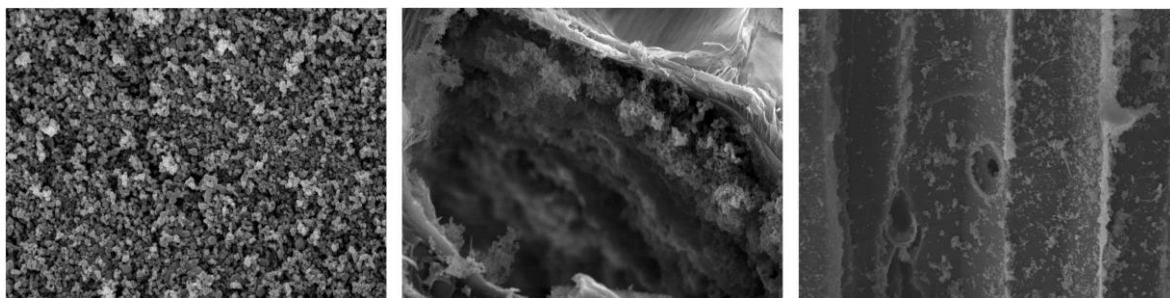




PAULA ZANATTA

Modificação da madeira de *Pinus elliottii* com dióxido de titânio por meio do sistema solvotérmico assistido por micro-ondas



Tese de doutorado

Centro de Desenvolvimento Tecnológico (CDTec)

Ciência e Engenharia de Materiais

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Centro de Desenvolvimento Tecnológico

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais



Tese de doutorado

Modificação da madeira de *Pinus elliottii* com dióxido de titânio por meio do sistema solvotérmico assistido por micro-ondas

Paula Zanatta

Pelotas, 2018

Paula Zanatta

Modificação da madeira de *Pinus elliottii* com dióxido de titânio por meio do sistema solvotérmico assistido por micro-ondas

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Mário Lúcio Moreira

Co-orientador: Prof. Dr. Darci Alberto Gatto

Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a. Marília Lazarotto

Pelotas, 2018

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

Z11m Zanatta, Paula

Modificação da madeira de *Pinus elliottii* com dióxido de titânio por meio do sistema solvotérmico assistido por micro-ondas / Paula Zanatta ; Mário Lúcio Moreira, orientador ; Darci Alberto Gatto, Marília Lazarotto, coorientadores. — Pelotas, 2018.

141 f. : il.

Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2018.

1. Tecnologia da madeira. 2. Tratamento de madeira. 3. Produto florestal. 4. Proteção da madeira. 5. Cerâmica. I. Moreira, Mário Lúcio, orient. II. Gatto, Darci Alberto, coorient. III. Lazarotto, Marília, coorient. IV. Título.

CDD : 620.11063

Elaborada por Aline Herbstrith Batista CRB: 10/1737

Paula Zanatt

Modificação da madeira de *Pinus elliottii* com dióxido de titânio por meio do sistema solvotérmico assistido por micro-ondas

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 30 de julho de 2018.

Membros da banca:

1. Cristiane Raubach Ratmann, Doutora em Química no ano de 2013 na Universidade Federal de São Carlos.
2. Rafael Beltrame, Doutor em Engenharia Florestal no ano de 2012 na Universidade Federal de Santa Maria.
3. Joel Pavan, Doutor em Ciências no ano de 2011 na Universidade Federal de Rio Grande do Sul.
4. Elessandra da Rosa Zavareze, Doutora em Engenharia e Ciência de Alimentos no ano de 2012 na Universidade Federal de Rio Grande.

Aos meus queridos, amados e amigos: pais **EDILIA** e **DARNES**
e irmão **DARNES JR.**

... dedico esse trabalho.

RESUMO

ZANATTA, Paula. **Modificação da madeira de *Pinus elliottii* com dióxido de titânio por meio do sistema solvotérmico assistido por micro-ondas**. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, Brasil.

A madeira é um dos materiais mais antigos utilizados pelo homem, devido à disponibilidade na natureza. Sabe-se que esta tem características superiores a de outros materiais, como, por exemplo, concreto e plástico. Contudo, por ser de origem orgânica, está propensa a deterioração por fatores bióticos e abióticos, o que ocasiona limitações quanto a sua utilização, tanto em ambiente interno quanto externo, e como consequência disso, induzem a substituição da madeira por outros materiais. Para superar esta deficiência existem os tratamentos preservantes que aumentam a sua vida útil, mas por apresentar alta toxicidade, estabelecem uma série de restrições. Sendo assim, o presente estudo teve como objetivo propor um processo mais amigável ambientalmente (solvotérmico assistido por micro-ondas) capaz de modificar a madeira a ponto de melhorar suas propriedades tecnológicas e de aplicabilidade. Este foi escolhido porque permite utilizações de tempo, energia, temperatura e etapas reduzidas para formação de novos materiais. A madeira foi modificada com a cristalização de partículas de TiO_2 em sua superfície e em parte do interior dos traqueídeos. Por meio da morfologia e das análises físicas e químicas comprovou-se o potencial futuro deste processo para tratar madeiras. Em 60 minutos e a 140°C , a madeira ficou totalmente recoberta com esferas de anatase capazes de proteger do envelhecimento causado pela radiação ultravioleta e alterar sua topografia de modo a atribuir características de hidrofobicidade. Além disso, demonstrou interação estável entre os dois materiais reduzindo a inflamabilidade e degradação térmica. Outro aspecto importante foi que o TiO_2 permaneceu na madeira após horas em teste laboratorial de lixiviação, indicando a estabilidade do material formado. Sendo assim, este estudo demonstra o potencial deste método para produzir materiais a base de madeira e cerâmica com propriedades superiores ao do material original.

Palavras-chave: tecnologia da madeira; tratamento da madeira; produto florestal; proteção da madeira; cerâmica.

ABSTRACT

ZANATTA, Paula. **TiO₂-modified pinewood by microwave-assisted solvothermal system. Doctoral thesis** - Postgraduate Program in Materials Science and Engineering, Federal University of Pelotas, Pelotas, Brazil.

Wood is one of the oldest materials used by humans due to its availability in nature. It is known that it has superior characteristics of other materials, such as concrete and plastic. However, because it is of organic origin, it is susceptible to deterioration by biotic and abiotic factors, which causes limitations on its use, both indoors and outdoors, and consequently induce the replacement of wood by other materials. To improve this deficiency there are preservative treatments that increase its shelf life, but because of their high toxicity, they have a number of restrictions. Therefore, the present study aimed to propose a more environmentally friendly process (microwave-assisted solvothermal) capable of modifying the wood in order to improve its technological properties. This process was chosen because it allows the use of time, energy, temperature and reduced steps for the formation of new materials. The wood was modified with the crystallization of TiO₂ particles on its surface and in part of the interior of the tracheids. Through the morphology and physico-chemical analyzes the future potential of this process to treat wood was proved. In 60 minutes and at 140°C, the wood was completely covered with anatase beads capable of protecting against the aging caused by ultraviolet radiation and changing its topography in order to attribute hydrophobicity characteristics. In addition, it demonstrated stable interaction between the two materials reducing flammability and thermal degradation. Another important aspect was that TiO₂ remained in the wood after hours in a laboratory leaching test, indicating the stability of the material formed. Thus, this study demonstrates the potential of this method to produce materials based on wood and ceramics with properties superior to the original material.

Keywords: wood technology; treatment of wood; forest product; wood protection; ceramics.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. REVISÃO DE LITERATURA	12
2.1 Nanotecnologia	12
2.2 Ciência da madeira.....	13
2.3 Propriedades físicas e mecânicas da madeira.....	18
2.4 Deterioração da madeira	20
2.5 Preservação/Proteção da madeira	24
2.6 Dióxido de titânio (TiO ₂)	27
2.7 Características, aplicações e síntese do TiO ₂	28
2.8 Aplicação de TiO ₂ na madeira.....	34
2.9 Referências	39
PROJETO DE PESQUISA.....	53
1 Caracterização do Problema	54
2 Objetivos e Metas	58
3 Metodologia	59
3.1 Confeção dos corpos-de-prova	59
3.2 Síntese e Caracterização do TiO ₂	59
3.3. Preparo da solução impregnante e tratamento dos corpos de prova de madeira.....	60
3.4 Caracterização da madeira tratada de TiO ₂	60
3.5 Caracterizações físicas e mecânicas	60
3.6 Caracterização biológica.....	61
3.7 Lixiviação do produto e intemperismo da madeira	61
4 Resultados e impactos esperados	62
5 Cronograma do Projeto	63
6 Referências Bibliográficas	64
RELATÓRIO DE CAMPO	66
1. Matéria prima (madeira).....	67
2. Síntese de TiO ₂ e modificação da madeira.....	67
3. Caracterizações	71
4. Universidades envolvidas	73
ARTIGO 1. <u>Microwave-assisted solvothermal: an efficient and new method to obtain hydrophobic wood surfaces</u>	80
ABSTRACT.....	82
1. Introduction.....	83
2. Materials e Methods	84
2.1 Materials	84
2.2 Synthesis of TiO ₂ and wood modification	85
2.3 Characterization	85
2.3.1 Structural and morphological analysis	85
2.3.2 Hydrophobicity and liquid water uptake	85
3. Results and discussion	86
3.1 Structural and morphological analysis.....	86
3.2 Hydrophobicity	91
3.3 Liquid water uptake.....	92
4. Conclusions	93
References	94
ARTIGO 2. <u>Redução da inflamabilidade da madeira de Pinus elliottii modificada com partículas de TiO₂</u>	98
RESUMO.....	100
1. INTRODUÇÃO	101

2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	102
2.1 Material	102
2.2 Modificação da madeira.....	103
2.3 Caracterização	103
2.3.1 Difração de Raios-X (DRX).....	103
2.3.2. Análise morfológica	103
2.3.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)	104
2.3.4 Análise térmica.....	104
2.3.5 Teste de retardamento de chamas	104
3. RESULTADOS.....	104
3.1 Caracterização da madeira modificada com TiO ₂	104
3.2 Análise Térmica.....	110
3.3 Retardamento de chamas.....	112
4. CONCLUSÕES	114
6. BIBLIOGRAFIA	115
ARTIGO 3_ TiO ₂ -modified Pinus elliottii: a pinewood presenting increased resistance to water and ultraviolet radiation.....	119
ABSTRACT.....	120
1. INTRODUCTION.....	121
2. MATERIALS AND METHODS.....	122
2.1 Materials	122
2.2 TiO ₂ -based wood modification.....	123
2.3 Characterization	123
2.4 Wettability	123
2.5 Immersion-based leaching test.....	124
2.6 Photo-stability of the wood samples.....	124
2.6.1 Colorimetry	124
3. RESULTS AND DISCUSSIONS	125
4. CONCLUSION	134
REFERENCES	135
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	139

1. INTRODUÇÃO

A madeira é um material heterogêneo que dependendo de suas características anatômicas apresenta desvantagens expressivas em relação a outros materiais quando exposta a condições adversas, como por exemplo, à água, radiação ultravioleta, esforços mecânicos, xilófagos e ao fogo. Desta forma, os usos finais podem ficar comprometidos se a madeira empregada não for submetida a métodos de preservação/proteção que aumentem a sua vida útil. Isso ocorre com maior frequência quando se trabalha com espécies exóticas, oriundas de povoamentos homogêneos de rápido crescimento, como o Pinus.

Processos utilizando modificação com materiais inorgânicos surgem como um método promissor para melhorar as propriedades da madeira que as tornam de baixa durabilidade. Esses, além de demonstrarem efetividade expressiva, são considerados amigáveis ao meio ambiente, de baixa toxicidade, e por isso, ao final de seu ciclo podem ser utilizada para outra finalidade, diferentemente dos tratamentos convencionais mais empregados nas Usinas de Tratamento no Brasil, como Arseniato de Cobre Cromatado (CCA) e Borato de Cobre Cromatado (CCB).

Melhorias na estabilidade dimensional e resistência física, mecânica e biológica são ganhos que advém de técnicas de modificação, aliados com tratamento térmico. Recentemente, observou-se que um sistema térmico assistido por micro-ondas demonstra potencial para melhorar as propriedades da madeira. Este sistema reveste sua superfície e parte de seu interior com nanopartículas cristalinas, como por exemplo, de TiO_2 , atribuindo novas propriedades ao material obtido. As condições empregadas e suas aplicações estão descritos nas seções seguintes.

Esta Tese foi estruturada para levar ao leitor maior facilidade de entendimento sobre o assunto abordado. Assim, contará com revisão de literatura sobre o tema, projeto de pesquisa utilizado para seleção do doutorado, relatório de campo e por fim três artigos científicos originados a partir do que foi desenvolvido neste período.

A **revisão de literatura** aborda assuntos relacionados à madeira e TiO_2 , bem como suas características, importância e aplicações. Nesta seção há um tópico destinado a discutir os últimos e importantes avanços nesse campo de pesquisa.

No **relatório de campo** encontram-se todos os testes iniciais, os equipamentos e as universidades envolvidas para preparo, síntese e caracterizações do material obtido.

O **artigo 1** relatou em primeira mão a formação de uma superfície hidrofóbica homogênea criada na madeira com partículas cristalinas de anatase. Este processo foi realizado com um curto período de tempo e com baixa temperatura utilizando o método térmico assistido por micro-ondas. O método demonstrou ser promissor para melhorar as respostas do material obtido em relação ao contato com a água e isso foi provado utilizando técnicas de caracterização de Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia com Dispersão de Raios-X (EDS) e ensaios de molhabilidade e imersão em água.

Em sequência ao tema, o **artigo 2** descreve a efetividade do método para proteger a madeira quando exposta ao fogo e a condições de altas temperaturas. Além da comprovação do revestimento homogêneo das partículas cristalinas por MEV e DRX, com Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) ficou evidente que o processo utilizado permite interação entre os dois diferentes materiais, a qual possibilita redução da inflamabilidade e da degradação térmica da madeira modificada.

No **artigo 3** dedicou-se em utilizar caracterizações que oferecessem maior embasamento para entender a influência do TiO_2 na madeira modificada e como as propriedades obtidas podem justificar os resultados encontrados para aplicações, principalmente em ambiente externo. Entendeu-se a importância da alteração da topografia da superfície para variar características de hidrofobicidade, a influência do recobrimento na absorção da radiação ultravioleta, na alteração de cor e na estabilidade e durabilidade destas partículas na madeira respondendo o questionamento “ao ser imersa em água, as partículas irão ser lixiviadas?”. Para isso, discutiu-se como ocorreu a modificação utilizando esquemas, análises de MEV com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG), Microscopia de Força Atômica (AFM) e ensaios de molhabilidade, lixiviação e fotoestabilidade.

Por fim, um item de **Considerações Finais** foi criado realçando os objetivos alcançados e sugestões de novas pesquisas nessa área.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Nanotecnologia

Em uma palestra ministrada por Richard Feynman em um encontro anual da American Physical Society, em 1959, deu-se início a uma visão tecnológica da possível capacidade de construir novos materiais átomo por átomo ou molécula por molécula (Bastos, 2006; Anna, 2013). A partir desta ocasião, mais precisamente após duas décadas, se abriu caminho para a nanotecnologia consolidar-se, assumindo papel importante no desenvolvimento tecnológico e, atualmente recebe investimentos em pesquisa, devido ao seu potencial de aplicação.

A nanotecnologia é uma ciência multidisciplinar que envolve o desenvolvimento e preparação de sistemas com propriedades físicas, químicas e biológicas manipulados em escala de 1 a 100 nanômetros, os quais podem atribuir propriedades singulares e diferenciadas aos materiais (Meyer e Persson, 1998; Bastos, 2006; Moraes, 2012; Gomes, 2013). Esta envolve desde o projeto, design, síntese, manipulação, caracterização, produção e até aplicação de estruturas e sistemas com o controle da forma e do tamanho nesta escala (Abreu, 2011 *apud* Bhushan 2004).

Em escala nanométrica, os compostos revelam alteração em propriedades específicas, como: estabilidade, reatividade química, condutividade elétrica, habilidade de interação com moléculas e sistemas, tolerância à temperatura, entre outras (Silva, 2004; Nasir, 2010). Essa mudança nas propriedades dos materiais ocorre apenas nessa escala e é atribuída ao efeito causado pelo pequeno número de átomos que limita o movimento dos elétrons e ao significativo aumento da área de superfície em relação ao volume (Alencar, 2008; Goldman e Otranto, 2012).

Devido aos grandes avanços da indústria, é crescente a exigência por sistemas ou materiais que apresentem propriedades e desempenho melhores em relação aos já existentes. Por este motivo, há uma infinidade de áreas em que a nanotecnologia vem oferecendo contribuição (científica e tecnológica), algumas das quais já possuem produtos e sistemas nanométricos disponíveis no mercado. Dentre estas, destacam-se os seguintes setores: alimentícios, odontológicos, cosméticos eletrônicos, farmacêuticos, hospitalares, agrícola e ambiental (Paschoalino et al., 2010; Melo, 2012; Cancino et al., 2014; Lima et al., 2014).

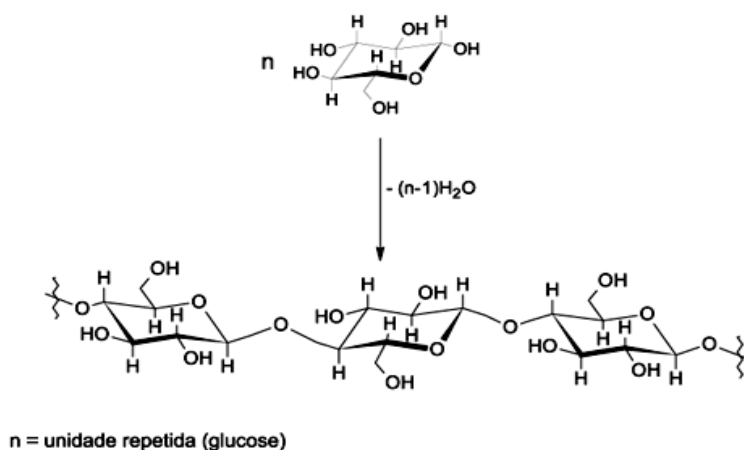
Vários sistemas nanométricos estão sendo explorados e em processo de desenvolvimento e otimização por meio de pesquisas, como por exemplo, a modificação da madeira com partículas nanométricas ou formação de nanocompósitos a base de madeira. Nesse contexto, enfatiza-se uma das descobertas no meio científico: o revestimento e incorporação de nanopartículas na superfície e no interior da madeira. Tais processos têm o intuito de introduzir novas tecnologias que possam modificar a madeira para proporcionar melhorias quanto à resistência ao fogo, água, fungos, bactérias, exposição de luz ultravioleta e aos esforços mecânicos (Cristea et al., 2010; Vlad-Cristea et al., 2012; Salla et al., 2012; Filpo et al., 2013; Wei et al., 2013; Mahr et al., 2013; Gao et al., 2015; Liu et al., 2015; Zheng et al., 2015).

Estas pesquisas estão dedicando-se em modificar as propriedades da madeira com técnicas, métodos e processos relacionados com a nanotecnologia, objetivando a redução dos impactos ambientais e aumento do desempenho do material quando exposto a condições adversas. O trabalho de Strategis (2004) relata que os produtos preservantes de madeira mais utilizados industrialmente já eram considerados tóxicos ao ambiente e quando em contato com a água são facilmente lixiviados. Por este motivo, há muitos estudos seguindo esta linha, isto é, direcionados para preservação/proteção da madeira aliados com a nanotecnologia para que o produto permaneça mais tempo na madeira e seja liberado conforme necessidade.

2.2 Ciência da madeira

A madeira é considerada um compósito natural, em que a matriz e o reforço são polímeros, constituídos fundamentalmente de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio (Padilha, 2000; Klock et al., 2005). Sua classificação como um compósito natural é devido à disponibilidade na natureza e por ser caracterizada como uma matriz representada por um conjunto de fibras de celulose resistentes e flexíveis envolvidas por cadeias de hemicelulose, o qual é reforçado por um material mais rígido, a lignina (Panshin e Zeeuw, 1970; Callister, 2000; Askeland e Phulé, 2008). A celulose se une a uma monocamada de hemicelulose por pontes de hidrogênio, circundadas por cadeias de hemicelulose e lignina, que estão associadas entre si por interação física e ligações covalentes (Carvalho et al., 2009).

A celulose é o polímero majoritário da parede celular da madeira, perfazendo aproximadamente 40-50% da sua constituição (Foelkel, 1977). Trata-se de um polímero com cadeia linear de alto peso molecular, constituído por 9.000 a 15.000 unidades monoméricas de β -D-glicose (Figura 1), cuja função é estrutural (Sjöström, 1981; Moraes, et al., 2005). Sua estrutura é representada por regiões altamente ordenadas, cristalinas, intermediadas por regiões menos ordenadas, e assim consideradas amorfas. O grau de cristalinidade referente à proporção dessas regiões influencia diretamente nas propriedades da madeira, como por exemplo, maior resistência à tração e capacidade à absorção de água do meio externo quando há maior percentual de regiões amorfas (Lengowski et al., 2013).



Fonte: Moraes et al., 2005

Figura 1. Formação da cadeia de celulose pela união de unidades monoméricas de β -D-glicose.

O termo hemicelulose refere-se a um grupo de polissacarídeos de cadeia mais curta, ramificada e de baixa massa molecular, quando comparado à celulose, atuando como agente de ligação entre celulose e a lignina (Andrade, 2008). Constitui de 15-35% da composição da parede celular e é representado por cerca de 60 a 300 unidades glicosídicas de diferentes unidades de carboidratos: glucose, manose, galactose, xilose e arabinose, associados à ácidos urônicos (Figura 2) (Palma, 1993; Andrade, 2006; Pereira, 2008). Devido à ausência de regiões cristalinas, baixa massa molecular e configuração ramificada, absorvem água facilmente e juntamente com a lignina atribui maior elasticidade para a madeira (Guimarães, 2013).

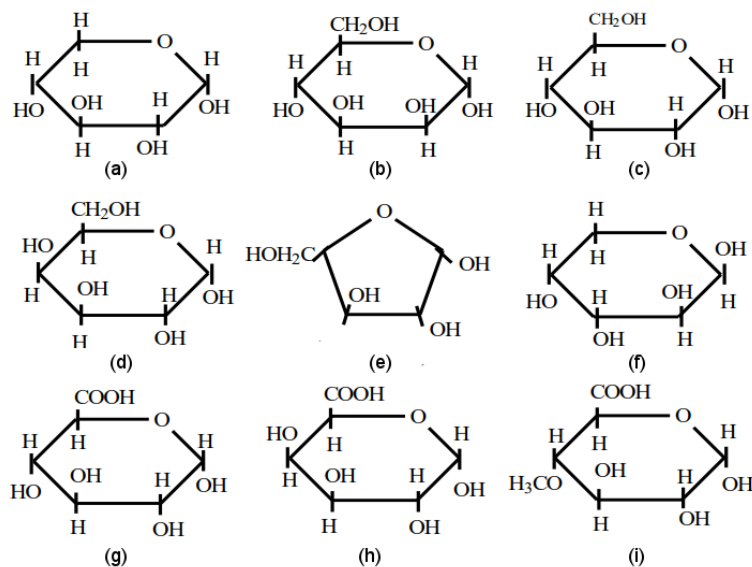
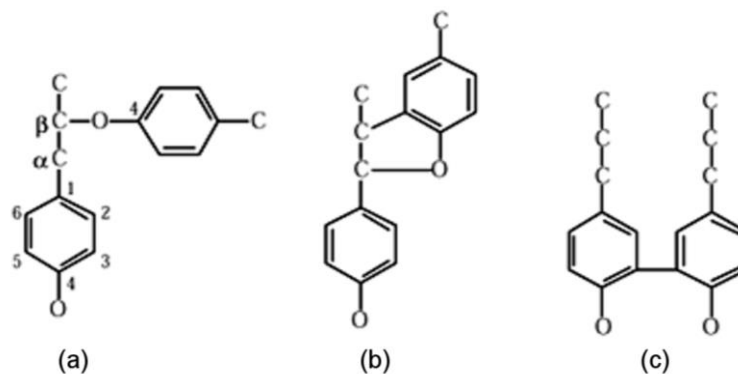


Figura 2. Exemplos de carboidratos que constituem o grupo hemicelulose. (a) xilose; (b) manose; (c) glucose; (d) galactose; (e) arabinosepiranose; (f) arabinosefuranose; (g) ácido galactourônico; (h) ácido glucourônico; (i) ácido metilglucourônico.

Durante o desenvolvimento das células, a lignina é incorporada como o último componente na parede celular da madeira, fortalecendo e enrijecendo-a, constituindo cerca de 18-25% e de 25-35% em angiospermas e gimnospermas, respectivamente (Foelkel, 1977; Guimarães, 2013). Esta é formada a partir da oxidação seguida da polimerização de três monômeros fenilpropanos (Figura 3). Esta é definida como uma substância com pouca afinidade com água, amorfa e de estrutura tridimensional e ramificada, que se caracteriza pelo elevado número de grupos OCH_3 e de grupos OH (Abreu, 2005; Hill, 2006; Silva, 2011). A sua complexidade, quando comparado com as polioses (celulose e hemicelulose) é devido aos diferentes álcoois precursores e ao grande número de possíveis combinações entre os mesmos (Marabezi, 2009; Ogata, 2013).

A parede celular da madeira é dividida em três regiões (Figura 4): lamela média (LM) parede primária (P), parede secundária, esta última subdividida em externa (S1), média (S2) e interna (S3). A proporção entre os componentes poliméricos depende da espécie vegetal e varia de camada para camada. A maioria da celulose está presente na camada S2, mais espessa e com maior influência sobre muitas propriedades macroscópicas da madeira. As camadas S1 e S3 são as ricas em hemiceluloses, variando de 50-70%. A região mais lignificada é a LM, que

promove a união entre as células e a parede primária (Philipp e D'Almeida, 1988; Klock et al., 2005; Carvalho et al., 2009). Esta proporção é dada de modo geral, uma vez que a composição varia nas diferentes partes da árvore, nas estruturas especializadas, no tipo de lenho, nos diferentes grupos vegetais e é influenciada pelas condições edafoclimáticas (solo e clima) proporcionadas em seu crescimento.



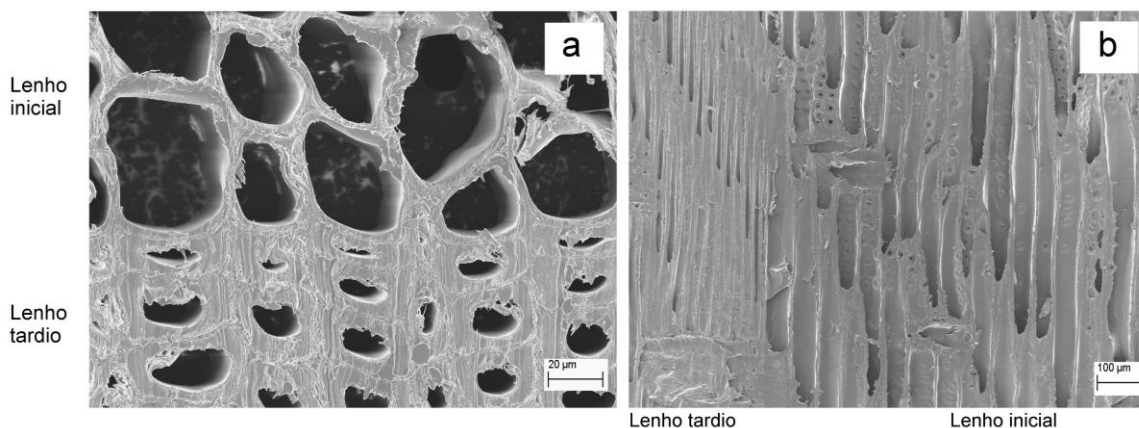
Fonte: Marabezi (2009).

Figura 3. Precursores das ligninas. (a) álcool p-cumarílico; (b) álcool coniferílico; (c) álcool sinapílico.

A madeira, por ser um material heterogêneo, apresenta diferentes tipos de estruturas especializadas, com determinadas propriedades específicas. Estas são fruto de uma combinação química de diferentes tipos de células que agem conjuntamente em prol das necessidades de uma planta viva, seja para a condução de seiva bruta e elaborada, sustentação do corpo das plantas ou para armazenamento de produtos bioquímicos (Wiedenhoeft, 2010). No caso das gimnospermas, como o *Pinus elliottii*, apresentam basicamente: parênquima axial e radial, canal resinífero e traqueídeos, os quais são responsáveis por realizar o processo de armazenagem de substâncias, secreção de resina e sustentação da madeira, respectivamente.

