluloses devido a descaracterização do pico em 1733 cm⁻¹, que em condições normais é intenso e bem definido (WAHAB et al., 2014), assumindo aspecto de ruído. Outro detalhe importante é o pico de 1650 cm⁻¹, atribuído a presença de água na madeira, que também perde seu formato original e adquire ruído, tornando-se quase fundido ao de 1733 cm⁻¹.

Algo perceptível, porém, foi a definição do pico de referente aos grupos -OH, cujo contorno foi mais suave no LI que no LT, onde pode ser visualizado um contorno com mais ruído. Isso confirma o fato de o LT possuir maior proporção de hemiceluloses e celulose que o LI. Levando-se em consideração os resultados obtidos com os dados de molhabilidade, pode-se afirmar que a degradação do LT não somente é mais intensa que no LI como também adquire pH mais baixo.

Em torno de 566 a 486 cm⁻¹ costuma-se encontrar o pico referente a presença de zinco. Embora Nesakumar et al. (2012), em experimentos visando a produção de ZnO a partir de Zn(C₂H₃O₂)₂, tenha encontrado como sinais de presença de ZnO em 555 cm⁻¹ e 548 cm⁻¹, a região não pôde ser bem compreendida devido à grande quantidade de ruído, assim como a saturação de várias regiões, percebidas pela formação de um platô de alta intensidade, ao invés de um pico. Wang et al. (2003) também obtiveram um espectro bastante característico em 450 cm⁻¹, com uma intensidade não vista em nenhum pico deste presente trabalho, de forma similar a Dutta e Ganguly (2012).

Por outro lado, Kołodziejczak-Radzimska et al. (2012), estudando a produção de ZnO utilizando acetato de zinco como precursor, identificaram a formação de quatro formas diferentes com as quais o ZnO se apresentou, obtendo as formas sólida, elipsoide, em bastão e em flocos. Em seu trabalho, puderam identificar o pico de ZnO presente em aproximadamente 500 cm⁻¹, porém, identificaram um pico que foi atribuído como estiramento de Zn-OH (hidróxido de zinco) em aproximadamente 900 cm⁻¹, com um formato bastante similar a um sinal de baixa intensidade encontrado na madeira sem tratamento térmico e tratada com nanopartículas localizado em 1001 cm⁻¹.

Outra mudança que pode ser visualizada em relação a madeira sem tratamento com nanopartículas é a degradação mais intensa das regiões em 1733 e 1650 cm⁻¹. Li et al. (2018), analisando o comportamento de nano-ZnO como revestimento no bambu notaram o que a presença de nanopartículas causou no sinal a 1733 cm⁻¹.

Assim, é possível que o sinal de baixa intensidade encontrado no presente estudo, no comprimento de onda de 1001 cm⁻¹ no LT esteja relacionado a algum subproduto derivado de reação do ZnO, sendo necessárias outras análises a fim de confirmar a procedência do pico em questão. Além disso, é importante notar que nos espectros encontrados por Kołodziejczak-Radzimska et al. (2012), embora as formas elipsóide e em flocos tenham evidenciado a presença de Zn-OH, somente a forma elipsoide se apresentou de forma mais intensa enquanto a forma de floco apresentou sinal de intensidade mais baixa. Derivados de zinco, como Zn(OH)₂, ZnOHCl, ZnOHF, Zn₆(OH)₈Cl₂, e Zn₅(OH)₈Cl₂H₂O possuem picos presentes em regiões abaixo de 1000 cm⁻¹, conforme pode ser visto no estudo de Srivastava e Secco (1966). Dessa forma, é possível que o pico de 1001 cm⁻¹ é oriundo de derivado de ZnO. A razão deste pico ser identificado somente no LT e não no LI pode ser devido ao mesmo estar presente no LI, porém sobreposto por outros sinais. Um pico de Zn-OH similar, entre 1000 e 800 cm⁻¹ também

foi identificado por Yang et al. (2017), cujo formato da partícula não foi mencionado. Este pico, nos tratamentos a 180, 200 e 220°C não está presente, possivelmente devido às hipóteses levantadas anteriormente, de que as nanopartículas serem quimicamente convertidas ou colapsadas devido à redução do pH na superfície da madeira.

No LI ele também não pode ser encontrado, possivelmente devido à grande quantidade de bandas espúrias, isto é, bandas que não contribuem para a visualização e identificação de grupos funcionais dos espectros, tornando difícil localizar o pico referente ao ZnO, entre 500 e 430 cm^{-1} . Entretanto, o aspecto único da madeira controle (não tratada termicamente) com nanopartículas, com baixas intensidades próximas a 1173 cm^{-1} , especialmente na região do LT, pode indicar a presença e consequente interferência do mesmo na exibição dos sinais, contribuindo para a hipótese de que o mesmo possa ser perdido durante o tratamento térmico.

Essas diferenças em perfis químicos permitem diferenciar LI e LT, tanto na região de grupos funcionais (maior que 1400 cm^{-1}) quanto na região digital (menor que 1400 cm^{-1}), com exceção do tratamento controle com nano-ZnO. A madeira controle com nano-ZnO apresentou um perfil espectroscópico único, considerando o padrão com o qual os espectros se comportam, pois foi o único tratamento em que os espectros do LT e LI foram similares, principalmente na região próxima a 1173 cm^{-1} .

No LI, poucas mudanças podem ser observadas ao longo dos tratamentos, mais especificamente a acentuação de um pequeno vale em torno de 980 cm^{-1} , não identificado na literatura. Dessa forma, é possível que se trate de algum tipo de extrativo que, após o aquecimento, foi volatilizado. De qualquer forma, essa é uma boa região para evidenciar que houve modificações na madeira.

4 CONCLUSÕES

A modificação térmica e o tratamento com nano-ZnO afetaram a forma como a água interage com a madeira de *Pinus spp.* tratadas com temperaturas entre 180 e 220°C, como observado através da formação e dinâmica dos ângulos de contato. Os tratamentos com nanopartículas têm alto efeito hidrofóbico no inicial, mas com o decorrer do tempo, percebe-se que existe redução nos valores dos ângulos de contato. Isso se dá devido a presença das nano-ZnO e da forma como elas interagem com a superfície da madeira. Esse fenômeno é diferenciado para LI e LT devido aos maiores teores de celulose e hemiceluloses contido no LT. Essa maior proporção, por sua vez, gera um ambiente mais ácido, que, na presença das nano-ZnO propicia uma maior interação com a água, o que faz com que as nano-ZnO sejam solubilizadas. Assim, conforme ocorre aumento na temperatura, maior a interação água/madeira/nano-ZnO.

Os espectros FTIR revelaram alterações na estrutura química da madeira. As análises dos grupos funcionais permitiram identificar perfis diferenciados para LI e LT, sendo LT mais suscetível ao tratamento térmico devido a maior quantidade de hemiceluloses e celulose em sua composição. Não foi possível a identificação das nano-ZnO nos espectros FTIR.

CAPÍTULO III

EFEITO DA MODIFICAÇÃO TÉRMICA E DA IMPREGNAÇÃO DE NANO-ZnO NA DETERIORAÇÃO DA MADEIRA DE PINUS EXPOSTA EM CONDIÇÕES DE CAMPO

**EFFECT OF THE THERMAL MODIFICATION AND NANO-ZnO
IMPREGNATION ON THE DETERIORATION OF PINE WOOD**

RESUMO

A madeira é um material orgânico sujeito a deterioração, sendo seu uso limitado por essa característica, nesse sentido se faz necessário adotarem-se técnicas que aumentem a resistência desse material frente aos processos de deterioração. Nesse contexto, o objetivo deste estudo foi avaliar o efeito do tratamento térmico e da incorporação de nanopartículas de óxido de zinco (nano-ZnO) na madeira de pinus na deterioração em condições de campo. Corpos de prova foram tratados termicamente em três temperaturas (180°C, 200°C e 220°C) e nano-ZnO incorporadas através de uma solução de concentração de 1,5%. As amostras tratadas termicamente com e sem nano-ZnO foram expostas à deterioração em campo de apodrecimento por cinco meses. A massa e as variáveis colorimétricas foram mensuradas antes e após a exposição no campo. As medições colorimétricas foram realizadas no espaço de cor CIE $L^*a^*b^*$. A deterioração foi avaliada por um sistema de notas que relaciona o estado sanitário das amostras. O tratamento térmico e as nano-ZnO não agregaram resistência às alterações significativas de cor da madeira após exposição no campo. A madeira não tratada termicamente e com nano-ZnO se deteriorou menos em comparação às demais. Os tratamentos térmicos a 180°C e 200°C aumentaram a deterioração da madeira e a incorporação de nano-ZnO nessas amostras não agregou resistência à madeira. Por outro lado, o tratamento térmico a 220°C diminuiu a perda de massa causada pela ação dos xilófagos. Conclui-se, portanto, que a incorporação de nano-ZnO na madeira de pinus não tratada termicamente agrega resistência à deterioração. Porém, a incorporação de nano-ZnO nas madeiras tratadas termicamente à 180°C e 200°C anula o aporte dado à resistência. A madeira de pinus tratada termicamente à 220°C é mais resistente à ação de xilófagos, com ou sem a incorporação de nano-ZnO, em relação à madeira natural.

Palavras-chave: nano-ZnO, deterioração da madeira, estabilidade da cor.

ABSTRACT

Wood is an organic material susceptible to deterioration, which limits its use. Therefore, it is necessary to adopt techniques that enhance its resistance to deterioration processes. In this context, the aim of this study was to evaluate the effect of heat treatment and the incorporation of zinc oxide nanoparticles (nano-ZnO) into pine wood on deterioration under field conditions. Specimens were heat-treated at three temperatures (180°C, 200°C, and 220°C), and nano-ZnO was added in a 1.5% concentration solution. Untreated and heat-treated samples, with and without nano-ZnO, were exposed to deterioration due to field decay for five months. Mass and colorimetric variables were measured before and after exposure to the field. Color measurements were taken in the CIE Lab* color space. Deterioration was evaluated using a grading system based on the sanitary condition of the samples. Heat treatment and nano-ZnO impregnation did not increase resistance to the significant color changes following field exposure. The untreated wood impregnated with nano-ZnO showed less deterioration than the other samples. Heat treatment at 180°C and 200°C increased wood deterioration, and the addition of nano-ZnO to these samples did not improve wood resistance. On the other hand, heat treatment at 220°C reduced mass loss caused by xylophages. It was concluded that the incorporation of nano-ZnO into untreated pine wood enhances its resistance to deterioration. However, the addition of nano-ZnO to thermally treated wood at 180°C and 200°C did not enhance its resistance. Thermally treated pine wood at 220°C, with or without nano-ZnO, is more resistant to xylophage activity than natural wood.

Keywords: nano-ZnO, wood deterioration, color stability

1 INTRODUÇÃO

A madeira é um material orgânico sujeito à ação da deterioração biótica e abiótica, sendo que nenhuma espécie madeireira está imune a essa condição. Portanto, inevitavelmente, utilizar produtos e processos que aumentem a resistência da madeira frente à deterioração é prática necessária quando se deseja otimizar o uso desse material, especialmente quando as características do ambiente favorecem à ação de agentes xilófagos, como constata-se no Brasil.

O CCA (arseniato de cobre cromatado) é o produto químico mais conhecido e mais utilizado na indústria de preservação de madeira e é usado em mais de 90% da madeira tratada quimicamente no Brasil (Vidal et al. 2015). Na verdade, no Brasil, não há restrição ao uso do CCA para preservação de madeira. No entanto, na América do Norte e na Europa, seu uso, principalmente devido ao componente arsênio, tem sido restrito devido a questões ambientais e de saúde humana, sendo limitado a certas classes de exposição a riscos biológicos que não envolvem contato direto com o ser, como o uso doméstico. Portanto, o setor de preservação de madeira tem buscado métodos que possam substituir o uso do CCA, principalmente em aplicações onde o produto foi proibido.

Modificação térmica e tratamentos com nanopartículas (por exemplo, óxido de zinco, zinco-borato, prata, cobre e cobre-borato) surgiram como tratamentos alternativos para melhorar a resistência biológica da madeira (Lykidis et al., 2016, Marzbani et al., 2015, Taghiyari et al. 2015, Mantanis et al., 2014, Clausen et al., 2011). Vários trabalhos relataram um aumento na resistência à decomposição da madeira após modificação térmica (Salman et al. 2017, Sivrikaya et al. 2015, Tripathi et al. 2014), mas uma diminuição na resistência a ataques de cupins (Trevisan et al. 2014, Salman et al. 2017). Além disso, a literatura relata resultados contraditórios sobre o efeito da modificação térmica na resistência da madeira ao ataque desses insetos em testes de laboratório (Paes et al. 2015, Pessoa et al. 2006). Trabalhos anteriores também mostraram um efeito importante do nano-ZnO na resistência biológica. Por exemplo, Clausen et al. (2011) relataram um aumento da mortalidade de cupins (*Reticulitermes flavipes* Kollar) e uma diminuição no consumo de madeira em madeira de pinheiro amarelo do sul (*Pinus echinata* Mill.) tratada com nano-ZnO em testes de laboratório. De acordo com Mantanis et al. (2014), a associação de nano-ZnO e Boro inibiu a ação da espécie de cupim *Coptotermes formosanus* e a decomposição pelo fungo xilófago *Trametes versicolor* na madeira de pinus. Lykidis et al. (2016) também observaram que a espécie de madeira *Fagus sylvatica* impregnada com nano-ZnO mostrou maior resistência à espécie de cupim *Reticulitermes grassei*. Entretanto, não está claro se isso também ocorre em condições de campo ou outras espécies de cupins. Nesses ambientes, os agentes deteriorantes bióticos e abióticos interagem entre si na forma de sinergias e antagonismos que são difíceis de reproduzir em condições de laboratório. Segundo Lykidis et al. (2013), o nano-ZnO tem grande potencial para ser usado em preservativos de madeira, embora enfatizem a necessidade de realização de testes em condições de campo. Esse mesmo raciocínio também deve ser feito ao considerar a modificação térmica como um processo para aumentar a resistência biológica da madeira.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material e tratamento térmico

Neste estudo utilizou-se uma árvore de *Pinus* sp de 25 anos de idade proveniente de um plantio localizado no campus da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), Seropédica-RJ. Uma tora de 2 m de comprimento e diâmetro médio de 29 cm foi retirada e desdobrada em pranchões de 3 cm de espessura. Amostras isentas de defeitos com dimensões

de 150 x 75 x 20 mm foram confeccionadas e acondicionadas em câmara climática a 20°C e 65% de umidade relativa (UR) até atingir peso constante.