Este grupo produtor de madeira (do gênero *Pinus*) compõe um material de 90 a 95% de traqueídeos axiais, que são células alongadas com parede celular de espessura variada, de 4 a 6 lados, espaço vazio no interior (lúmen) e extremidades fechadas (Hasegawa, 2003; Klock et al., 2005). Os traqueídeos de paredes delgadas provêm de zonas de lenho inicial e os de parede espessa de lenho tardio, os quais são mais compridos (Figura 4). De modo geral, o comprimento varia de 2,5 a 5,0 mm e é cerca de 100 vezes ou mais sua largura, para ambos os lenhos

(Larson et al., 2000; Wheeler, 2002). Para a espécie de *Pinus elliottii* encontra-se traqueídeos com média de 5,0 mm de comprimento, sendo que os valores de maior grandeza são conferidos nas idades iniciais (Palermo et al. 2013). Há ocorrência de traqueídeos radiais, em menor quantidade, dispostos no sentido radial da peça. Características estas influenciadoras na suscetibilidade em absorver líquidos.



Fonte: pessoal.

Figura 4. Microscopia Eletrônica de Varredura dos traqueídeos de lenho inicial e tardio na espécie de *Pinus elliottii*. (a) plano transversal (b) plano radial.

Como mencionado anteriormente, a madeira é um material heterogêneo, no qual podem ser encontradas expressivas variações na sua composição química e anatômica entre espécies, as quais refletem nas propriedades físicas, mecânicas e biológicas deste. Dentro da mesma espécie, estas diferenças também ocorrem conforme a idade, posição na árvore, fatores genéticos e ambientais (Shimoyama, 1990; Lobão et al., 2004).

Durabilidade natural, trabalhabilidade, cor, resistência mecânica, higroscopicidade, poder calorífico e grande parte das características físico-mecânica podem ser determinadas pela qualidade e proporção relativa dos diferentes componentes que compõe a estrutura da madeira (Varejão et al., 2010). A composição dos seus constituintes pode servir como embasamento para destinar o emprego adequado da mesma. Rowell (1990) afirma que para atribuir à madeira a utilização mais conveniente, explorando todo o seu potencial, é necessário conhecer as características dos componentes da madeira e do papel que cada um exerce nas suas propriedades.

2.3 Propriedades físicas e mecânicas da madeira

Segundo Araújo (2007) a massa específica da madeira é de grande importância quando se estuda as propriedades físicas e mecânicas. Esta pode ser considerada a mais importante na caracterização tecnológica da madeira, pois sua variação influencia estreitamente na estabilidade dimensional e na resistência mecânica da mesma (Arganbright, 1971). Essa propriedade tem relação direta com a composição química da madeira e revela a quantidade de material lenhoso da parede celular, representada pela relação de massa e volume, em uma determinada umidade (Nahuz, 1974; Richter e Burger, 1978; Siau, 1984).

Existem dois tipos de massa específica: a) básica: definida como a relação entre a massa seca para teor de umidade a 0 % e volume saturado em água; b) aparente: é a relação entre a massa e o volume, determinada nas mesmas condições de umidade, 0% ou 12% de umidade, por exemplo (Foelkel et al., 1971).

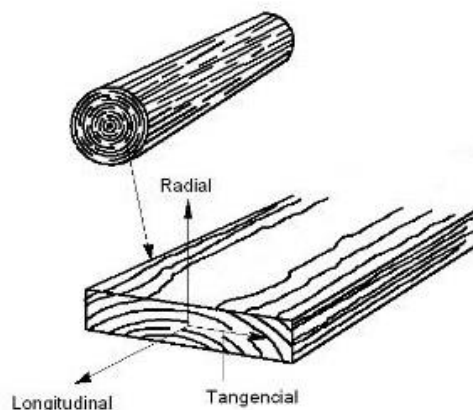
Devido a heterogeneidade deste material, a massa específica pode variar de 0,13 a 1,40 g.cm⁻³ entre as espécies (Araújo, 2007). Palermo et al. (2013) em estudo de transição dos lenhos verificaram massa específica aparente média de 0,63 g/cm³ em indivíduos de *Pinus elliotii* com 35 anos de idade e Melo et al. (2013) encontraram uma massa específica básica média de 0,36 g/cm³ para indivíduos com 14 anos.

A variação da massa específica de uma determinada espécie é reflexo da composição química e anatômica da madeira, isto é, quantidade e presença de celulose, hemicelulose, lignina, extrativos e também das dimensões dos elementos anatômicos como comprimento, largura, espessura da parede e diâmetro do lúmen dos traqueóides, proporção e distribuição dos tecidos no lenho; bem como, idade e condições de crescimento e manejo (Panshin e Zeeuw, 1970; Arganbright, 1971; USDA, 1974; Araújo 2007).

Ainda que as propriedades físicas e mecânicas da madeira sejam significativamente influenciadas pela massa específica, há outros fatores de grande importância, como a estabilidade dimensional, oriunda do fenômeno de retratibilidade. Esta é a movimentação da madeira (inchamento ou contração) pelo ganho ou perda de água abaixo do ponto de saturação das fibras ($\pm 30\%$ de umidade). O princípio da retratibilidade se deve ao fato de as moléculas de água estarem ligadas por pontes de hidrogênio às microfibrilas dos polissacarídeos que formam a madeira, e quando estas são forçadas a sair, deixam um espaço, e as

forças de coesão tendem a reaproximar as microfibrilas, causando, portanto, contração da madeira. O inverso ocorre para o inchamento, ou seja, quando a água é adsorvida, tende a penetrar entre as microfibrilas, causando o afastamento destas (Oliveira et al., 2010).

Esta variação dimensional é maior no plano anatômico tangencial que no radial, enquanto que a retração longitudinal é praticamente desprezível (Junior e Garcia, 2004) (Figura 5). Os valores da contração tangencial correspondem ao dobro dos valores encontrados na radial e vinte vezes maiores que os detectados no sentido longitudinal (Remade, 2001). Essa diferença entre a retratibilidade radial e a tangencial é atribuída pelos raios e pelo arranjo helicoidal diferente das microfibrilas nas paredes tangenciais e radiais dos traqueídeos (Kollmann e Cotê, 1968).



Fonte: Meireles e Pala (2010).

Figura 5. Plano anatômicos da madeira.

Os efeitos combinados da retração tangencial e radial, nomeado como anisotropia, ocasionam mudanças na forma das peças de madeira e variam entre espécies e peças, dependendo do modo que se conduz a secagem e/ou do próprio comportamento da madeira.

De modo geral, segundo Oliveira et al. (2010), as madeiras mais densas, por terem maior concentração de células com paredes mais espessas, tendem a absorver mais água por unidade de volume e, conseqüentemente, a expandir ou contrair mais que àquelas de menor massa específica. Contudo, esta afirmação pode ser mascarada pela presença e quantidade de extrativos (Chafe, 1986; Chafe, 1987).

Na maior parte das situações de uso, a umidade do ar é um fator não controlável e inconstante e, em razão da sua característica higroscópica, a madeira tende ao equilíbrio com o ambiente, estando sujeita, portanto, variações nos valores obtidos em ensaios físicos e mecânicos (Araújo, 2007).

Tanto a massa específica quanto a retratibilidade influenciam expressivamente nas propriedades mecânicas da madeira. A massa específica básica é considerada diretamente proporcional à resistência mecânica de um material, entendida como uma das mais influentes e boa indicadora para essa propriedade (Lobão et al., 2007; Amaral et al., 2012). Green et al. (2000) citaram que essas propriedades mecânicas também são afetadas pelas mudanças no teor de umidade abaixo do ponto de saturação das fibras, diminuindo com o aumento desse teor.

Para estimar a resistência mecânica da madeira submetida a uma força aplicada, normalmente são feitos testes que determinam dois parâmetros: módulo de ruptura (MOR) e módulo de elasticidade (MOE). Estes são de grande importância na caracterização tecnológica da madeira e podem ser originados em ensaios de flexão estática, por exemplo (Junior e Garcia, 2007). Haselein et al. (2000) verificaram em ensaios de flexão estática para *Pinus elliottii* aos 30 anos de idade, valores médios de 807 kgf/cm² para MOR e 92.400 kgf/cm² para MOE, dos quais foram 39 e 36% maiores em amostras mais próximo à casca, em relação a medula.

O conhecimento das propriedades físicas e mecânicas da madeira é fundamental e necessário para determinar o uso adequado a que será destinada. Ainda, é importante que essas informações sejam combinadas com outros fatores, como por exemplo, a resistência à deterioração biótica e abiótica. Este estudo conjugado de todas as propriedades permite que as madeiras sejam classificadas para diferentes usos.

2.4 Deterioração da madeira

Por a madeira ser um material de origem orgânica, quando sujeita a intempéries cotidianas, pode ser atacada por organismos biodeterioradores (xilófagos), como fungos, bactérias e insetos (Faherty e Williamson, 1995). Agentes físicos, considerados abióticos, que também ocasionam baixo desempenho da madeira e comprometem sua vida útil, são: radiação ultravioleta, fogo e água (já mencionada anteriormente).

Os fungos são os xilófagos de maior agressividade, podendo decompor totalmente a madeira ou apenas causar manchas, de modo que, podem ser classificados como apodrecedores, emboloradores e manchadores (Rocha, 2001). Entre estes, os apodrecedores são os mais preocupantes, pois causam degradação enzimática na parede celular, ocasionando perda de massa e alteração das propriedades da madeira, afetando primeiramente a dureza, seguida da habilidade de resistir ao impacto e a flexão estática (Oliveira et al, 1988; Highley, 1999). Nesta classe podem causar doenças de podridão mole, parda e branca, cada uma com sua especificidade quanto à intensidade de degradação e tipo de componente a ser degradado (Oliveira, et al. 1986; Appel et al., 2006).

O crescimento de fungos é mais favorável onde o oxigênio atmosférico é pleno em temperaturas entre 20 e 40°C, em madeira moderadamente ácida e que se encontra com umidade maior de 20%. A temperatura ideal para a proliferação de fungos está em torno de 25°C e pH de 2,0 a 7,0 (Pinheiro, 2001).

Com o conhecimento de que a madeira é suscetível ao ataque destes organismos deterioradores sob condições específicas, existe a equivocada ideia de que a vida útil da mesma é curta, sendo, na maioria dos casos, substituída por outros materiais, principalmente em construções civis (Calil Junior e Dias, 1997). Entretanto, Vivian et al. (2014) afirmam que quando preparada com tecnologias de secagem, tratamento preservante e protetivo adequados, torna-se um material muito durável, com proteção efetiva por períodos superiores a 50 anos.

Segundo Klock et al. (2005), uma das melhores maneiras de contribuir para preservar a madeira a campo ao ataque destes micro-organismos, após a colheita da árvore, é realizar uma secagem ao ar livre que garanta um teor de umidade abaixo de 20%, entretanto nem sempre isso é possível, dependendo do local de abate. Por este motivo Barillari e Freitas (2002) recomendam que quando a madeira é submetida a condições adversas ou em contato com solo, torna-se necessário utilizar espécies de alta durabilidade. Caso isto não seja possível, espécies de baixa durabilidade podem serem empregadas, desde que tenham facilidade de impregnação quando submetidas a tratamentos preservantes ou protetivos. Este é o caso do gênero *Pinus*, muito utilizado em ambientes externos, considerado de baixa resistência biológica, mas com alta capacidade de permeabilidade às soluções preservativas, o que garante um tratamento eficaz e permite uma durabilidade superior comparada a madeira sem tratamento (Barillari, 2003; Brazolin et al. 2009).

Outro fator que compromete a vida útil da madeira é o comportamento desta quando exposta a radiação solar, pois ocasiona a decomposição de sua superfície. Neste caso, primeiramente ocorre a modificação na cor, seguida da perda de propriedades mecânicas (González et al., 2010). A radiação visível penetra cerca de 200 μm e a radiação ultravioleta consegue penetrar até uma profundidade de 75 μm , dependendo da cor natural da madeira. Esta última, apesar de ser mais superficial, é a responsável pela deterioração, visto que sua energia é suficiente para penetrar e quebrar as ligações dos polímeros constituintes da madeira (Pastore, 2004).

Hon (2001) explica que a taxa de formação e o tipo de radical da celulose depende do comprimento de onda da fonte de irradiação. Com comprimentos de onda maiores que 340nm provocam a cisão dos monômeros de glicose (posições C1 e C4 da ligação glicosídica) e formam radicais alcoxi e carbônicos. Adicionalmente, em comprimentos de onda entre 280 e 340nm, preferencialmente nas posições C1 e C5 ocorre a dehidrogenação. Já entre 254 e 280nm, há a quebra das ligações C5 e C6, ou seja, as cadeias de celulose que estão ligadas entre si são desconectadas. A lignina é o principal constituinte responsável pela fotodegradação da madeira, devido ao grande número de grupos reativos. Segundo Mitsui e Tsuchikawa (2005), a mudança de cor da madeira pela ação da luz está relacionada à produção de quinonas (extrativos que mudam a cor da madeira) e tem início após a degradação da lignina por oxidação. Há um esquema proposto por Leary citado por Johansson (2000), indicando que inicialmente os cromóforos primários das ligninas absorvem a luz UV próxima e que a energia absorvida leva à quebra de ligações éter da lignina e produz radicais. Estes radicais reagem com a lignina para produzir radicais fenóxi e cetílicos, aonde este primeiro grupo é oxidado e formam as quinonas amarelas, cetonas aromáticas, quinonas, aldeídos e ácidos, que passam a agir como cromóforos secundários; e, o último grupo se quebra e forma mais radicais fenóis em conjunto com cetonas, agindo também como cromóforos secundários. Os cromóforos secundários também absorvem luz e, assim, a fotodegradação das ligninas continua de modo cíclico.

Sabe-se que a madeira pela sua composição é um combustível sólido, e por isso, quando aquecida produz gases combustíveis que quando expostos ao calor, queimam e produzem chama, ocasionando sua deterioração (Figuerola e Moraes, 2009). Neste processo de queima por exposição a altas temperaturas, há produção de compostos químicos voláteis, gases, vapor d'água, fumaça, cinzas e carvão. Os

mesmos autores destacam que tanto a madeira quanto o carvão oriundo da combustão são isolantes térmicos e retardam o fluxo de calor para o interior da seção, abrandando a velocidade da degradação térmica e retardando o avanço da frente de carbonização. Pinto e Callil Junior (2011) afirmam que as consequências da ação térmica na madeira como material estrutural resulta em alterações em suas propriedades mecânicas e redução da seção resistente do elemento estrutural pela formação do carvão. Deste modo, a estabilidade da estrutura será afetada e pode entrar em colapso, dependendo da proporção, tempo de queima e esforço externo.

A degradação térmica da madeira é descrita por vários autores e dividida por faixas de temperatura. Rowell e Dietenberger (2013) asseguram que uma análise termogravimétrica detalhada traz informações relevantes para o entendimento deste processo. Assim, a madeira quando aquecida a 100°C passa por pequenas reações químicas e toda umidade de sua estrutura é vaporizada e na medida que aumenta a temperatura, até 200°C ocorrem poucas reações e não entra em ignição (pirólise lenta). Acima de 200°C, esses fenômenos se refletem na perda acelerada de massa, a qual coincide com a redução da resistência mecânica da madeira decorrente do aumento da temperatura (Poncsák et al., 2006). Entre 200 e 280-300°C, as ligações químicas começam a quebrar por meio de desidratação e despolimerização e, inicia-se a produção de gases voláteis e uma condição exotérmica é atingida (pirólise rápida). Entre 300-500°C ocorre grande liberação de monóxido de carbono, metano, metanol, ácido acético, alcatrão e vapor de água suficientes para manter a chama. A perda de massa nesta condição é da ordem de 70% em relação à massa original. Em 500°C o carvão incandesce e se consome.

Segundo Schaffer (1973) e Figueroa e Moraes (2009), se tratando dos componentes químicos da madeira, a degradação da hemicelulose ocorre entre 180-320°C, pela sua natureza amorfa e baixo peso molecular. A celulose apresenta perda de 83% de seu peso inicial aos 370°C e a lignina é termicamente mais resistente que os polissacarídeos que compõem a madeira, com uma degradação situada entre 225-450°C. Na literatura encontram-se diferentes valores para estas faixas de temperaturas, no entanto, segundo Pinto e Calil Junior (2006) as variações são mínimas e os processos envolvidos não apresentam variações significativas. Esta condição pode estar relacionada a heterogeneidade do material em questão, visto que estes componentes apresentam características químicas, proporção e

distribuição na parede celular que varia de espécie para espécie e até mesmo entre peças, e são totalmente dependentes do crescimento da árvore.

E por fim, mas não menos importante, a água é um agente físico de extrema relevância na utilização da madeira, já que quando exposta a condições de umidade responde rapidamente quanto à mudanças na sua parede celular e pode fornecer ambiente adequado para desenvolvimento de organismos xilófagos. Dentre os três locais em que a água pode estar presente, a de maior atenção é a água de impregnação, a qual está presente na parede celular. A variação de umidade dentro das peças de madeira promove defeitos, como: rachaduras, encurvamento, quando a peça atinge um teor de umidade inferior ao ponto de saturação das fibras, pela ocorrência de alteração de volume.

Assim, a durabilidade e vida útil da madeira estão atreladas às suas próprias características, condições na empregabilidade e busca por técnicas e soluções para prolongar e potencializar ao máximo seu uso.

2.5 Preservação/Proteção da madeira

Atualmente, para evitar o ataque de xilófagos, utilizam-se preservantes de madeira com produtos químicos tóxicos a estes organismos. E, para que sejam considerados eficazes precisam apresentar características como: penetração profunda ou total cobertura, baixa ou nula evaporação, resistência à lixiviação por água ou umidade do solo, possuir baixo custo e não apresentar toxicidade ao homem e animais domésticos nas concentrações específicas para o tratamento (Lepage, 1986). No entanto, os mais utilizados comercialmente são tóxicos ao meio ambiente e vêm passando por determinadas restrições, principalmente nos países desenvolvidos (Brand et al., 2006). Entre estes, os produtos mais empregados mundialmente como preservantes e de atuação prolongada são borato de cobre cromatado (CCB) e arseniato de cobre cromatado (CCA), sendo o último o mais eficaz e empregado no Brasil (Appel et al. 2006). Segundo Vidal et al. (2015), o setor de preservação no Brasil utiliza consideravelmente estes produtos, não havendo restrições para seu uso.

Devido à presença de cromo e arsênio do CCA, as preocupações relacionadas à lixiviação destes elementos e as dúvidas sobre o destino final dos resíduos da madeira tratada, vêm comprometendo cada vez mais as atitudes dos consumidores em relação ao uso do material que contém o produto (Forest e

Wildlife, 2004a; Brand et al. 2006). Por isso, nos últimos anos, a área de tecnologia da madeira vem passando por uma fase crucial, onde se dá mais importância a estudos que são direcionados para produção de produtos e processos com menor potencial de danos ambientais e à saúde (Brand et al. 2006). Diante disto, a tendência mundial é buscar produtos cuja liberação de elementos tóxicos seja minimizada e substituam principalmente o arsênio e o cromo (Remade, 2006).

Para Wilkinson (1979), as substâncias com maior eficácia apresentam toxicidade e os produtos relativamente atóxicos são ineficientes como preservantes. Por isso torna-se difícil encontrar um preservativo ideal que atenda todas as necessidades citadas. Por enquanto, o CCA é considerado o mais eficaz em proteger a madeira contra agentes degradadores, mas desde a descoberta da sua toxicidade, estudos vêm sendo desenvolvidos visando tratar a madeira de forma mais segura ambientalmente.

Na tentativa de criar um preservativo alternativo ao CCA, substitui-se o elemento arsênio pelo boro, originando o CCB, com o intuito de diminuir o risco ambiental. Porém, quando em condições de umidade existem dúvidas quanto a sua resistência a lixiviação e então no combate aos organismos xilófagos, em longo prazo, devido à baixa fixação do boro na madeira (Lepage, 1986; Moreschi, 2012). Por este motivo, o CCB não expandiu no mercado industrial como o CCA, e representa menos de 15% nas usinas de preservação no Brasil (Silva, 2006).

Quanto à eficiência destes produtos, a madeira de *Pinus* tratada com CCA apresenta uma maior resistência biológica, seguida por madeira tratada com CCB. Sendo que ambos os produtos proporcionam durabilidade superior a 30 anos. Em contrapartida, na ausência de tratamento preservativo, madeiras deste gênero apresentam, quando em contato com o solo, geralmente, uma durabilidade natural inferior a 2 anos (Barillari, 2002).

Na última década, comercialmente, uma alternativa bastante aceitável, do ponto de vista ecológico, para proteger a madeira ao ataque biológico e proporcionar maior estabilidade dimensional, é modificação física da madeira através do tratamento térmico (160-220°C), conhecido como termorreificação (Lekounougou e Kocaeffe, 2014). Esta promove a volatilização e degradação térmica de alguns constituintes da parede celular, o que diminui o interesse dos xilófagos pelo material (Przybysz et al. 2013).

Estudo realizado por Modes (2010) mostra que o tratamento térmico também é um método que aumenta a durabilidade biológica e causa menor impacto ambiental. Ao submeter a madeira de *Pinus taeda* a 160°C/1h em estufa, percebeu-se uma desaceleração no processo de degradação da madeira causada por fungos de podridão branca (*Trametes versicolor*) promovendo um aumento de 17,19% na resistência ao degradador em relação às amostras controle. Entretanto, a aplicação deste pode vir a comprometer a resistência mecânica e física do material (Euflosino, 2012). Jermannaud et al. (2002) comprovaram uma elevação de 50% na estabilidade das peças de madeira termorretificadas entre 180 e 200°C. Guller (2012) mostra que o tratamento térmico reduz a massa específica à medida que a temperatura e o tempo de exposição aumentam. E assim, em uma condição ideal de tempo e temperatura é possível alcançar um aumento de 66% a estabilidade dimensional para espécies de pinus.

Outro tratamento alternativo, aliado a nanotecnologia, tem como princípio, utilizar óxidos metálicos com propriedade fotocatalítica na superfície e/ou no interior da madeira, objetivando protegê-la quando exposta à fungos apodrecedores, radiação ultravioleta oriunda da luz solar, ao fogo e a água, melhorando seu desempenho e aumentando sua vida útil (Salla et al., 2012; Filpo et al., 2013; Mahr et al., 2013; Fufa et al., 2013; Zanatta et al., 2017).

Neste caso, a hidrofobização da superfície da madeira ocorre pelo bloqueio do contato entre os grupos hidroxila superficiais e umidade circundante, o que serve para evitar a absorção de água do meio ambiente (Kocaefe et al., 2015). Este bloqueio pode ocorrer por meio da formação de uma camada ou filme espesso, de rugosidade adequada, que evite a absorção da água nas cavidades do material e/ou por modificação superficial, o que implica em uma interação química entre os radicais e o material inorgânico.

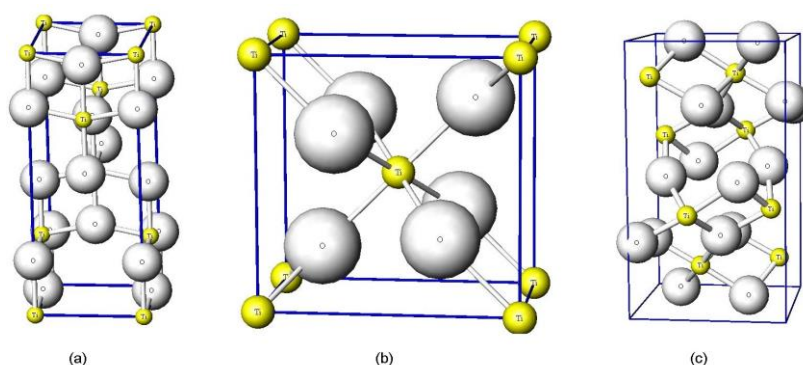
Filpo et al. (2013) ao tratar oito espécies madeireiras com uma solução contendo nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂) e realizar o ensaio de apodrecimento acelerado a fungos apodrecedores, constataram que a atividade fotocatalítica das nanopartículas impede a colonização fúngica ao longo do tempo. Salla et al. (2012) também estudando o potencial destes óxidos fotocatalíticos, conseguiu resultados interessantes utilizando óxido de zinco (ZnO) na sua superfície, onde efetivamente protegeu a madeira da exposição à radiação ultravioleta, evitando a quebra das ligações da lignina.

O conhecimento e informações sobre a viabilidade econômica e a eficácia de um tratamento alternativo aos tradicionais, demandam um tempo maior de pesquisa até que o mesmo possa se concretizar e tornar efetivamente um produto comercial (Brand et al. 2006). Acredita-se que a tecnologia da madeira, aliada a nanotecnologia, envolvendo a produção de um compósito madeira/cerâmica ou modificação da madeira com materiais inorgânicos, possa ser o caminho mais promissor para produzir o preservativo ideal de madeira.

2.6 Dióxido de titânio (TiO₂)

O titânio é um metal de número atômico 22 e peso atômico 47,90 μ , que quando em contato com oxigênio ou água forma óxido de titânio aliado a temperaturas específicas pode estar nas seguintes estruturas: TiO, Ti₂O₃ ou TiO₂, sendo este último o mais comumente encontrado.

O TiO₂ pode ser obtido na forma de três polimorfos distintos: dois de natureza tetragonal e um mais raro de estrutura ortorrômbica, conhecidos como anatase, rutilo e brookita, respectivamente, conforme Figura 6. Os dois primeiros, apesar de apresentarem o mesmo sistema cristalográfico, se diferenciam pelas distorções e disposições de seus octaedros constituídos por um átomo de titânio (Ti⁺⁴) coordenado a seis átomos de oxigênio (O⁻²) (Qourzal et al., 2005; Pereira, 2010). Já a brookita possui cada átomo de titânio coordenado por seis átomos de oxigênio não exatamente equivalentes, se dispondo em zig-zag, o que reduz a simetria do sistema devido ao número reduzido de operações de simetria possíveis (Evans, 1964).



Fonte: http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html

Figura 6. Estrutura cristalográfica dos polimorfos anatase (a), rutilo (b) e brookita (c).

Por a fase rutilo apresentar uma estrutura cristalográfica mais compacta é considerada a mais estável (Barrado, 2009). Logo, a anatase e brookita são metaestáveis, as quais se convertem em rutilo quando submetida a tratamentos térmicos da ordem de 800-1200 °C, dependendo do método de síntese e grau de pureza dos precursores (Rao,1974).

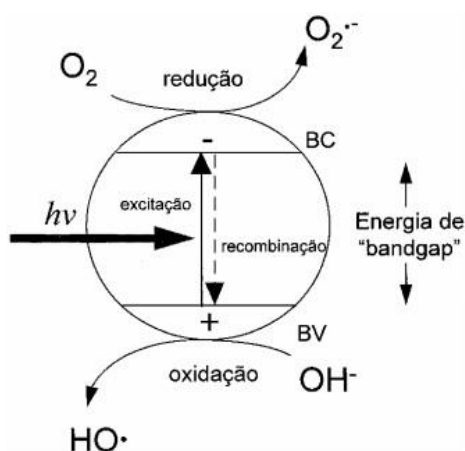
2.7 Características, aplicações e síntese do TiO₂

De modo geral, o TiO₂ por ser um material atóxico, quimicamente inerte e de relativo baixo custo, vem sendo largamente utilizado em várias aplicações industriais, como: área biomédica para implantes ortopédicos e dentários, protetores solares, cosméticos, película antirrefletora, tintas, capacitores, materiais de construção, revestimento de pisos, inativação de poluentes, tratamento de águas, decomposição de contaminantes, purificação de meio ambiente e produção de materiais auto-limpantes, com ação bactericida e fungicida em superfícies (Ellis, 1987; Huang, 2000; Cordeiro et al., 2004; Armoa 2007; Nasu e Otsubi, 2007; Brandão, 2008; Filpo et al, 2013; Martins, 2013).

Diante destas aplicações, uma das características do TiO₂, talvez a mais importante, que contribui para a ampla utilização no âmbito industrial e científico, é a de semicondutividade, com *gap* entre 3,0 e 3,2 eV, que corresponde a um comprimento de onda UV de aproximadamente 385 nm (Armoa, 2007; Ramos, 2012). Monsani (2007) afirma que o TiO₂ se destaca sobre os demais, pois apresenta estabilidade química em uma ampla faixa de pH, baixo custo, pouca toxicidade, insolubilidade em água e por ser fotoativo. Segundo o mesmo autor, estas características o possibilitam ser utilizado em sistemas que exigem um catalisador semicondutor, o qual tem a responsabilidade de acelerar as reações, garantindo um equilíbrio sem alterações químicas.

No caso do TiO₂, é muito comum o uso em Processos Oxidativos Avançados (POA) por fotocatalise heterogênea, já que este pode atuar como oxidante e redutor, oxidando matéria orgânica até CO₂ e H₂O e reduzindo metais dissolvidos na água ou outras espécies presentes (Ferreira, 2005). No estudo de Nguyen et al. (2008) constatou-se que sistemas fotocatalíticos de TiO₂ são capazes de oxidar substâncias de alta toxicidade, contendo arsênio, transformando estas em compostos inertes. Este tipo de processo químico de tratamento baseia-se na geração de espécies radicais oxidantes, principalmente os radicais hidroxilas (Hewer, 2006).

De maneira geral, o TiO_2 absorve a energia do fóton maior ou igual à energia do seu “*band gap*”, equivalente a comprimentos de onda na região ultravioleta, ocasionando assim a transição eletrônica. O elétron, sob irradiação, é excitado e promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando uma vacância (h^+_{bv}) na banda de valência e um excesso de elétrons (e^-_{bc}) na banda de condução. Assim, a excitação eletrônica leva a formação do par elétron-buraco (e^-_{bc}/h^+_{bv}), que atua como sítios redutores e/ou oxidantes (Zioli e Jardim, 1998; Ferreira 2005; Valente et al., 2005; Armoa, 2007; Monsani, 2007). A Figura 7 ilustra o mecanismo de fotoativação do TiO_2 .



Fonte: Nogueira e Jardim, 1997.

Figura 7. Esquema representativo da partícula de um semicondutor.

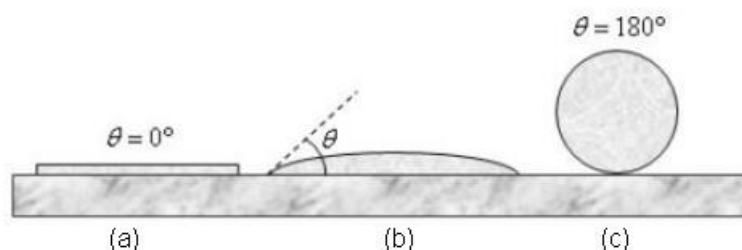
Conforme expõe a fonte anterior, é importante notar que o processo de oxidação e redução somente ocorrerá na presença de luz ultravioleta ou muito próxima do ultravioleta, pois para que os processos ocorram o sistema deve estar na forma excitada. Caso a fonte de luz cesse ocorrerá a recombinação do par e^-_{bc}/h^+_{bv} e não será mais possível a oxidação/redução de compostos indesejados.

Embora a grande maioria dos estudos utilize o sistema TiO_2/UV para a degradação de compostos orgânicos, a literatura registra estudos sobre a ação microbiana do processo fotocatalítico com TiO_2 em diferentes meios, seja em solução ou superfícies, tendo como alvo a destruição de microorganismos, como fungos e bactérias (Ireland et al., 1993; Saito et al., 1992; Ferreira, 2005).

Kondo et al. (2003) ao estudar a eficiência de um sistema fotocatalítico na destruição de microrganismos presentes em ambientes interiores contaminados,

verificaram que a combinação de TiO_2/UV proporcionou uma completa inativação dos microrganismos, destruindo 98% para bactérias e 99% para fungos. Diferentemente do outro experimento, que quando colocados isoladamente os microrganismos foram parcialmente destruídos. Huang et al. (2000) em estudo de remoção desses microrganismos de água potável e residual, detectaram que essa atividade é resultante de danos oxidativos causados na parede celular das bactérias. Esse dano ocorre em aproximadamente 20 minutos após contato, seguido por lesões na membrana citoplasmática e componentes intracelulares, acelerando e causando a morte da célula.

O TiO_2 pode ainda promover um caráter superhidrofóbico ou superhidrofílico para o substrato em que está revestindo (Figura 8), os quais estão diretamente ligados com a capacidade de tornar um material autolimpante. Segundo Burkarter (2010) quando o ângulo de contato é superior a 150° a superfície é chamada superhidrofóbica e quando este ângulo é zero, a superfície é chamada superhidrofílica. Além disso, para que a superfície seja considerada superhidrofóbica, é necessário que a histerese (diferença entre o ângulo de avanço e de retrocesso) seja menor que 5° .



Fonte: Burkarter (2010).

Figura 8. Molhabilidade de uma superfície: a) superfície superhidrofílica $\theta = 0^\circ$; b) superfície com molhabilidade parcial $180^\circ > \theta > 0^\circ$; c) superfície superhidrofóbica $\theta = 180^\circ$.

Neste contexto, o TiO_2 pode tornar uma superfície superhidrofílica, induzida pela incidência de luz UV (Fujishima, 2000; Park e Kim, 2001). Já na ausência desta, é considerado superhidrofóbico. Contudo, como mencionado anteriormente ambos apresentam o efeito autolimpante (Stamate e Lazar, 2007), pois o baixo e o elevado espalhamento de um líquido em uma superfície, como a água, por exemplo, pode

facilitar a remoção de partículas presentes na superfície, cada um com sua especificidade. A primeira fornece um baixo ângulo de contato entre a água e o substrato, se espalhando e formando uma lâmina que ao escorrer promove a autolimpeza. Já o segundo, isto é, o hidrofóbico, contribui para o processo formando uma gota esférica, a qual poderá se extinguir do substrato pelo seu rolamento, removendo a sujidade presente (Neto, 2013).

Ainda, por absorver a energia oriunda da irradiação solar, é aplicado como bloqueador ou protetor dos raios UV. Segundo Balogh et al. (2011), a radiação ultravioleta pode provocar danos ao DNA e envelhecimento precoce da pele humana. Por este motivo, é necessário que se utilize filtros (inorgânicos ou orgânicos) que absorvam os comprimentos de onda nessa região. Como filtros inorgânicos, mais uma vez os semicondutores vêm se destacando para esta aplicabilidade e tendem a ser mais estudados. Aliás, esta característica abre caminho para utilizá-los como revestimentos em materiais que tendem a se decompor com o tempo, devido a exposição à radiação solar. Por este motivo, materiais híbridos orgânicos/inorgânicos, consistindo óxidos metálicos e amostras orgânicas vem recebendo expressivo interesse, pois podem retardar sua degradação e a resistência a temperaturas mais elevadas (Salla et al., 2012).

Devido a grande variedade de aplicações do TiO_2 é crescente a dedicação da comunidade científica para investigar detalhadamente as suas propriedades. Ao longo do tempo, verificou-se que as características destes pós cerâmicos podem tornar-se superiores ao apresentarem alta área superficial, tamanho de partículas em escala nanométrica, alta homogeneidade e fase com composição química estável (Tang et al., 2003). Por este motivo, para Costa et al. (2006), desenvolver e estudar métodos adequados para a produção destes pós cerâmicos com as propriedades citadas acima, são de extrema relevância para a área de nanociência e suas aplicações.

Por isso, nos últimos anos, uma grande quantidade de publicações descreve rotas de sínteses para nanopartículas, das quais se obtém composições, formas e tamanhos controlados (Zoccal, 2010). Entre estas técnicas de preparo há duas categorias: “top-down” (Ozin, 1992) e “bottom up” (Zarbin, 1997), os quais se diferenciam pelo caminho utilizado para obter os nanocristais (Lee, 2004). Este último, o qual é utilizado neste estudo, está baseado em reações químicas,

utilizando precursores moleculares ou atômicos para a obtenção das nanopartículas desejadas (Zoccal, 2010).

Dentre os métodos existentes, os que se destacam sobre os demais para produção do TiO_2 em escala nanométrica são o hidrotérmico e solvotérmico assistido por micro-ondas. Este destaque se deve ao fato de se utilizar reduzidos tempo e temperatura de síntese, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Alguns métodos de síntese utilizados para produção de TiO_2 .

Método de síntese	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Referência
Pechini	500	60	Ribeiro et al. (2013)
Sol-gel	500	120	Chaudhary et al. (2011)
Hidrotérmico convencional	150	360	Colazzo (2009)
Hidrotérmico micro-ondas	150	10	Ratiu et al. (2011)
Solvotérmico micro-ondas	120	1	Moura et al. (2014)

O método que utiliza a radiação micro-ondas para a síntese é considerado sustentável, viável e promissor para a boa preparação de vários óxidos metálicos. Segundo Lee et al. (2001), Murugan (2006), Bilecka et al. (2010), Moreira (2010), Silva (2013), apresentam vantagens, como:

- Poucas etapas no processo;
- Baixo consumo de energia devido ao aquecimento direto e uniforme dos precursores;
- Redução da temperatura e do tempo para obtenção do material desejado;
- Tamanho da partícula em escala nanométrica ou mesométricas controlados;
- Obtenção de nanoestruturas diferenciadas de TiO_2 ;
- Bom controle da forma e distribuição de tamanhos, das propriedades físicas e químicas do material desejado;
- Obtenção de produtos de alta pureza e controle de fase;
- Custos relativamente baixos;
- Minimização na produção de resíduos; e
- Obtenção de propriedades novas.

Shi et al. (2013) define o método térmico assistido por micro-ondas como método de formação e crescimento de cristais por meio de reações químicas e

mudanças de solubilidade das substâncias em uma solução aquosa acima da temperatura e pressão ambiente em um sistema fechado.

Um dos aspectos mais importantes que esse sistema apresenta é a capacidade que a solução contida no recipiente reacional tem de absorver a radiação eletromagnética de micro-ondas (frequência de 2,45 GHz e faixa de comprimento de onda de operação é 12 cm, utilizado nos equipamentos domésticos) e converter em calor. O uso da radiação de micro-ondas está associado ao aumento da taxa de nucleação e redução da taxa de crescimento, isto é, formação dos cristais. Neste processo a radiação eletromagnética age diretamente sobre os dipolos permanentes da água ou de outro solvente, os quais oscilam (tendem a se realinhar em relação ao campo elétrico) e transferem energia em forma de calor (por meio do atrito molecular e da perda dielétrica) para o soluto, auxiliando, assim, em seu processamento, sendo que esta transferência de energia pode se dar por ressonância ou relaxação (Moreira, 2010; Silva, 2013).

Chen et al. (2008) com o intuito de produzir nanocristais de TiO_2 na fase rutilo via sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas para formação das partículas, utilizaram TiOCl_4 e ácido clorídrico. A síntese foi executada em duas partes: a 120°C durante 1,5 horas e em seguida 180°C por 1 hora de irradiação, para a precipitação do rutilo. Formou-se nanopartículas com média de 10nm e percebeu-se ao comparar o pó formado sem e com tratamento térmico de 500°C por 1 hora, que a amostra tratada termicamente não modifica a posição dos picos na difração de raios-x, mas melhora a cristalização do TiO_2 , deixando-os com maior intensidade.

Utilizando o mesmo precursor TiOCl_4 anterior, Ratiu et al. (2011) obtiveram sucesso ao produzir TiO_2 pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas quando misturado em uma solução de ácido oxálico. Foram testados diferentes tempos e temperaturas, os quais variaram de 10-30 min e 150-200°C, respectivamente. Por meio do difratograma de raios-X, observou-se que todas as condições de síntese cristalizaram TiO_2 . Contudo, quando utilizada a combinação de 150°C por 10 min, deu-se origem a fase pura de anatase. Aumentando o tempo de exposição à radiação micro-ondas, houve uma mistura de fases anatase e rutilo, sendo que em temperaturas mais elevadas, isto é, de 200°C, a fase majoritária foi rutilo. Huang et al. (2011) sintetizou anatase pura com temperatura de 150°C, com tamanho cristalino de 5,0-8,6 nm.

Agregados de TiO_2 na fase anatase com tamanho médio de 10nm foram produzidos por Wang et al. (2014), utilizando o método em questão, precursor TiOCl_4 e solvente etanol. A temperatura utilizada para tal foi de 150°C em um tempo de síntese correspondente a 10 min. Estes autores complementam que a rápida taxa de aquecimento é resultado de uma grande formação de núcleos instantâneos, o que leva à formação expressiva de “clusters”. Neste caso, formando agregados com tamanho médio de 500 nm.

Moura et al. (2014) conseguiram formar TiO_2 de um modo mais simplificado, onde não se utilizou o precursor anteriormente citado, o qual exige cuidados específicos na sua manipulação. Estes fizeram uso do método solvotérmico micro-ondas, com precursor isopropóxido de titânio e solvente etanol. Testaram diferentes tempos de exposição, a uma temperatura baixa de 120°C e pressão autogerada média de 200 kPa. Todas as condições de síntese cristalizaram anatase e brookita como fase secundária. Tempos reacionais de 1-30min deram origem a pequenas esferas com diâmetro médio de 1 μm e tamanho de partícula de 35-50nm. Já em 60 min formou-se uma mistura de esferas e bastões de diferentes tamanhos. Isto indicou que o tratamento solvotérmico por micro-ondas é um fator importante para morfologia do material e serviu como base para o presente trabalho.

Estes são alguns relatos de produção científica de TiO_2 contidos na literatura, contudo como mencionado e visto anteriormente, este pode ser sintetizado de várias formas e condições, através de diferentes métodos. Isto o torna importante tanto para a esfera científica, industrial, como para a tecnológica. Neste contexto, é de extrema importância buscar o desenvolvimento de processos que utilizam sistemas sustentáveis, como o térmico micro-ondas, o qual pode apresentar vantagens de redução de custos de processamento, maior cinética de cristalização, melhor qualidade de produção, formação de novos materiais, o que o torna, portanto, um método promissor pra obtenção de materiais nanoestruturados e modificação de madeira (Armoa, 2007; Brandão, 2008; Souza et al., 2009). Além disso, as diferentes rotas utilizando meios básicos e ácidos podem levar a TiO_2 com caráter específico e assim viabilizar sua aplicação na madeira de forma mais adequada.

2.8 Aplicação de TiO_2 na madeira

A madeira possui infinitas aplicações, devido à grande variedade no que se refere às suas propriedades. No entanto, conforme descrito anteriormente por ter

sua natureza orgânica e higroscópica, é sensível a umidade e a agentes deterioradores bióticos e abióticos, que são os principais fatores limitantes do seu emprego.

Alguns tratamentos que buscam melhorar as propriedades tecnológicas da madeira estão em pleno estudo, os quais focam em métodos e processos que causem o mínimo impacto ambiental. Dentre estes, destaca-se a aplicação de óxidos metálicos na superfície e no interior da madeira. Sendo assim, o TiO_2 é umas das cerâmicas promissoras para a modificação da madeira e/o desenvolvimento de um compósito madeira/cerâmica que melhore seu desempenho.

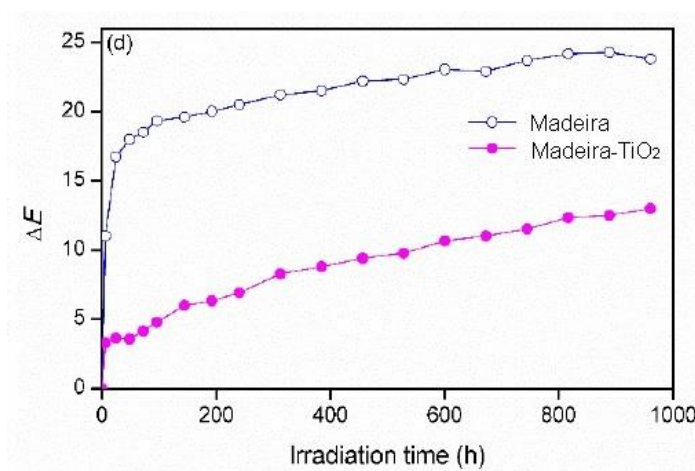
Gao et al. (2015) revestiu a superfície da madeira de *Populus ussuriensis* com um filme fino de TiO_2 . Os testes foram efetuados visando verificar a influência deste na molhabilidade do material. A preparação do óxido foi dada pela mistura do precursor fluortitanato de amônia e ácido bórico em água destilada. As soluções foram devidamente ajustadas em diferentes valores de pH, com HCl e NaOH, os quais variaram de 1-14. Após a preparação, as amostras de madeira foram colocadas na solução e assim submetidas ao sistema hidrotérmico convencional, em um copo reacional de Teflon, o qual permaneceu no sistema por 5 horas a 90°C . Logo após, a madeira foi lavada em banho ultrassônico e então seca em estufa. Os testes indicaram que os filmes de TiO_2 formados na madeira, com pH de 1-14, originaram um ângulo de contato que variou $9,6^\circ$ a $132,7^\circ$, respectivamente.

Os autores descrevem que a solução inicial se apresentava com um pH de aproximadamente 6, contendo íons $[\text{TiF}_6]^{2-}$, H^+ e moléculas de H_2O . Quando adicionado HCl na solução, houve um incremento de H^+ , aumentando o grau de ligação entre as partículas de TiO_2 com a superfície da madeira e diminuindo com a adição do solvente contendo OH^- . Portanto, as propriedades hidrofílicas da superfície de madeira tratada apresentaram diferenças quando o pH da solução foi alterado. Isso demonstra grande potencial, uma vez que pode ser utilizado de forma seletiva em ambientes com diferentes valores de umidade.

Chu et al. (2014) impregnaram gel de TiO_2 amorfo em madeira de *Acacia sp.*, utilizando uma combinação: pressão de impregnação e um pós-tratamento hidrotérmico. A solução foi preparada com tetrabutyl ortotitanato em álcool etílico. A madeira permaneceu nesta solução por 4 horas sob temperatura ambiente, em uma autoclave com pressão de 7 bar. O pós tratamento ocorreu também em uma autoclave, onde ficou exposta a uma temperatura de 70°C por 4 horas, com

diferentes valores de pH (2, 6,5 e 9,5). Atingiu-se valores expressivos de molhabilidade, alcançando valores de ângulo de contato superior a 150° (pH 2), diferentemente da madeira sem tratamento, que apresentou um valor de 60°. Zheng et al. (2014) também deu origem a uma madeira altamente hidrofóbica, com valores de ângulo de contato de $140^{\circ}\text{C} \pm 4.2^{\circ}$

Tuong e Chu (2015), utilizando os mesmos procedimentos anteriores para *Acacia*, verificaram a resistência da madeira impregnada com TiO_2 à luz ultravioleta, por meio de medições colorimétricas após 920 horas de exposição. Os resultados mostraram que houve uma estabilidade da cor, mesmo com irradiação, não havendo expressiva modificação quando comparada a madeira não tratada (Figura 9). Sugerindo assim, que a presença de TiO_2 na fase anatase pode melhorar a resistência da superfície da madeira aos raios UV, principalmente quando exposta a ambientes externos. Rassam et al. (2013) também conseguiu produzir uma película fina protetora que atribuiu um caráter hidrofóbico para a madeira e blindou a passagem da luz UV até sua superfície.

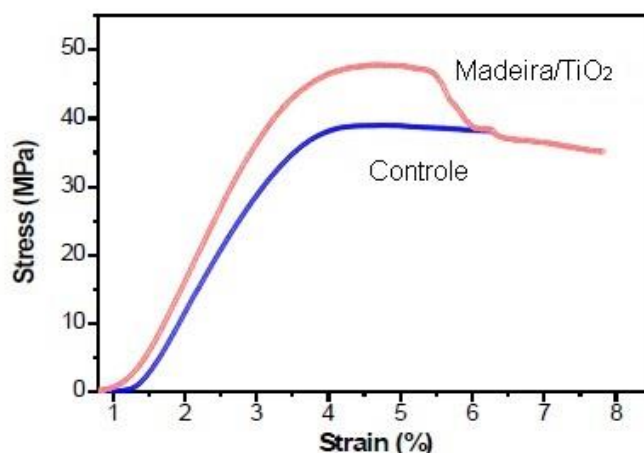


Fonte: Tuong e Chu (2015).

Figura 9. Mudança de coloração da madeira tratada com TiO_2 e não tratada após 920 horas de exposição a irradiação UV.

Wang et al. (2012) modificaram a madeira com TiO_2 por um processo sol-gel. A solução precursora do óxido foi preparada com titanato de tetrabutilo em álcool, a um pH de 2 a 3, adicionando ácido clorídrico. As amostras de madeira permaneceram nesta solução por 24 horas a temperatura ambiente, sob pressão reduzida de 0.01 a 0.02 MPa. Análises de microscopia eletrônica de varredura e de

energia dispersiva de raios-X revelaram que os géis de TiO_2 foram depositados principalmente no lúmen da madeira e em parte na parede celular. Esta modificação na parede celular resultou em uma higroscopicidade semelhante aos experimentos dos autores anteriores, isto é, foi significativamente reduzida, o que acarretou em uma melhoria na estabilidade dimensional e repelência à água. Em conjunto, verificou-se através de uma análise termogravimétrica, que a incorporação e revestimento desse gel retardou a decomposição térmica da matriz de madeira. Até 330°C houve um comportamento semelhante para as madeiras tratadas e não tratadas. Após este ponto, uma menor taxa de perda de massa foi verificada para as madeiras que continham o gel de TiO_2 . Para finalizar, o gel inorgânico enrijeceu a parede celular, aumentando a resistência mecânica do compósito. Esta foi comprovada pelo ensaio de compressão longitudinal, que aumentou consideravelmente o MOE e MOR (Figura 10). Devi e Magi (2013) obtiveram aumento na resistência a flexão, tração e dureza, com a preparação de um compósito madeira/ TiO_2 .

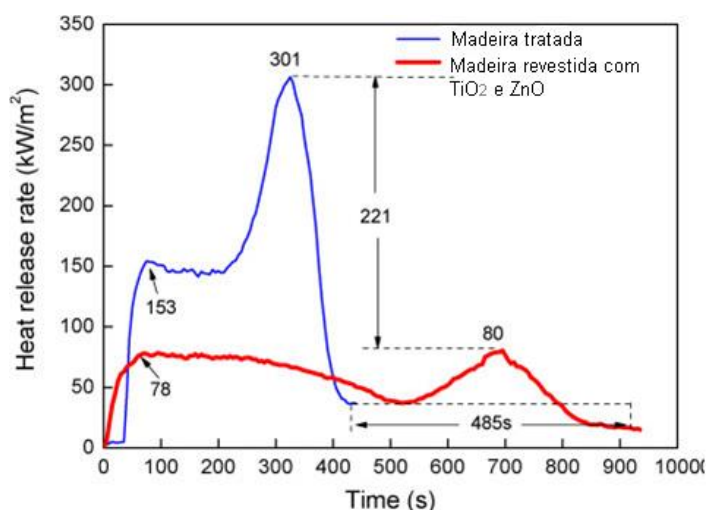


Fonte: Wang et al. (2012).

Figura 10. Curva de tensão da madeira tratada (linha vermelha) e não tratada (linha azul) sob ensaio de compressão na direção longitudinal.

Sun et al. (2012) revestiu a madeira pelo método hidrotérmico misturando dois óxidos metálicos: TiO_2 e ZnO . No processo, para solução utilizou-se tetrabutyl ortotitanato, nitrato de zinco hexa-hidratado, tetramina hexametileno misturados em etanol, a qual permaneceu sob agitação até homogeneização (3-5h). A madeira foi colocada na solução e então aquecida em um sistema hidrotérmico selado a 110°C por um período de 18 horas. A madeira modificada aumentou aproximadamente 4

vezes o tempo de ignição (37s), taxa de liberação de calor foi moderada e baixa, a duração da queima foi praticamente o dobro e a produção total de fumaça quase 0. Concluindo que a modificação da madeira com a união de TiO_2 e ZnO são excelentes potenciais para retardamento de fogo, transformando a madeira em um material não inflamável. Essas afirmações são visualizadas na Figura 11.



Fonte: Sun et al. (2012).

Figura 11. Taxa de liberação de calor de madeira não tratada e madeira revestida por TiO_2/ZnO .

Filpo et al. (2013) em estudo investigativo das propriedades do TiO_2 (P25 – 80% anatase e 20% rutilo) observaram que quando aplicado sobre diferentes espécies por processo de imersão, impede o crescimento de colonização fúngica de podridão branca (*Hypocrea lixii*) e de podridão parda (*Mucor circinelloides*), e ainda por estarem em tamanho reduzido penetram profundamente nos poros da madeira até cerca de 2,5 mm. Os resultados mostram que a atividade fotocatalítica das nanopartículas de TiO_2 impede a colonização fúngica de amostras de madeira por um maior per, quando comparadas com as não tratadas. Esses resultados foram semelhantes a literatura exposta por Mahr et al. (2013), que ao testar diferentes fungos de podridão-parda na madeira de *Pinus sylvestris*, após a impregnação de soluções contendo óxido de titânio, também atingiu uma baixa perda de massa, com e sem luminosidade. Percebe-se que, mesmo quando não está fotoativado, o TiO_2 atribui um caráter hidrofóbico para a madeira, inibindo o desenvolvimento dos fungos, da mesma forma.

2.9 Referências

ABRAF. Anuário estatístico da ABRAF 2011: ano base 2010. Brasília, 2011. 130 p.

ABREU, P. H. F. Formas de aproveitamento dos resíduos da madeira. Trabalho de Graduação. Curso de Engenharia de Produção, Centro de Tecnologia, Universidade Estadual de Maringá. Maringá, PR, 2005.

ABREU, S. L. Caracterização e dispersão em meio aquoso da alfa-alumina com tamanho de partícula submicrométrico e nanométrico. Dissertação de mestrado, Rede de Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 2011.

ALBARICI, V. C.; Síntese e caracterização de pós de $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ e $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$. Tese de Mestrado. Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2004

ALENCAR, M. S. M. Estudo de futuro através da aplicação de técnicas de prospecção tecnológica: o caso da nanotecnologia. Tese de doutorado, Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2008

ANDRADE, A. S. Qualidade da madeira, celulose e papel em *Pinus taeda* L.: influência da idade e classe de produtividade. Dissertação de Mestrado, Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2006.

ARAÚJO, H. J. B. Relações funcionais entre propriedades físicas e mecânicas de madeiras tropicais brasileiras. Floresta, [S.l.], dez. 2007.

ANDRADE, A. S. Qualidade da madeira, celulose e papel em *pinus taeda* L.: influência da idade e classe de produtividade. Dissertação de mestrado, Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2006.

ANNA, L. S. Patenteamento em nanotecnologia no Brasil: desenvolvimento, potencialidades e reflexões para o meio ambiente e a saúde pública. Tese de doutorado, Fundação Oswaldo Cruz, 2013.

APPEL, J. S. L.; TERESCOVA, V.; RODRIGUES, V. C. B.; VARGAS, V. M. F. Aspectos toxicológicos do preservativo de madeira CCA (arseniato de cobre cromatado): revisão. Revista Brasileira de Toxicologia, 2006.

ARGANBRIGHT, D.G. Influence of extractives on bending strength of redwood (*Sequoia sempervirens*). Wood and fiber, v.2, 1971.

ARMOA, M. H. Síntese hidrotérmica de nanopartículas de TiO_2 , de nanocompósitos metal/ TiO_2 e degradação oxidativa de 4-clorofenol em reator membrana fotocatalítico. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. Ciência e Engenharia de Materiais. 7.ed. São Paulo: Guanabara, 2008. 594p.

BALOGH, T. S. ; VELASCO, M. R.; PEDRIALI, C. A.; KANEKO, T. M. Proteção à radiação ultravioleta: recursos disponíveis na atualidade em fotoproteção. Anais Brasileiros de Dermatologia, 2011.

BARILLARI, C. T. Durabilidade da madeira do gênero *Pínus* tratada com preservantes: avaliação em campo de apodrecimento. Dissertação de Mestrado, Recursos Florestais, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2002.

BARILLARI, T. C.; FREITAS, V. P. Preservação. Revista da Madeira, São Paulo, n. 68, dez. 2002.

BASTOS, R. M. P. Nanotecnologia: uma revolução no desenvolvimento de novos produtos. Trabalho de Conclusão de Curso, Engenharia de Produção, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 2006.

BARRADO, C. M.; Desenvolvimento de célula hidrotérmica para obtenção de compostos nanocristalinos de alta pureza. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

BILECKA, I.; NIEDERBERGER, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. Nanoscale, 2010.

BRAND MA, ANZALDO J AND MORESCHI JC. Novos produtos para o tratamento preservante da madeira: Perspectivas da pesquisa e utilização. Floresta. 2006.

BRANDÃO, D. F. Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO_2 . Dissertação de Mestrado. Curso de Pós Graduação em Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

BRAZOLIN, S.; ROMAGNANO, L. F. T.; SILVA, G. A. S.; Madeira Preservada No Ambiente Construído: Cenário Atual e Tendências. III ENECS, 2009.

BURKARTER, E. Desenvolvimento de Superfícies Superhidrofóbicas de Politetrafluoretileno. Tese de Doutorado, Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

CALIL JÚNIOR, C.; DIAS, A. A. Utilização da madeira em construções rurais. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, Campina Grande, 1997.

CALLISTER JR, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

CANCINO, J.; MARANGONI, V. S.; ZUCOLOTTI, V. Nanotecnologia em medicina: aspectos fundamentais e principais preocupações. Química Nova, 2014.

CAVALCANTE, M.S.; Deterioração biológica e preservação de madeiras e Implantação e desenvolvimento da preservação de madeira no Brasil. São Paulo, IPT, Divisão de Madeiras Pesquisa e Desenvolvimento, 1982.

CARVALHO, W.; CANILHA, L.; FERRAZ, A. MILAGRES, A. M. F. Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. Química Nova, 2009.

CHAFE, S.C. Collapse, volumetric shrinkage, specific gravity and extractives in Eucalyptus and others species: part 1- the shrinkage/specific gravity ratio. Wood science and technology, 1986.

CHAFE, S.C. Collapse, volumetric shrinkage, specific gravity and extractives in Eucalyptus and others species: part 2- the influence of wood extractives. Wood science and technology, 1987.

CHAUDHARY, V.; SRIVASTAVA, A. K.; KUMAR, J. On the Sol-gel Synthesis and Characterization of Titanium Oxide Nanoparticles. Materials Research Society. v. 1, 2011.