Os tratamentos térmicos foram realizados em uma mufla elétrica laboratorial, da marca Linn Elektro Therm, (600 x 600 x 700 mm) em quatro etapas, considerando-se três diferentes temperaturas finais de tratamento: 180, 200 e 220°C. As etapas dos tratamentos foram: (1) aquecimento do material até 100°C: correspondente à 120 min; (2) aumento da temperatura de 100°C até a temperatura final (180, 200 ou 220°C): correspondente à 30 min; (3) tratamento na temperatura final selecionada: correspondente à 120 min; e (4) resfriamento do material por aproximadamente 24 h

Após os tratamentos, as amostras foram novamente acondicionadas em câmara climática à 20°C e 65% UR até atingir peso constante, e nesta condição os pesos foram mensurados.

2.2 Tratamento de impregnação com nanopartículas

Para o tratamento de impregnação foram utilizadas nanopartículas de óxido de zinco (nano-ZnO), comercialmente denominadas VP AdNano® ZnO 20, versão hidrofílica, com dimensões entre 20 e 25 nm, provenientes da empresa Evonik Industries AG (Essen, Alemanha).

Uma solução aquosa contendo nano-ZnO a 1,5% foi preparada e homogeneizada com um agitador mecânico CanLab. Essa concentração foi adotada levando em consideração que as nanopartículas têm elevado custo, e, portanto, resultados comercialmente promissores só seriam viáveis em baixas concentrações. Ainda, concentrações baixas diminuem a viscosidade da solução, condição que facilita a impregnação das nanopartículas na madeira.

O tratamento das amostras com nano-ZnO foi feita em cilindro de impregnação T10 com capacidade de 453 l proveniente da empresa Wood Treatment Technology (WTT) com ciclos de vácuo e pressão, os quais foram aplicados em duas etapas: (1) aplicação de vácuo a 0,05 bar durante 10 min; e (2) aplicação de pressão de 4 bar durante 15 min. Após o tratamento com nano-ZnO, as amostras foram secas a 40°C durante 24 h e posteriormente acondicionadas em câmara climática à 20°C e 65% UR até atingir peso constante, nesta condição o peso de cada amostra foi mensurado.

2.3 Análises colorimétricas

As análises colorimétricas foram realizadas com o auxílio do espectrofotômetro portátil CM 2600d no espaço de cor CIE $L^*a^*b^*$, segundo a norma CIE (*Commission Internationale de L'Éclairage*) (1976). O sistema CIE $L^*a^*b^*$ é caracterizado por três diferentes coordenadas (L^* , a^* e b^*) em um espaço de cor tridimensional. O eixo L^* representa a luminosidade, a qual varia de zero (preto) à 100 (branco), enquanto a^* e b^* representam as coordenadas cromáticas, ambas variando entre -60 e +60. No diagrama de cromaticidade CIE $L^*a^*b^*$, os sinais positivos e negativos significam aumento na tonalidade vermelha ($+a^*$), aumento na tonalidade verde ($-a^*$), aumento na tonalidade amarela ($+b^*$) e aumento na tonalidade azul ($-b^*$) (KONICA MINOLTA, 1998).

Foi utilizado o iluminante padrão D₆₅, ângulo de observação de 10° e luz especular incluída. Para efetuar as medições, o aparelho foi calibrado com o padrão preto e branco.

As coordenadas L^* , a^* e b^* das amostras termorretificada e incorporadas com nanopartículas foram mensuradas antes e após a submissão aos processo de deterioração no campo de apodrecimento. Para cada amostra, foram realizadas cinco medições de cor ao longo do comprimento da amostra.

A variação de cada coordenada colorimétrica foi determinada pela diferença entre o valor da coordenada da madeira antes da deterioração e o valor da coordenada após a deterioração.

Para a classificação da alteração da cor, foi utilizada a proposta feita por Hikita et al. (2001) (Tabela 10).

Tabela 10. Classificação utilizada para avaliar amostras de pinus (HIKITA et al., 2001).

Alteração total da cor (ΔE^*)	Classificação
0,0 - 0,5	Desprezível
0,5 - 1,5	Ligeiramente perceptível
1,5 - 3,0	Notável
3,0 - 6,0	Apreciável/Perceptível
6,0 - 12,0	Muito apreciável/Muito perceptível

2.4 Montagem do campo de apodrecimento e análise da deterioração

As amostras foram dispostas no campo de apodrecimento em blocos inteiramente casualizados constituídos de 8 corpos de prova para cada condição de tratamento térmico e impregnação com as nanopartículas, conforme Tabela 11.

Tabela 11. Tratamentos adotados nas amostras de madeira de Pinus.

Tratamento
T1 Controle sem nano-ZnO
T2 180 °C sem nano-ZnO
T3 200 °C sem nano-ZnO
T4 220 °C sem nano-ZnO
T5 Controle com nano-ZnO
T6 180 °C com nano-ZnO
T7 200 °C com nano-ZnO
T8 220 °C com nano-ZnO

As amostras foram enterradas até metade de sua extensão, permanecendo nesta condição do dia 27/04/2017 até 27/09/2017, perfazendo cinco meses de exposição aos processos de deterioração (Figura 18).



Figura 188. Corpos de prova dispostos em campo de apodrecimento

Mensalmente foram realizadas inspeções para registrar a colonização por térmitas, que se evidenciava pela construção de túneis ao longo da extensão da amostra. Ao final dos cinco meses de exposição no campo de apodrecimento, as amostras foram transportadas para o laboratório onde foram limpas e realizada a caracterização do estado de deterioração, utilizando os critérios expressos na Tabela 12. Com a adoção desses critérios, foi possível proceder o cálculo do índice médio de deterioração para cada tratamento. Nessa oportunidade foram coletados as térmitas ocorrentes e realizada a identificação taxonômica dos espécimes com o auxílio de chave dicotômica.

Tabela 12. Critérios de classificação do nível de deterioração dos corpos-de-prova expostos aos processos de deterioração em campo de apodrecimento (LEPAGE, 1970).

Estado de sanidade	Índice de deterioração
Quebra, perda quase total de resistência	0
Apodrecimento intenso ou ataque interno de térmitas	40
Ataque evidente, mas moderado de fungos ou térmitas	70
Ataque leve ou superficial de fungos ou térmitas	90
Sadio, nenhum ataque	100

As amostras foram novamente acondicionadas à 20°C e 65% UR até atingirem massa constante, nesta condição a massa de cada amostra foi mensurada. O valor registrado nesta condição foi comparado com o registrado antes da exposição em campo de apodrecimento, possibilitando, desta forma, calcular-se a perda de massa em função da deterioração.

2.5 Parâmetros meteorológicos

Os dados meteorológicos do período em que o experimental foi realizado foram obtidos consultando-se os registros disponibilizados na internet pelo Instituto Nacional de Meteorologia, que através de estações automáticas, registra diariamente as variáveis

meteorológicas. Nesse sentido, obteve-se a umidade relativa do ar, índice pluviométrico e temperaturas máxima e mínima, fornecidos pela estação do bairro Ecologia, distante cerca de cinco quilômetros do campo de apodrecimento.

2.6 Análise Estatística

A análise dos dados absolutos de perda de massa foi realizada no programa BioEstat versão 5.0 (AYRES et al., 2007). Para isso a normalidade foi conferida pelo teste de Lillefors, constatada normalidade, realizou-se análise de variâncias, e as médias foram comparadas pelo teste de Tukey (5% de significância). Os dados relativos de perda de massa foram expressos em gráficos de barras.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise da deterioração dos corpos de prova

Os resultados do teste conduzido em campo de apodrecimento estão relacionados nas Tabelas 13 e 14 e nas Figuras 20 e 23 (19 e 22), mostrando que todas as amostras, dos distintos tratamentos, apresentaram evidência de deterioração, porém em níveis diferentes conforme a condição em que foram tratadas.

Sendo assim, as amostras classificadas com índices que expressam maior deterioração foram as que compõem o tratamento à 180°C, com e sem nanopartículas. Em contraste, nestas madeiras tratadas termicamente, pode-se observar que a ação dos xilófagos foi notada com menor intensidade nas amostras submetidas à temperatura de 220°C com e sem nanopartículas. Já nas amostras “Controle”, observou-se que a incorporação de nanopartículas proporcionou índice que denota menor deterioração, comparando-se com as demais, sendo, portanto, o resultado considerado mais expressivo neste experimental (Tabela 13).

Tabela 13. Índice de deterioração médio (\pm Desvio padrão), máximo e mínimo, de amostras da madeira de Pinus modificada termicamente, com e sem a incorporação de nanopartículas de óxido de zinco (nano-ZnO), e submetidas à deterioração por cinco meses em condições de

Tratamento	Índice de Deterioração	Índice	
		Máximo	Mínimo
Controle sem nano-ZnO	43 \pm 26	70	0
180 °C sem nano-ZnO	23 \pm 36	70	0
200 °C sem nano-ZnO	30 \pm 35	70	0
220 °C sem nano-ZnO	45 \pm 12	70	40
Controle com nano-ZnO	68 \pm 16	90	40
180 °C com nano-ZnO	7 \pm 16	40	0
200 °C com nano-ZnO	37 \pm 31	70	0
220 °C com nano-ZnO	47 \pm 41	100	0

campo.

É importante ressaltar que todos os tratamentos apresentaram corpos de prova onde pode ser observado rompimento na região limítrofe entre a parte soterrada e aérea, evidenciado pela nota zero no valor mínimo, exceto nos tratamentos 220°C sem nano-ZnO e controle com nano-ZnO (Tabela 12). Esse fato, somado às observações anteriores, revela que essas duas condições de tratamento foram realmente as que mais agregaram resistência à deterioração, pois nenhum corpo de prova se rompeu por completo pela ação dos organismos xilófagos.

A análise da perda de massa de madeiras, sobretudo ocasionada por térmitas, é uma variável importante a ser considerada na verificação de agregação ou não de resistência biológica à madeira. Nesse sentido observou-se que as amostras que menos perderam massa pertenciam ao tratamento controle com incorporação de nano-ZnO e à condição de tratamento térmico à 220°C, com e sem impregnação de nano partículas, sendo os valores registrados equivalentes (Tabela 14).

Tabela 14. Perda de massa média em gramas (\pm Desvio padrão), máxima e mínima, de amostras da madeira de Pinus modificada termicamente, com e sem a incorporação de nanopartículas de óxido de Zinco (nano-ZnO), e submetidas à deterioração por cinco meses em condições de campo.

Tratamento	Perda de massa média (g)	Perda de massa	
		Máxima	Mínima
Controle sem nano-ZnO	24 \pm 4 abc	37	13
180 °C sem nano-ZnO	31 \pm 3 a	39	21
200 °C sem nano-ZnO	31 \pm 5 ab	47	11
220 °C sem nano-ZnO	13 \pm 3 c	21	1
Controle com nano-ZnO	12 \pm 4 c	27	0
180 °C com nano-ZnO	31 \pm 3 a	42	20
200 °C com nano-ZnO	26 \pm 3 abc	36	16
220 °C com nano-ZnO	14 \pm 4 bc	27	0

Médias seguidas de letras diferentes, entre linhas, diferem estatisticamente (Tukey 5% de significância).

Porém essa variável quando considerada isoladamente pode gerar interpretações errôneas, sendo que a densidade da madeira deve ser levada em consideração na interpretação desses dados. Portanto, no caso deste experimento, embora seja considerada a mesma madeira em todos os tratamentos, o tratamento térmico, sobretudo em altas temperaturas, diminui a densidade da madeira (Tabela 15), e neste caso, quando um substrato não tóxico tem densidade menor, as térmitas podem remover uma quantidade de biomassa semelhante a de um substrato mais denso, embora as lesões ocasionadas para remoção desta quantidade semelhante de biomassa sejam mais expressivas no substrato menos denso. Essa ponderação pode ser atribuída para explicar a perda de massa semelhante registrada para as amostras dos tratamentos controle com nano-ZnO e as tratadas à 220°C.

Tabela 15. Densidade média dos corpos de prova fabricados com madeira de Pinus tratada termicamente em três temperatura e com incorporação de nanopartículas de óxido de zinco.

Tratamento	Densidade (g/cm ³)
Controle sem nano-ZnO	0.70
180 °C sem nano-ZnO	0.76
200 °C sem nano-ZnO	0.74
220 °C sem nano-ZnO	0.61
Controle com nano-ZnO	0.71
180 °C com nano-ZnO	0.71
200 °C com nano-ZnO	0.73
220 °C com nano-ZnO	0.66

Esse fato fica evidente quando se analisa a perda de massa da madeira conjuntamente com o índice de deterioração, que é um valor que expressa, entre outros atributos, a quantidade de lesões proporcionadas pelos organismos xilófagos na madeira. Sendo assim, embora a perda de massa tenha sido equivalente nos tratamentos controle com incorporação de nano-ZnO e na

condição de tratamento térmico à 220°C, observa-se, pelas notas do índice de deterioração, que as amostras tratadas termicamente nesta temperatura receberam maior desgaste ocasionado pelos xilófagos, comparado ao controle com nano-ZnO (Tabela 13).

Sendo assim, diante dessa constatação, deve-se considerar correto afirmar que a incorporação de nano-ZnO na madeira natural de pinus é mais eficaz na agregação de resistência biológica do que quando incorporada na madeira tratada termicamente nas temperaturas consideradas neste experimento, uma vez que as lesões proporcionadas pelos xilófagos são mais evidentes nesta última. Em um estudo sobre a eficácia das nano-ZnO frente a ação de térmitas, Clausen et al. (2009), afirmaram que as nano-ZnO foram eficazes em impedir o consumo da madeira pelas térmitas, independentemente do tamanho das nanopartículas, afirmando que em uma concentração de 1% de nano-ZnO, pode ser observada mortalidade significativa de térmitas. Porém, há de se levar em conta que seu teste foi realizado em laboratório, em condições em que não havia escolha para a térmita e onde as condições foram sempre constantes.

Em outro estudo, Clausen et al. (2010), em condições de laboratório, reportou que, em ensaios de laboratório, não houve lixiviação das amostras, também tratadas com nano-ZnO, mesmo as que foram tratadas com formulação de 5%, que resultou em retenção de 12,9 km/m³ de nano-ZnO na madeira. Porém, em ensaios realizados em campo, reportou perda por lixiviação de 65% das nano-ZnO na formulação de concentração 2,5% e lixiviação de 58% das nano-ZnO retidas na madeira na formulação de concentração 5%. A concentração de 1%, de acordo com a autora, quase não apresentou lixiviação.

É importante levar em consideração que em ambiente aberto outros fatores influenciam a deterioração da madeira por xilófagos, entre esses, os fatores abióticos, como o pH. Nesse sentido, o pH do solo pode ter influência nas propriedades das nanopartículas. Conforme visto no capítulo II, esse material é altamente influenciado pelo ambiente onde é utilizado, em especial o pH, podendo vir a ser solubilizada em ambiente muito ácido ou muito básico. Assim, a alta mortalidade dos térmitas, observada por Clausen et al (2011), poderia não ocorrer em condições onde favorecesse a solubilidade das nanopartículas, como em condições de campo.