CHEN, Z.; LI, W.; ZENG, W.; LI, M.; XIANG, J.; ZHOU, Z.; HUANG, J. Microwave hydrothermal synthesis of nanocrystalline rutile. Materials Letters. v. 62, 2008.

CHU, T. V.; CHUONG, P. V.; TUONG, V. M. Wettability of Wood Pressure-treated with TiO₂ Gel under Hydrothermal Conditions, 2014.

COSTA, A. C. F. M.; VILAR, M. A.; LIRA, H. L.; Kiminami R. H. G. A.; GAMA, L.; Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. Cerâmica. v.52, 2006.

COLLAZZO, G. C. Síntese e caracterização de nanocristais de TiO₂ via processo hidrotérmico e sua atividade na fotodegradação de um corante da indústria coureira. Dissertação de Mestrado, Engenharias de Produção, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2009.

CORDEIRO, A. C. S.; LEITE, S. G. F.; DEZOTTI, M. Inativação por Oxidação

Fotocatalítica de *Escherichia coli* e *Pseudomonas* sp. Química Nova, v. 27,2004.

DE FILPO, G.; PALERMO, A. M.; RACHIELE, F.; NICOLETTA, F. P. Preventing fungal growth in wood by titanium dioxide nanoparticles. International Biodeterioration & Biodegradation, 2013.

DEVI, R. R.; MAJI, T. K. Interfacial effect of surface modified TiO₂ and SiO₂ nanoparticles reinforcement in the properties of wood polymer clay nanocomposites. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2013.

ELLIS, B.A. Light Metals Titanium. Mining Annual Review, p. 47-48, 1987.

EUFLOSIANO, A. E. R. Eficiência da termorreificação na resistência das madeiras de *Corymbia citriodora* e *Pinus taeda* a térmitas xilófagos. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal do Espírito Santo, Jerônimo Monteiro, ES, 2012.

FAHERTY K., WILLIAMSON T.G. Wood engineering and construction handbook. Second edition. McGraw-Hill. USA, 1995. pp 912.

FERREIRA, I. V. L. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto secundário. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2005.

FOELKEL, C.E.B; Qualidade da madeira. Viçosa, CENIBRA, 1977.

FOELKEL, C. E. B.; BRASIL, M. A. M.; BARRICHELO, L. E. G. Métodos para determinação da densidade básica de cavacos para coníferas e folhosas. Piracicaba: IPEF, 1971.

FOREST AND WILDLIFE. Making Wood More Durable Research Center. Department of Products. Research. Mississippi State University, 2004 (a).

FUJISHIMA, A.;, RAO, T. N; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 1, 2000.

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

GOLDMAN, A.; OTRANTO, G. Nanotecnologia (2012). Disponível em: http://grenoble.ime.usp.br/~gold/cursos/2012/movel/mono-1st/2006-1_Guilherme.pdf. Acesso em: 13 de janeiro de 2016.

GOMES, A. P. A. Nanotecnologia aplicada ao tratamento da Acne. Dissertação de mestrado, Ciências Farmacêuticas, Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias, Lisboa, 2013.

GUIMARÃES, C. C. J. Determinação da relação siringila/guaiacila de lignina de eucalyptus spp. por pirólise analítica. Dissertação de mestrado, Tecnologia de Celulose e Papel, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2013.

GONÇALVES, F. G.; OLIVEIRA, J. T. D. S.; LUCIA, R. M. D.; SARTÓRIO, R. C. Estudo de algumas propriedades mecânicas da madeira de um híbrido clonal de *Eucalyptus urophylla* X *Eucalyptus grandis*. Revista Árvore, 2009.

GREEN III, F.; LEBOW; S.; YOSHIMURA, T. Inhibition of termite damage by N'Naphthaloylhydroxilamine (NHA): *Reticulitermes flavipes* (Kollar) vs. *coptotermes formasanus* Shiraki. The international research group on wood preservation. 2000.

HASSEGAWA, Mariana. Qualidade da madeira de *Pinus taeda* L. de procedência da África do Sul. 2003. Dissertação de mestrado, Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, 2003.

HEWER, T. L. R. Síntese e modificação superficial de TiO_2 visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Paulo, Instituto de Química, São Paulo, SP, 2006.

HILL, C. A. S. Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes. 1st. 2006.

HUANG Z.; MANESS, P.C.; BLAKE, D.M.; WOLFRUM, E.J.; SMALINKSI, S.L., JACOBY, W.A. Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology. v. 3, 2000.

HASELEIN, C. R.; CECHIN, E.; SANTINI, E. J.; GATTO, D. A. Características estruturais da madeira de *Pinus Engelm* aos 30 anos de idade. Ciencia Florestal, Santa Maria, v. 10, 2000.

HUANG, C.-H.; YANG, Y.-T.; DOONG, R.-A. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of mesoporous anatase TiO_2 via sol-gel process for dye-sensitized solar cells. Microporous and Mesoporous Materials, 2011.

IRELAND, J. C.; KLOSTERMANN, P.; RICE, E. W.; CLARK, R. M. Inactivation of *Escherichia coli* by titanium dioxide photocatalytic oxidation. Applied and Environmental Microbiology, 1993.

JERMANNAUD, A.; DUCHEZ, L.; GUYONNET, R. Wood retification in France: An industrial process of heat treatment producing lumber with improved resistance to decay. In: Enhancing the Durability of Lumber and Engineered Wood Products, Anais do... Forest Products Society, 2002.

JOZSA, L. A.; MIDDLETON, G. R. A discussion of wood quality attributes and their practical implications. Vancouver: Forintek Canada Corp. 1994.

JUNIOR, L. S.; GARCIA, J. N. Determinação das propriedades físicas e mecânicas da madeira de *Eucalyptus urophylla*. *Ciência Florestal*, Santa Maria, n.65, p.120-129. 2004.

KOLLMANN, F.F.P.; CÔTÉ, W.A. Principles of wood science and technology: 1- solid wood. New York: Springer Verlag, 1968.

KONDO, M. M.; ORLANDA, J. F. F.; FERREIRA, M. D. G. A. B.; GRASSI, M. T. Proposição de um reator fotocatalítico para destruição de microrganismos em ambientes interiores. *Química Nova*, 2003.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. Química da Madeira. UFPR, 2005.

LARSON, Philip et al. Formation and properties of juvenile wood in southern pines: a synopsis. Madison: USDA Forest Service, 2001.

LEE, E. J. H.; Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de estanho (SnO₂) a partir de suspensões coloidais. Tese de Mestrado. Departamento de Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2004.

LENGOWSKI, E. C.; MUNIZ, G. I. B.; NISGOSKI, S.; MAGALHAES, W. L. E. Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade. *Scientia Forestalis (IPEF)*, 2014.

LEPAGE, E.S.; Manual de preservação de madeiras. São Paulo, IPT/SICCT, 1986. 708p.

LIMA, G.; LIMA, C.; VIEIRA, F.; SILVA, E.. Estudo comparativo da aplicação de nanopartículas de TiO₂ e ZnO na descoloração fotocatalítica de uma solução de corante empregando radiação UV artificial. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, América do Sul, 2014.

LIU, M.; QING, Y.; WU, Y.; LIANG, J.; LUO, S. Facile fabrication of superhydrophobic surfaces on wood substrates via a one-step hydrothermal process. *Applied Surface Science*, 2015.

LOBÃO, M. S.; DELLA LÚCIA, R. M.; MOREIRA, M. S. S.; GOMES, A. Caracterização das propriedades físico-mecânicas da madeira de eucalipto com diferentes densidades. Revista Árvore, 2004.

LONG, R.; ENGLISH, N. J. Synergistic effects on band gap-narrowing in titania by doping from first-principles calculations: density functional theory studies. MRS Online Proceedings Library Archive, 2011.

MARABEZI, K. Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar. Dissertação de mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2009.

MARTINS, J. A. L. G. Estudo da capacidade fotodegradante de um compósito à base de TiO_2 frente à bactéria *Staphylococcus aureus*. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

MEIRELLES, C. R.; PALA, A. Apostila: Processo Construtivo em Madeira. Disponível em: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAfZEQAB/madeira-apostila-2012>. Acesso em: 12 de janeiro de 2016.

MELO, R. R.; SILVESTRE, R.; OLIVEIRA, T. M.; PEDROSA, T. D. variação radial e longitudinal da densidade básica da madeira de *Pinus elliottii* Engelm. com diferentes idades. Ciência da Madeira, Pelotas. v. 04, 2013.

MELO, M. A. S. Estudos do efeito anticárie de materiais odontológicos beneficiados por nanotecnologia. Dissertação de mestrado, Odontologia, Farmácia e Enfermagem, Universidade Federal de do Ceará, Fortaleza, 2012.

MENDES, A. S.; ALVES, M. V. S. A degradação da madeira e sua preservação. Brasília: IBDF/DPq – LPF, 1988.

MEYER, M.; PERSSON, O. Nanotechnology-interdisciplinarity, patterns of collaboration and differences in application. Scientometrics, v. 42, n. 2, p. 195-205, ISSN 1588-2861. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/BF02458355> >.

MODES, K. S. Efeito da retificação térmica nas propriedades físicomecânicas e biológica das madeiras de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis*. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, 2010.

MONSANI, M. J. Estudo do uso de fotocatalise heterôgena (TiO_2 /UV) como pós tratamento de efluente do processo de parboilização do arroz. Trabalho de conclusão

de curso, Engenharia Ambiental, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, SC, 2007.

MORAIS, S. A. L. D.; NASCIMENTO, E. A. D.; MELO, D. C. D. Análise da madeira de Pinus oocarpa parte I: estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. Revista Árvore, 2005.

MORAIS, J. F. Aplicações da nanotecnologia na indústria da construção: Análise Experimental em Produtos Cimentícios com Nanotubos de Carbono. Tese de doutorado, Engenharia Civil, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, 2012.

MOREIRA, M. L.; Titanatos de alcalinos terrosos : a ordem associada à desordem. Tese de Doutorado-Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

MORESCHI, J. C. Propriedades tecnológicas da madeira. Curitiba: UFPR, 2012.

MOURA, K. F.; MAUL, J.; ALBUQUERQUE, A. R.; CASALI, G. P.; LONGO, E.; KEYSON, D.; SOUZA, A. G.; SAMBRANO, J. R.; SANTOS, I. M. G. TiO₂ synthesized by microwave assisted solvothermal method: Experimental and theoretical evaluation. Journal of Solid State Chemistry, 2014.

MURUGAN, A. V.; SAMUEL, V.; RAVI, V. Synthesis of nanocrystalline anatase TiO₂ by microwave hydrothermal method. Materials Letters, v. 60, 2006.

NAHUZ, M. A. R. Some aspects of the introduction of lesser-known brazilian species to the European timber market. Thesis (Magister) -, Department of Forestry and Wood Science, University College of North Wales, Bangor, 1974.

NASIR, A. Nanodermatology: a glimpse of caution just beyond the horizon - part II. Skin Therapy Lett. 2010.

NASU, A.; OTSUBO, Y. Rheology and UV-protecting properties of complex suspensions of titanium dioxides and zinc oxides. Journal of Colloid and Interface Science. v. 310, 2007.

NETO, J. T. S. Propriedades ópticas e estruturais de filmes finos de TiO₂ produzidos pelo processo sol-gel. Dissertação (Mestrado), Engenharia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

NGUYEN, T. V.; VIGNESWARAN, S.; NGO, H. H.; KANDASAMY, J.; CHOI, H. C. Arsenic removal by photo-catalysis hybrid system. Separation and Purification Technology, v.61, 2008.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. Química Nova, 1998.

OLIVEIRA, A. L. M. Nanoestruturas de Óxido de Zinco obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas doméstico. Dissertação de Mestrado, Química, Universidade Federal de Paraíba, João Pessoa, PB, 2009.

OLIVEIRA, J. T. D. S.; TOMAZELLO FILHO, M.; FIEDLER, N. C. Avaliação da retratibilidade da madeira de sete espécies de Eucalyptus. Revista Árvore, 2010.

OLIVEIRA, J. T. S. Estudo das propriedades físicas e tecnológicas da madeira da pindaíba (Xylopia sericea St. Hill.). Dissertação (Mestrado), Ciências Florestais, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 1988.

OGATA, B. H. Caracterização das frações celulose, hemicelulose e lignina de diferentes genótipos de cana-de-açúcar e potencial de uso e biorrefinarias. Dissertação de mestrado, Ciências, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, 2013.

OZIN, G. A.; Nanochemistry - synthesis in diminishing dimensions. Advanced Materials. 1992.

PASCHOALINO, Matheus P.; MARCONE, GLAUCIENE P. S.; JARDIM, WILSON F. Os nanomateriais e a questão ambiental. Química Nova, 2010.

PADILHA, A. F. Materiais de Engenharia – Microestrutura e Propriedades. Curitiba: Hemus, 2000. 343p

PALERMO, G.P.M; LATORRACA, J.V.F.; REZENDE, M.A.; NASCIMENTO, A.M.; SEVERO, E.T.D.; Delimitação entre os lenhos juvenil e adulto de Pinus elliottii. Revista árvore. v. 37, 2013.

PALMA, M.B. Influência da agitação e da aeração na atividade de xilanases de Penicillium janthinellum. 1993. 89 p. Dissertação de mestrado, Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1993.

PANSHIN, A. J.; ZEEUW, C.; Textbook of wood technology. 3ed. New York: McGraw-Hill, 1970.

PAZ, D. S. Síntese e caracterização do composto TiO₂ dopado com nitrogênio e estudo de sua atividade fotocatalítica sob luz visível e irradiação solar. Dissertação de Mestrado, Engenharias de Produção, Universidade Federal de Santa Maria, RS, 2012.

PARK, J. K.; KIM, H. K. Preparation and characterization of hydrophilic TiO₂ film. Bull. Korean Chem. Soc., 2001.

PELAEZ, M.; FALARAS, P.; LIKODIMOS, V.; KONTOS, A. G.; DE LA CRUZ, A. A.; O'SHEA, K.; DIONYSIOU, D. D. Synthesis, structural characterization and evaluation of sol-gel-based NF-TiO₂ films with visible light-photoactivation for the removal of microcystin- LR. Appl Catal B-Environ, 2010.

PEREIRA, J. C. Estudo do comportamento de nanopartículas de dióxido de titânio em diferentes suspensões. Dissertação de mestrado, Engenharia de Materiais, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2010.

PEREIRA Jr., N.; COUTO, M.A.P.G.; SANTA ANNA, L.M.M. Biomass of lignocellulosic composition for fuel ethanol production and the context of biorefinery. In Series on Biotechnology, Ed. Amiga Digital UFRJ, Rio de Janeiro, v.2, 2008.

PHILIPP, P.; D'ALMEIDA, M. L. O. Celulose e papel: Tecnologia de fabricação da pasta celulósica, 2^a ed., IPT: São Paulo, 1988

PRZYBYSZ, M.; MACHADO, G. O.; CHRISTÓFORO, A. L.; SILVA, M. R. Resistência biológica a fungos xilófagos da madeira de Pinus oocarpa termorretrificada. Madeira Arquitetura & Engenharia, 2013. Disponível em: madeira.set.eesc.usp.br/article/download/356/pdf. Acesso em: 12 de janeiro de 2016.

QOURZAL, S., TAMIMI, M., ASSABBANE, A., AIT-ICHOU, Y., Photocatalytic degradation and adsorption of 2-naphthol on suspended TiO₂ surface in a dynamic reactor. Journal of Colloid and Interface Science, v. 286, 2005.

RAMOS, D. D. Estudo da degradação fotocatalítica do metilviologênio em nanopartículas de TiO₂ e TiO₂/Ag. Dissertação de mestrado, Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, MS, 2012.

RAO, C. N. R.; Solid state chemistry. United States, New York, 1974.

RASSAM, G.; ABDI, Y.; ABDI, A. Deposition of TiO₂ nano-particles on wood surfaces for UV and moisture protection. Journal of Experimental Nanoscience, 2012.

RATIU, C.; LAZAU, C.; DABICI, A.; SFIRLOAGA, P.; VASZILCSIN, N.; GROZESCU, I.; TIPONUT, V. Microwave-Assisted Hydrothermal Method for Synthesis of Nanocrystalline Anatase TiO₂. Chemical Bulletin of "Politehnica" University of Timisoara, 2011.

REMADE. A retratibilidade da madeira (2001). Disponível em: http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira_materia.php?num=26&subject. Acesso em: 12 de janeiro de 2016.

REMADE. Madeira preservada – impactos ambientais. Disponível em: http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira_materia.php?num=985&subject=Preserva%E7%E3o&title=Madeira%20preservada%20%96%20Os%20impactos%20ambie. Acesso em: 12 de janeiro de 2016.

RICHTER, H.G.; BURGER, L.M. Anatomia da madeira. São Paulo, Nobel, 1991.

RIBEIRO, P.C.; COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.; SASAKI, J. M.; LIRA, H. L. Synthesis of TiO₂ by the pechini method and photocatalytic degradation of methyl red. Materials Research, 2013.

ROCHA, M. P. Biodegradação e preservação da madeira. 5. ed. Curitiba: Fundação de Pesquisas Florestais do Paraná, 2001. 94 p. (Série Didática, 01/01).

ROWELL, R. M. Material science of lignocellulosics. In: Proceedings, Materials Research Society Symposium. Ed: Caulfield, D.F.; Passaretti, J.D.; Sobczynski, S.F. Materials Research Society, 1990.

SAITO, T; IWASE. T.; HORIE, J.; MORIOKA, T.; J. Photochem. Photobiol. B. Biol. 1992.

SALLA, J.; PANDEY, K. K.; SRINIVAS, K. Improvement of UV resistance of wood surfaces by using ZnO nanoparticles. Polymer Degradation and Stability, 2012.

SHABIR MAHR, M.; Hübert, T.; Stephan, I.; Militz, H. Decay protection of wood against brown-rot fungi by titanium alkoxide impregnations. International Biodeterioration & Biodegradation, 2013.

SILVA, L. F. Síntese e caracterização do composto SrTiO₃ e SrTi_{1-x}FexO₃ através do método hidrotérmico assistido por microondas. Tese de doutorado, Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Instituto de Física, São Carlos, SP, 2013.

SILVA, J. C.; MATOS, J. L. M.; OLIVEIRA, J. T. S.; EVANGELISTA, W. V. Influência da idade e da posição radial na flexão estática da madeira de Eucalyptus grandis Hill ex, Maiden. Revista Árvore, Viçosa, 2005.

SILVA, C. G. Nanotecnologia – manipulando a matéria na escala atômica. Ciência Hoje, Rio de Janeiro, 2004.

SINGH, J. A degradação da madeira (2005). Disponível em: <https://5cidade.files.wordpress.com/2008/04/a-degradacao-da-madeira.pdf>. Acesso em 12 de janeiro de 2016.

SHI, W.; SONG S.; ZHANG H. Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures. *Chemical Society Reviews*, v. 42, 2013.

SHIMOYAMA, V.R. Variações da densidade básica e características anatômicas e químicas da madeira em *Eucalyptus* sp. 1990. 93p. Dissertação de mestrado, Ciência Florestal, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 1990.

SIAU, J. F. Transport processes in wood. Berlin: Springer-Verlag, 1984. 245 p.

SOUZA, A.E.; MOREIRA, M.L.; VOLANTI, D.P.; SILVA, R.A.; LONGO, E.; TEIXEIRA, S. R. Obtenção de nanopartículas cristalinas de titanato de bário usando método hidrotérmico assistido por micro-ondas (2009). Disponível em: http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/42/105/42105313.pdf. Acesso em: 10 de janeiro de 2016.

SUN, Q.; LU, Y.; TU, J.; YANG, D.; CAO, J.; LI, J. Bulky Macroporous TiO₂ Photocatalyst with Cellular Structure via Facile Wood-Template Method. *International Journal of Photoenergy*, 2013.

STAMATE, M.; LAZAR, G. Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning materials. MOCM 13 – Volume 3 – Romanian Technical Sciences Academy, 2007.

STRATEGIS. Preservative Technology. Disponível em: <<http://strategis.ic.gc.ca/epic/internet/infiif.nsf/en/fb01463e.html>>. Acesso em: 02 nov. 2015

SJÖSTRÖM. E. Wood Chemistry fundamentals and applications. New York. Academic Press. 223p. 1981.

SUN, Q.; LU, Y.; ZHANG, H.; ZHAO, H.; YU, H.; XU, J.; FU, Y.; YANG, D.; LIU, Y. Hydrothermal fabrication of rutile TiO₂ submicrospheres on wood surface: An efficient method to prepare UV-protective wood. *Materials Chemistry and Physics*, 2012.

SUN, Q.; LU, Y.; TU, J.; YANG, D.; CAO, J.; LI, J. Bulky Macroporous TiO₂ Photocatalyst with Cellular Structure via Facile Wood-Template Method. *International Journal of Photoenergy*, 2013.

SUN, Q. F.; LU, Y.; XIA, Y. Z.; YANG, D. J.; LI, J.; LIU, Y. X. Flame retardancy of wood treated by TiO₂/ZnO coating. *Surface Engineering*, 2012.

TANG, Z.; ZHANG, J.; CHENG, Z.; ZHANG, Z.; Synthesis of nanosized rutile TiO_2 powder at low temperature. *Journal Materials Chemistry and Physics*. v. 77, 2003.

TORRES, D. L. Caracterização eletroquímica de filmes anódicos de titânio grau 2 visando aplicação biomédica. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, SP, 2013.

TUONG, V. M.; CHU, T. V. Improvement of Color Stability of Acacia Hybrid Wood by TiO_2 Nano Sol Impregnation, 2015.

USDA. FOREST PRODUCTS LABORATORY. Wood handbook: wood as an engineering material. Madison: FLP, 1974.

VALENTE, J. P. S.; ARAÚJO, A. B.; BOZANO, D. F.; PADILHA, P. M.; FLORENTINO, A. O. Síntese e caracterização textural do catalisador $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ obtido via sol-gel: fotocatalise do composto modelo hidrogenoftalato de potássio. *Eclética Química*, 2005.

VAREJÃO, M.J.C; NASCIMENTO, C.S.; CRUZ, I.A. Avançando fronteiras: Potencial químico, ecológico-econômico e espécies florestais de São Gabriel da Cachoeira, AM. Desvendando as fronteiras do conhecimento na região amazônica do alto Rio Negro, 2012.

VIDAL, J. M.; EVANGELISTA, W. V.; SILVA, J. D. C.; JANKOWSKY, I. P. Preservação de madeiras no Brasil: histórico, cenário atual e tendências. *Ciência Florestal*, 2015.

VIVIAN, M. A.; SANTINI, E. J.; MODES, K. S.; CARVALHO, D. E.; MORAIS, W. W. C. RESISTÊNCIA biológica da madeira tratada de duas espécies de *Eucalyptus* em ensaio de campo. *Pesquisa Florestal Brasileira*, Colombo, 2014.

VLAD CRISTEA, M.; RIEDL, B.; BLANCHET, P. Enhancing the performance of exterior waterborne coatings for wood by inorganic nanosized UV absorbers. *Progress in Organic Coatings*, 2010.

ZANATTA, P. Propriedades tecnológicas da madeira de *Pinus elliottii* Engelm. tratada com nanopartículas de Dióxido de Titânio (TiO_2). Dissertação de mestrado, Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS, 2015.

ZARBIN, A. J. G.; Novos nanocompósitos obtidos pelas interações, de compostos organometálicos e polímeros condutores com vidros porosos. Tese de doutorado.

Departamento de Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 1997.

ZHANG, X.; SHI, F.; NIU, J.; JIANG, Y.; WANG, Z. Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application. *Journal of Materials Chemistry*, 2008.

ZHENG, R.; TSHABALALA, M. A.; LI, Q.; WANG, H. Construction of hydrophobic wood surfaces by room temperature deposition of rutile (TiO₂) nanostructures. *Applied Surface Science*, 2015.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Química Nova*, 1998.

ZOCCAL, J. V.M. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂ pelo método do precursor polimérico. Dissertação de Mestrado, Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2010.

WANG, B.; FENG, M.; ZHAN, H. Improvement of wood properties by impregnation with TiO₂ via ultrasonic-assisted sol-gel process. *RSC Advances*, 2014.

WANG, X.; LIU, S.; CHANG, H.; LIU, J. Sol-gel deposition of TiO₂ nanocoatings on wood surfaces with enhanced hydrophobicity and photostability. *Wood and Fiber Science*, 2014

WANG, X.; TIAN, J.; FEI, C.; LV, L.; WANG, Y.; CAO, G. Rapid construction of TiO₂ aggregates using microwave assisted synthesis and its application for dye-sensitized solar cells. *RSC Advances*, 2015.

WANG, X., LIU, J., CHAI, Y.. Thermal, mechanical, and moisture absorption properties of wood-TiO₂ composites prepared by a sol-gel process. *BioResources*, North America, 2012.

WEI, X.; YANG, Z.; TAY, S. L.; GAO, W. Photocatalytic TiO₂ nanoparticles enhanced polymer antimicrobial coating. *Applied Surface Science*, 2014.

WHEELER, Elizabeth. Wood anatomy and properties. Disponível em <http://legacy.ncsu.edu/WPS202/syllabus.html>. Acesso em: 11 de janeiro de 2016.

WIEDENHOEFT, A. Structure and function of wood. In: *Forest Products Laboratory. Wood handbook: wood as an engineering material*. Centennial ed. Madison: United States Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 2010.

WILKINSON JG. Industrial timber preservation. London: The Rentokil Library/Associated Business, 1979.

PROJETO DE PESQUISA

Projeto apresentado para seleção de doutorado PPGCEM/2015

Aplicação de micro e nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂) como tratamento de madeira

Anteprojeto de pesquisa apresentado ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
como requisito parcial do processo seletivo 2015/1, nível Doutorado.
Professor Orientador: Mário Lúcio Moreira

1 Caracterização do Problema

Os novos conceitos de reflorestamento empregados fizeram com que o Brasil constituísse uma grande base florestal, principalmente de árvores do gênero *Eucalyptus* e *Pinus*, e hoje contribuem significativamente com sua economia do país. Esta massa florestal vem, ao longo dos anos, sendo utilizada expressivamente por indústrias dos setores florestal e madeireiro como matéria-prima para a produção, essencialmente, de celulose e papel, painéis de madeira reconstituída, madeira serrada e produtos de maior valor agregado.

Em relação a outros materiais, como concreto e plástico, a madeira se destaca por ser um produto sustentável, além de apresentar vantagens, como beleza estética, bom isolamento térmico, fácil trabalhabilidade, alta resistência mecânica, baixo consumo energético para seu processamento, disponibilidade na natureza e uma ampla gama de utilizações, devido às suas características variadas (Videl et al., 2015). No entanto, a madeira utilizada, na maioria dos setores florestais e madeireiros, apresenta uma série de limitações quanto a sua aplicação na forma *in natura*, tanto em ambientes externos como em ambientes internos.

A madeira é um material heterogêneo que se caracteriza por ser de origem orgânica e apresentar altos índices de higroscopicidade e anisotropia. Estes fatores, são os principais limitantes da sua utilização, quando ausente de tratamentos de ordem físico-química, os quais, em conjunto acarretam em um tempo de vida útil reduzido para o material.

Neste sentido, buscando eliminar estas restrições quanto à sua aplicação, é necessário o bom emprego e o conhecimento de métodos de preservação que aumentem a vida útil da madeira. Por isso, é interessante destacar o amplo

desenvolvimento de técnicas e métodos relacionados à nanotecnologia, a qual permite a manipulação de materiais em diversas áreas. Especificamente, a nanotecnologia se apresenta como uma alternativa ao desenvolvimento de novos métodos de tratamento de madeira e produção de novos materiais, o que possibilita a inserção de espécies madeireiras no mercado de melhor qualidade e maior valor agregado.

Uma série de estudos científicos é utilizada como uma importante ferramenta no desenvolvimento e implantação de processos mais adequados. Seguindo esta linha, um dos tratamentos em destaque que buscam melhorar as propriedades tecnológicas da madeira é a modificação da madeira por meio da aplicação de óxidos metálicos nanoestruturados na superfície e no seu interior, caracterizando-se como compósito ou nanocompósitos madeira/cerâmica.

Entre as cerâmicas mais utilizadas em diversas áreas, enfatiza-se dióxido de titânio (TiO_2), como altamente promissor para a questão, uma vez que é um óxido metálico semiconductor com band *gap* de 3,2 eV, caracterizado por ser estável e ter foto-atividade sob luz UV, ser atóxico e quimicamente inerte (Costa, 2006; Pelaez et al., 2010). E, quando em escala nanométrica pode exibir propriedades físicas, mecânicas, químicas e biológicas diferenciadas ao material.

Gao et al. (2015) ao produzir nanocompósitos aplicando filme de TiO_2 na madeira, verificou a possibilidade de este material gerar superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas à madeira, dependendo do processo de preparação. Isto demonstra grande potencial, uma vez que pode ser utilizado de forma seletiva em ambientes com diferentes teores de umidade.

Wang et al. (2012) prepararam um nanocompósito madeira/cerâmica com TiO_2 por um processo sol-gel, onde géis de TiO_2 foram depositados principalmente no lúmen da madeira e em parte na parede celular. Esta modificação na parede celular retardou a decomposição térmica da matriz de madeira. Os mesmos autores anteriores conferiram o enrijecimento da parede celular, aumentando a resistência mecânica do nanocompósito. Devi e Magi (2013) obtiveram aumento na resistência a flexão, tração e dureza, com a preparação de um nanocompósito madeira/ TiO_2 .

Tuong e Chu (2015), verificaram a resistência da madeira impregnada com TiO_2 à luz ultravioleta. Os resultados mostraram uma estabilidade da cor do nanocompósito com a irradiação após 920 h de exposição, diferentemente da madeira in natura que, que alterou a cor logo nas primeiras horas de exposição. Sugerindo assim, que a presença do material inorgânico pode melhorar a resistência da superfície da madeira aos raios UV, principalmente quando exposta a ambientes externos, e conseqüentemente aumentar durabilidade natural.

Filpo et al. (2013) em estudo investigativo das propriedades do TiO_2 (P25) observaram que quando aplicado sobre diferentes espécies por processo de imersão, impede o crescimento de colonização fúngica de podridão branca e de podridão parda. Os resultados mostram que a atividade fotocatalítica das nanopartículas de TiO_2 impede a colonização fúngica de amostras de madeira por mais longo tempo, quando comparadas com as não tratadas. Esses resultados foram semelhantes à literatura exposta por Mahr et al. (2013), que ao testar diferentes fungos de podridão-parda na madeira, após a impregnação de soluções contendo óxido de titânio, também atingiu uma baixa perda de massa, com e sem luminosidade.

Estes são alguns relatos de produção científica de nanocompósitos madeira/ TiO_2 que proporcionam embasamento para os estudos relacionados ao tema. Sabe-se que este óxido pode ser sintetizado de várias formas e condições, através de diferentes métodos. Isto o torna importante tanto para a esfera científica, industrial, como para a tecnológica. Neste contexto, é de extrema importância buscar o desenvolvimento de processos que utilizam sistemas sustentáveis. Entre estes, cita-se o solvotérmico assistido por micro-ondas, o qual apresentar vantagens de redução de custos no processamento, poucas etapas no processo, maior cinética de cristalização das nanopartículas, melhor qualidade de produção, redução de tempo e temperatura e baixo consumo de energia, o que o torna, portanto, um método promissor pra obtenção de novos materiais compósitos (Armoa, 2007; Brandão, 2008; Souza et al., 2009).

A utilização destas cerâmicas aliadas com a formação de novos materiais compósitos com base em madeira tende a beneficiar o setor industrial que clama por técnicas com baixos índices de utilização e retenção de produtos tóxicos, de maneira

a adaptarem-se as novas exigências socioambientais. Dessa forma, acredita-se que as estruturas cerâmicas possam transformar-se em excelentes aliadas ao setor florestal e madeireiro, visto que, possivelmente, apresentam-se como uma alternativa aos tratamentos tradicionais da madeira, tais como os que se baseiam na utilização de produtos altamente tóxicos e prejudiciais ao meio ambiente. Igualmente, possibilita a inserção de espécies menos valorizadas, de modo que possa vir a possuir excelentes propriedades físicas, biológicas e/ou mecânicas.

Nesse contexto, a utilização de nanocerâmicas como fase dispersa na matriz madeira, de forma geral, visa à obtenção de materiais autolimpantes, com baixa hidrofobicidade, alta resistência mecânica e biológica, mantendo o padrão estético. O que, conseqüentemente, pode reduzir o grau de preconceito do mercado quanto à utilização de madeira como um bem de alta qualidade, principalmente no Brasil.

2 Objetivos e Metas

2.1 *Objetivo Geral*

O presente projeto de doutorado tem como objetivo geral produzir pós cerâmicos nanoestruturados de TiO_2 pelo método térmico assistido por micro-ondas e impregná-los em madeira de baixa durabilidade, desenvolvendo assim um novo tratamento que vise melhorar as propriedades físicas, mecânicas e biológicas da madeira.

2.2 *Metas estabelecidas*

Contribuir para o desenvolvimento de um novo e alternativo tratamento de madeira que apresente resistência física, mecânica e biológica superior as já existentes e utilizadas no mercado. Isto visará expandir as alternativas de tratamento de madeira, o qual carece de novas tecnologias, principalmente relacionada às novas exigências socioambientais, visto que os métodos tradicionais de proteção causam toxidez e prejuízos ao meio ambiente.

Com a obtenção deste compósito madeira-cerâmica em condições a se tornar um produto comercial, processada com uma metodologia adequada ao exigido no mercado, pretende-se contribuir divulgando à comunidade acadêmica a possibilidade de obter novos materiais viáveis industrialmente.

Espera-se ainda contribuir para a utilização industrial em larga escala das nanocerâmicas como agente de proteção e modificação da madeira, de modo a obterem-se produtos madeireiros de maior valor agregado e, conseqüentemente, elevar o rendimento econômico.

3 Metodologia

3.1 Confeção dos corpos-de-prova

Os corpos-de-prova de madeira de *Pinus elliottii* serão confeccionados conforme cada norma, referente a cada teste. Sendo assim, serão dispostos na câmara climatizada (20°C e 60% de umidade relativa) no laboratório de propriedade físicas da madeira (Engenharia Industrial Madeireira-UFPel) até atingir o teor e umidade de equilíbrio de 12%.

3.2 Síntese e Caracterização do TiO_2

O pó nanoestruturado de TiO_2 será sintetizado pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, que é definido por Shi et al., (2013) como o método de formação e crescimento de cristais por meio de reações químicas e mudanças de solubilidade das substâncias em uma solução aquosa acima da temperatura e pressão ambiente em um sistema fechado.

Um dos aspectos mais importantes que este sistema oferece é a capacidade que a solução contida no recipiente reacional tem de absorver a radiação das micro-ondas (frequência de 2,45 GHz e faixa de comprimento de onda de operação é 12 cm) e converter em calor. O uso da radiação de micro-ondas está associado ao aumento da taxa de nucleação e taxa de crescimento, isto é, formação dos cristais sólidos. Neste processo a radiação eletromagnética age diretamente sobre os dipolos permanentes da água, os quais oscilam (tendem a se realinhar em relação ao campo elétrico) e transferem energia em forma de calor (por meio do atrito molecular e da perda dielétrica) para o soluto, auxiliando assim em seu processamento, sendo que esta transferência de energia pode se dar por ressonância ou relaxação.

Este sistema apresenta vantagens na síntese de partículas nanoestruturadas, quando comparado ao sistema hidrotérmico convencional, proporcionando trabalhos eficazes com tempo, energia e temperatura reduzidos, sem que afete na qualidade dos compostos finais. Em alguns casos os produtos finais podem inclusive apresentar propriedades novas e/ou otimizadas em relação aos sintetizados por outros métodos (REF). Ainda, quando adotado este método, consegue-se obter

produtos de alta pureza, custos relativamente baixos e minimização na produção de resíduos.

Para a síntese do TiO_2 pretende-se otimizar as condições utilizadas no projeto de mestrado, isto é, precursor o oxissulfato de titânio (TiOSO_4 , 99,99%), massa molar de 159,96, diluído em solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4 (15% wt) e como agente mineralizador o hidróxido de sódio (NaOH). A síntese se dará a uma temperatura de 160°C por 20 minutos, com taxa de aquecimento de $160^\circ/\text{min}$.

O TiO_2 obtido na síntese será caracterizado pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-x (DRX), disponibilizando informações da morfologia e tamanho das partículas, da estrutura formada, identificação das fases e a periodicidade do sistema.

3.3. Preparo da solução impregnante e tratamento dos corpos de prova de madeira

Será preparado uma solução com água destilada e TiO_2 na quantidade definida nos testes iniciais. Os corpos-de-prova serão tratados dentro de uma autoclave, recebendo vácuo inicial de 600 a 700 mmHg por 30 minutos, pressão de 8 bar com solução impregnante de TiO_2 por 5 horas e vácuo final de 15 minutos.

3.4 Caracterização da madeira tratada de TiO_2

A avaliação da do comportamento do pó na madeira se dará por meio de análises de MEV. Portanto, após os testes iniciais de impregnação, as amostras serão tratadas em diferentes concentrações (aproximadamente 50, 75 e 100% de preenchimento do pó nos espaços vazios) e finalmente, serão submetidas à caracterização física, mecânica, biológica e de intemperismo.

3.5 Caracterizações físicas e mecânicas

As propriedades físicas analisadas serão: massa específica básica e aparente a 0% e estabilidade dimensional. Ainda, será realizado o estudo da variação colorimétrica dos corpos-de-prova, por meio de um colorímetro.

Para a caracterização mecânica da madeira tratada e não tratada serão seguidos os procedimento da norma ASTM D143-94 (ASTM, 2000) para os ensaios de compressão paralela a grã, flexão estática e dureza Janka. Será executado a Dureza Rockwell em conjunto com o teste biológico, explicado a seguir no item 3.7.

3.6 Caracterização biológica

Será testada a resistência ao ataque de três espécies fúngicas, causadoras de podridões da madeira: *Trametes versicolor* (podridão branca), *Pycnoporus sanguineus* (podridão-branca) e *Gloeophyllum trabeum* (podridão parda). Os ensaios de resistência a fungos serão conduzidos conforme os procedimentos da ASTM D 2017 (ASTM, 2005). O grau de resistência natural de cada corpo-de-prova será avaliado, inicialmente, em função da sua perda de massa, sendo essa calculada por meio da diferença entre a massa inicial e a massa final, resultante do ataque do fungo. Com base na perda de massa, os corpos-de-prova serão classificados quanto a sua resistência natural em relação a cada tratamento aplicado, segundo os critérios estabelecidos pela ASTM D 2017. Ainda, em função da atividade fotocatalítica do TiO_2 a norma passará por adaptações, onde as amostras tratadas receberão luz do dia no decorrer do teste.

3.7 Lixiviação do produto e intemperismo da madeira

Serão realizados testes acelerados em laboratório, onde a madeira tratada será exposta em ciclos alternados de radiação (luz UV-visível), umidade e temperatura, controlados de acordo com o especificado na norma ASTM G 154 (ASTM, 2006). Para verificar a lixiviação do produto será aplicada a técnica de EDX, podendo quantificar os metais presentes na madeira após o teste. Ainda, em conjunto será aplicada a técnica de FTIR e colorimetria para analisar a degradação causada pelas condições em que as madeiras foram submetidas.

4 Resultados e impactos esperados

A aplicação de cerâmicas nanoestruturadas é um tratamento bem difundido em várias áreas, principalmente na química. Com isso, o presente projeto visa expandir as alternativas de tratamento da madeira no Brasil, nos setores florestal e madeireiro, bem como divulgar à comunidade científica a possibilidade de obter novos materiais viáveis industrialmente.

Devido às limitações que os tratamentos tradicionais de madeira mais utilizados apresentam, pretende-se viabilizar como alternativa aplicar nanoestruturas cerâmicas como nova tecnologia de tratamento. Almejando que o mesmo atue protegendo a madeira contra os agentes deterioradores e atinja uma vida útil que naturalmente ou com os tratamentos já existentes não chegaria. Além disso, deseja-se melhorar e/ou modificar suas propriedades físicas e mecânicas, de modo que se obtenha produtos madeireiros de maior valor agregado.

É extremamente importante a dissipação do conhecimento nesta linha de pesquisa para contribuir para o avanço tecnológico do país. Outro aspecto a ser considerado é a inovação tecnológica quanto a formação de patentes, a partir do desenvolvimento da nova técnica para tratamento da madeira.

5 Cronograma do Projeto

Período da Atividade	1	2	3
Revisão bibliográfica	x	x	x
Qualificação do doutorado	x		
Disciplinas do doutorado	x	x	
Aquisição dos corpos-de-prova	x		
Síntese das nanoestruturas de TiO_2	x	x	
Caracterização nanoestruturas de TiO_2	x	x	
Impregnação dos tratamentos preservativos	x	x	
Caracterização do compósito madeira-cerâmica		x	x
Elaboração de artigos, trabalhos científicos e elaboração da tese de doutorado.		x	x

6 Referências Bibliográficas

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. ASTM D143-94: Standards methods of testing small clear specimens of timber. Philadelphia, 2000. 30 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 2017: Standard method for accelerated laboratory test of natural decay resistance of woods. Philadelphia, 2005. 5 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G 154: Standard practice for operating fluorescent light apparatus for uv exposure of nonmetallic materials. Philadelphi, 2006. 4p.

ARMOA, M. H.; Síntese hidrotérmica de nanopartículas de TiO_2 , de nanocompósitos metal/ TiO_2 e degradação oxidativa de 4-clorofenol em reator membranar fotocatalítico - Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, Araraquara, 2007.

CADEMARTORI, P. H. G. Propriedades tecnológicas da madeira termorretificada de três espécies de *Eucalyptus*. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas-RS, 2012.

COSTA, A. C. F. M.; VILAR, M. A.; LIRA, H. L.; Kiminami R. H. G. A.; GAMA, L.; Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO_2 . Cerâmica. v. 52, 2006.

FILPO, G. De.; PALERMO, A. M.; RACHIELE, F.; NICOLETTA, F. P. Preventing fungal growth in wood by titanium dioxide nanoparticles. International Biodeterioration & Biodegradation. v. 85, p. 217-222, 2013.

HUANG, Z., MANESS, P., BLAKE, D.M., WOLFRUM, E.J. Photocatalytic mode of titanium dioxide photocatalysis. Journal of Photochemical and Photobiology. v. 13, p. 163-170, 1999.

PELAEZ, M.; NOLAN, N.T.; PILLAI, S.C.; SEERY, M. K.; FALARAS, P.; KONTOS, A. G.; DUNLOP, P. S. M.; HAMILTON, J. W. J.; BYRNE, J. A.; SHEA, K. O.; ENTERAZI, M. H.; DIONYSION, D. D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 125, p. 331–349, 2012.

SHI, W.; SONG, S.; ZHANG, H. Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures. *Chemical Society Reviews*, v. 42, n. 13, p. 5714-5743.

STANGERLIN, D. M. Monitoramento de propriedades de madeiras da Amazônia submetidas ao ataque de fungos apodrecedores. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) - Curso de Pós-graduação em Ciências Florestais, Universidade de Brasília-DF, 2012.

RELATÓRIO DE CAMPO

Material, síntese de TiO_2 , modificação da madeira e caracterizações

Diferentemente do que foi proposto no projeto de pesquisa, com embasamento na literatura e testes iniciais em laboratório, percebeu-se a necessidade de escolher outro procedimento para realizar a união entre os dois materiais de interesse, isto é, para modificar a madeira. O método de impregnação da cerâmica realizada por pressão é eficiente e isto ficou provado na dissertação de mestrado, contudo ficou evidente que este foi apenas um tratamento de preenchimento, o qual pode ser facilmente removido da superfície quando em contato com água (lixiviação), por exemplo.

Assim, buscando um método inédito de modificação que proporcionasse interação e maior estabilidade entre os dois materiais, optou-se por cristalizar o TiO_2 diretamente na madeira por meio do método solvotérmico assistido por micro-ondas.

1. Matéria prima (madeira)

A madeira utilizada foi o *Pinus elliottii*, muito utilizada e plantada no país, principalmente na Região Sul, estava com idade de aproximadamente 22 anos e massa específica básica média de $0,49 \text{ g/cm}^3$. Esta espécie apresenta uma durabilidade baixa, quando comparada às nativas, altamente porosa e com lenhos diferenciados a olho nu. Para fins de conhecimento, seguem na Figura 1, imagens microscópicas de lâminas anatômicas para verificar os tipos de estrutura e suas dimensões (ordem de micrômetros), os quais após o processo de modificação estavam recobertos por nanopartículas.

2. Síntese de TiO_2 e modificação da madeira

As sínteses ocorreram na Universidade Federal de Pelotas, no laboratório de sínteses do Grupo de Pesquisa Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica (CCAF) localizado no Departamento de Física. Estas foram produzidas no sistema térmico assistido por micro-ondas (Figura 2) em diferentes tentativas de sínteses sob diferentes condições de tempo, temperatura e precursores. O objetivo inicial foi sintetizar partículas de TiO_2 em baixa temperatura, para que quando fosse realizada a modificação da madeira não ocorresse degradação significativa dos constituintes químicos que a compõe.

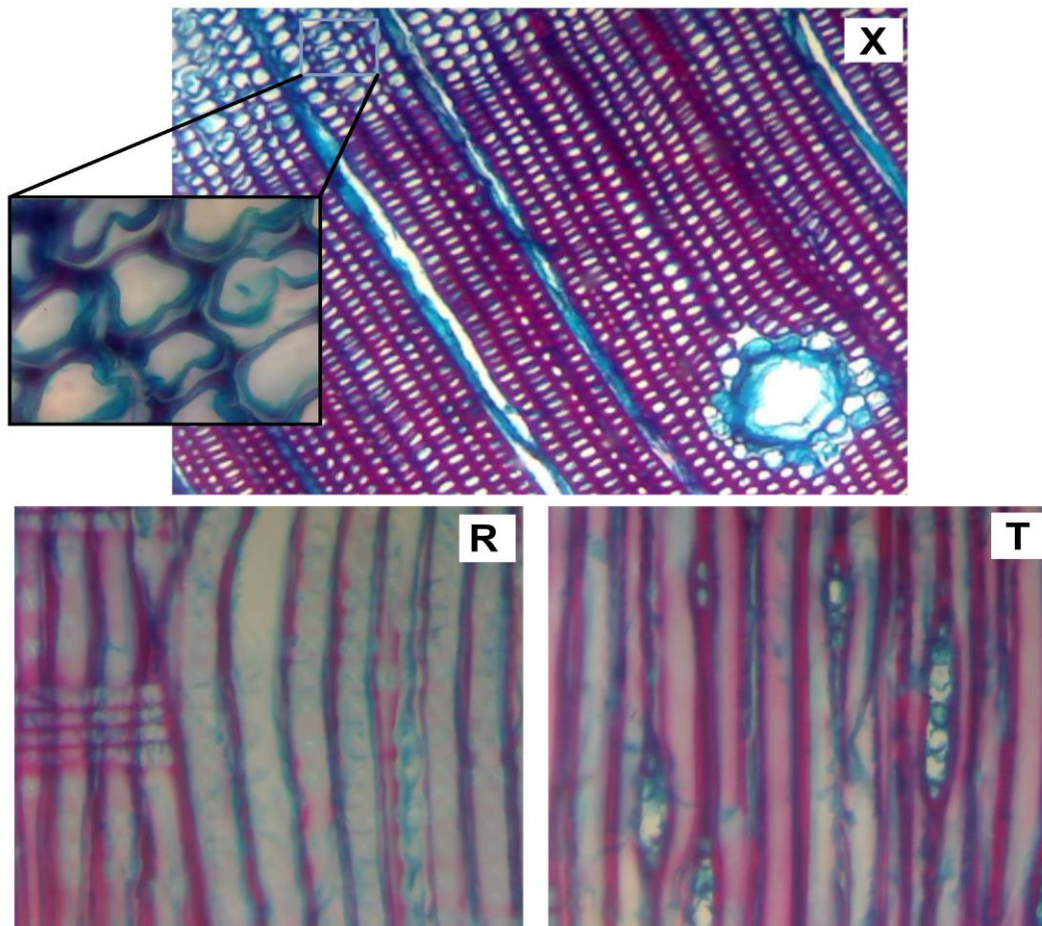


Figura 1. Lâmina anatômica da madeira de *Pinus elliottii* utilizada para analisar a matéria prima a ser modificada com partículas de TiO_2 . Em que: X: corte transversal; R: corte radial; T: corte tangencial.

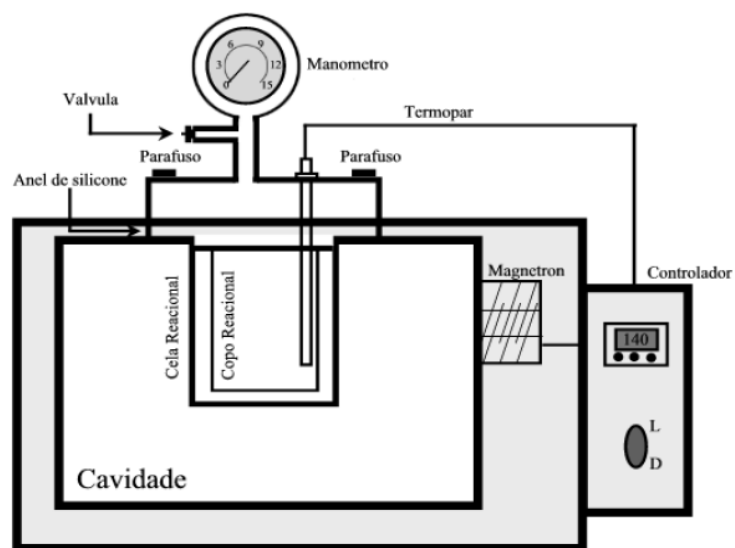


Figura 2. Diagrama esquemático do sistema térmico assistido por micro-ondas.

Fonte: Silva (2013)

As condições de síntese utilizadas nesta pesquisa foram baseadas no artigo publicado por Moura e colaboradores no ano de 2014, intitulado como “*TiO₂ synthesized by microwave assisted solvothermal method: Experimental and theoretical evaluation*”. Os autores obtiveram TiO₂ cristalino em todos os tempos testados (1, 5, 15, 30 e 60 minutos) com temperatura de 120°C, isopropóxido de titânio como precursor e álcool etílico como solvente.

A partir dos testes realizados em laboratório, na tentativa de reproduzir a metodologia do artigo comentado, não se alcançou a cristalinidade desejada para esta pesquisa (Figura 3).

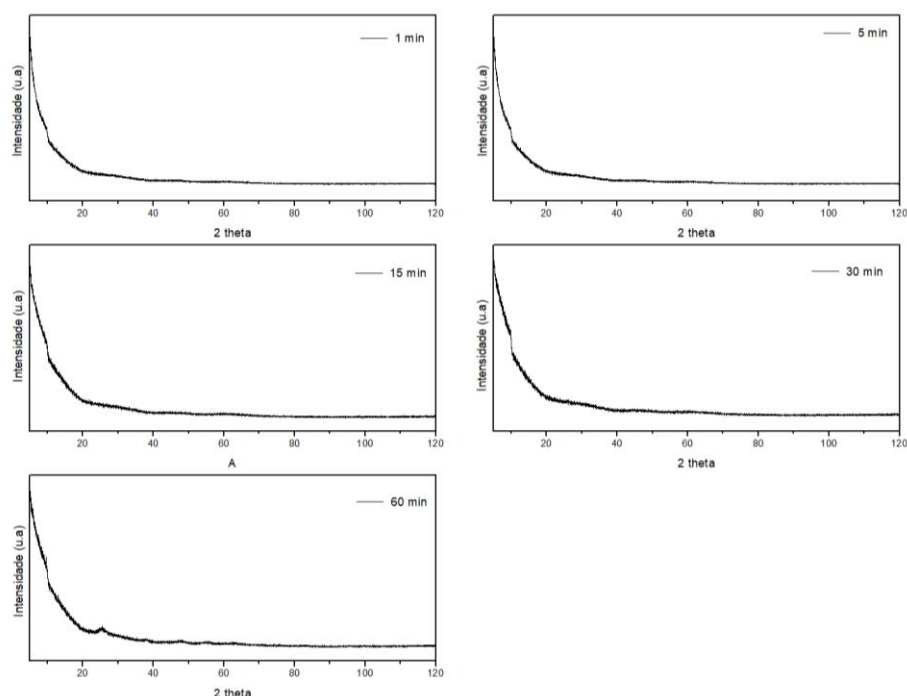


Figura 3. Difractogramas de Raios-X de TiO₂ sintetizados pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas em diferentes tempos.

Entretanto, ao identificar indícios de cristalização na síntese de 60 minutos, optou-se por otimizar as condições para este tempo, sendo elas: fluxo de nitrogênio na etapa de homogeneização da solução precursora - passo anterior à síntese térmica por micro-ondas - e temperatura de síntese de 140°C. Estas modificações originaram picos mais definidos (material cristalino) e partículas na escala manométrica (Figura 4), sendo que a fase identificada correspondeu a anatase pura.

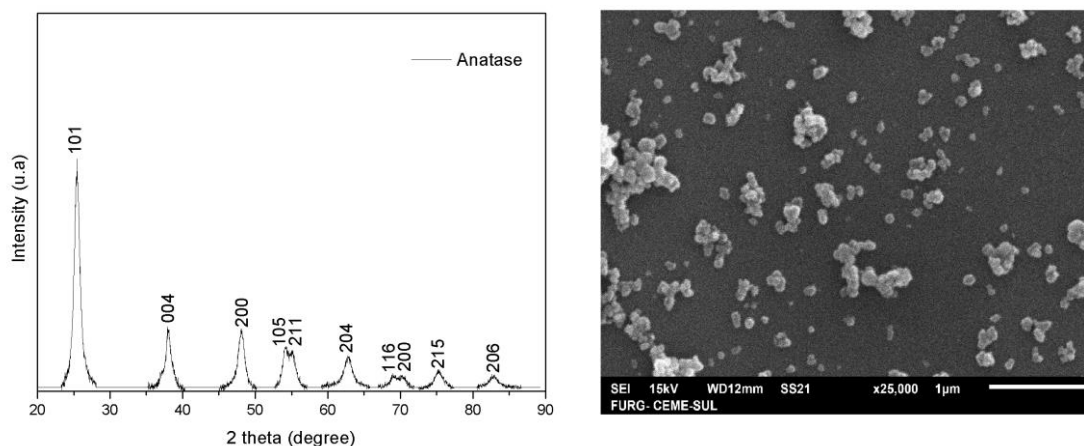


Figura 4. Difratoograma de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura de TiO_2 sintetizados pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas em 60 minutos.

Com o TiO_2 obtido em etapas simplificadas e temperatura adequada para a inserção da madeira no processo, fez-se a modificação em repetidas sínteses, com diferentes dimensões de amostras de madeira para os diferentes ensaios (Figura 5).

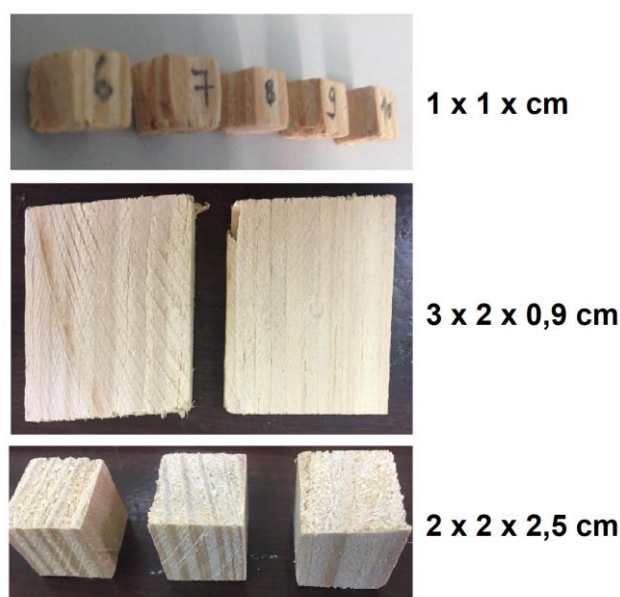


Figura 5. Amostras de madeira de *Pinus elliotii* em diferentes dimensões utilizadas para modificação com TiO_2 .

As amostras de madeira foram inseridas na solução precursora no momento da homogeneização do isopropóxido de titânio com o álcool etílico em fluxo contínuo de nitrogênio, a qual após 20 minutos foi transferida para sistema de micro-ondas para receber as condições de modificação indicadas acima. Segue o esquema representativo na Figura 6 dos passos para a modificação do Pinus.

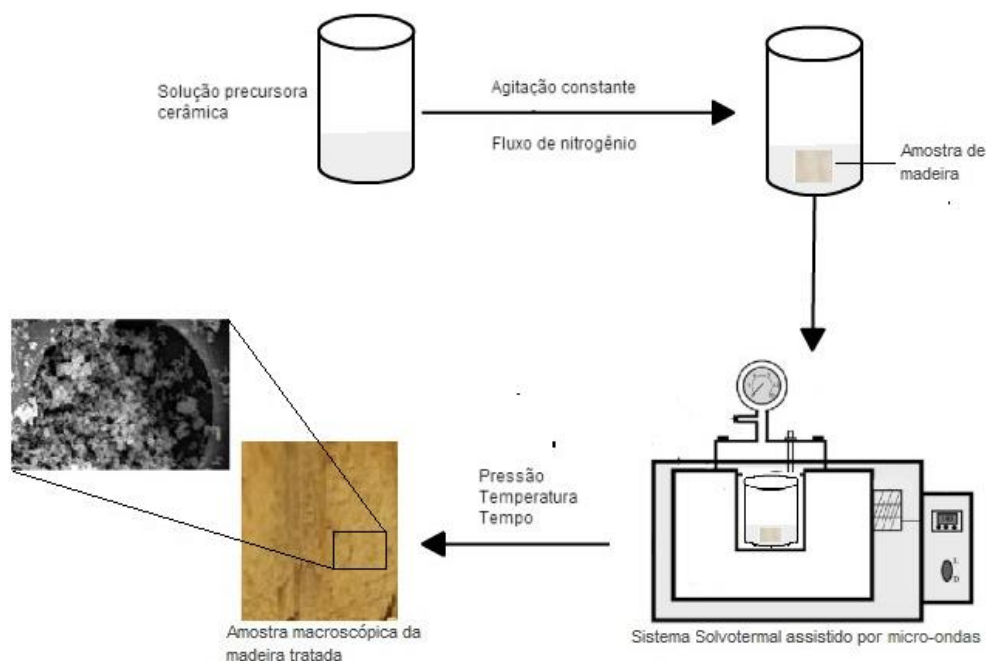


Figura 6 Etapas realizadas para modificação da madeira com TiO_2 pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas.