Outro fator a se considerar quando se analisa a eficiência de produtos/processos para agregar resistência biológica a madeira, é a comunidade xilófaga regional. Nesse sentido é conhecido que ambientes tropicais, como o Brasil, apresenta uma diversidade xilófaga mais severa em relação a ambientes temperados. Portanto, face a essa característica, espera-se que o desempenho de um produto preservativo de madeira seja menos eficiente em ambiente tropical. Sendo assim, até o momento não há qualquer avaliação da eficiência de nanopartículas de óxido de zinco em condições de campo no Brasil, e mesmo em clima temperado, os trabalhos foram realizados em laboratório.

A essa discussão é importante aludir a discussão realizada no Capítulo II, onde foi informado que somente a presença de água é suficiente para promover a dissolução das nano-ZnO, devido ao pH ácido da madeira. Portanto, em condições de campo, local onde esse ensaio foi realizado, existe a umidade do solo e a precipitação, ambas fontes de água, sendo plausível supor que as nano-ZnO possam ter sido lixiviadas durante à exposição nestas condições. Clausen et al. (2011) observou que as nano-ZnO foram pouco lixiviadas, porém não cita o pH do meio em que as amostras foram testadas.

Mesmo diante dessas suposições, observou-se que as amostras “controle” com nano-ZnO foram as que menos se deterioraram, evidenciando agregação de resistência biológica à madeira natural de pinus, mesmo esta madeira tendo sido tratada com uma concentração baixa de nanopartículas. Seria oportuno novas análises em campo que considerem concentrações maiores de nanopartículas.

Nesse sentido, Clausen et al., (2011), em condições de laboratório, adotando-se uma concentração de 50% de solução aquosa contendo nano-ZnO para incorporação na madeira de

pinus, observaram que a mortalidade de térmitas foi de 93 a 100% em todos os tratamentos com nano-ZnO. *Reticulitermes flavipes*, térmita adotada no ensaio, consumiu menos do que 10% do material testado. Sendo assim, é possível supor que, em condições de campo, maiores concentrações resultem em menor perda de massa e menor ação por xilófagos.

Outro detalhe importante a ser mencionado é que o tamanho das nanopartículas pode ser influente na eficácia das nanopartículas.

Um fator que pode ser importante para avaliar a eficácia das nanopartículas é o seu tamanho. O presente trabalho utilizou nanopartículas de 100 nm. Além disso, Kartal et al. (2009) reportou boa eficiência das nano-ZnO contra térmitas e fungos apodrecedores, utilizando nanopartículas da marca NanoTek, cujo tamanho varia entre 40-100 nm. Németh et al. (2013), também reportou boa eficácia das nano-ZnO em *Picea* spp., *Fagus* spp. e *Populus* spp., utilizando uma concentração de 5% de solução aquosa de nano-ZnO. Suas nanopartículas foram descritas como tendo 20-40 nm. Lykidis et al. (2016), porém, relata que as nano-ZnO que foram utilizadas em seu estudo não foram eficazes contra fungo da podridão parda. Este mesmo estudo também avaliou a eficácia de borato de zinco (ZnB) contra o fungo da podridão parda, demonstrando eficácia. O tamanho das nanopartículas utilizadas em seu estudo variava de 60 – 80 nm. As nanopartículas que apresentaram eficácia frente a xilófagos possuía pelo menos uma faixa de tamanho de 40 nm. Clausen et al. (2011) descreveu suas nanopartículas como tendo 30 nm e 70 nm, sem testar sua eficácia contra fungos, como feito pelos estudos anteriormente citados.

Ainda, sobre agregação de resistência biológica, pelas nano-ZnO, Marzbani et al. (2015) estudaram o efeito de nanopartículas de nanopartículas de óxido de zinco incorporadas ao adesivo utilizado em sua produção. Os autores descreveram a formulação contendo 5% de nano-ZnO (baseado no peso seco do adesivo) como conferindo resistência dos painéis frente ao ataque de duas espécies fungos, a saber, *Trametes versicolor*, um tipo de fungo com forma de cogumelo e *Coniophora puteana*, o fungo da podridão parda.

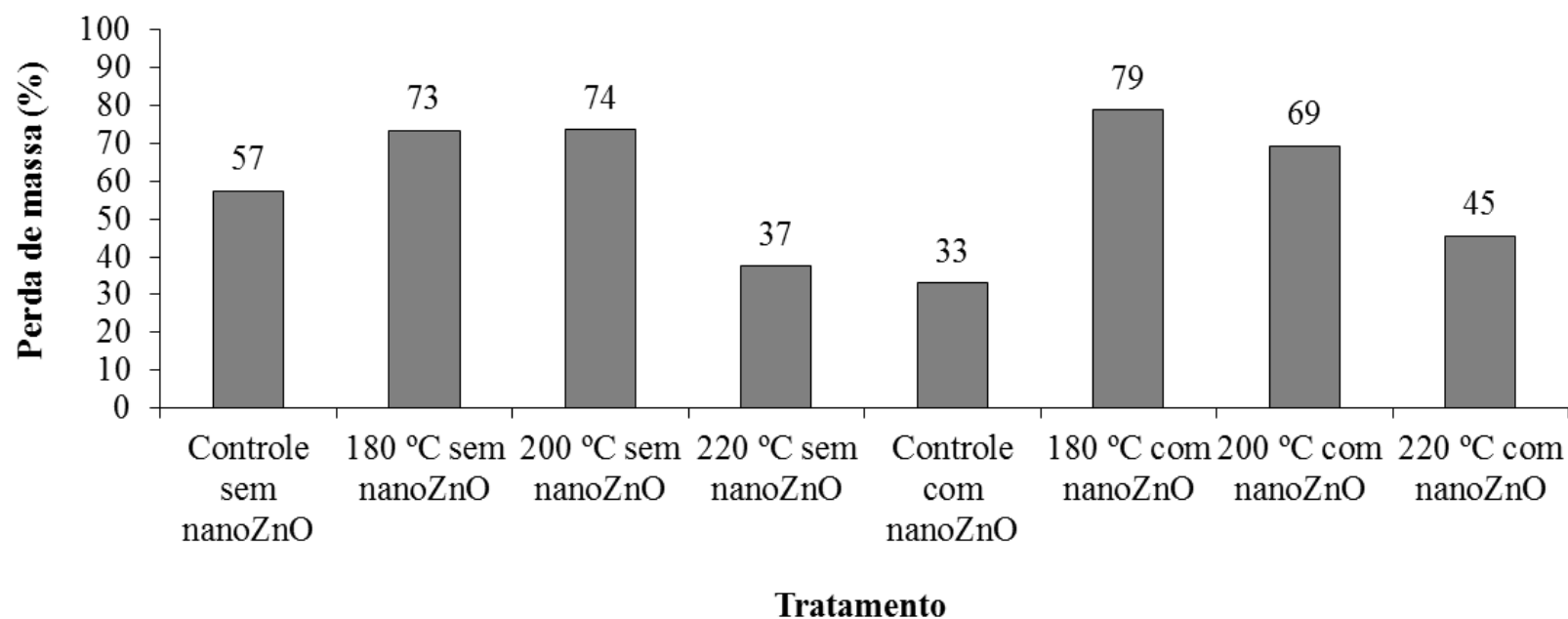


Figura 19. Perda de massa relativa de amostras da madeira de *Pinus* spp. tratadas termicamente em três temperaturas, com e sem a incorporação de nanopartículas de óxido de Zinco (nano-ZnO), e submetidas à deterioração por cinco meses em condições de campo.

A avaliação da eficiência de um produto ou processo para preservar madeiras contra à ação de organismos xilófagos, sobretudo térmitas, deve levar em consideração uma série de parâmetros, que não só a perda de massa. Sendo assim, considerações sobre o forrageamento e padrão de tunelamento das térmitas podem fornecer informações importantes acerca da influência dos produtos/processos na ação deste organismo xilófago e consequentemente sobre a eficiência preservativa da madeira por parte dessas técnicas.

Nesse contexto, observou-se o tunelamento, por parte dos térmitas subterrâneos das espécies: *Coptotermes gestroi* (Wasmann, 1896) e *Heterotermes tenuis* (Hagen), ao longo dos cinco meses de exposição no campo dos corpos de prova, sendo registrado, temporalmente a construção de túneis na parte aérea das amostras (Figura 20).



Figura 200. Túnel de térmita subterrâneo em corpo de prova de madeira de *Pinus* submetida a deterioração em condição de campo por cinco meses.

Nesse contexto, de acordo com Rojas e Morales-Ramos (2001), a preferência alimentar da térmita *Coptotermes formosanus* é determinada pelo valor nutricional do recurso. Considerando que isso seja igual para outras espécies de térmitas, o tempo de construção de túneis, analisado juntamente com a perda de biomassa e as lesões por eles proporcionadas nas amostras, podem revelar informações que sejam relevantes para avaliar a eficiência de técnicas em preservação de madeiras.

Sendo assim, os cupins escolhem seus alimentos em função de necessidades nutricionais, e para que essa escolha se concretize, se faz necessário a construção de túneis visando a localização de recursos alimentares adequados (GRACE; CAMPORA, 2005). Uma vez localizado, o alimento só é aceito após árdua inspeção por parte dos forrageiros, já que nem todas as fontes são aceitas (LIMA, 2010).

Essa inspeção ocorre mediante o forrageamento do substrato, que ocorre quando a térmita constrói os túneis sobre o substrato. Observou-se que as amostras que não continham nanopartículas, em sua maioria, após cinco meses de exposição no campo,

apresentaram-se com maior presença de túneis na parte externa da amostra (Figura 20). Esse fato poderia sugerir que o consumo de biomassa fosse maior nessas amostras. No entanto o tunelamento externo das amostras somente evidência que o recurso está sendo forrageado e não efetivamente consumido pelas térmitas. Sobre isso, (LIMA, 2010) explica a importância de analisar o padrão de tunelamento conjuntamente com os valores de biomassa consumida bem como associá-los as lesões proporcionadas pelos insetos nas amostras, que no caso deste trabalho foram avaliadas pelo sistema de notas atribuídas ao desgaste realizado pelo térmita (Tabela 13).

Sendo assim, levando em consideração o tratamento a 220 °C sem a incorporação de nanopartículas, observou-se que todas as amostras apresentaram a presença de túneis na parte externa ao final do experimento (Figura 21), no entanto foram as que menos perderam biomassa, juntamente com as amostras do controle com incorporação de nanopartículas (Figura 20). Isso poderia sugerir uma contradição, no entanto pode-se supor que as amostras tratadas à 220°C, embora tenham apresentado túneis de forma superior às demais, entende-se que as térmitas apenas estavam forrageando o substrato, e não efetivamente consumindo-o. Como hipótese, pode-se sugerir que o tratamento térmico à 220°C pode agregar características que tornem a madeira pouco palatável a esses insetos e não necessariamente tóxica, o que poderia justificar a maior presença dos túneis nessas amostras, o que seria mais difícil de ocorrer se o substrato fosse considerado tóxico, pois, neste caso, seria descartado de início, como supõe-se ocorrer com as amostras não tratadas termicamente com incorporação das nanopartículas, tendo sido essas as que menos apresentaram túneis ao final do experimento (Figura 21).

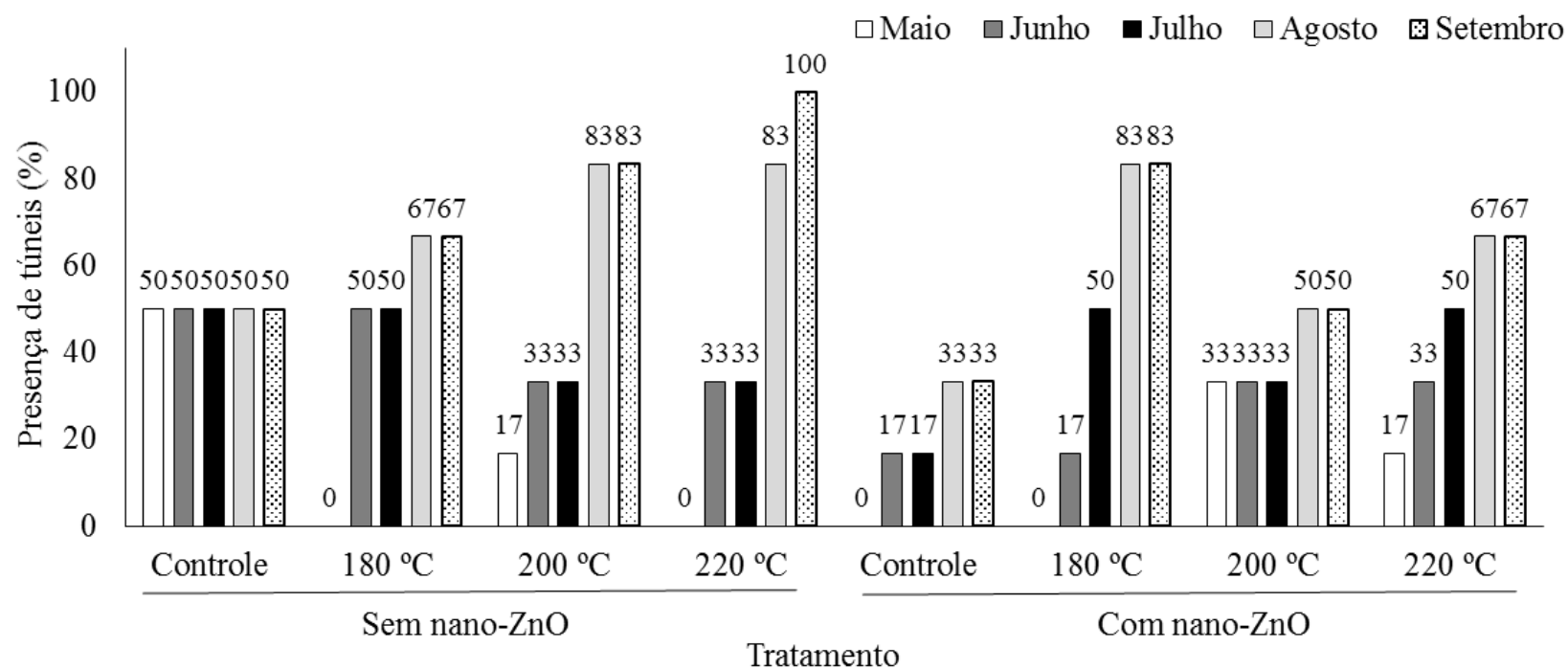










Figura 211. Presença de túneis de térmitas em corpos de prova de madeira de Pinus termorretificada em três temperaturas, com e sem a incorporação de nanopartículas de óxido de Zinco (nano-ZnO), e submetidas à deterioração por cinco meses em condições de campo.

A esse raciocínio acrescenta-se a observação que os corpos de prova que continham a presença de nanopartículas apresentaram-se com quantidade menor de túneis na parte externa, principalmente o controle (Figura 22), evidenciando, portanto, forrageamento inferior dessas amostras, possivelmente por algum atributo deterrente conferido pela incorporação das nanopartículas. Esse efeito deterrente das nanopartículas de óxido de zinco foi comprovado por Clausen et al. (2011), que observaram alta mortalidade e baixo consumo de biomassa, em amostras de madeira tratadas com essas nanopartículas e submetidas à ação da térmita *R. flavipes* em laboratório.

Diante dos dados obtidos, pode-se entender ainda que o tratamento térmico à 180°C e 200°C, mesmo com a incorporação de nanopartículas de óxido de zinco, torna a madeira mais atrativa e consumida por térmitas. Por outro lado, quando se adotou a temperatura de 220°C, a madeira tornou-se menos consumida, porém, ainda, atrativa às térmitas. A incorporação de nanopartículas de óxido de zinco na madeira de Pinus, sem tratamento térmico, demonstrou ser o tratamento mais eficiente na preservação dos corpos de prova, uma vez que essas amostras foram as menos tuneladas e menos consumidas pelas térmitas. Já a incorporação dessas nanopartículas em madeira tratada termicamente, não se mostrou eficiente para agregar resistência à ação dos processos de deterioração nas condições do ensaio.

Figura 222. Efeito do tratamento térmico e da impregnação com nanopartículas de óxido de zinco (nano-ZnO) na deterioração da madeira de

Tratamento	Temperatura (°C)			
	Controle	180	200	220
Sem nano-ZnO				
Com nano-ZnO				

Pinus após cinco meses de exposição em campo de apodrecimento

3.3 Análise das variáveis colorimétricas antes e após à submissão aos processos de deterioração

Todas as amostras, nas distintas condições de tratamento empregados neste experimento apresentaram, de forma geral, redução significativa dos valores referentes às variáveis colorimétricas L^* , a^* e b^* , o que sinaliza que tanto a incorporação de nanopartículas, como o tratamento térmico, não foram processos que impediram mudanças significativas na cor da madeira frente à deterioração em condições de campo (Tabela 16).

Todos os valores de ΔE podem ser classificadas como “muito apreciáveis/muito perceptíveis” após ensaio em campo de apodrecimento. Isso provavelmente se deu devido à ação de fungos cromógenos na superfície das amostras, o que fez com que a madeira adquirisse tonalidades de cor e luminosidade maiores do que seus valores originais após ensaio de campo.

No geral, as madeiras sofreram escurecimento, o que pode ser afirmado devido à redução no valor de L^* . A redução generalizada nos valores de a^* indica que as madeiras adquiriram tom mais próximo do verde, enquanto a redução do valor de b^* indica que as cores se tornaram mais próximas do azul. Vale citar que os valores de Δa^* de cada tratamento com nano-ZnO foi maior do que sua versão sem nano-ZnO, e que essa mudança foi mais perceptível nos tratamentos a 180°C e 200°C. Os tratamentos “controle” e 220°C tiveram diferenciação entre seus Δa^* , indicando que, enquanto as amostras tratadas com nano-ZnO apresentaram uma tendência maior a se tornarem mais esverdeadas.

Já a variável Δb^* apresentou tendência a se tornar maior em amostras com nano-ZnO, conforme ocorre aumento na temperatura de tratamento. De fato, os tratamentos “controle” com nano-ZnO apresentaram menor tendência a se tornarem azuladas. Conforme ocorreu aumento na temperatura de tratamento, as variáveis Δb^* tornaram-se cada vez maiores, sendo observado, no tratamento a 220 °C, uma diferença de 17,30 entre os Δb^* das amostras sem nanopartículas e das amostras com nanopartículas.

A variável L^* não apresentou uma variação uniforme ou padrão entre os ΔL^* , sendo observados, entre as amostras, podendo-se identificar apenas que as amostras tratadas com nano-ZnO apresentaram menor tendência a escurecer do que as não tratadas. Os tratamentos a 220°C não apresentaram grande diferença de ΔL^* .

Tratamentos térmicos em madeiras, conforme discutido anteriormente nos capítulos I e II fazem com que as hemiceluloses sejam intensamente degradadas, o que torna sítios de ligação -OH indisponíveis e as torna mais hidrofóbicas. Seu escurecimento se deve pela oxidação dos componentes da parede celular, principalmente, a hemicelulose e da lignina.

A oxidação de produtos como a quinona, os produtos da degradação das hemiceluloses e lignina que migram às superfícies da madeira e aumento relativo no teor de lignina também são responsáveis pela alteração da cor da madeira após o tratamento térmico (AKYILDIZ et al., 2009; ESTEVES et al., 2008; TJEERDSMA et al., 1998). Assim, devido a menor quantidade de substrato necessário para que fungos se desenvolvam em sua superfície, a variação de cor causada por fungos manchadores é bem menor em amostras tratadas a 220°C.

Poubel et al (2017), estudando o efeito de nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) na estabilidade da cor da madeira de pinus tratada termicamente (180°C, 200°C e 220°C) após exposição à radiação ultravioleta (UV), observou que as nanopartículas foram eficientes como estabilizantes da cor da madeira somente no tratamento a 220°C, demonstrando-se ineficazes nas outras temperaturas de tratamento. Os autores também utilizaram revestimento a base de nano-ZnO em concentração de 1,5%, sendo aplicado em solução aquosa sob pressão e vácuo, porém, a radiação UV foi a única variável que poderia ocasionar as mudanças na cor da madeira, ao contrário do presente estudo, que foi afetado por diversas condições ocorrentes em condições de campo aberto, como à ação de fungos cromógenos.

Tabela 16. Variáveis colorimétricas da madeira de Pinus tratada termicamente e impregnada com nanopartículas de óxido de zinco (nano-ZnO), antes e após a submissão à deterioração em condições de campo por um período de cinco meses.

Variáveis colorimétricas											
Tratamento		L* antes	L depois	ΔL^*	a* antes	a depois	Δa	b* antes	b depois	Δb	ΔE
Sem nano-ZnO	Controle	71,1 \pm 4,0 a	54,6 \pm 2,0 b	23,2	9,1 \pm 0,9 a	8,0 \pm 2,1 b	12,0	31,2 \pm 1,3 a	22,8 \pm 4,9 b	26,9	37.4
	180 °C	65,6 \pm 3,6a	51,5 \pm 3,2b	21,4	9,6 \pm 1,5 a	10,9 \pm 13,7 b	13,5	29,9 \pm 1,8 a	22,4 \pm 3,2 b	25,0	35.5
	200 °C	56,7 \pm 3,7 a	44,0 \pm 4,4 b	22,3	11,1 \pm 0,9 a	8,5 \pm 1,4 b	23,4	28,2 \pm 1,4 a	20,3 \pm 3,5 b	28,0	42.7
	220 °C	35,1 \pm 3,0 a	37,0 \pm 3,7 b	5,6	9,7 \pm 1,2 a	7,5 \pm 1,5 b	22,6	14,7 \pm 3,2 a	13,2 \pm 3,7 a	10,2	25.4
Com nano-ZnO	Controle	68,1 \pm 2,1 a	55,6 \pm 2,4 b	18,3	9,5 \pm 1,2 a	8,2 \pm 1,8 b	13,6	29,1 \pm 1,4 a	23,6 \pm 4,2 b	18,9	29.6
	180 °C	63,2 \pm 5,8 a	51,8 \pm 3,0 b	18,0	9,6 \pm 1,3 a	7,3 \pm 1,2 b	23,9	29,8 \pm 1,2 a	20,8 \pm 2,6 b	30,2	42.5
	200 °C	51,8 \pm 2,6 a	44,3 \pm 5,5 b	14,4	12,4 \pm 1,1 a	7,8 \pm 1,2 b	37,0	28,7 \pm 1,2 a	18,2 \pm 2,4 b	36,5	53.9
	220 °C	36,8 \pm 5,7 a	34,6 \pm 3,4 b	5,9	9,7 \pm 1,7 a	7,0 \pm 1,6 b	27,8	16,7 \pm 5,3 a	12,1 \pm 3,9 b	27,5	39.5

L*luminosidade; a* = matizes do eixo vermelho-verde; b* = matizes do eixo amarelo-azul; ΔE^* = variação total da cor (%). Para cada condição de tratamento, os valores seguidos por letras diferentes na linha e na mesma variável colorimétrica, diferem estatisticamente a 5 % de significância pelo teste T.

Quanto às amostras tratadas com nanopartículas, existe a possibilidade de que as nanopartículas não tivessem tanta eficiência devido a uma possível perda para o ambiente por lixiviação. Clausen et al (2010) observaram esse fato, estudando a tratamentos à base de nano-ZnO em madeira de pinus expostas a luz ambiente, afirmando que as faces das amostras tratadas expostas diretamente a luz apresentaram uma coloração acinzentada menos acentuada do que nas amostras que não foram tratadas. A face que não foi diretamente exposta também apresentou cores mais claras quando comparadas com as amostras não tratadas. Embora a autora relate perda por lixiviação, conforme afirmado anteriormente, as nano-ZnO remanescentes na superfície da madeira foram capazes de estabilizar a cor da madeira, o que não foi observado neste estudo. De fato, algumas das variáveis colorimétricas tiveram maior amplitude nas amostras que foram tratadas com nano-ZnO.

4. CONCLUSÕES

A incorporação de nano-ZnO na madeira de pinus não tratada termicamente agrega resistência à deterioração, porém quando esse tratamento é realizado em madeira tratada termicamente à 180 e 200°C esse aporte na resistência é anulado.

A madeira de pinus tratada termicamente à 220°C é mais resistente à ação de xilófagos, com ou sem a incorporação de nanopartículas, em relação à madeira natural e a madeira tratada termicamente a 180 e 200°C.

Tanto a incorporação de nano-ZnO, como o tratamento térmico, em distintas temperaturas, não são processos que estabilizem a cor da madeira frente aos processos de deterioração em condições de campo.

CONCLUSÕES GERAIS

A modificação térmica diminuiu a molhabilidade da superfície da madeira de pinus nas regiões do LI e LT em tratamentos onde não houve incorporação de nano-ZnO, entretanto, não houve diferença entre as temperaturas do tratamento. O LT (mais denso) apresentou os maiores valores de ângulo de contato, mostrando menor higroscopicidade que o LI (menos denso). Em tratamentos onde houve incorporação de nano-ZnO, a presença das mesmas afetou a forma como a água interage com a madeira de pinus tratadas entre as temperaturas de 180°C e 220°C, como observado através da formação e dinâmica dos ângulos de contato. Os tratamentos com nano-ZnO tem alto efeito hidrofóbico no ângulo de contato inicial, mas com o decorrer do tempo, percebe-se que existe redução nos valores dos ângulos de contato. Isso se dá devido a presença das nano-ZnO e da forma como elas interagem com a superfície da madeira. Esse fenômeno é diferenciado para LI e LT devido aos maiores teores de celulose e hemiceluloses contido no LT. Essa maior proporção, por sua vez, gera um ambiente mais ácido, que, na presença das nano-ZnO propicia uma maior interação com a água, o que faz com que as nano-ZnO sejam solubilizadas. Assim, conforme ocorre aumento na temperatura, maior a interação água/madeira/nano-ZnO.

Os espectros FTIR revelaram alterações na estrutura química da madeira. As análises dos grupos funcionais permitiram identificar perfis diferenciados para LI e LT, sendo LT mais susceptível ao tratamento térmico devido a maior quantidade de hemiceluloses e celulose em sua composição. Não foi possível a identificação das nano-ZnO nos espectros FTIR. O aumento da acidez da madeira após a modificação térmica corrobora com as modificações químicas encontradas na análise dos espectros FTIR.

A incorporação de nano-ZnO na madeira de pinus não tratada termicamente agrega resistência à deterioração, porém quando esse tratamento é realizado em madeira tratada termicamente à 180°C e 200°C esse aporte na resistência é anulado.

A madeira de pinus tratada termicamente à 220°C é mais resistente à ação de xilófagos, com ou sem a incorporação de nano-ZnO em relação à madeira natural enquanto a madeira tratada termicamente a 180°C e 200°C. Tanto a incorporação de nano-ZnO, como o tratamento térmico, em distintas temperaturas, não são processos que estabilizem a cor da madeira frente aos processos de deterioração em condições de campo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AFIFI A. I.; HINDERMANN, J. P.; CHORNET, E.; OVEREND, R. P., “The cleavage of the aryl-O-CH₃ bond using anisole as a model compound,” **Fuel**, v. 68, n. 4, p. 498-504, 1989.
- AHAMED, M., JAVED AKHTAR, KUMAR, KHAN, M., AHMAD E ALROKAYAN. Zinc oxide nanoparticles selectively induce apoptosis in human cancer cells through reactive oxygen species. **International Journal of Nanomedicine**, p. 845 - 857, 2012.
- AKGÜL, M.; GUMUSKAYA, E.; KORKUT, S. Crystalline structure of heat-treated Scots pine [*Pinus sylvestris* L.] and Uludag fir [*Abies nordmanniana* (Stev.) subsp. *bornmuelleriana* (Mattf.)] wood. **Wood Science Technology**, v. 41, p. 281–289, 2007.
- AKYILDIZ, M. H.; ATES, S.; OZDEMIR, H. Technological and chemical properties of heat-treated Anatolian black pine wood. **Journal of Biotechnology**, v. 8, n. 11, p. 2565-2572, 2009.
- ALARFAJ, N.; EL-TOHAMY, M. Eco-friendly synthesis of gelatin-capped bimetallic Au-Ag nanoparticles for chemiluminescence detection of anticancer raloxifene hydrochloride. **Luminescence**, v. 31, n. 6, p. 1194-1200, 2016.
- ALÉN, R.; KOTILAINEN, R.; ZAMAN, A. Thermochemical behavior of Norway spruce (*Picea abies*) at 180-225 °C. **Wood Sci. Technol.**, v. 36, n. 2, p. 163-171, 2002.
- ALLEGRETTI, O.; BRUNETTI, M.; CUCCUI, I.; FERRARI, S.; NOCETTI, M.; TERZIEV, N. Thermo-vacuum modification of spruce (*picea abies* karst.) and fir (*Abies alba* mill.) wood. **BioResources**, v. 7, n. 3, p. 3656–3669, 2012.
- ALWAN, R. M.; KADHIM, Q. A.; SAHAN, K. M.; ALI, R. A.; MAHDI, R. J.; KASSIM, N. A.; JASSIM, A. N. Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles via Sol – Gel Route and Their Characterization. **Nanoscience and Nanotechnology**, v. 5, n. 1, p. 1–6, 2015.
- AMERICAN ELEMENTS ®. Zinc Acetate, Basic | Disponível em: <<https://www.americanelements.com/zinc-acetate-basic-12129-82-7>>. Acesso em: 8/1/ 2017.
- ANFINOGENOVA, Y.; SHVEDOVA, M.; POPOV, S. Nanoparticles as agents targeting cholesterol crystallization in atherosclerosis. **Medical Hypotheses**, v. 102, p. 19-22, 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE MADEIRA PROCESSADA MECANICAMENTE (ABIMCI). **Estudo setorial 2009: indústria de madeira processada mecanicamente: ano base 2008**. Curitiba, 2009. 52p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE MADEIRA PROCESSADA MECANICAMENTE (ABIMCI). Indústria de madeira exportou volume maior, mas faturou menos. Disponível em: <https://abimci.com.br/industria-de-madeira-exportou-volume-maior-mas-faturou-menos/>. 10/01/2017
- ATES, S.; AKYILDIZ, M. H.; OZDEMIR, H. Effects of heat treatment on Calabrian Pine (*Pinus brutia* Ten) wood. **BioResources**, v. 4, n. 3, p. 1032-1043, 2009.