3. Caracterizações

Levando em consideração os objetivos desta pesquisa, as caracterizações necessárias para boa interpretação referente ao óxido e a madeira modificada, foram: Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo, Microscopia de Força Atômica, Espectroscopia de Dispersão de Raios-X, Difração de Raios-X, Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier, colorimetria, análise termogravimétrica, envelhecimento acelerado, ensaio fungicida, teste de chamas, higroscopicidade e molhabilidade. A partir destas análises é possível entender e discutir como a cristalização do TiO_2 se comporta na madeira e quais as melhorias que confere ao material obtido, bem como produzir artigos referentes ao assunto.

Todas as caracterizações e ensaios encontram-se posteriormente em forma de artigos, exceto o ensaio fungicida, pois os resultados não foram conclusivos para a produção de um artigo até o momento. A literatura é muito clara quanto a ação fungicida do TiO_2 em diferentes campos, inclusive quando aplicado na madeira, conforme citado anteriormente na seção de revisão.

O ensaio de capacidade fungicida utilizando os micro-organismos causadores de podridão-branca foi contraditório com a literatura, isto é, a madeira modificada

com TiO_2 não inibiu o crescimento do fungo que estava nas laterais e em dez dias tomou a placa petri e recobriu a madeira ao centro da mesma (Figura 7). Realizando uma comparação com a madeira sem tratamento, percebeu-se a mesma tendência, contudo para o último caso, uma perda de massa mais expressiva após 2 meses de exposição.

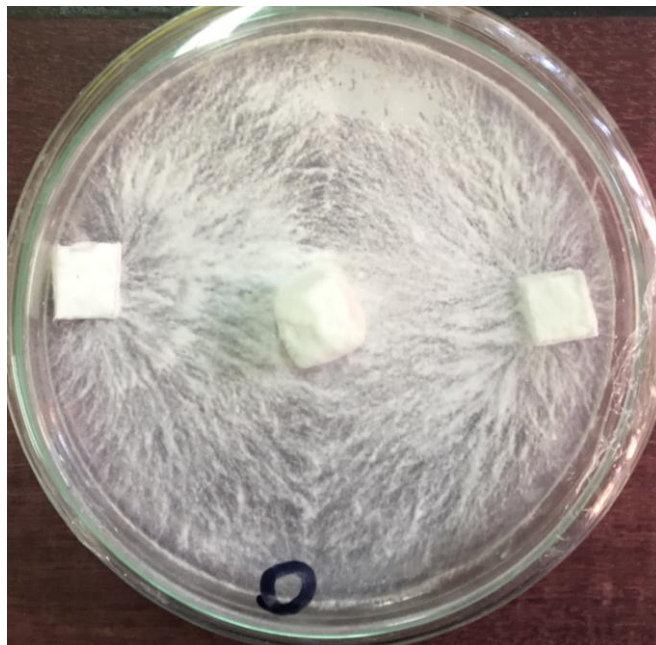


Figura 7. Madeira modificada com TiO_2 exposta a fungos de podridão-branca.

Com o intuito de encontrar um resultado melhor e entender esse comportamento, propôs-se modificar a madeira com TiO_2 dopado com boro, sintetizados pelo método térmico assistido por micro-ondas. A escolha do boro se deu por este ser um elemento químico registrado como fungicida e com potencial para aumentar a capacidade fotocatalítica do TiO_2 , já que absorve radiação na região do visível.

A madeira foi modificada com TiO_2 dopado com boro nas concentrações 0, 1, 2, 4 e 8%. O precursor utilizado foi o ácido bórico (H_3BO_3). A maior dopagem de boro demonstrou ser eficiente quando o teste foi realizado com a madeira, porém um resultado contraditório foi obtido quando a cerâmica dopada com 8% foi misturada com o meio de cultura de crescimento do fungo (Figura 8). Neste teste o fungo cresceu totalmente na placa, já nos primeiros 10 dias. Esta discrepância no resultado tornou o resultado inconclusivo, visto que ambos deveriam inibir o desenvolvimento fúngico; o primeiro na madeira e o segundo em todo meio de cultura.

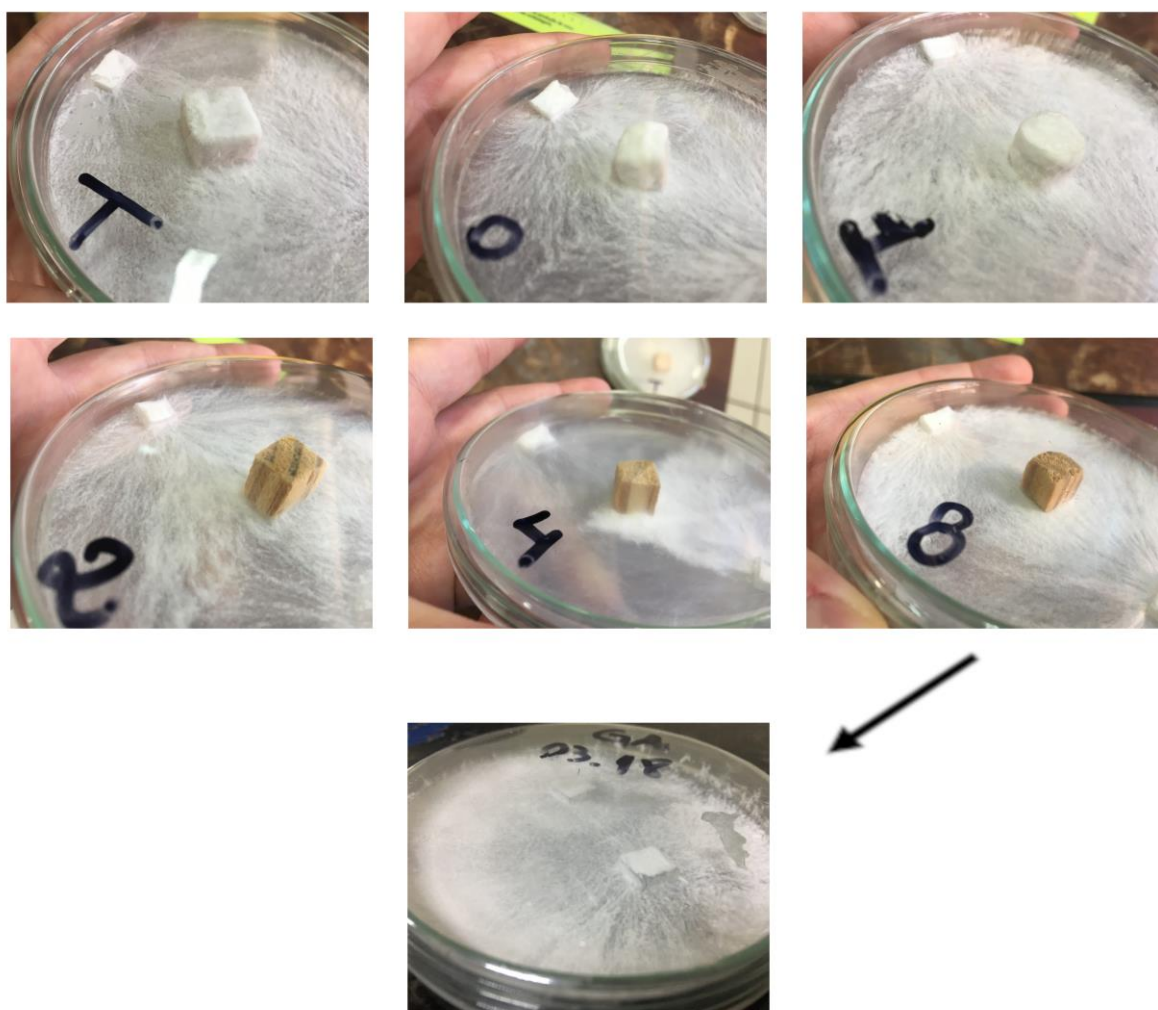


Figura 8. Teste fungicida da madeira modificada com TiO_2 dopado com boro em diferentes concentrações. Em que: T - madeira sem tratamento; 0 - madeira com TiO_2 puro; 1 - madeira com TiO_2 dopado com 1%B; 2 - madeira com TiO_2 dopado com 2%B; 4 - madeira com TiO_2 dopado com 4%B; 8 - madeira com TiO_2 dopado com 8%B. A imagem indicada pela seta é o ensaio em que o pó de TiO_2 dopado com 8%B disperso no meio de cultura.

4. Universidades envolvidas

As Universidades que colaboraram com as análises deste projeto foram: Universidade Federal de Pelotas (UFPeI), Universidade Federal de Rio Grande (FURG), Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) e Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). A seguir é possível visualizar o local, equipamento e exemplo de resultados coletados em cada análise ou ensaio.

- UFPel
- ✓ Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

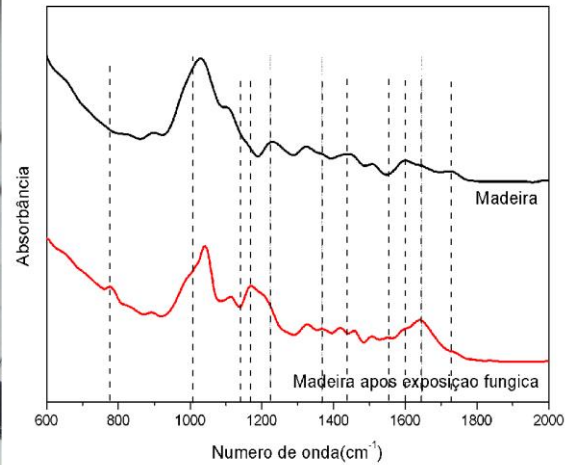


Figura 9. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, Faculdade de Odontologia.

- ✓ Colorimetria



	Name	L*	a*	b*	C*	h*
Std1	Standard	74,8	6,46	21,37	22,32	73,18
Std2	Standard	77,28	5,44	20,57	21,28	75,2
Std3	Standard	77,1	5,13	23,08	23,65	77,47
Std4	Standard	75,92	5,3	23,42	24,01	77,24
Std5	Standard	76,38	5,91	20,98	21,79	74,28
Std6	Standard	76,04	5,7	20,85	21,62	74,71
Std7	Standard	73,83	6,43	21,64	22,58	73,46
Std8	Standard	72,47	7,14	22,65	23,75	72,5

Figura 10. Colorímetro Konica Minolta, Departamento de Engenharia Industrial Madeireira.

✓ Teste de fungos



Figura 11. Ensaio realizado para verificar a eficiência do TiO_2 e do processo de modificação quanto ao ataque de fungos apodrecedores, Departamento de Engenharia Industrial Madeireira.

✓ Envelhecimento acelerado

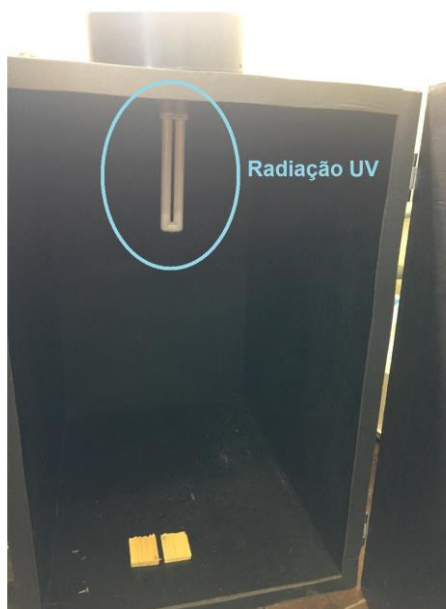


Figura 12. Reator com radiação UV utilizado para ensaio de envelhecimento acelerado de 400 horas, Departamento de Engenharia Industrial Madeireira.

✓ Teste de chamas



Figura 13. Demonstração de como foi realizado o teste de chamas criado pela doutoranda de engenharia de materiais Vanessa Dummer, Departamento de Engenharia Industrial Madeireira.

✓ Termogravimetria

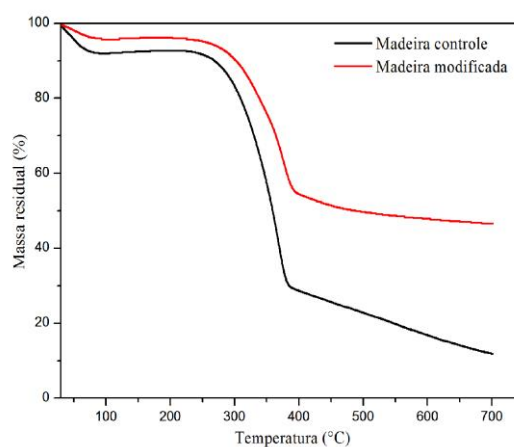
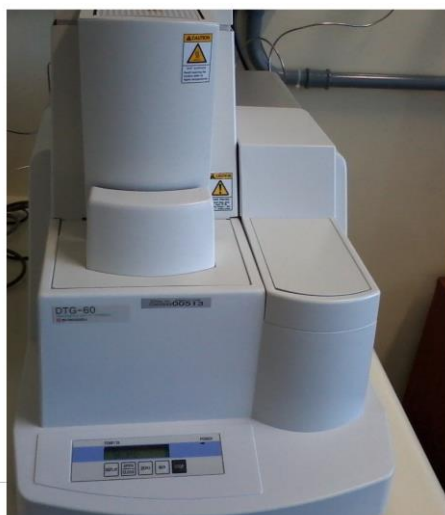


Figura 14. Equipamento para análise termogravimétrica, Centra Analítica de Química.

- FURG
- ✓ Difração de Raios-X

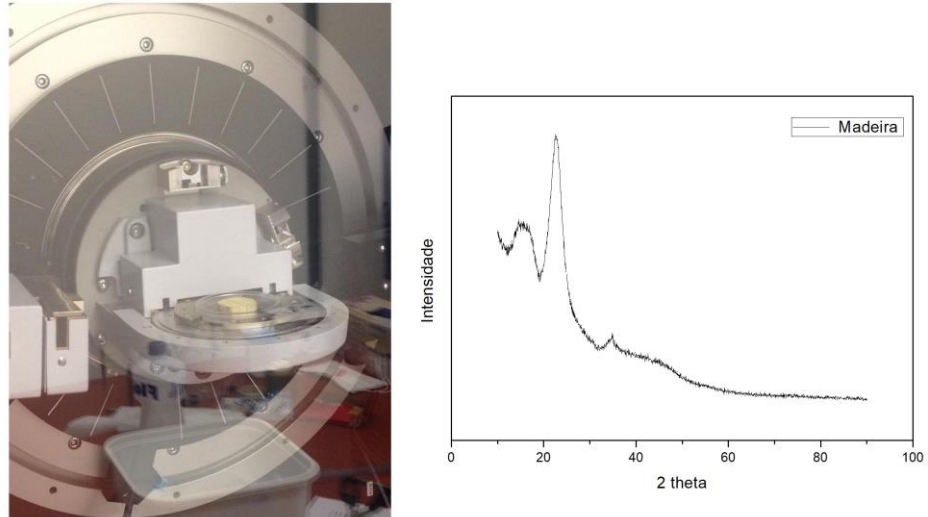


Figura 15. Difratorômetro e Difratorograma de Raios-X, Centro de Microscopia Eletrônica.

- ✓ Microscopia Eletrônica de Varredura

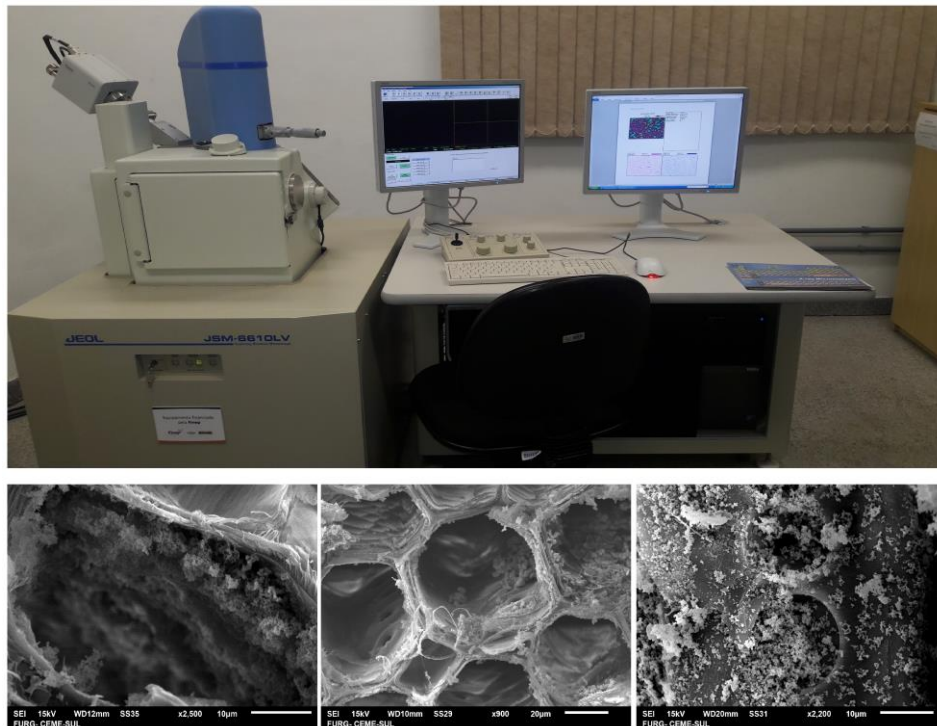


Figura 16. Microscópio Eletrônico de Varredura e imagens obtidas da madeira após processo de modificação, Centro de Microscopia Eletrônica.

- UFSM
- ✓ Ensaio de molhabilidade

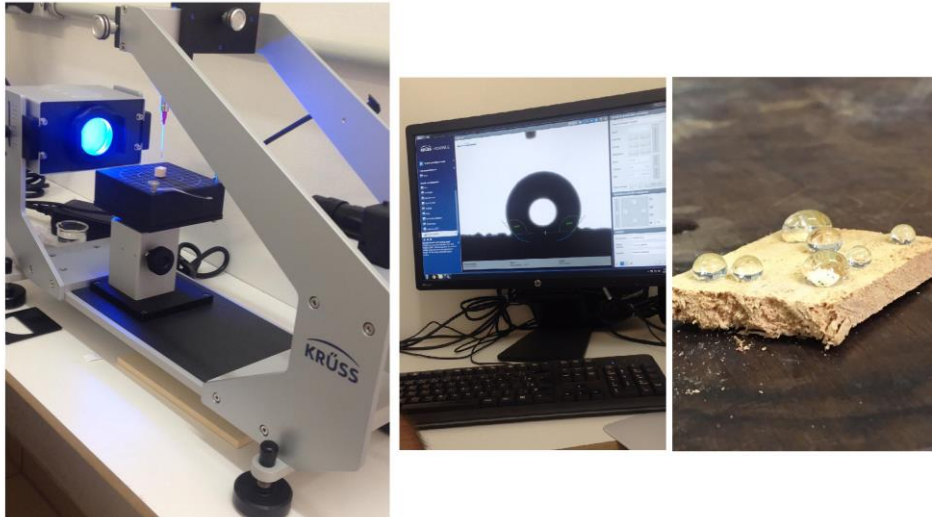


Figura 17. Goniômetro Dataphysics, modelo OCA utilizado para verificar a molhabilidade das madeiras modificadas, Laboratório de Produtos Florestais.

- UFRN
- ✓ Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo

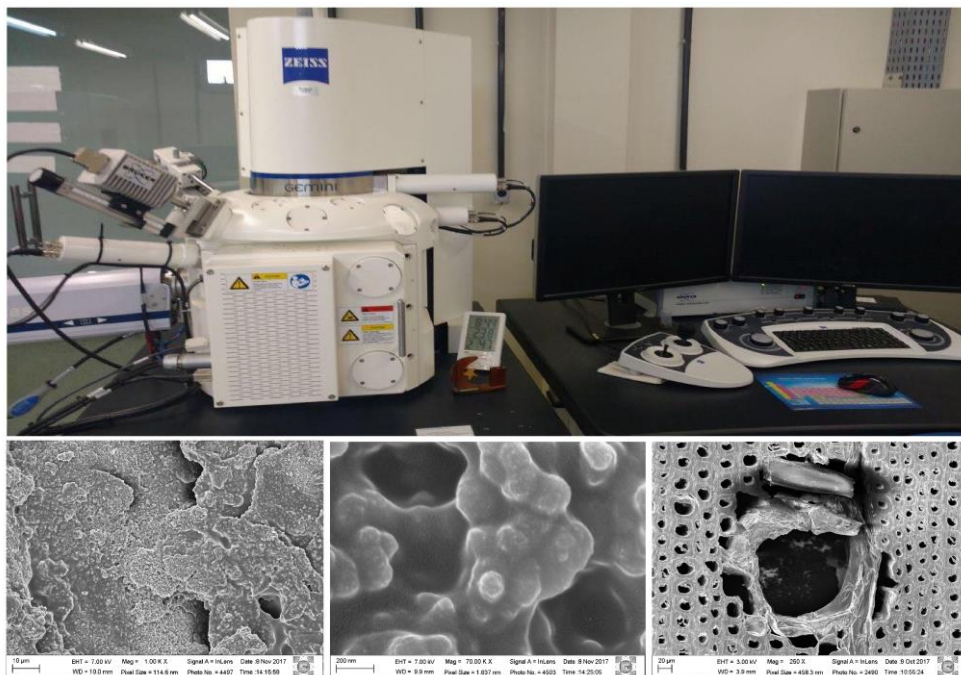


Figura 18. Microscópio Eletrônico de Varredura com Emissão de Campo, Departamento de Engenharia de Materiais.

✓ Microscopia de Força Atômica

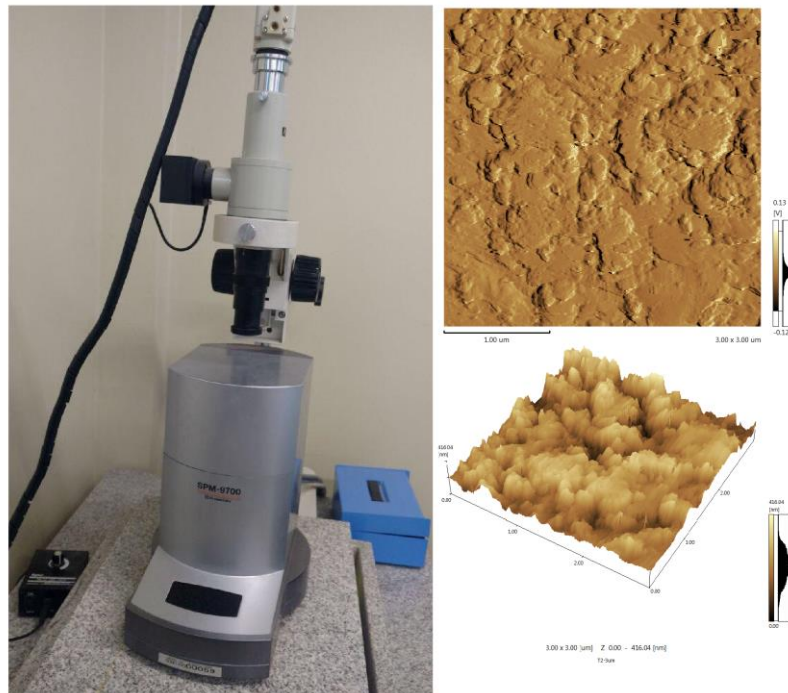


Figura 19. Microscópio de Força Atômica utilizado para verificar a rugosidade, Departamento de Engenharia de Materiais.

ARTIGO 1

Microwave-assisted solvothermal: an efficient and new method to obtain hydrophobic wood surfaces

Submetido: 08 de maio de 2017

Aceito: 06 de maio de 2018

Revista Maderas: Ciencia y tecnología

Qualis Capes na área de Materiais: B1



Maderas-Cienc Tecnol
ISSN printed 0717-3644
ISSN online 0718-221X



Science Citation Index Expanded



UNIVERSIDAD DEL BÍO-BÍO
Concepción, 10/07/18
Rubén A. ANANIAS
ananias@ubiobio.cl

UNIVERSITY OF BIO-BIO
FACULTY OF ENGINEERING
DEPARTMENT OF WOOD ENGINEERING

Maderas-Cienc Tecnol
PERMISSION GRANTED

Title: "Microwave-assisted solvothermal: an efficient and new method to obtain hydrophobic wood surfaces"

Authors: Paula Zanatta, André Luiz Missio, Marília Lazarotto, Sérgio da Silva Cava, Pedro Lovato Gomes Jardim, Darci Alberto Gatto, Mário Lúcio Moreira

Paper first published in: Ahead of print *Maderas-Cienc Tecnol* 20(4):2018

Permission granted: Use material described above in Ph.D. thesis of Paula ZANATTA, Universidade Federal de Pelotas, RS, Brasil

Rubén A. ANANIAS Dr. Prof.
Editor in chief
Maderas-Cienc Tecnol

July 10, 2018.

Maderas-Ciencia y tecnologia/ ISSN 0717-3644 and e-ISSN 0718-221X.

2017 Web of Science-Journal Impact Factor (2-years): 1.014

2017 Web of Science-Journal Impact Factor (5-years): 1.118

2017 Scopus-CiteScore (3-years): 1.08

2017 Scopus-Scimago Journal Ranking (3-years): 0.546

Indexed in: WEB OF SCIENCE: Materials Science Citation Index, Journal Citation Reports®/Science edition, SCIELO, Scielo Citation Index, SCOPUS, Scimago Journal Rank, CiteScore, Scip, SCIFINDER SCHOLAR: Chemical Abstract, PROQUEST: Technological Research Database, Engineering Research Database, Agrícola, CAB: Forest Products Abstracts, Biofuels Abstracts, Agricultural Engineering Abstracts, Forestry Abstracts, Full-text database, REDALYC, PERIODICA, ULRICH, EBSCO: Fuente Académica, LATINDEX, TEEAL, DIALNET, e-REVIST@S, Academic Publishing Platforms, DRJI, ROAD.

MICROWAVE-ASSISTED SOLVOTHERMAL: AN EFFICIENT AND NEW METHOD TO OBTAIN HYDROPHOBIC WOOD SURFACES

ABSTRACT

The objective of this work was to form a hydrophobic surface in a highly porous wood by coating and incorporating TiO₂ micro/nano structures through the microwave-assisted solvotérmico method (MAS), without need any pre- or post-modification of the wood substrate, using low temperatures and short times. The behavior and morphology of the TiO₂-treated surfaces was characterized using scanning electron microscopy (SEM), while the elemental composition was determined via energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and X-ray diffraction (XRD) analysis. The results indicated that the crystallization of the TiO₂ anatase phase was efficient and fully coated the wood surface during the solvothermal process. The treated wood contained TiO₂ particles with an average diameter of 200 nm that also allowed to coat an abundant fraction of tracheids cell walls. When investigated through EDX-mapping, the element titanium (Ti) appeared abundantly throughout the wood. After TiO₂ growth in wood through the MAS method, a roughness at the micro/nano scales structures was created on the wood surface, originating an increase in the contact angle up to 137°, which characterizes the appearance of a hydrophobic surface. The TiO₂-treated wood demonstrated 85% of water absorption after 400 hours of immersion, while untreated wood reached 160%, suggesting that the MAS process promotes a delay in the progression of water absorption. This feature can improve the dimensional stability of wood, contributing to the increase of its durability and applications.

Keywords: wood technology; wood modification; wettability; TiO₂.

1. Introduction

The hydrophilic nature of the polymers (cellulose, hemicellulose and lignin) constituting wood cell wall results in a material sensitive to moisture, mainly when exposed to environmental conditions. These polymers contain groups OH and oxygen in their chains that attract water through means of hydrogen bonds (Evans et al. 2000, Sedighi Moghaddam 2015). Another cause for water affinity is the presence of porous structures, as the tracheids in the case of conifers, that provide wide circulation of liquids (Jia et al. 2016).

These conditions lead to volumetric changes in the wood structure and induces tensions in the cell wall, causing deformations such as warping and cracking (Sun et al. 2010, Zheng et al. 2015). In addition, water absorption favors the proliferation of fungi, since they require moisture to develop. This feature compromises the use and durability of the wood and limits wood samples applications in humid conditions.