ATES, M., ARSLAN, Z., DEMIR, V., DANIELS, J. E FARAH, I. O. Accumulation and toxicity of CuO and ZnO nanoparticles through waterborne and dietary exposure of goldfish (*Carassius auratus*). **Environmental Toxicology**, v. 30, n. 1, p. 119-128, 2014.

AUER, C. G. Doenças em Pinus no Brasil. **Série Técnica IPEF**, v. 13, n. 33, p. 67-74, 2000.

AWOYEMI, L.; JONES, I. P. Anatomical explanations for the changes in properties of western red cedar (*Thuja plicata*) wood during heat treatment. **Wood Sci. Technol.**, v. 45, p. 261-267, 2011.

AYRES, M.; AYRES Jr, M.; AYRES, D. L.; SANTOS, A. A. A. BioEstat 5.0 – **Aplicações Estatísticas nas Áreas das Ciências Biológicas e Médicas**. Sociedade Civil Mamirauá, Tefé, 2007. 380p.

AZONANO. 2006. AdNano zinc oxide properties, applications, manufacturing and product availability, supplier data by degussa. Disponível em <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=1602> Acesso em 08/09/ 2017.

AZONANO, 2013. Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticles – Properties, Applications. Disponível em: <<https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3348>>. Acesso em: 9/ 12/ 2017.

BARTKOWIAK, M.; ZAKRZEWSKI, R. Thermal degradation of lignins isolated from wood. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 77, n. 1, p. 295-304, 2004.

BARUAH, S.; THANACHAYANONT, C.; DUTTA, J. Growth of ZnO nanowires on nonwoven polyethylene fibers. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 9, n. 2, p. 1-8, abr. 2008.

BATISTA, D. C.; DE MUNIZ, G. I. B.; OLIVEIRA, J. T. S.; PAES, J. B.; NISGOSKI, S. Effect of the Brazilian thermal modification process on the chemical composition of *Eucalyptus grandis* juvenile wood – part 1: cell wall polymers and extractives contents. **Maderas Ciencia y Tecnología**, v.18, n.2, p. 273-284, 2016.

BEAUMONT, M. W.; BUTLER, P. J.; TAYLOR, E. W. Exposure of brown trout *Salmo trutta* to a sublethal concentration of copper in soft acidic water: effects upon gas exchange and ammonia accumulation. **Journal of Experimental Biology**, v. 206, n. 1, p. 153-162, 2003.

BEKHTA, P.; KRYSTOFIAK, T. The influence of short-term thermo-mechanical densification on the surface wettability of wood veneers. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 18, n. 1, p. 79-90, 2016

BENGTSSON, C.; JERMER, J.; BREM, F. Bending strength of heat-treated spruce and pine timber. In: **International Research Group Wood Pre**, 2002.

BERTAUD, B.; HOLMBOM, B. Chemical composition of earlywood and latewood in Norway spruce heartwood, sapwood and transition zone wood. **Wood Science and Technology**, v. 38, n. 4, p. 245-256, 2004.

BEYTH, N.; HOURI-HADDAD, Y.; DOMB, A.; KHAN, W.; HAZAN, R. Alternative Antimicrobial Approach: Nano-Antimicrobial Materials. **Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine**, v. 2015, p. 1-16, 2015.

BHUIYAN, M.; HIRAI, N.; SOBUE, N. Changes of crystallinity in wood cellulose by heat treatment under dried and moist conditions. **Journal of Wood Science**, v. 46, n. 6, p. 431-436, 2000.

BOONSTRA, M.; ACKER, J.; TJEERDSMA, B.; KEGEL, E. Strength properties of thermally modified softwoods and its relation to polymeric structural wood constituents. **Annals of Forest Science**, v. 64, n. 7, p. 679-690, 2007.

BRAND, M. A.; ANZALDO, J.; MORESCHI, J. C. Novos produtos para o tratamento preservativo da madeira. “perspectivas da pesquisa e utilização” **FLORESTA**. v. 36, n. 1, 2006.

BRAYNER, R.; FERRARI-ILIOU, R.; BRIVOIS, N. et al. Toxicological Impact Studies Based on Escherichia coli Bacteria in Ultrafine ZnO Nanoparticles Colloidal Medium. **Nano Letters**, v. 6, n. 4, p. 866-870, 2006.

BREBU, M.; VASILE, C. Thermal degradation of lignin – A review. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 44, n. 9, p. 353-363, 2010.

BURLEY, J.; BARNES, J.D. Tropical Pine Ecosystems and Genetic Resources In: BURLEY, J. **Encyclopedia of Forest Sciences**. Oxford, ~~Oxfordshire~~: Elsevier, 2004. p. 1728–1740

BUZEA, C.; PACHECO, I. I.; ROBBIE, K. Nanomateriais e nanopartículas: Fontes e toxicidade. **Biointerphases**, v. 2, n. 4, 2007

CADEMARTORI, P. H. G.; MISSIO, A. L.; MATTOS, B. D. E.; GATTO, D. A. Effect of thermal treatments on technological properties of wood from two Eucalyptus species. **An. Acad. Bras. Cienc.**, v. 87, n. 1, p. 471-481, 2015.

CALONEGO, F. W. **Efeito da termorreificação nas propriedades físicas, mecânicas e na resistência a fungos deterioradores da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill. Ex. Maiden**. 2009. 149 f. Tese (Doutorado em Agronomia: Energia na Agricultura) – Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2009.

CHANG, H.; TU, K.; WANG, X.; LIU, J. Fabrication of mechanically durable superhydrophobic wood surfaces using polydimethylsiloxane and silica nanoparticles. **RSC Advances**, v. 5, n. 39, p. 30647-30653, 2015.

CHAOUCH, M.; DUMARÇAY, S.; PÉTRISSANS, A.; PÉTRISSANS, M.; GÉRARDIN, P. Effect of heat treatment intensity on some conferred properties of different European softwood and hardwood species. **Wood Science and Technology**, v. 47, n. 4, p. 663-673, 2013.

CHAU, C-F.; WU, S-H.; YEN, G-C. The development of regulations for food nanotechnology. **Trends in Food Science & Technology**, v. 18, n. 5, p. 269-280, 2007.

CHEN, H. Chemical Composition and Structure of Natural Lignocellulose. In: CHEN, H. **Biotechnology of lignocellulose**. Springer Netherlands, 2014. p.25-71.

CHI, P.; SU, C.; WEI, D. Internal stress induced natural self-chemisorption of ZnO nanostructured films. **Scientific Reports**, v. 7, p. 43281, 2017.

CHRISTIANSEN, A. W. How overdrying wood reduces its bonding to phenol-formaldehyde adhesives: A critical review of the literature. Part I. Chemical reactions. **Wood Fiber Sci.**, v. 22, n. 4, p. 441-459, 1990.

CIVARDI, C.; SCHWARZE, F.; WICK, P. Micronized copper wood preservatives: An efficiency and potential health risk assessment for copper-based nanoparticles. **Environmental Pollution**, v. 200, p. 126-132, 2015.

CLAUSEN, C. A., YANG, V. W., ARANGO, R. A. & GREEN III, E. Feasibility of nanozinc oxide as a wood preservative. **Proceedings...** 105th Annual Meeting of the American Wood Protection Association. American Wood Protection Association, Birmingham, AL, p. 255-260, 2010

CLAUSEN, C. A.; GREEN III, F. Copper tolerance of brown-rot fungi: time course of oxalic acid production. **International Biodeterioration and Biodegradation**. V. 51, p.145-149, 2003.

CLAUSEN, C. A.; KARTAL, S. N.; ARANGO, R. A.; GREEN III, F. The role of particle size of particulate nano-zinc oxide wood preservatives on termite mortality and leach resistance. **Nanoscale Research Letters**, v. 6, p. 427, 2011.

CLAUSEN, C. A.; YANG, V.W. ARANGO, R. A. GREEN III, F. Feasibility of Nanozinc Oxide as a Wood Preservative. **AMERICAN WOOD PROTECTION ASSOCIATION**, p. 255-260, 2009

CLAUSEN, C.; GREEN III, F.; NAMI KARTAL, S. Weatherability and Leach Resistance of Wood Impregnated with Nano-Zinc Oxide. **Nanoscale Research Letters**, v. 5, n. 9, p. 1464-1467, 2010.

CLAUSEN, C.; KARTAL, S.; ARANGO, R.; GREEN, F. The role of particle size of particulate nano-zinc oxide wood preservatives on termite mortality and leach resistance. **Nanoscale Research Letters**, v. 6, n. 1, p. 427, 2011.

COSTA, A. F. Utilização de interações entre produtos químicos preservativos no desenvolvimento de formulações para a prevenção de fungos manchadores e emboloradores na madeira. 1999. 103 f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1999.

COSTA, A. F.; VALE, A. T.; GONZALEZ, J. C.; SOUZA, F. D. M. Durabilidade da madeira de pinus sem tratamento para uso externo. **Journal of Wood Science**, v. 12, n. 1, p. 07-14, 2005.

DE MOURA, L. F.; BRITO, J. O.; DA SILVA, F. G. Effect of thermal treatment on the chemical characteristics of wood from *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden under different atmospheric conditions. **Cerne**, v. 18, n. 3, p. 449-455, 2012.

DAREZERESHKI, E.; ALIZADEH, M.; BAKHTIARI, F.; SCHAFFIE, M.; RANJBAR, M. A novel thermal decomposition method for the synthesis of ZnO nanoparticles from low concentration ZnSO₄ solutions. **Applied Clay Science**, v. 54, p. 107-111, 2011.

DENES, F. S.; CRUZ-BARBA, L. E.; MANOLACHE, S. Plasma treatment of wood. In: ROWELL, R. M. **Handbook of wood chemistry and wood composites**. Boca Raton, Florida: CRC Press. 2005.

DING, T.; GU, L.; LI, T. Influence of steam pressure on physical and mechanical properties of heat-treated Mongolian pine lumber. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 69, p. 121–126, 2011.

DLOCZIK, L.; ENGELHARDT, R.; ERNST, K.; LUX-STEINER, M.; KÖNENKAMP, R. Zinc sulfide columns by chemical conversion of zinc oxide. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 84, n. 1, p. 33-36, 2002.

DORAU, B.; ARANGO, R.; GREEN III, F. An investigation into the potential of ionic silver as a wood preservative. **Proceedings of the 2nd Wood-Frame Housing Durability and Disaster Issues Conference**. Forest Products Society. Las Vegas, NV, 133-145, 2004

DUTTA, S.; GANGULY, B. N. Characterization of ZnO nanoparticles grown in presence of folic acid template. **Journal of Biotechnology**, v. 10, n. 29, p. 1-10, 2012.

EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. **Pulp and paper chemistry and technology Volume 1 Wood Chemistry and Wood Biotechnology**. Berlin: Walter de Gruyter, 2009. 1200p.

ERBIL, H. Y. The debate on the dependence of apparent contact angles on drop contact area or three-phase contact line: A review. **Surface Science Reports**, v. 69, p. 325–365, 2014.

ESTEVEES, B.; MARQUES, A. V.; DOMINGOS, I.; PEREIRA, H. Influence of steam heating on the properties of pine (*pinus pinaster*) and Eucalypt (*eucalyptus globulus*) wood. **Wood Science and Technology**, v. 41, n. 3, 2007.

ESTEVEES, B. M.; DOMINGOS, I. J.; PEREIRA, H. M. Pine wood modification by heat treatment in Air. **Bioresources**, v. 3, n.1, p- 142-154, 2008

ESTEVEES, B.; MARQUES, A. V.; DOMINGOS, I.; PEREIRA, H. Chemical changes of heat treated pine and eucalypt wood monitored by FTIR. *Maderas*. **Ciencia y tecnología**, v. 15, n. 2, 2013.

FABIYI, J. S.; OGUNLEYE, B. M. Mid-infrared spectroscopy and dynamic mechanical analysis of heat-treated obeche (*Triplochiton scleroxylon*) wood. **Madera. Cienc. Tecnol.**, v. 17, n. 1, p. 5-16, 2014.

FAIX, O. **Fourier transform infrared spectroscopy**. In: LIN, S. Y.; DENCE, C. W. *Methods in lignin chemistry*. Berlin: Springer-Verlag, 568p. 1992.

FARJON, A. **Pines: Drawings and descriptions of the genus**. Leiden: E.J.Brill, 2005. 220p.

FATEHAH, M.; AZIZ, H.; STOLL, S. Stability of ZnO Nanoparticles in Solution. Influence of pH, Dissolution, Aggregation and Disaggregation Effects. **Journal of Colloid Science and Biotechnology**, v. 3, n. 1, p. 75-84, 2014.

FENG, X.; LI, J. J.; WANG T. C.; CHEN, K.; LIU, G. J.; WONG, C. P. Preparation of Superhydrophobic ZnO Surface Derived from Wood Template. **2nd Annual International Conference on Advanced Material Engineering**, p. 1155 – 1159, 2016

FENGEL, D., WEGENER, G. **Wood, chemistry, ultrastructure, reactions**. New York :Waster & Grugter, 1984. 613p.

FENGEL, D.; LUDWIG, M. Possibilities and limits of FTIR spectroscopy characterization of the cellulose. **Papier**, v. 45, n. 2, p. 45-51, 1991.

FRANKLIN, N. M.; ROGERS, N. J.; APTE, S. C.; BATLEY, G. E.; GADD, G. E.; CASEY, P. S. Comparative toxicity of nanoparticulate zno, bulk zno, and zncl₂ to a freshwater microalga (*Pseudokirchneriella subcapitata*): The importance of particle solubility. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 24, p. 8484–8490, 17 nov. 2007.

FREEMAN, B. M. H.; MCINTYRE, C. R. A. Comprehensive review of copper-based wood preservatives with a focus on new micronized or dispersed copper systems. **Forest Products Journal**, v.58, n.11, p. 6–27, 2008

FU, Y.; YU, H.; SUN, Q.; LI, G.; LIU, Y. Testing of the superhydrophobicity of a zinc oxide nanorod array coating on wood surface prepared by hydrothermal treatment. **Holzforschung**, v. 66, n. 6, 2012.

FUCZEK, D.; ZABIELSKA-MATEJUK, J. PERNAK, J. PRZYBYLSKA, W. Wettability of wood surfaces treated with ionic liquids. **Drewno. Pr. Nauk. Donies. Komunik.** v. 53, n. 184, p. 45 – 53, 2010

GAO, L.; ZHAN, X.; LU, Y.; LI, J.; SUN, Q. pH-dependent structure and wettability of TiO₂-based wood surface. **Materials Letters**, v. 142, p. 217-220, 2015.

GAO, Z., MA, M., ZHAI, X., ZHANG, M., ZANG, D. E WANG, C. Improvement of chemical stability and durability of superhydrophobic wood surface via a film of TiO₂ coated CaCO₃ micro-/nano-composite particles. **RSC Advances**, v. 5, n. 79, p. 63978-63984, 2015.

GARCIA, R. A.; CARVALHO, A. M.; LATORRACA, J. V. F.; MATOS, J. L. M.; SANTOS, W. A.; SILVA, R. F. M. Nondestructive evaluation of heat-treated *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden wood using stress wave method. **Wood Science and Technology**, v. 46, p. 41-52, 2012.

GEHRKE, I.; GEISER, A.; SOMBORN-SCHULZ, A. Innovations in nanotechnology for water treatment. **Nanotechnology, Science and Applications**, v. 8, p. 1-17, 2015.

GÉRARDIN, P. New alternatives for wood preservation based on thermal and chemical modification of wood— a review. **Annals of Forest Science**, v. 73, n. 3, p. 559-570, 2015.

GRACE, J. K.; CAMPORA, C. E. Food location and discrimination by subterranean termites (Isoptera: Rhinotermitidae). In: Lee, C.-Y.; Robinson, W. H. INTERNATIONAL CONFERENCE ON URBAN PESTS. **Proceedings...** Malaysia: Perniagaan Ph'ng @ P & Y Design Network, 2005. p. 437-441.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. The Chemistry of Elements (2ª Edição). UK, Butterworth Heinemann, 1997. 1600p.

GRIFFITT, R. J., WEIL, R., HYNDMAN, K. A., DENSLOW, N. D., POWERS, K., TAYLOR, D.; BARBER, D. S. Exposure to Copper Nanoparticles Causes Gill Injury and Acute Lethality in Zebrafish (*Danio rerio*). **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 23, p. 8178-8186, 2007.

GULLER, B. Effects of heat treatment on density, dimensional stability and color of *Pinus nigra* wood. **Afr. J. Biotechnol.**, v. 11, n. 9, p. 2204-2209, 2012.

GUO, D.; XIE, G.; LUO, J. Mechanical properties of nanoparticles: basics and applications. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 47, n. 1, p. 1-25, 2013.

GUPTA, A. Zinc Sulphate Nanoparticles Less Price Fast Delivery. Disponível em: <<https://www.nanoshel.com/product/zinc-sulphate-nanoparticles/>>. Acesso em: 26 jan. 2018.

HAJNOROUZI, A.; AFZALZADEH, R.; GHANATI, F. Ultrasonic irradiation effects on electrochemical synthesis of ZnO nanostructures. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 4, p. 1435-1440, 2014.

HAKKOU, M.; PÉTRISSANS, M.; EL BAKALI, I.; GÉRARDIN, P.; ZOULALIAN, A. Wettability changes and mass loss during heat treatment of wood. **Holzforschung**, v. 59, n. 1, p. 35-37, 2005.

HAKKOU, M.; PÉTRISSANS, M.; ZOULALIAN, A.; GÉRARDIN, P. Investigation of wood wettability changes during heat treatment on the basis of chemical analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 89, n. 1, p. 1-5, 2005.

HAKKOU, M.; PÉTRISSANS, M.; GÉRARDIN, P.; ZOULALIAN, A. Investigation of the reasons for fungal durability of heat-treated beech wood. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 393-397, 2006.

HASANPOOR, M.; ALIOFKHAZRAEI, M.; DELAVARI, H. Microwave-assisted Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles. **Procedia Materials Science**, v. 11, p. 320-325, 2015.

Hazardous Substance Fact Sheet for Copper. 2016. Disponível em: <https://nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/0528.pdf>.

HE, L.; LIU, Y.; MUSTAPHA, A.; LIN, M. Antifungal activity of zinc oxide nanoparticles against *Botrytis cinerea* and *Penicillium expansum*. **Microbiological Research**, v. 166, n. 3, p. 207-215, 2011.

HENZ, G.P.; CARDOSO, F.B. Absorção de água e proliferação de fungos em madeira de Pinus usada como embalagem para hortaliças. **Horticultura Brasileira**, v.23, n.1, p. 138-142, 2005

HERNÁNDEZ, R. E.; COOL, J. Evaluation of three surfacing methods on paper birchwood in relation to water- and solvent-borne coating performance. **Wood and Fiber Science**, Madison, v. 40, n. 3, p. 459-469, 2008.

HERRMANN, R.; GARCÍA-GARCÍA, F.; RELLER, A. Rapid degradation of zinc oxide nanoparticles by phosphate ions. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 5, p. 2007-2015, 2014.

HIKITA, Y.; TOYODA, T.; AZUMA, M. Weathering testing of timber: discoloration. In: IMAMURA, Y. **High performance utilization of wood for outdoor uses** Kyoto: Press-Net, 2001.

HILL, C. A. S. **Wood modification: chemical, thermal and other processes**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd. 260 p, 2006.

HIROTA, K., SUGIMOTO, M., KATO, M., TSUKAGOSHI, K., TANIGAWA, T. E SUGIMOTO, H. Preparation of zinc oxide ceramics with a sustainable antibacterial activity under dark conditions. **Ceramics International**, v. 36, n. 2, p. 497-506, 2010.

HOLT, D.; CULPAN, M. Scanning electron microscope studies of striations in ZnS. **Journal of Materials Science**, v. 5, n. 7, p. 546-556, 1970.

HOMAN, W. J.; JORISSEN, A. J. M. Wood modification developments. **Heron**, v. 49, n. 4, p.361-385, 2004.

HOU, S.; ZHANG, A.; SU, M. Nanomaterials for Biosensing Applications. **Nanomaterials**, v. 6, n. 4, p. 58, 2016.

HOU, Y.; XU, Z.; SUN, S. Controlled Synthesis and Chemical Conversions of FeO Nanoparticles. **Angewandte Chemie**, v. 119, n. 33, p. 6445-6448, 2007.

HUANG, X.; KOCAEFE, D.; KOCAEFE, Y.; BOLUK, Y.; KRAUSE, C. Structural analysis of heat-treated birch (*Betula papyrifera*) surface during artificial weathering. **Applied Surface Science**, v. 264, p. 117–127, 2013.

HUANG, X.; WANG, X.; WANG, S.; YANG, J.; ZHONG, L.; PAN, J. UV and dark-triggered repetitive release and encapsulation of benzophenone-3 from biocompatible ZnO nanoparticles potential for skin protection. **Nanoscale**, v. 5, n. 12, p. 5596, 2013.

HUBBE, M. A.; LUCIA, L. A. The “Love-hate” relationship present in Lignocellulosic Materials. **BioResources**, v. 2, n. 4, p. 534–535, 2007.

IGNACIO, R. M.; KIM, C. S.; KIM, S.K. Immunotoxicity of metal oxide nanoparticle: Zinc oxide. **Molecular & Cellular Toxicology**, v. 10, n. 3, p. 237–244, 2014.

IVANOV, I.; GOSPODINOVA, D.; DINEFF, P.; VELEVA, L. Wood surface energy determined by sessile drop technique as quality parameter of plasma-chemical modified wood surfaces. **International Scientific Journal "Machines. Technologies. Materials."**, Ano VIII, n. 10, p. 50-53, 2014.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. Florestas do Brasil em resumo 2013: atualizado. Brasília: SNIF, 2013.

Available at:

<https://snif.florestal.gov.br/images/pdf/publicacoes/florestas_do_brasil_em_resumo_2013_atualizado.pdf>.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **Manual de preservação de madeiras**. São Paulo: IPT, v. 1 e 2, 1986. 419p.

JANKOVSKÝ, O.; SEDMIDUBSKÝ, D.; SOFER, Z.; LUXA, J.; BARTŮŇEK, V. Simple synthesis of Cr₂O₃ nanoparticles with a tunable particle size. **Ceramics International**, v. 41, n. 3, p. 4644-4650, 2015.

JEONG, G.Y. Relationship between anatomical and mechanical properties of loblolly pine (*Pinus taeda*). **Forest Products Journal**, v. 63, n. 1-2, p. 47-53, 2013.

JO, Y.; KIM, B.; JUNG, G. Antifungal Activity of Silver Ions and Nanoparticles on Phytopathogenic Fungi. **Plant Disease**, v. 93, n. 10, p. 1037-1043, 2009.

JONES, N.; RAY, B.; RANJIT, K. T.; MANNA, A. C. Antibacterial activity of zno nanoparticle suspensions on a broad spectrum of microorganisms. **FEMS Microbiology Letters**, v. 279, n. 1, p. 71–76, fev. 2008.

KAMDEM, D. P.; PIZZI, A.; JERMANNAUD, A. Durability of heat-treated wood. **Holz Roh Werst.**, v. 60, p. 1-6, 2002.

KAPLAN, W. D.; CHATAIN, D.; WYNBLATT, P.; CARTER, W. C. A review of wetting versus adsorption, complexions, and related phenomena: the rosetta stone of wetting. **J. Mater. Sci.**, v. 48, p. 5681-5717, 2013

KARLSSON, H.; CRONHOLM, P.; GUSTAFSSON, J.; MÖLLER, L. Copper Oxide Nanoparticles Are Highly Toxic: A Comparison between Metal Oxide Nanoparticles and Carbon Nanotubes. **Chemical Research in Toxicology**, v. 21, n. 9, p. 1726-1732, 2008.

KARTAL, S. N.; GREEN III, F.; CLAUSEN, C.A. Do the unique properties of nanometals affect leachability or efficacy against fungi and termites? **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 63, n. 4, p.490–495, 2009

KELLEY, S. S.; JELLISON J.; GOODELL B. Use of NIR and pyrolysis MBMS coupled with multivariate analysis for detecting the chemical changes associated with brown-rot biodegradation of spruce wood. **FEMS Microbiology Letters**, v. 209, n. 1, p.107- 111, 2002

KHATTAK, T. M.; MAHMOOD, A. Estimation of lignin, holocellulose and alphacellulose content of earlywood and latewood among innerwood and outerwood of blue pine (*Pinus wallichiana* a.b. jacks.). **Pakistan Journal of Botany**. v.18, n.2, p.235—241, 1986.

KIRKBY, C.; GHASRODDASHTI, E. Targeting mitochondria in cancer cells using gold nanoparticle-enhanced radiotherapy: A Monte Carlo study. **Medical Physics**, v. 42, n. 2, p. 1119-1128, 2015.

KOCAEFE, D.; PONCSAK, S.; DORÉ, G.; YOUNSI, R. Effect of heat treatment on the wettability of white ash and soft maple by water. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 66, p. 355–361, 2008.

KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A.; MARKIEWICZ, E.; JESIONOWSKI, T. Structural Characterisation of ZnO Particles Obtained by the Emulsion Precipitation Method. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, p. 1-9, 2012.

KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A.; JESIONOWSKI, T. Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review. **Materials**, v. 7, n. 4, p. 2833-2881, 2014.

KONICA MINOLTA SENSING Inc. **Comunicação precisa da cor: Controle de qualidade da percepção à instrumentação**. 1998. 59 p.

KOOKANDEH, M. G.; TAGHIYARI, H. R.; SIAHPOSHT, H. Effects of heat treatment and impregnation with zinc-oxide nanoparticles on physical, mechanical, and biological properties of beech wood. **Wood Sci. Technol.**, v. 48, n. 4, p. 727-736, 2014.

KORKUT, S., KORKUT, D. S., KOCAEFE, D., ELUSTONDO, D., BAJRAKTARI, A. E ÇAKICIER, N. Effect of thermal modification on the properties of narrow-leaved ash and chestnut. **Industrial Crops and Products**, v. 35, n. 1, p. 287-294, 2012.

KRONKA, F. J. N.; BERTOLANI, F.; PONCE, R. H. *A cultura do Pinus no Brasil*. Sociedade Brasileira de Silvicultura, 2005. 160 p.

KRÜSS GmbH. **Software for drop shape analysis DSA 1 v 1.92 for contact angle measurements systems**. User manual v1.92-05. 2011.

KUMAR, A.; GUPTA, A.; SHARMA, K.; NASIR, M. Use of aluminum oxide nanoparticles in wood composites to enhance the heat transfer during hot-pressing. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 71, n. 2, p. 193-198, 2013.

KUMARI, M.; KHAN, S. S.; PAKRASHI, S.; MUKHERJEE, A.; CHANDRASEKARAN, N. Cytogenetic and genotoxic effects of zinc oxide nanoparticles on root cells of allium cepa. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1–3, p. 613–621, jun. 2011.

KÜNNIGER, T.; HEEB, M.; ARNOLD, M. Antimicrobial efficacy of silver nanoparticles in transparent wood coatings. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 72, n. 2, p. 285-288, 2014.

LARBA, R.; BOUKERCHE, I.; ALANE, N. et al. Citric acid as an alternative lixiviant for zinc oxide dissolution. **Hydrometallurgy**, v. 134-135, p. 117-123, 2013.

LAUTRUP, B. Surface tension. In: LAUTRUP, B. **Physics of Continuous Matter, Second Edition: Exotic and Everyday Phenomena in the Macroscopic World, 2nd Edition**. Hoboken: CRC Press, 2011. p. 69-94

LEBOW, S. **Leaching of wood preservative components and their mobility in the environment—Summary of pertinent literature**. Gen. Tech. Rep. FPL–GTR–93. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 1996. 36 p.

LEE, M.; PANKRAS, S.; COOPER, P. Appearance, corrosion properties, and leach resistance of spruce and pine wood treated with Mea modified micronized copper preservative (MCu). **Holzforschung**, v. 68, n. 4, 2014.

LELIS, R. C. C. **Zur Bedeutung der Kerninhaltsstoffe obligatorisch verkernter Nadelbaumarten bei der Herstellung von feuchtbeständigen und biologisch resistenten Holzspanplatten, am Beispiel der Douglasie (*Pseudotsuga menziesii* Mirb. Franco)**. 1995. 256p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universität Göttingen, Göttingen, 1995.