Therefore, it is necessary the implementation of protective agents to avoid water absorption in wood cell wall. Currently, many approaches using surface treatment, have been reported and developed to minimize the effects of water wood absorption, for example, with waxes, cold plasma and ceramics (Lesar & Humar 2011, Sun et al. 2012, Wang et al. 2012, Liu et al. 2015, Zheng et al. 2015, Cademartori et al. 2016, Jia et al. 2016).

Inspired on lotus leaves, which have high capacity to repel water, the creation of a hydrophobic surface becomes a promising approach in order to optimize the implementation of wood in several environments with different moisture contents. Artificial hydrophobic surfaces are manufactured by the combination of chemical composition, morphology and roughness of surface coatings (Zhang et al. 2008).

Some ceramic nanoparticles such as TiO₂, ZnO and SiO₂, were used for wood modification and have great potential in the development of diverse surfaces with suitable wettability for different conditions. These compounds showed good efficiency in converting hydrophilic OH groups in hydrophobic surfaces (Liu et al. 2015, Lu and Hu 2016). Among others, some of the methodologies reported for wood modification and creating hydrophobic surfaces are sol-gel processes (Lu et al. 2014) hydrothermal processes (Gao et al. 2015), depositions at room temperature (Zheng

et al. 2015), coating processes (Rassam et al. 2012) and of impregnation by pressure (Zanatta et al. 2017).

The development of faster and more environment friendly procedures is essential to the current scenario. In this sense, the microwave-assisted solvothermal (MAS) method, widely used for nanoparticles synthesis (Moura et al. 2014, Wang et al. 2015), rarely reported for wood modification. This method becomes attractive to coat, grow and impregnate inorganic materials on the surface and inside the wood tracheids, as it is simple, with few steps, and present reduced synthesis time and temperature (Diebold 2003). TiO_2 can be easily obtained by MAS and it has been greatly used to prepare rugged and self-cleaning surfaces with high hydrophobicity (Liu et al. 2015, Huang et al. 2000). TiO_2 is currently one of most widely used multifunctional nano-materials, it is a polymorph with low toxicity which crystalizes under three distinct structures: anatase (tetragonal), rutile (tetragonal) and brookite (orthorhombic), being the anatase the most interesting structure due to its photoactivity and typical grain size (Lee et al. 2010).

In this context, the objective of this work was to form a hydrophobic surface in a highly porous wood by coating and incorporating TiO_2 particles through the microwave-assisted solvothermal method, without need any pre- or post- modification of the wood substrate. Accordingly, this paper presents studies of (i) preparation of TiO_2 particles through titanium isopropoxide and (ii) wood modification with TiO_2 micro/nano structures and its characterization. Finally, the behavior and morphology of the TiO_2 -treated wood was observed. The results of this study reveal the possibility for wood modifications and hydrophobic surface formation able to delay the absorption of water, which contributes to the formation of woods more resistant to moisture and durable.

2. Materials e Methods

2.1 Materials

The *Pinus elliottii* wood used in the study was provided by reforestation in southern Brazil, more precisely in the Pelotas city region. The size used for the samples was 10 x 10 x 10 mm, stabilized at 12% of moisture. All the samples were prepared from the first log (3 m in length from the base of the trees), avoiding defects in the samples (Missio et al. 2016). For the TiO_2 growth were employed titanium

isopropoxide ($\text{Ti} [\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) at 97% purity and ethyl alcohol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) 95%, obtained from Sigma-Aldrich and Synth, respectively.

2.2 Synthesis of TiO_2 and wood modification

The MAS method was used for wood modification. To crystallize the TiO_2 on and inside the wood, an alcoholic solution of 30 mL was stirred with 0.07 mol^{-1} of titanium isopropoxide and ethyl alcohol. Subsequently the *P. elliotii* samples were added to the solution, which remained under constant stirring and nitrogen flow for 10 minutes. The solution with wood samples was transferred to teflon reaction cell and then coupled to the microwave system. After reaching 140°C at heating rate of $6^\circ\text{C}/\text{minute}$, the surface modification of the wood occurred for 60 minutes at this temperature. Finally, the wood samples were dried at 100°C for 24 hours. In order to verify that only TiO_2 was formed, the same procedure was performed without the addition of wood samples.

2.3 Characterization

2.3.1 Structural and morphological analysis

By X-ray Diffraction (XRD) was verified the presence of TiO_2 in the wood samples. This characterization was performed by a Rigaku diffractometer with Bruker rotating anode, model D8 Advance, using $\text{Cu K}\alpha 1$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) and $\text{Cu K}\alpha 2$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) radiations, at 40 kV and 150 mA in a range of 10° - 90° . By Scanning Electron Microscope (SEM) (JEOL JSM - 6610LV) under high vacuum, at 15.00 kV, the coating and the impregnation of the wood surface and tracheids were evaluated. Energy-dispersive X-ray Spectroscopy (EDX), coupled with SEM, was performed to verify the chemical composition of the samples.

2.3.2 Hydrophobicity and liquid water uptake

The hydrophobicity of the untreated and wood- TiO_2 samples was evaluated by measuring the static contact angle at six different times: 5, 20, 35, 50, 65 and 80 seconds after the contact of the droplet (20 μL of deionized water) on the sample surface. It was used a Drop Shape Analyzer goniometer, model DSA25, configured for the sessile drop method. In order to verify the influence of the MAS process on

the surface of the wood, the wettability test was carried out on samples of wood that underwent the solvothermalization, without the titanium precursor.

The water absorption was measured by the immersion of the samples (at 12% of moisture content) in deionized water for a period of 400 hours. There were five replicates. Periodically, the weight of each sample was collected with an analytical balance. The percentage of weight change, as per Equation 1, was used to determine the water uptake of wood.

$$\Delta W (\%) = \left[\frac{W_1 - W_0}{W_0} \right] * 100 \quad \text{Eq. (1)}$$

Where: ΔW = weight variation; W_0 = weight of the sample before the immersion (12% moisture) (g); W_1 = weight of the sample after the immersion (g).

3. Results and discussion

3.1 Structural and morphological analysis

Before the wood modification process, the TiO_2 structure was firstly investigated. After applying for 60 min the MAS process over the precursor solution of titanium isopropoxide and ethyl alcohol, a white precipitated powder was obtained and it was characterized by XRD and SEM. The XRD pattern showed the peaks relate to pure anatase phase (JCPDS File 21-1272), as shown in Figure 1a. This is a very important result because the anatase TiO_2 phase is normally found associated to an amount of rutile phase. Additionally, SEM images show that the particle agglomerates had roughly spherical shape with an average size of 200 nm.

Being able to produce TiO_2 through the MAS method, a new methodology for wood modification was developed. Unlike the XRD of untreated wood (Figure 1b), the crystalline structure of the treated wood obtained by MAS method indicated that the wood was dominated by TiO_2 anatase phase (Figure 1c), indexed by the peaks at 24° , 37.8° , 48.3° , 53° and 74.9° , while only the peak at 45° corresponds to the rutile phase (JCPDS file 21-1276). The rutile phase can be found in the treated wood because its formation is favored in acidic conditions, as the pH of the reaction medium dropped with the addition of the samples to the solution (Mourão et al. 2009). It was noted that the combined action of the solvent, microwave radiations, as

well as the acidity of the solution might have modified the crystalline planes of cellulose. The maximum intensity of crystalline cellulose fraction (002) is identified by the peak at $22,5^\circ$, which decrease in the TiO_2 -treated wood. This may be the result of the MAS process, affecting the hydrogen bonds of the crystalline portion of the cellulose (El Oudiani et al. 2011, Perrone 2015). This intensity decrease occurred in combination with changes in the cellulose shape. In other words, the changing in cellulose unit cell parameters can explain the increased in intensity of the peak at $34,8^\circ$, representing the crystallographic plane (040) of type I cellulose.

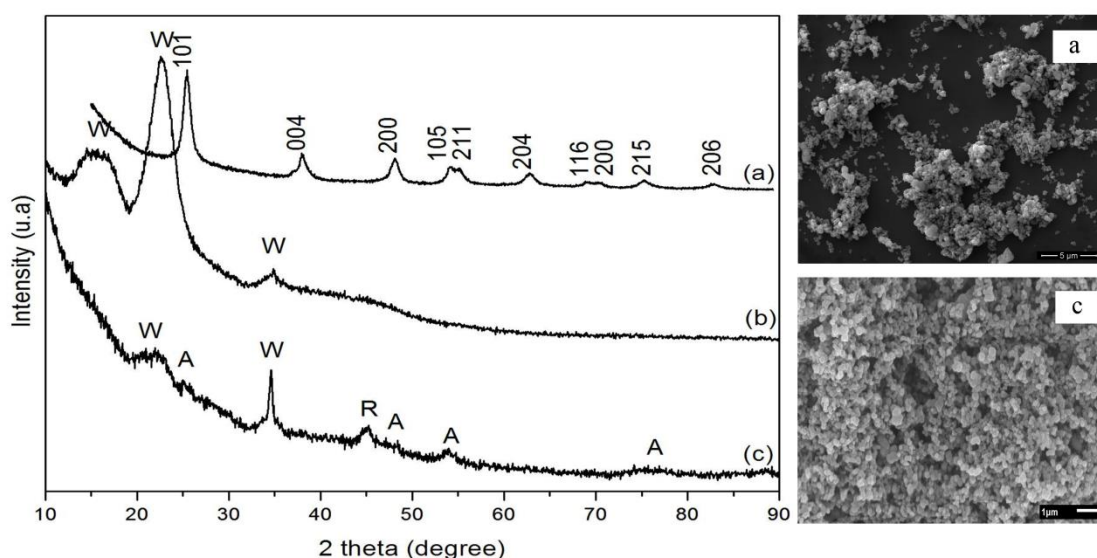


Figure 1. X-ray diffractions and SEM of the TiO_2 nanoparticles (a), natural wood (b) and TiO_2 -treated wood surfaces synthesized by the MAS method (c). W – wood; A – anatase; R – rutile.

The appearance of the surface and the anatomical structures of coniferous wood is well described in previous studies (Wimmer 2002, Siegloch and Marchiori 2015). It is known that the surface is rough (Figure 2a) and it is characterized by pores (tracheids) in the micrometer order, with a diameter greater than 10 micrometers (Figure 2c), which lead to its high porosity. So, naturally, a drop of water is absorbed quickly by tracheids, entering the interfaces of the cell wall (volume change) and filling the lumen (weight change), attributing its hydrophilic character. This condition limits its use to decks, external structures, openings, garden furniture, frames, as it favors the impregnation or modification by other materials or products.

Due to the micrometric size of tracheids, it is not expected that the treated wood presents totally clogged pores with TiO_2 particles. However, to avoid the liquid absorption, it is necessary to employ the hydrophobic features of TiO_2 anatase phase deposited on the surface (Figure 2b) and inside (Figure 2d) the wood. TiO_2 was crystallized in the cell wall, inside the lumen and on the surface of the wood, and TiO_2 spheres were distributed uniformly on the surface of the wood. In some places, there was a continuous coating on and in the wood, including pits (Figure 2e) and rains (Figure 2f), in the longitudinal section. The roughness obtained from the formation process of the wood modification, both on the surface and in the cell wall of the wood, ranged from micro to nanoscale, resembling the hydrophobic hierarchical surface characteristics found in nature.

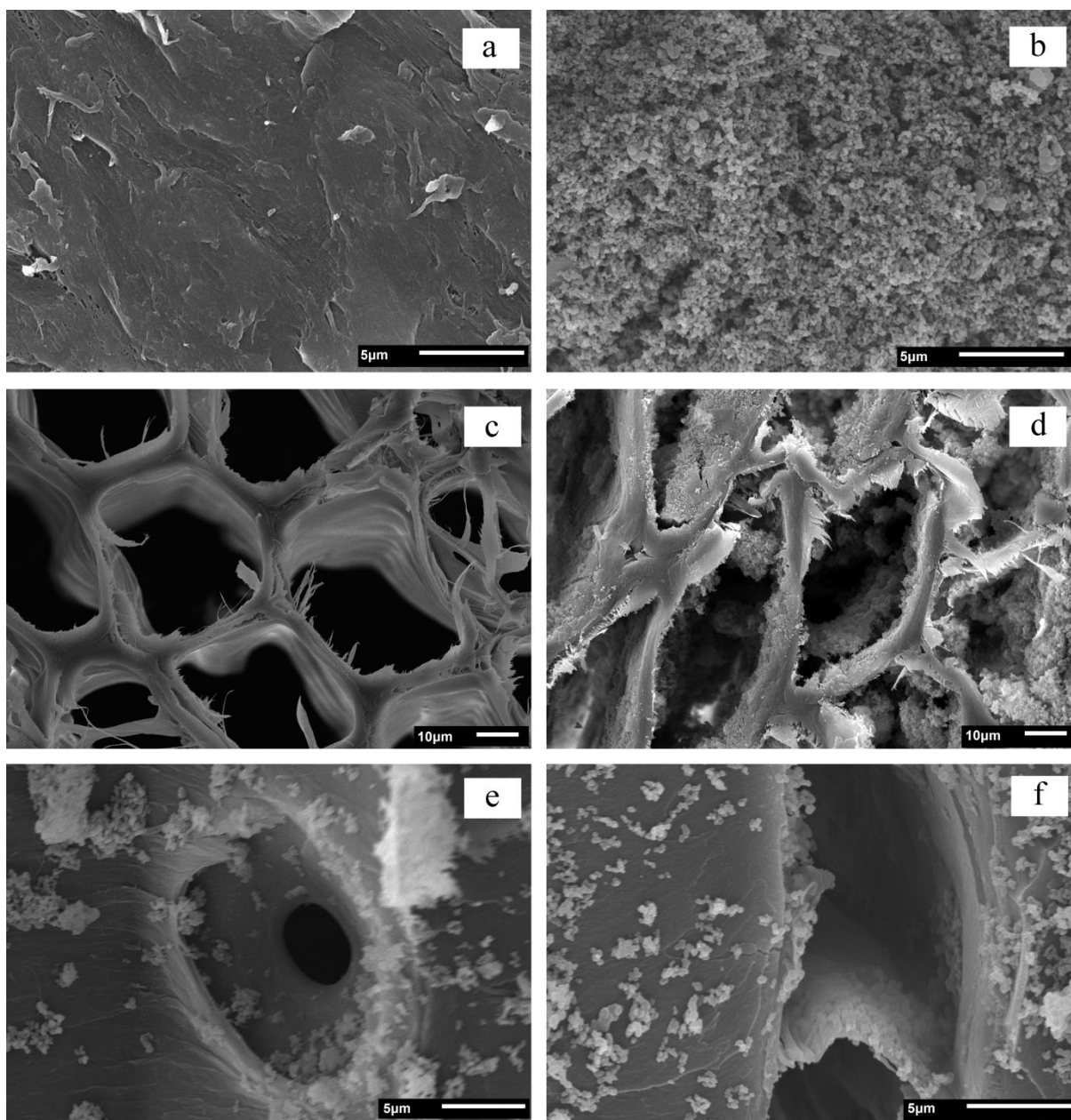


Figure 2. SEM images of the natural wood and the TiO₂-treated wood. (a) natural wood surface; (b) TiO₂-treated wood surface; (c) pores of the natural wood; (d) TiO₂-treated wood pores; (e) and (f) TiO₂ interaction with structures present in the wood (pits and rains).

SEM-EDX cross-section images of the samples demonstrates that the surface was entirely coated by TiO₂ (Figure 3b) as observed in Figure 2b; inside the tracheids, the coating is not so efficient, as demonstrate in Figures 2e and f. In any way this cannot be a limiting factor, once it is flagrant the contribution of TiO₂ on the wood surface compared to the untreated wood, which primarily presents Carbon (C), Oxygen (O) and Nitrogen (N) (Figure 3a). In some areas of the SEM images, it is not

possible to verify the presence of TiO_2 nanoparticles inside the cell wall of tracheids. However, when investigating through EDX-mapping, it was noticed that even in the longitudinal section, where there was no direct contact with the precursor solution, the element titanium appeared abundantly throughout the wood (Fig 3 b, i, ii). This may suggest that the titanium, in addition to the coat, fills the micro spaces inside the cell wall. For this reason, it may be expected that the properties of the TiO_2 -treated wood are differentiated, when compared with the natural wood.

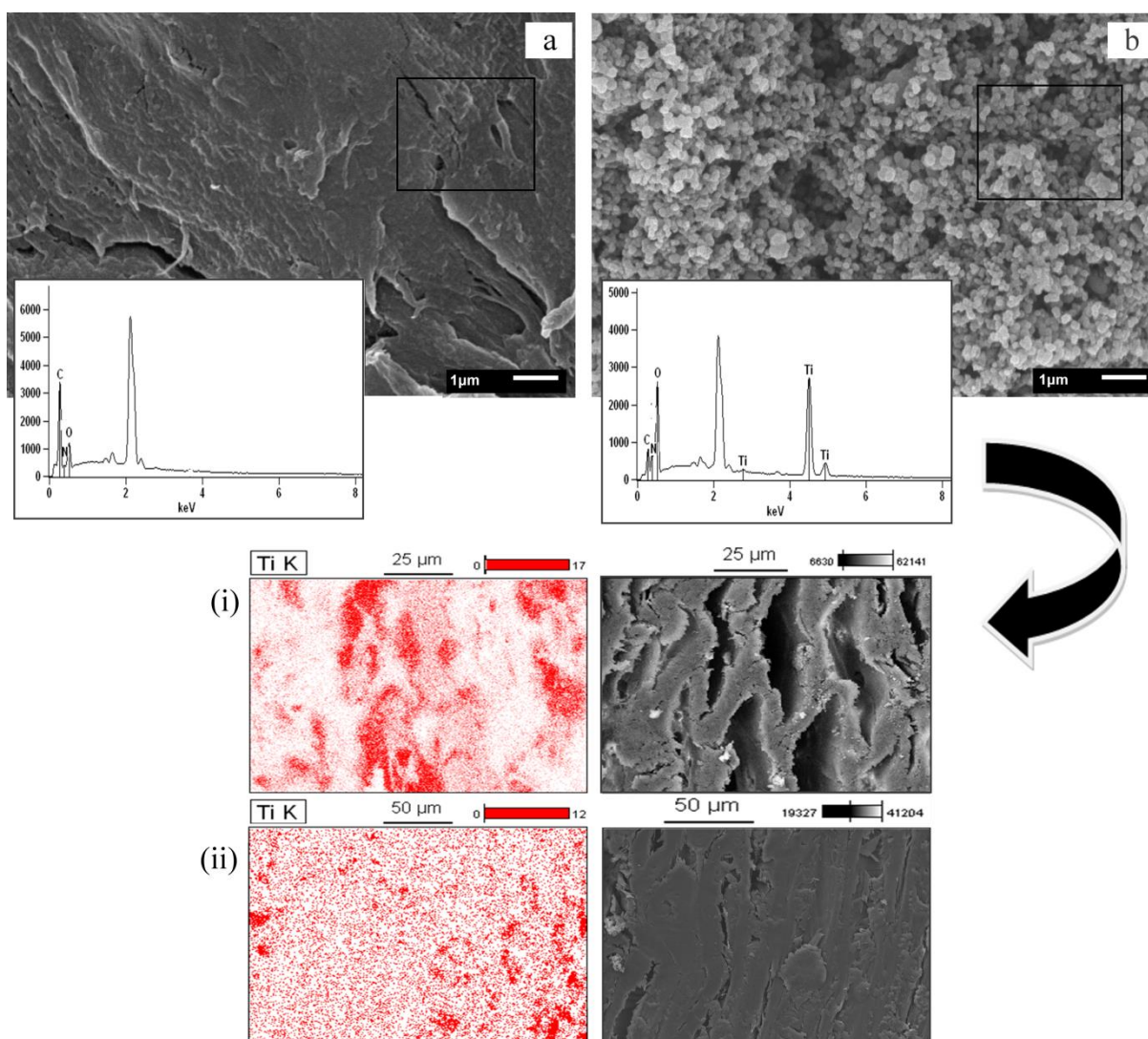


Figure 3. SEM-EDX chemical composition of the natural wood (a) and of the TiO_2 -treated wood (b). (i) and (ii) are the titanium X-ray mapping of the cross and tangential section of the TiO_2 -treated wood.

3.2 Hydrophobicity

The polymers (cellulose, hemicellulose and lignin) of the wood contain numerous hydrophilic groups which absorb water and, in the case of pine wood, also there are large cavities that facilitate fluid circulation and storage. Besides, after it penetrates into these cavities, water is quickly absorbed by the cell wall of the tracheids. In order to avoid water penetration into the tracheids, TiO_2 crystallization on the surface of wood can supply a hydrophobic character to treated wood. The wettability analysis to assess the TiO_2 efficiency in this process was made at the cross section, because it is the part that presents greater water absorption in relation to the other sections. Figure 4 shows the evolution of static contact angle of the water droplet on the wood surface (cross section of tracheids) as a function of time.

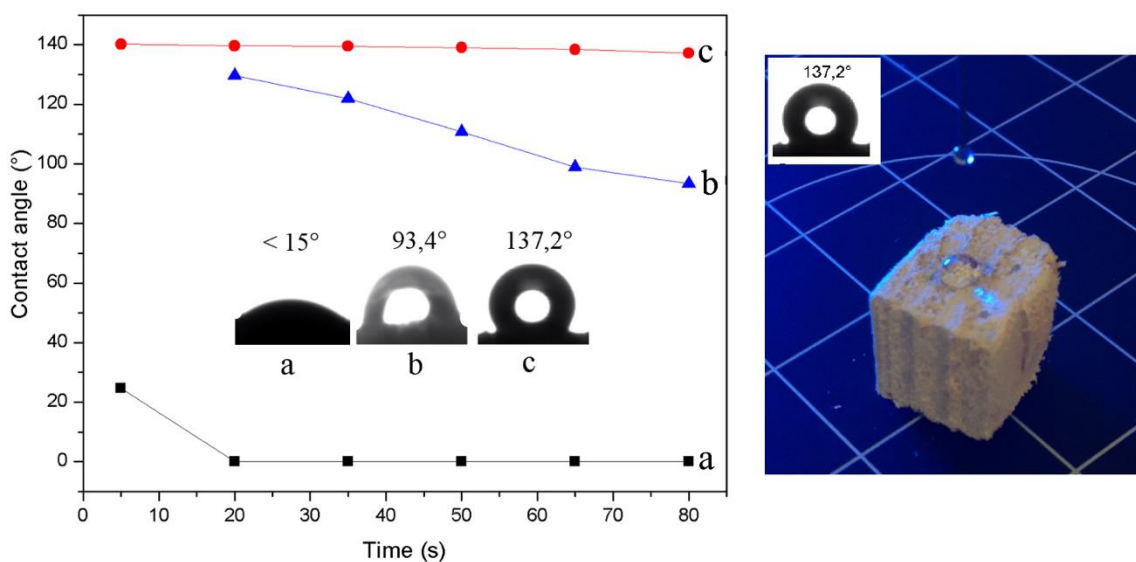


Figure 4. Contact angle evolution against time for the natural wood (a), wood exposed to MAS conditions (b) and TiO_2 -treated wood (c).

The initial contact angle measured for untreated wood was very low, less than 26° , and water was completely absorbed in 20 seconds. When the MAS process was employed over wood, without the titanium precursor during the solvothermalization, the initial contact angle increases up to 125° and it was associated to a delayed water absorption (Figure 4) due to obstruction of the cavities. A final contact angle of 93.4° was reached 80 seconds after the addition of the water drop on the wood surface, indicating less water absorption and spreading compared to untreated wood.

After TiO_2 growth in wood through the MAS method, the coating created on the surface of wood changed the topographic characteristics of surface, adding a

roughness in nano/micrometric scale and the contact angle increases to 137° , which characterizes the appearance of hydrophobic surface, with the surface area of the wood increases with the addition of these structures. In addition to modifying the surface of the wood, there is the possibility that the TiO_2 particles deposited on the substrate inactivate some OH^- groups present in the polymers of the wood cell wall. Another important aspect associated to the hydrophobicity increase is the high stability of the contact angle through a long time (Figure 4). This stability of the water droplet shows that the decrease of the contact angle in treated wood is not influenced by the evaporation of the droplet, but only by the high hygroscopicity of the wood.

It is important to mention that there are reports of hydrophobic surfaces through wood surface modification with metal oxides (Zheng et al. 2015, Liu et al. 2015). However, the great advantage of this work is that the method used does not require previous treatment or functionalization of the nanoparticles. Furthermore, the manufacturing of this surface is obtained in a short period of time, with one step and do not use expensive and toxic chemical reactants in the process.

3.3 Liquid water uptake

Figure 5 shows the evolution of the wood water absorption during 400 hours of immersion, where it is clear the decrease of the water absorption for TiO_2 -treated wood, when compared to the untreated material. Untreated and TiO_2 -treated wood reached a steady state in approximately 160 hours. The weight variation in this period is due to the absorption of water in the lumen and/or cell wall of the wood. The weight variation of TiO_2 -treated wood reached 85% after 400 hours of immersion, while the untreated samples reached 160%. The treated wood by MAS process delayed the absorption of water, due to the presence of TiO_2 and the Ti element prevented water adsorption in the empty spaces of the cell wall. This allows greater dimensional stability. After 400 hours of immersion the samples did not show great color variation or turbidity, which makes believe that there was low leaching of TiO_2 nanoparticles. This indicates a strong and stable attachment of the TiO_2 -coating to the wood surface and may be occurring through hydrogen bonds between the particles and the OH^- groups present in the polymeric groups of the wood (Wang et al. 2014).

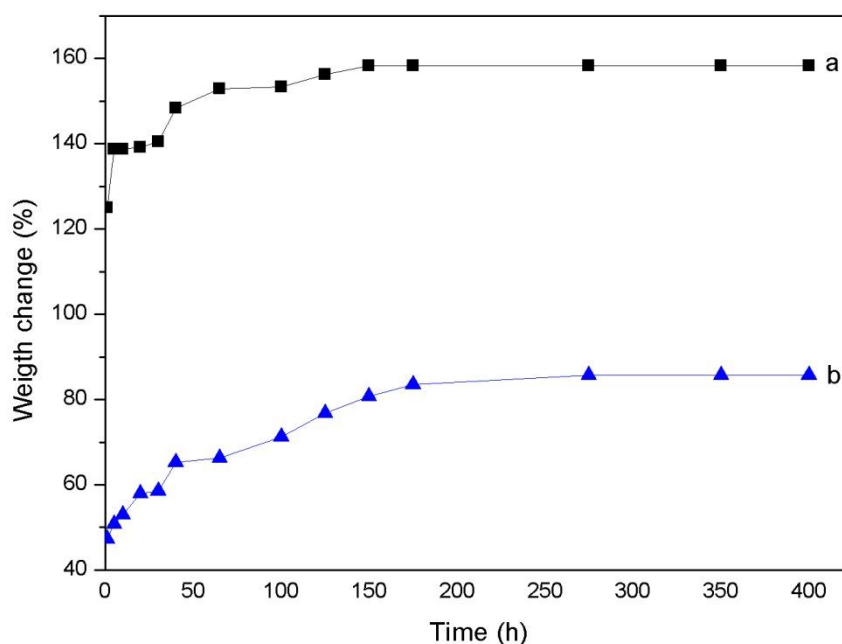


Figure 5. Variation of the weight percentage of the natural wood (a) and of the TiO_2 -treated wood (b) during 400 hours of immersion in water.

4. Conclusions

In the present study, the MAS new process proved to be efficient in modifying wood with inorganic materials, producing composite based on wood and TiO_2 . This treatment was performed at low temperatures and for a short time, without the need for additional treatments. The hierarchical structures of TiO_2 anatase phase were visualized on the surface and on the cell wall of the wood. The chemical element Ti was mapped in the empty spaces of the cell wall, indicating good impregnation and distribution of the precursor solution in the wood matrix. During the process, the structures of TiO_2 created a coating on the wood surface, reducing the free surface energy. This led to the formation of macro, micro and nanometric structures on the surface of the TiO_2 -treated wood, changing to hydrophobic the original hydrophilic surface. In addition, the water absorption of the modified wood was lower in compared to the untreated wood. Therefore, the MAS process is promising for wood modification and provides a pathway for the formation of woods more resistant to moisture, expanding its applications.

Aknowledgements

The authors would like to thank the Center of Electronic Microscopy of the Federal University of Rio Grande.

Funding

This work was supported by The Brazilian National Council for Scientific and Technological Development (CNPq: 471550/2013-2) and Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel – Brazil (Capes).

Conflict of interest

The authors declare that they have no conflict of interest.

References

- CADEMARTORI, P. H. G.; NISGOSKI, S.; MAGALHÃES, W. L.; DE MUNIZ, G. I. B. 2016. Surface wettability of Brazilian tropical wood flooring treated with He plasma. *Maderas. Ciencia y tecnología* 18 (4): 715-722.
- DIEBOLD, U. 2003. The surface science of titanium dioxide. *Surface science reports* 48 (5): 53-229.
- EL OUDIANI, A.; CHAABOUNI, Y.; MSAHLI, S.; SAKLI, F. 2011. Crystal transition from cellulose I to cellulose II in NaOH treated *Agave americana* L. fibre. *Carbohydrate Polymers* 86 (3): 1221-1229.
- EVANS, P. D.; WALLIS, A. F. A.; OWEN, N. L. 2000. Weathering of chemically modified wood surfaces. *Wood Science and Technology* 34 (2): 151-165.
- GAO, L.; ZHAN, X.; LU, Y.; LI, J.; SUN, Q. 2015. pH-dependent structure and wettability of TiO₂-based wood surface. *Materials Letters* 142: 217-220.
- HUANG, Z.; MANESS, P. C.; BLAKE, D. M.; WOLFRUM, E. J.; SMOLINSKI, S. L.; JACOBY, W. A. 2000. Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry* 130 (2): 163-170.