LEPAGE, E.S. Método sugerido pela IUFRO para ensaios de campo com estacas de madeira. **Preservação de Madeiras**, v. 1, n. 4, p. 205-216, 1970.

LEVAN, S. L. Thermal Degradation. In: SCHNIEWIND, A. P. **Concise Encyclopedia of Wood & Wood-Based Materials**. 1st edition. Elmsford, NY: Pergamon Press. 1989. p.271-273.

LI, M.; ZHU, L.; LIN, D. Toxicity of zno nanoparticles to *Escherichia coli*: Mechanism and the influence of medium components. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 5, p. 1977–1983, mar. 2011.

LIMA, J. T. **Pontos polêmicos acerca do forrageamento de cupins subterrâneos (Isoptera: Rhinotermitidae): consumo de alimentos similares, reutilização de iscas e tunelamento em solos não uniformes**. 2010. 132 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências de Rio Claro, 2010. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/106569>>.

LIONETTO, F.; DEL SOLE, R.; CANNOLETTA, D.; VASAPOLLO, G.; MAFFEZZOLI, A. Monitoring Wood degradation during weathering by cellulose crystallinity. **Materials**, v. 5, n. 10, p. 1910–1922, 19 out. 2012.

LIU, J.; WANG, X. Effect of drying temperature and relative humidity on contraction stress in Wood. **BioResources**, v. 11, n. 3, 27 jun. 2016.

LOPES, J. O.; GARCIA, R. A.; NASCIMENTO, A. M.; LATORRACA, J. V. F. Uniformização da cor da madeira jovem de teca pela termorreificação. **Rev. Árvore**, v. 38, n. 3, p. 561-568, 2014.

LU, H.; WANG, J.; STOLLER, M. WANG, T.; BAO, Y.; HAO, H. An Overview of nanomaterials for water and wastewater treatment. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2016, p. 1-10, 2016.

LUOSTARINEN, K.; MÖTTÖNEN, V.; ASIKAINEN, A.; LUOSTARINEN, J. Birch (*Betula pendula*) Wood Discolouration during Drying. Effect of Environmental Factors and Wood Location in the Trunk. **Holzforschung**, v. 56, n. 4, p. 348-354, 2002.

LYKIDIS, C.; MANTANIS, G.; ADAMOPOULOS, S.; KALAFATA, K.; ARABATZIS, I. Effects of nano-sized zinc oxide and zinc borate impregnation on brown rot resistance of black pine (*pinus nigra*L.) wood. **Wood Material Science and Engineering**, v. 8, n. 4, p. 242–244, dez. 2013.

LYKIDIS, C.; BAK, M.; MANTANIS, G.; NÉMETH, R. Biological resistance of pine wood treated with nano-sized zinc oxide and zinc borate against brown-rot fungi. *European Journal of Wood and Wood Products*, v. 74, n. 6, p. 909-911, 2016.

LYKIDIS, C.; DE TROYA, T.; CONDE, M.; GALVÁN, J.; MANTANIS, G. Termite resistance of beech wood treated with zinc oxide and zinc borate nanocompounds. **Wood Material Science and Engineering**, v. 13, n. 1, p. 45-49, 2016.

MACAGNANO, A. New Applications of Nanoheterogeneous Systems. *In*: THOMAS, S.; SHANKS R.; CHANDRASEKHARAKURUP, S. **Nanostructured Polymer Blends**. [s.l.] Elsevier Science, 2013. p. 449 – 488.

MAGALHÃES, W. L. E. Controle de manchadores e apodrecedores da madeira de pínus. **II Seminário de Atualidades em Proteção Florestal**. Controle de Incêndios, Pragas, Doenças e Plantas Invasoras em Áreas Florestais, 06 a 09 de Junho de 2005

MANTANIS, G.; TERZI, E.; KARTAL, S. N.; PAPADOPOULOS, A. N. Evaluation of mold, decay and termite resistance of pine wood treated with zinc- and copper-based nanocompounds. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 90, p. 140-144, 2014.

MARIA FLORENCE, E. J. M.; GNANAHARAN, R.; SHARMA, J. K. **Studies on growth and prevention of sapstain fungus Botryodiplodia theobromae in rubber wood and its effect on strength properties**. Kerala: Kerala Forest Research Institute, 1996, 680 p.

MARTON, J. M.; FELIPE, M. G. A.; SILVA, J. B. A. Avaliação de carvões ativos e das condições de adsorção no tratamento do hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana empregando planejamento de experimentos. **Revista Analytica**, n.3, p.45-53, 2003.

MARZBANI, P.; AFROUZI, Y.; OMIDVAR, A. The effect of nano-zinc oxide on particleboard decay resistance. **Maderas. Ciencia y tecnología**, 2015.

METSA-KORTELAINE, S., ANTIKAINEN, T. & VIITANIEMI, P. The water absorption of sapwood and heartwood of Scots pine and Norway spruce heat-treated at 170°C, 190°C, 210°C and 230°C. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v.64, p. 192-197, 2006.

MITSUI, K.; MURATA, A.; TOLVAJ, L. Changes in the properties of light-irradiated wood with heat treatment: Part 3: Monitoring by DRIFT spectroscopy. **Holz Roh Werst.**, v. 62, n. 3, p. 164-168, 2004.

MOHAMMADNIA AFROUZI, Y.; OMIDVAR, A.; MARZBANI, P. Effect of artificial weathering on the wood impregnated with nano-zinc oxide. **World Applied Sciences Journal**, v. 22, n. 9, p. 1200–1203, 2013.

NAIR, P.; CHUNG, I. Impact of copper oxide nanoparticles exposure on *Arabidopsis thaliana* growth, root system development, root lignification, and molecular level changes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 22, p. 12709-12722, 2014.

NÉMETH, R.; BAK, M.; MBOUYEM YIMMOU, B.; CSUPOR, K.; MOLNAR, S.; CSOKA, L. Nano-zinc as an agent against wood destroying fungi. In: Anais do 5º Simpósio Internacional sobre a Interação da Madeira com Várias Formas de Energia. Zvolen: Academia Internacional de Ciências da Madeira, Universidade Técnica de Zvolen, 2013. p. 59–63.

NESAKUMAR, N.; RAYAPPAN, J. B. B.; JEYAPRAKASH, B. G.; KRISHNAN, U.M.; Influence oh pH on Structural Morphology of ZnO nanoparticle. **Journal of Applied Sciences**, v. 12, n16, p. 1758-1761, 2012.

NIMITTRAKOOLCHAI, O.-U.; SUPOTHINA, S. Deposition of organic-based superhydrophobic films for anti-adhesion and self-cleaning applications. **J. Eur. Ceram. Soc.** v.28, p. 947–952, 2008.

NUNES, C. S.; NASCIMENTO, A. M.; GARCIA, R. A.; LELIS, R. C. C. Qualidade de adesão de madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita* tratadas termicamente. **Sci. For.**, v. 44, n. 109, p. 41-56, 2016.

NZOKOU, P.; KAMDEM, D. P. Influence of wood extractives on moisture sorption and wettability of red oak (*Quercus rubra*), black cherry (*Prunus serotina*), and red pine (*Pinus resinosa*). **Wood and Fiber Science**, v. 36, n. 4, p. 483–492, 2004

OBERHOFNEROVÁ, E.; PÁNEK, M.; GARCÍA-CIMARRAS, A. The effect of natural weathering on untreated wood surface. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 19, n. 2, p. 173–184, 2017.

OBERHOFNEROVÁ, E; PANEK, M. Surface wetting of selected wood species by water during initial stages of weathering. **Wood research**, v. 61, n. 4, p. 545-552, 2016

ORTHON, C. R.; PARKINSON, D.Y.; EVANS, P.D.; OWEN, N.L. Fourier transform infrared studies of heterogeneity, photodegradation, and lignin/hemicellulose ratios within hardwoods and softwoods. **Applied Spectroscopy**. v.58, n.11, 1265-1271, 2004.

OSORIO, F.; VALDÉS, G.; SKURTYS, O.; ANDRADE, R.; VILLALOBOS-CARVAJAL, R.; SILVA-WEISS, A.; SILVA-VERA, W.; GIMÉNEZ, B.; ZAMORANO, M.; LOPEZ, J. Surface Free Energy Utilization to Evaluate Wettability of Hydrocolloid Suspension on Different Vegetable Epicarps. **Coatings**, v. 8, n. 1, p. 16, 2017

PADMAVATHY, N.; VIJAYARAGHAVAN, R. Enhanced bioactivity of ZnO nanoparticles—an antimicrobial study. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 9, n. 3, p. 1-7, 2008.

PAES, J. B.; SEGUNDINHO, P. G. de A.; EUFLOSINO, A. E. R.; OLIVEIRA, J. G. L. Resistance of thermally treated woods to *Nasutitermes corniger* in a food preference test. **Madera y bosques**, v. 21, n. 1, p. 157-161, 2015.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia – Tradução da 4ª edição norte-americana**. São Paulo: CENGAGE Learning, 716 p. 2010.

PEREIRA, K. R. M. **Análise físico-química e molhabilidade da superfície de madeiras amazônicas**. 2017. 103f. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais e Florestais) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2017.

PESSOA, A. M. C.; BERTI FILHO, E.; BRITO, J. O. Avaliação da madeira termorretificada de *Eucalyptus grandis*, submetida ao ataque de cupim de madeira seca, *Cryptotermes brevis*. **Scientia Forestalis**, v.72, p.11-16, 2006.

PETRIČ, M., OVEN, P. Determination of wettability of wood and its significance in wood science and technology: a critical review. **Rev. Adhes. Adhes.**, v. 3, n. 2, p.121-187, 2015.

PÉTRISSANS, M.; GÉRARDIN, P.; BAKALI, I. E.; SERRAJ, M. Wettability of Heat-Treated Wood. **Holzforschung**, v. 57, n. 3, p. 301-307, 2003.

PINKOWSKI, G.; KRAUSS, A.; PIERNIK, M.; SZYMAŃSKI, W. Effect of thermal treatment on the surface roughness of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) wood after plane milling. **BioRes**, v. 11, n. 2, p. 5181-5189, 2016.

PODGORSKI, L.; CHEVET, B.; ONIC, L.; MERLIN, A. Modification of wood wettability by plasma and corona treatments. **Int. J. Adhes. Adhes.**, v. 20, n. 2, p. 103-111, 2000.

POLISHCHUK, E. V.; CONCILLI, M.; IACOBACCI, S.; CHESI, G.; PASTORE, N.; PICCOLO, P.; PALADINO, S.; BALDANTONI, D.; VAN IJZENDOORN, S. C. D.; CHAN, J.; CHANG, C. J.; AMORESANO, A.; PANE, F.; PUCCI, P.; TARALLO, A.; PARENTI, G.; BRUNETTI-PIERRI, N.; SETTEMBRE, C.; BALLABIO, A.; POLISHCHUK, R. S. Wilson disease protein ATP7B utilizes lysosomal exocytosis to maintain copper homeostasis. **Developmental Cell**, v. 29, n. 6, p. 686–700, jun. 2014.

POMOGAILO, A. D.; KESTELMAN, V. N. Nanoparticles in Materials Chemistry and in the Natural Sciences (Introduction). In: Metallopolymer Nanocomposites. Springer Series in Materials Science. v. 81. Springer, Berlim, Heidelberg. p. 3 – 24. 2005.

POUBEL, D.; GARCIA, R.; LELIS, R. C. C.; RIEDL, B. Efeito de nanopartículas de ZnO na resistência da madeira de pinus tratada termicamente à radiação UV. **Scientia Forestalis**, v. 45, n. 113, p. 49-62, 2017.

PRASAD, R.; BHATTACHARYYA, A.; NGUYEN, Q. D. Nanotechnology in sustainable agriculture: Recent developments, challenges, and perspectives. *Frontiers in Microbiology*, v. 8, 2017.

PUBCHEM. *Zinc Oxide*. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Zinc-Oxide>.

RAJ, S.; SUMOD, U.; JOSE, S.; SABITHA, M. Nanotechnology in cosmetics: Opportunities and challenges. **Journal of Pharmacy and Bioallied Sciences**, v. 4, n. 3, p. 186-192, 2012.

RAMIAH, N. V.; GORING, D. A. I. Some dilatometric measurements of the thermal decomposition of cellulose, hemicellulose and lignin. **Cellulose Chemistry and Tehnology**, v.1, n.3, p. 277-285, 1967

REDDY, K.; FERIS, K.; BELL, J. et al. Selective toxicity of zinc oxide nanoparticles to prokaryotic and eukaryotic systems. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 21, p. 213902-213905, 2007.

RÉTFALVI, T.; HOFMANN, T.; ALBERT, L.; NIEMZ, P. The environmental chemical features of the waste water originated from the thermal treatment of wood. **Wood Research**, v. 54, n. 4, p. 13-22, 2009

REP, G.; POHLEVEN, F.; BUCAR, B. Characteristics of thermally modified wood in vacuum. Document No. IRG/WP 04-40287. **The International Research Group on Wood Preservation**, Ljubljana, 2004

ROJAS, M. G.; MORALES-RAMOS, J. A. Bait matrix for delivery of chitin synthesis inhibitors to the Formosan subterranean termite (Isoptera: Rhinotermitidae). **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 94, n. 2, p. 506-510, 2001.

ROSZYK, E.; MOLIŃSKI, W.; KAMIŃSKI, M. Tensile Properties Along the Grains of Earlywood and Latewood of Scots Pine (*Pinus sylvestris* L.) in Dry and Wet State. **BioResources**, v. 11, n. 2, 2016.

ROWELL R. M.; HAN, J. S.; BYRD, V. L. Fiber Webs. In: ROWELL, R. M. **Handbook of wood chemistry and wood composites**. Boca Raton, Florida: CRC Press. 2005.

ROWELL, R. M.; PETTERSEN, R.; HAN, J. S.; ROWELL, J. S.; TSHABALADA, M. A. Cell Wall Chemistry. In: ROWELL, R. M. **Handbook of wood chemistry and wood composites**. Boca Raton, Florida: CRC Press. 2005.

RUNDEL, P. W.; RICHARDSON, D. M. TEMPERATE ECOSYSTEMS| Pines. In: BURLEY, J. **Encyclopedia of Forest Sciences**. Oxford: Elsevier, 2004. p. 1430-1441.

SALLA, J.; PANDEY, K. K.; SRINIVAS, K. Improvement of UV resistance of wood surfaces by using ZnO nanoparticles. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 4, p. 592-596, 2012.

SALMAN, S.; THÉVENON, M. F.; PÉTRISSANS, A.; DUMARÇAY, S.; CANDELIER, K.; GÉRARDIN, P. Improvement of the durability of heat-treated wood against termites. **Maderas: Ciencia y Tecnología**, v. 19, n. 3, p. 317-328, 2017.

SANTONI, I.; PIZZO, B. Effect of surface conditions related to machining and air exposure on wettability of different Mediterranean wood species. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 31, n. 7, p. 743-753, 2011.

SAVI, G.; BORTOLUZZI, A.; SCUSSEL, V. Antifungal properties of Zinc-compounds against toxigenic fungi and mycotoxin. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 48, n. 9, p. 1834-1840, 2013.

SAWAI, J.; YOSHIKAWA, T. Quantitative evaluation of antifungal activity of metallic oxide powders (MgO, CaO and ZnO) by an indirect conductimetric assay. **Journal of Applied Microbiology**, v. 96, n. 4, p. 803-809, 2004.

SCHMIDT, O. **Wood and Tree Fungi. Biology, Damage, Protection and Use**; Springer-Verlag: Berlin, Germany, 2006. 334p.

SCHNEID, E.; CADEMARTORI, P. H. G.; GATTO, D. The effect of thermal treatment on physical and mechanical properties of *Luehea divaricata* hardwood. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 16, n. 4, p. 413-422, 2014

SCHULTZ, R. **Loblolly pine: the ecology and culture of loblolly pine (*Pinus taeda* L.L.)**. Washington, D.C.: U.S. Dept. of Agriculture, Forest Service, 1997. 713p.

SCOTT, C.W. A summary of information on *Pinus pinaster*. **Forestry Abstracts**, v. 23, 1-18, 1962.

SERNEK, M. **Comparative analysis of inactivated wood surfaces**. 2002. 179f . Thesis (Doctor in Wood Sciences and Forest Products) – Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, 2002.

SEVERO, E. T.; CALONEGO, F. W.; SANSÍGOLO, C. A.; BOND, B. Changes in the chemical composition and decay resistance of thermally-modified *Hevea brasiliensis* wood. **PLOS ONE**, v. 11, n. 3, 17 mar. 2016.

SHARMA, N.; JANDAİK, S.; KUMAR, S. Synergistic activity of doped zinc oxide nanoparticles with antibiotics: ciprofloxacin, ampicillin, fluconazole and amphotericin B against pathogenic microorganisms. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 88, n. 3, p. 1689-1698, 2016.

SHARMA, R. K.; AGARWAL, M.; BALANI, K. Effect of ZnO morphology on affecting bactericidal property of ultra high molecular weight polyethylene biocomposite. **Materials Science and Engineering C**, v. 62, p. 843–851, 2016.

SHAW, G. R. **The genus pinus**. Cambridge Mass.: Printed at the Riverside Press, 1914.

SHEN, Z.; CHEN, Z.; HOU, Z.; LI, T.; LU, X. Ecotoxicological effect of zinc oxide nanoparticles on soil microorganisms. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v. 9, n. 5, p. 912-918, 2015.

SHI, J.; ABID, A.; KENNEDY, I.; HRISTOVA, K.; SILK, W. To duckweeds (*Landoltia punctata*), nanoparticulate copper oxide is more inhibitory than the soluble copper in the bulk solution. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 5, p. 1277-1282, 2011.

SHI, S. Q.; GARDNER, D. J. Dynamic adhesive wettability of wood. **Wood and Fiber Science**, v. 33, n. 1, p. 58-68, 2001

SHIMIZU, J. Y.; SEBBENN A. M. Espécies de *Pinus* na silvicultura brasileira. In: SHIMIZU J. Y. **Pínus na silvicultura brasileira**. Colombo: EMBRAPA. p.17-47. 2008

SIVRIKAYA, H.; CAN, A.; TROYA, T.; CONDE, M. Comparative biological resistance of differently thermal modified wood species against decay fungi, *Reticulitermes grassei* and *Hylotrues bajulus*. **Maderas Cienc. Tecnol.**, v. 17, n. 3, p. 559-570, 2015.

SOLOMON, F. **Impacts of Copper on Aquatic Ecosystems and Human Health**. Mining.com, Vancouver, B.C.: University of British Columbia, Norman B. Keevil Institute of Mining Engineering, January 2009.

SOLTANI, M.; NAJAFI, A.; YOUSEFIAN, S.; NAJI, H. R.; BAKAR, E. S. Water repellent effect and dimension stability of beech wood impregnated with nano-Zinc oxide. **BioResources**, v. 8, n. 4, p. 6280-6287. 2013.

SONG, L., CONNOLLY, M., FERNÁNDEZ-CRUZ, M. L., VIJVER, M. G., FERNÁNDEZ, M., CONDE, E., DE SNOO, G. R., PEIJNENBURG, W. J. AND NAVAS, J. M. Species-specific toxicity of copper nanoparticles among mammalian and piscine cell lines. **Nanotoxicology**, v. 8, n. 4, p. 383-393, 2013.

SPENCE, A. R.; HOPKINS, G. R.; NEUMAN-LEE, L. A.; SMITH, G. D. S.; BRODIE JR., E. D.; FRENCH, S. S. Detrimental Effects of Zinc Oxide Nanoparticles on Amphibian Life Stages. *Journal of Experimental Zoology Part A: **Ecological Genetics and Physiology***, v. 325, n. 7, p. 415-424, 2016.

SRIVASTAVA, O.; SECCO, E. Studies on metal hydroxy compounds. II. Infrared spectra of zinc derivatives ϵ -Zn(OH)₂, β -ZnOHCl, ZnOHF, Zn₅(OH)₈Cl₂, and Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 45, n. 6, p. 585-588, 1967.

STAMM, A. J. Thermal Degradation of Wood and Cellulose **Forest Products Laboratory, Forest Service**, Lr. S. Department of Agriculture, Madison, Wis. *Ind. Eng. Chemical*, v.48, n.3, p.413-417, 1956.

STAMM, A. J. **Wood and cellulose science**. New York: The Ronald Press Company, 1964. 549 p.

SUBEDI, D. P.; MADHUP, D. K.; SHARMA, A.; JOSHI U. M. HUCZKO, A. Study of the wettability of zno nanofilms. **International Nano Letters**. v.1, n.2, p. 117-122, 2011

SUNDQVIST, B.; KARLSSON, O.; WESTERMARK, U. Determination of formic-acid and acetic acid concentrations formed during hydrothermal treatment of birch wood and its realltion to colour, strength and hardness. **Wood Science and Technology**, v. 40, p. 549-561, 2006.

SURINI, T., CHARRIER, F., MALVESTIO, J., CHARRIER, B., MOUBARIK, A., CASTÉRA, P. AND GRELIER, S. Physical properties and termite durability of maritime pine *Pinus pinaster* Ait., heat-treated under vacuum pressure. **Wood Science and Technology**, v. 46, n. 1-3, p. 487-501, 2012.

SYOFUNA, A.; BANANA, A.; NAKABONGE, G. Efficiency of natural wood extractives as wood preservatives against termite attack. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 14, n. 2, p. 155-163, 2012.

TAMURA, T.; TURNLUND, J. Effect of long-term, high-copper intake on the concentrations of plasma homocysteine and B vitamins in young men. **Nutrition**, v. 20, n. 9, p. 757-759, 2004.

TANAKA, H. Silicon carbide powder and sintered materials. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 119, n. 3, p. 218-233 2011

TERZI, E.; KARTAL, S.; YILGÖR, N.; RAUTKARI, L.; YOSHIMURA, T. Role of various nanoparticles in prevention of fungal decay, mold growth and termite attack in wood, and their effect on weathering properties and water repellency. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 107, p. 77-87, 2016.

THAKUR, V.; THAKUR, M. **Functional biopolymers**. Cham: Springer International Publishing, 2018. 379p

TINTI, A., TUGNOLI, V., BONORA, S. E FRANCIOSO, O. Recent applications of vibrational mid-Infrared (IR) spectroscopy for studying soil components: a review. **Journal of Central European Agriculture**, v. 16, n. 1, p. 1-22, 2015.

TJEERDSMA, B. F.; BOONSTRA, M.; PIZZI, A.; TEKELY, P.; MILITZ, H. Characterisation of thermally modified wood: molecular reasons for wood performance improvement. **Holz Als Roh- Und Werkstoff**, vol. 56, no. 3, p. 149–153, 1998.

TJEERDSMA, B. F.; MILITZ, H. Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 63, p. 102–111, 2005.

TREVISAN, H.; LATORRACA, J. V. F., SANTOS, A. L. P. S., TEIXEIRA, J. G.; CARVALHO, A. G. Analysis of rigidity loss and deterioration from exposure in a decay test field of thermorectified *Eucalyptus grandis* wood. **Maderas: Ciencia y tecnología**. Concepción, v. 16, n. 2, p. 217-226, 2014.

TRIPATHI, S.; PANT, H.; KASHYAP, A. K. Decay resistance against *Basidiomycetes* fungi of hart-treated *Pinus roxburghii* and *Mangifera indica* wood. **J. Trop. For. Sci.**, v. 26, n. 2, p. 203-207, 2014.

TSHABALALA, M. A. Surface characterization. In ROWELL, R. M. (Ed.) **Handbook of wood chemistry and wood composites**. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2005.

TUFT, L.; ETTelson, L. Canker sores from allergy to weak organic acids (citric and acetic). **Journal of Allergy**, v. 27, n. 6, p. 536-543, 1956.

U.S. Food and Drug Administration (FDA) GRAS Notice.

<https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfCFR/CFRSearch.cfm?fr=182.8991>

UNSAL, O.; CANDAN, Z.; KORKUT, S. Wettability and roughness characteristics of modified wood boards using a hot press. **Ind. Crops Prod.**, v. 34, n. 3, p. 1455-1457, 2011.

VENKATESAN, R.; RAJESWARI, N. ZnO/PBAT nanocomposite films: Investigation on the mechanical and biological activity for food packaging. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 28, n. 1, p. 20-27, 2016.

VIDAL, J. M.; EVANGELISTA, W. V.; SILVA, J. C.; JANKOWSKY, I. P. Preservação de madeiras no Brasil: histórico, cenário atual e tendências. **Ciência Florestal**, v.25, n.1, p. 257-271, 2015

WAHAB, RAZAK; MUSTAFA, T. M.; SUDIN, M.; RASAT, S. M. R. MOHAMED, A.; YUSUF, N.A. A. N. Analysis on Thermal Degradation and Chemical Contents of Bamboo Gigantochloa brang. **Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences**, v. 5, n. 5, p. 500 – 506, 2014

WÅLINDER M. Wetting phenomena on wood: factors influencing measurements of wood wettability [thesis]. Stockholm: Royal Institute of Technology; 2000. 70 p (INSERIDO)

WANG, J.; WANG, Z.; HUANG, B.; MA, Y.; LIU, Y.; QIN, X.; ZHANG, X.; DAI, Y. Oxygen vacancy induced band-gap narrowing and enhanced visible light photocatalytic activity of ZnO. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 4, n. 8, p. 4024–4030, 2012.

WANG, L.; HU, C.; SHAO, L. The antimicrobial activity of nanoparticles: present situation and prospects for the future. **International Journal of Nanomedicine**, v. 12, p. 1227-1249, 2017.

WANG, Z.; ZHANG, H.; ZHANG, L.; YUAN, J.; YAN, S.; WANG, C. Low-temperature synthesis of ZnO nanoparticles by solid-state pyrolytic reaction. **Nanotechnology**, v. 14, p. 11-15, 2003.

WAXMAN, M. Agrochemical and pesticide handbook. Boca Raton, Fla.: Lewis Publishers, 1998. 616p.

WEICHELT, F.; BEYER, M.; EMMER, RICO.; FLYUNT, R.; BEYER, E.; BUCHMEISER, M. Zinc Oxide Based Coatings for the UV-Protection of Wood for Outdoor Applications. **Macromolecular Symposia**, v.301, p. 23–30, 2011.

WEILAND, J. J.; GUYONNET, R.; GIBERT, R. Analyse de la pyrolyse ménagée du bois par un couplage TG-DSC-IRTF. **Journal of Thermal Analysis**, v. 51, p. 265–274, 1998.

WEILAND, J. J.; GUYONNET, R. Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified wood using DRIFT spectroscopy. **Holz Roh Werkst.**, v. 61, n. 3, p. 216-220, 2003.

WELZBACHER, R. C.; BRISCHKE, C.; OTTO RAPP, A. Influence of treatment temperature and duration on selected biological, mechanical, physical and optical properties of thermally modified timber. **Wood Material Science and Engineering**, v. 2, n. 2, p. 66-76, 2007.

WERNER, K.; POMMER, L.; BROSTRÖM, M. Thermal decomposition of hemicelluloses. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, p. 1-8, 2014.

WU, A. H. F.; CHO, K. L.; LIAW, I. I.; MORAN, G.; KIRBY, N.; LAMB, R. N. Hierarchical surfaces: an in situ investigation into nano and micro scale wettability. **Faraday Discussions**, v. 146, p. 223-232, 2010

XIE, N., FENG, D., LI, H., GONG, C. E ZHEN, L. Shape-controlled synthesis of zinc phosphate nanostructures by an aqueous solution route at room temperature. **Materials Letters**, v. 82, p. 26-28, 2012.

XU, L.; HU, Y.; PELLIGRA, C.; CHEN, C.; JIN, L.; HUANG, H.; SITHAMBARAM, S.; AINDOW, M.; JOESTEN, R.; SUIB, S. L. ZnO with Different Morphologies Synthesized by Solvothermal Methods for Enhanced Photocatalytic Activity. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 13, p. 2875-2885, 2009.

YANG, F.; KANG, D.; KIM, Y. Improved interface of ZnO/CH₃NH₃PbI₃ by a dynamic spin-coating process for efficient perovskite solar cells. **RSC Advances**, v. 7, n. 31, p. 19030-19038, 2017.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D.; H. E ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, 2007.

YOKOYAMA, T. MASUDA, H.; SUZUKI, M.; EHARA, K.; NOGI, K.; FUJI, M.; FUKUI, T.; SUZUKI, H.; TATAMI, J.; HAYASHI, K.; TODA, K.; Basic Properties And Measuring Methods Of Nanoparticles. In: HOSOKAWA, M.; NOGI, K.; NAITO, M.; YOKOYAMA, T.; **Nanoparticle Technology Handbook**. Amsterdam: Elsevier, 2008. p. 3 - 48

YOSHIDA, T. Leaching of Zinc Oxide in Acidic Solution. **Materials Transactions**, v. 44, n. 12, p. 2489-2493, 2003.

YUAN Y., LEE T.R. Contact Angle and Wetting Properties. In: BRACCO G., HOLST B. **Surface Science Techniques. Springer Series in Surface Sciences**, v. 51. Springer: Berlin, Heidelberg, 2013. p. 3-34.

ZABEL, R.; MORRELL, J. **Wood Microbiology. Decay and its prevention**. Oxford: Elsevier Science, 1992. 476p.