JIA, S.; LIU, M.; WU, Y.; LUO, S.; QING, Y.; CHEN, H. 2016. Facile and scalable preparation of highly wear-resistance superhydrophobic surface on wood substrates using silica nanoparticles modified by VTES. *Applied Surface Science* 386: 115-124.

LEE, S.; CHO, I. S.; NOH, J. H.; HONG, K. S.; HAN, G. S.; JUNG, H. S.; SHIN, H. 2010. Correlation of anatase particle size with photocatalytic properties. *Physica Status Solidi (a)* 207 (10): 2288-2291.

LESAR, B.; HUMAR, M. 2011. Use of wax emulsions for improvement of wood durability and sorption properties. *European Journal of Wood and Wood Products* 69 (2): 231-238.

LIU, M.; QING, Y.; WU, Y.; LIANG, J.; LUO, S. 2015. Facile fabrication of superhydrophobic surfaces on wood substrates via a one-step hydrothermal process. *Applied Surface Science* 330: 332-338.

LU, X.; HU, Y. 2016. Layer-by-layer deposition of TiO₂ nanoparticles in the wood surface and its superhydrophobic performance. *BioResources* 11 (2): 4605-4620.

LU, Y.; FENG, M.; ZHAN, H. 2014. Preparation of SiO₂-wood composites by an ultrasonic-assisted sol-gel technique. *Cellulose* 21 (6): 4393-4403.

MISSIO, A. L.; DE CADEMARTORI, P. H. G.; MATTOS, B. D.; SANTINI, E. J.; HASELEIN, C. R.; GATTO, D. A. 2016. Physical and Mechanical Properties of Fast-Growing Wood Subjected to Freeze-Heat Treatments. *BioResources* 11 (4): 10378-10390.

MOURA, K. F.; MAUL, J.; ALBUQUERQUE, A. R.; CASALI, G. P.; LONGO, E.; KEYSON, D.; ... & SANTOS, I. M. G. 2014. TiO₂ synthesized by microwave assisted solvothermal method: Experimental and theoretical evaluation. *Journal of Solid State Chemistry* 210 (1): 171-177.

MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. D.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. 2009. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Química Nova* 32 (8): 2181-2190.

PERRONE, O. M. Avaliação térmica e estrutural do bagaço de cana de açúcar pré tratado com ozônio, ultrassom e micro-ondas para produção de etanol celulósico por hidrólise enzimática. <http://repositorio.unesp.br/handle/11449/127894>, 2015. (accessed 02.12.2016).

RASSAM, G.; ABDI, Y.; ABDI, A. 2012. Deposition of TiO₂ nano-particles on wood surfaces for UV and moisture protection. *Journal of Experimental Nanoscience* 7 (4): 468-476.

SEDIGHI MOGHADDAM, M. 2015. Wettability of modified wood (Doctoral Dissertation, KTH Royal Institute of Technology).

SIEGLOCH, A. M.; MARCHIORI, J. N. C. 2015. Anatomia da madeira de treze espécies de coníferas. *Revista Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)* 6 (3).

SUN, Q.; LU, Y.; ZHANG, H.; ZHAO, H.; YU, H.; XU, J.; LIU, Y. 2012. Hydrothermal fabrication of rutile TiO₂ submicrospheres on wood surface: an efficient method to prepare UV-protective wood. *Materials Chemistry and Physics* 133 (1): 253-258.

SUN, Q.; YU, H.; LIU, Y.; LI, J.; LU, Y.; HUNT, J. F. 2010. Improvement of water resistance and dimensional stability of wood through titanium dioxide coating. *Holzforschung* 64 (6): 757-761.

WANG, B.; FENG, M.; ZHAN, H. 2014. Improvement of wood properties by impregnation with TiO₂ via ultrasonic-assisted sol-gel process. *RSC Advances* 4 (99): 56355-56360.

WANG, X.; LIU, J.; CHAI, Y. 2012. Thermal, mechanical, and moisture absorption properties of wood-TiO₂ composites prepared by a sol-gel process. *BioResources* 7 (1): 0893-0901.

WANG, X.; TIAN, J.; FEI, C.; LV, L.; WANG, Y.; CAO, G. 2015. Rapid construction of TiO₂ aggregates using microwave assisted synthesis and its application for dye-sensitized solar cells. *RSC Advances* 5 (12): 8622-8629.

WIMMER, R. 2002. Wood anatomical features in tree-rings as indicators of environmental change. *Dendrochronologia* 20 (1-2): 21-36.

ZANATTA, P.; LAZAROTTO, M.; GONZALEZ DE CADEMARTORI, P. H.; CAVA, S. D. S.; MOREIRA, M. L.; GATTO, D. A. 2017. The effect of titanium dioxide nanoparticles obtained by microwave-assisted hydrothermal method on the color and decay resistance of pinewood. *Maderas, Ciencia y tecnología* 19 (4): 495-506.

ZHANG, X.; SHI, F.; NIU, J.; JIANG, Y.; WANG, Z. 2008. Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application. *Journal of Materials Chemistry* 18 (6): 621-633.

ZHENG, R.; TSHABALALA, M. A.; LI, Q.; WANG, H. 2015. Construction of hydrophobic wood surfaces by room temperature deposition of rutile (TiO₂) nanostructures. *Applied Surface Science* 328: 453-458.

ARTIGO 2

Redução da inflamabilidade da madeira de *Pinus elliottii* modificada com partículas de TiO_2

Submetido: 22 de julho de 2017

Aceito: 04 de dezembro de 2017

Publicado: março de 2018

Revista Matéria

Qualis Capes na área de Materiais: B1

REVISTA **MATÉRIA**

Paulo Emílio Valadão de Miranda
Editor-Chefe da Revista Matéria
COPPE / Universidade Federal do Rio de Janeiro
Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Caixa Postal: 68505 - CEP: 21941-972
Rio de Janeiro, RJ - Brasil
Fone/Fax: 55-21-3938-8791
pmiranda@labh2.coppe.ufrj.br

Rio de Janeiro, 04 de dezembro de 2017.

DECLARAÇÃO

Pela presente declaramos que os autores Paula Zanatta, Ezequiel Gallio, Matheus Lemos Peres, Debora Duarte Ribes, Marilia Lazarotto, Darci Alberto Gatto, Mario Lucio Moreira, submeteram o artigo intitulado "Redução da inflamabilidade da madeira de *Pinus elliottii* modificada com partículas de TiO_2 ", ao processo de revisão por pares da revista Matéria e foi aprovado para publicação.

Atenciosamente,



Paulo Emílio Valadão de Miranda
Editor-Chefe
Revista Matéria
Fones: (21) 3938-8791
matéria@labh2.coppe.ufrj.br

**REDUÇÃO DA INFLAMABILIDADE DA MADEIRA DE *PINUS ELLIOTTII*
MODIFICADA COM PARTÍCULAS DE TiO₂**

**REDUCTION OF FLAMMABILITY OF *PINUS ELLIOTTII* WOOD MODIFIED WITH
TiO₂ PARTICLES**

RESUMO

A madeira é um material formado basicamente por polímeros, os quais são pouco resistentes a altas temperaturas e suscetíveis ao fogo. Em aplicações é desejável que esta madeira tenha um melhor desempenho quanto à ignição e perda de resistência mecânica devido à degradação térmica de seus componentes. O aumento de desempenho pode ser obtido pela modificação das propriedades térmicas madeira através de seu tratamento. Assim, utilizou-se o processo solvotérmico assistido por micro-ondas para a modificação da superfície e do interior da madeira de *Pinus elliottii* com TiO₂ visando o aumento da resistência à inflamabilidade e à degradação térmica pelo retardamento da carbonização. Para isso, foi preparada uma solução precursora alcoólica com isopropóxido de titânio. Com temperatura de 140°C, por 60 minutos, foram cristalizadas, na superfície interna e externa da madeira, nanopartículas de TiO₂ na fase anatase. Utilizando a Microscopia Eletrônica de Varredura foi possível demonstrar o recobrimento uniforme e homogêneo. Através de espectros no infravermelho por Transformada de Fourier verificaram-se indícios de ligação por ponte de hidrogênio entre os dois materiais. A formação de uma camada protetora com as partículas proporcionou maior estabilidade e resistência térmica devido ao caráter cerâmico das nanopartículas de TiO₂. A partir das análises termogravimétricas foi determinada uma perda de massa de 70% aos 380°C e 11% de resíduos aos 700°C, diferentemente da madeira modificada que nestas temperaturas atingiram percentagens de 45% e 46%, respectivamente. Em adição, verificou-se pelos testes de chama, retardo em cerca de 7 vezes o tempo para a ignição da madeira modificada, quando comparada com o controle. Desse modo, pode-se afirmar que a modificação da madeira pelo processo solvotérmico assistido por micro-ondas foi efetiva na redução de sua inflamabilidade bem como de sua degradação com o aumento da temperatura. Cita-se ainda, que o método se apresenta com grande potencial para o aumento da qualidade da madeira e consequentemente de suas aplicações.

Palavras-chave: teste de chamas; degradação térmica; sistema micro-ondas.

ABSTRACT

Wood is composed by polymeric materials, with fire susceptibility. For applications, wood with better ignition resistance and lower fire strength reduction is desirable. Enhancing of wood thermal properties can be achieved by means of right

modification of wood by treatment. Thus, the microwave-assisted solvothermal process was implemented to modify the surface of the *Pinus elliottii* wood with TiO_2 in order to increase the resistance to flammability and thermal degradation through the retardation of carbonization. An alcoholic precursor solution with titanium isopropoxide was prepared and nanoparticles of TiO_2 were crystallized to anatase on wood surface and interior at 140°C , for 60 minutes. Using Scanning Electron Microscopy, it was possible to demonstrate the uniform and homogeneous coating, and by means of the Fourier transform infrared spectroscopy, it was possible to indicate presence of hydrogen bonds between the two materials. The formation of protective particle layer afforded greater stability and thermal resistance due to the ceramic character of TiO_2 . From the thermogravimetric analysis, 70% of weight loss at 380°C and 11% of residual content at 700°C was verified, differently from the modified wood that at these temperatures reached 45% and 46%, respectively. Corroborating with these results, it was evident from the flame tests that wood with the presence of particles delayed about 7 times the moment of ignition. Thus, the microwave-assisted solvothermal process has great potential to transform wood and other porous materials into a less flammable material, maintaining its entire structure for a longer time when exposed to adverse conditions.

Keywords: flame test; thermal degradation; microwave system.

1. INTRODUÇÃO

A madeira como um recurso renovável e abundante, apresenta propriedades diversificadas e boas condições de resistência mecânica associada à baixa ou alta massa específica. Além disso, apresenta absorção acústica sendo um material de engenharia amplamente empregado na construção, decoração e mobiliário. Contudo, considerando uma aplicação sob temperaturas elevadas, por ser um material polimérico suscetível ao fogo, apresenta limitações no seu uso quando em contato com chama ou fonte de calor de alta intensidade [1,2].

Quando comparada a outro material, a madeira se destaca dentre outras características pela sua resistência ao calor. Porém, por se tratar de um combustível sólido, há possibilidade de queima através de reações pirolíticas, oxidativas e hidrolíticas [3]. Assim, os polímeros da parede celular da madeira (celulose, hemicelulose e lignina) sofrem modificações, originando uma mistura de vapor de água, compostos voláteis, alcatrões, gases, fumaça e carvão altamente reativo, em diferentes faixas de temperatura [4,5], causando impacto ao ambiente e alterando as propriedades originais do material.

Para controlar a vulnerabilidade à degradação térmica e a combustão, várias abordagens foram desenvolvidas e empregadas em aplicações práticas. Produtos

ignífugos ou retardadores de chama revestidos superficialmente, incorporados ou impregnados na madeira, formam uma camada protetora que evita a propagação superficial da chama ao se fundir com a elevação da temperatura, retarda o tempo de ignição e reduz a taxa de liberação de calor [1-3,6,7].

Muitas pesquisas têm examinado a eficácia de retardadores de fogo, dentre eles: solução contendo uréia [8], boro [9], fósforo [10] e partículas inorgânicas [11], cada um com suas próprias vantagens e limitações em termos de eficácia, custos e impactos ambientais. Especialmente, a modificação com materiais inorgânicos em escala nanométrica é considerada promissora para aumentar a resistência da madeira ao fogo [1,12]. Dentre as estruturas nanométricas utilizadas para revestir a superfície da madeira, o TiO_2 têm sido investigado, pois acredita-se que os efeitos sinérgicos resultantes das interações com a matriz madeira, são capazes de proporcionar propriedades térmicas mais estáveis [1,11]. Este é caracterizado por se apresentar em diferentes fases (anatase, rutilo e brookita), ser um óxido semicondutor com gap de 3,2 eV, estável e quimicamente inerte [13,14].

A aplicação de um processo térmico assistido por micro-ondas para modificar a madeira de modo a revestir e incorporar materiais inorgânicos, como o TiO_2 , na superfície e no interior se torna interessante devido a metodologia direta. Esse, pouco relatado para esta finalidade, oferece vantagens em relação aos demais processos, pois pode diminuir custos e etapas envolvidas no processo. Além disso, o consumo de energia e o tempo para produção das partículas são reduzidos e há minimização na produção de resíduos [15- 19]. A ação das micro-ondas na estrutura da madeira, através do alinhamento das moléculas pelo campo elétrico, pode vir a facilitar a deposição uniforme e criar sítios para nucleação e crescimento do TiO_2 .

Assim, visando um método mais amigável ambientalmente e associado a um material inorgânico de baixa toxicidade, o objetivo deste trabalho foi verificar o efeito do retardamento da ignição e, consequentemente, da degradação térmica da madeira de *Pinus elliottii* modificada pela cristalização de partículas de TiO_2 por meio do método solvotérmico assistido por micro-ondas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Material

A modificação da superfície foi implementada em amostras de *Pinus elliottii*

altamente porosas, oriundas de um povoamento homogêneo da Região Sul do Rio Grande do Sul. As dimensões definidas para o processo foram de 20 x 20 x 20 mm em umidade de equilíbrio de 12%. Para a produção das partículas inorgânicas de TiO_2 , utilizou-se isopropóxido de titânio ($\text{Ti} [\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) e álcool etílico ($\text{C}_2 \text{H}_6 \text{O}$) de 97 e 95% de pureza, respectivamente.

2.2 Modificação da madeira

O método solvotérmico assistido por micro-ondas foi o utilizado para modificar a madeira por meio da cristalização de partículas de TiO_2 . Para isso, preparou-se uma solução alcoólica de 30 mL com 0.07 mol^{-1} isopropóxido de titânio, sob constante agitação e fluxo de nitrogênio, na qual estavam inseridas as amostras de madeira. Então, transferiu-se a solução precursora, contendo a amostra de *Pinus elliottii*, para uma célula reacional de teflon e acoplada em um sistema micro-ondas. A modificação da madeira ocorreu a 140°C por 60 minutos, utilizando uma taxa de aquecimento de $6^\circ\text{C}/\text{minuto}$. As amostras permaneceram em estufa a 100°C por 24 horas para secagem.

2.3 Caracterização

2.3.1 Difração de Raios-X (DRX)

Para verificar a estrutura cristalina formada na superfície da madeira devido a parte inorgânica após a síntese foi utilizado um difratômetro de anodo rotatório marca Bruker, modelo D8 Advance, radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), com tensão 40 kV e 150 mA em um intervalo de 10 a 90° no modo 2θ com abertura da fenda de divergência de $0,5^\circ$ e da fenda de recepção de $0,3^\circ$, usando passo de $0,02^\circ$ com acumulação de 1s/ponto.

2.3.2. Análise morfológica

Para analisar a forma e a distribuição de tamanho das partículas de TiO_2 na superfície e no interior da madeira, bem como o grau de homogeneidade do processo de modificação após as condições aplicadas no processo, em diferentes magnificações, foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM – 6610LV (MEV). Este equipamento é acoplado com Espectrômetro de Energia

Dispersiva de Raios X (EDX), o qual permitiu realizar a detecção e mapeamento dos elementos químicos presentes na amostra.

2.3.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

As alterações químicas na superfície decorrentes das condições atribuídas no processo de modificação da madeira foram avaliadas por meio de um Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (RT FTIR, Shimadzu Prestige21 Spectrometer, Shimadzu, Japão). As análises foram configuradas para efetuar 32 varreduras de transmitância, resolução de 4 cm^{-1} e leituras entre 4000 e 600 cm^{-1} .

2.3.4 Análise térmica

O comportamento da madeira modificada sob elevada temperatura foi realizada pela análise termogravimétrica (TGA) e as respectivas derivadas (DTG), através do equipamento DTG-60 da Shimadzu, a partir de 30°C até a temperatura máxima de 700°C , com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$, sob atmosfera de gás nitrogênio.

2.3.5 Teste de retardamento de chamas

O retardamento de chamas foi avaliado qualitativamente e quantitativamente nas amostras de madeira expostas diretamente a uma chama aberta. Para esse teste, as amostras, em triplicata, foram fixadas a 10 centímetros de uma haste de aço inoxidável acoplada em uma balança de precisão, a qual continha um bico de Bunsen conectado com o gás combustível butano. Por meio da variação do peso verificou-se a massa residual no decorrer do tempo, até que as amostras atingissem 20% do seu peso inicial. Em um mesmo momento, foi conferida a facilidade de ignição das amostras e registrou-se, por meio de imagens, o processo de propagação da chama.

3. RESULTADOS

3.1 Caracterização da madeira modificada com TiO_2

Na Figura 1 é possível visualizar os poros dispostos na seção transversal (a,b), longitudinal tangencial (c,d) e a superfície do substrato. Na amostra controle a parede celular e a superfície são livres de recobrimento inorgânico, ao passo que na

superfície modificada com TiO_2 por meio do sistema solvotérmico assistido por micro-ondas, há presença de estruturas inorgânicas depositadas na parede celular externa do substrato, formando uma camada de proteção.

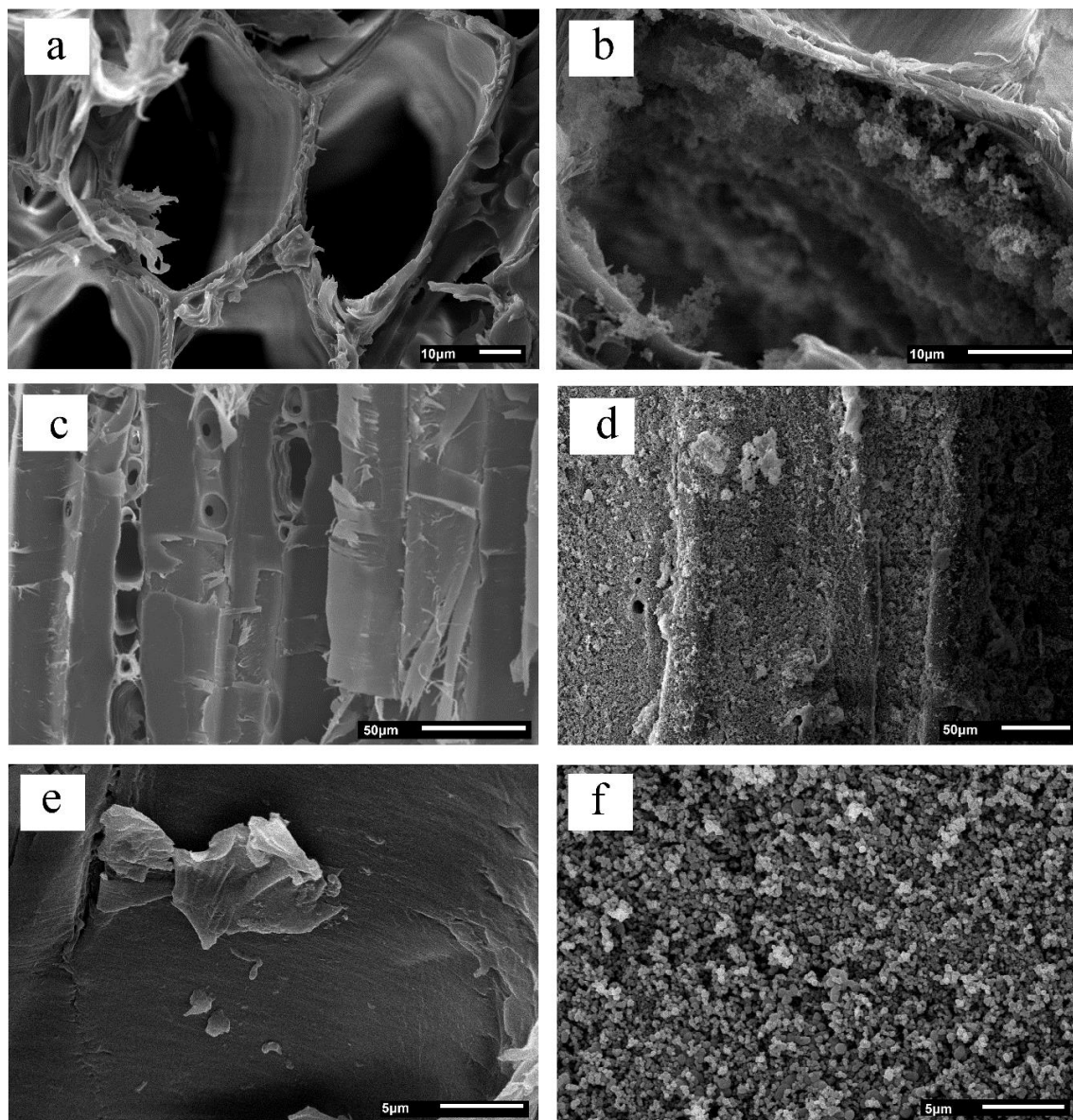


Figura 1: Microscopia Eletrônica de Varredura da madeira controle (a, c, e) e madeira modificada com TiO_2 por meio do método solvotérmico assistido por micro-ondas (b, d, f).

A modificação por meio da cristalização de partículas de TiO_2 é baseada na nucleação e crescimento destas na parede celular da madeira. Segundo KONG *et al.* [20] a superfície e o interior do lúmen servem como sítios de nucleação, onde sob condições hidrotérmicas permitem o posterior crescimento das partículas cerâmicas. Sabe-se que a estabilização de um núcleo, para posterior crescimento, passa por

uma minimização de energia livre, a fim de atingir um raio crítico, a partir do qual o crescimento se dará possivelmente pelo processo de Ostwald Ripening. Assim, a ancoragem do titânio sobre a superfície ou sobre as paredes do traqueídeo facilita o processo, pois oferece um ponto de nucleação. Como as taxas de nucleação deste processo são altas, visto que a cristalização é rápida, a distribuição do tamanho das partículas tende a ser homogêneo na superfície da madeira. A Figura 1 demonstra que a solução precursora, tempo e temperatura oferecidos são ideais para um revestimento homogêneo e uniforme na matriz. RASSAM *et al.* [21] encontraram resultados muito semelhantes, contudo a solução precursora utilizada foi TiCl_4 que exige expressivos cuidados na manipulação, o que torna o processo mais oneroso e perigoso. Já SUN *et al.* [22] utilizou um processo hidrotérmico que necessitou de diferentes etapas para uma deposição homogênea e WANG *et al.* [23] levaram de 3-5 dias para finalizar o processo, tempo significativamente superior ao exposto neste estudo.

A madeira utilizada é porosa, composta de estruturas com diâmetro na ordem de micrômetros. As amostras modificadas não apresentaram seus lúmens totalmente preenchidos, contudo a parede celular interna destes e a superfície foi revestida com partículas aglomeradas semiesféricas na ordem de 200 nm. Tal fenômeno dificultou ou praticamente impossibilitou a exposição direta da matriz ao ambiente externo. Em observância ao espectro EDX, juntamente com o mapeamento realizado, verificou-se que as partículas depositadas na superfície são formadas a partir do elemento Ti e que estes elementos também estão presentes nos interstícios da parede celular (Figura 2).

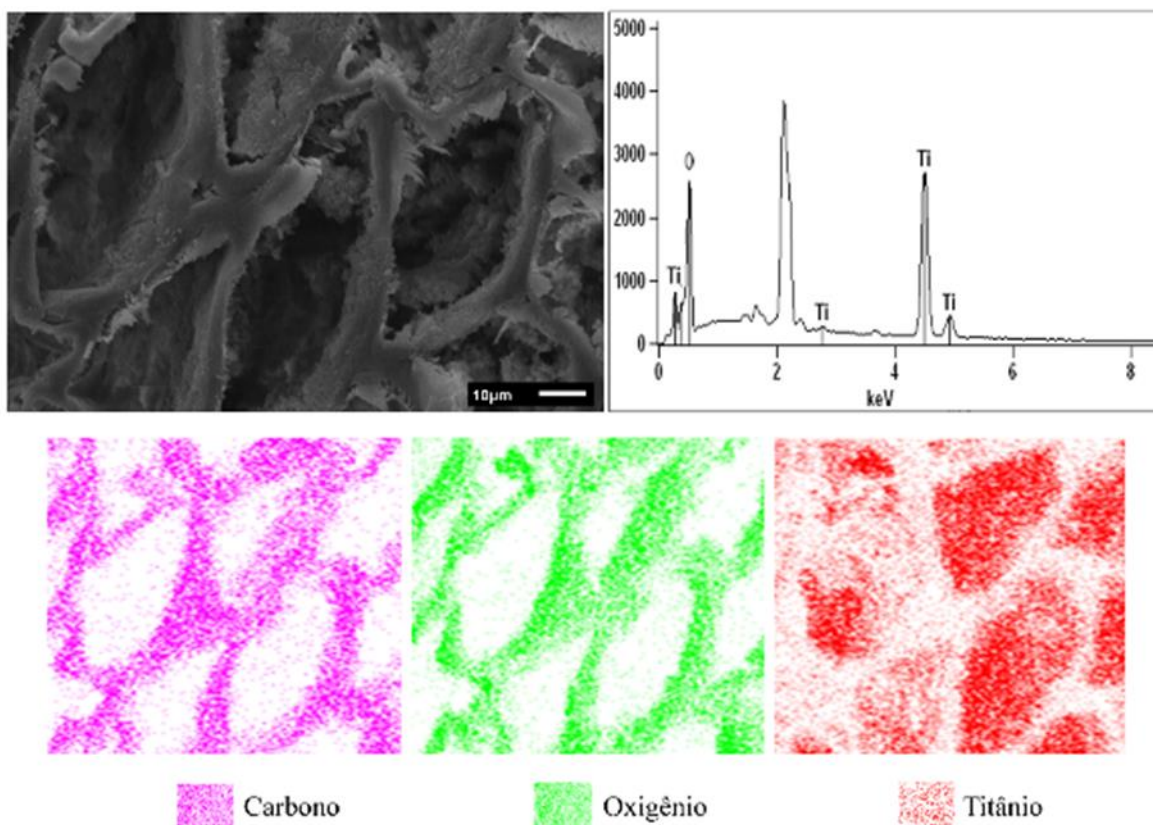


Figura 2: Espectro e mapeamento EDX na seção transversal da madeira modificada com TiO_2 por meio do método solvotérmico assistido por micro-ondas.

Uma vez confirmada a deposição de TiO_2 na parede celular da madeira, a melhora nas suas propriedades fica condicionada a morfologia do material depositado. Cristalinidade e pureza, bem como a fase do material são de grande importância na melhora ou até produção de uma propriedade específica.

De modo a elucidar a influência da morfologia, a análise dos espectros de difração mostra que a superfície da madeira está recoberta por partículas de TiO_2 majoritariamente na fase anatase, com pequena fração de rutilo (Figura 3). Estas fases cristalinas são representadas por picos $25,3^\circ$, $48,3^\circ$, $53,9^\circ$ e $75,6^\circ$, e pelo pico $44,9^\circ$, verificados nos padrões das fichas cristalográficas indexadas JCPDS 21-1272 e JCPDS 21-1276, respectivamente. Os picos de difração 15° e $22,7^\circ$ são característicos da celulose cristalina presente na madeira, fortemente reduzidos para a madeira modificada. Por outro lado, o pico em $34,7^\circ$ ficou mais evidente, o que demonstra a eficácia da síntese solvotérmica assistida por micro-ondas em alterar estrutura da madeira. Tal fato se dá em razão da propriedade característica

marcante do método em recobrir totalmente a superfície dificultando assim a detecção da celulose do pico 22,7°. Além da qualidade da deposição e homogênea nucleação, o processo se dá em tempo reduzido quando comparado com a literatura, o que oferece grande vantagem tanto na pesquisa quanto em aplicações.

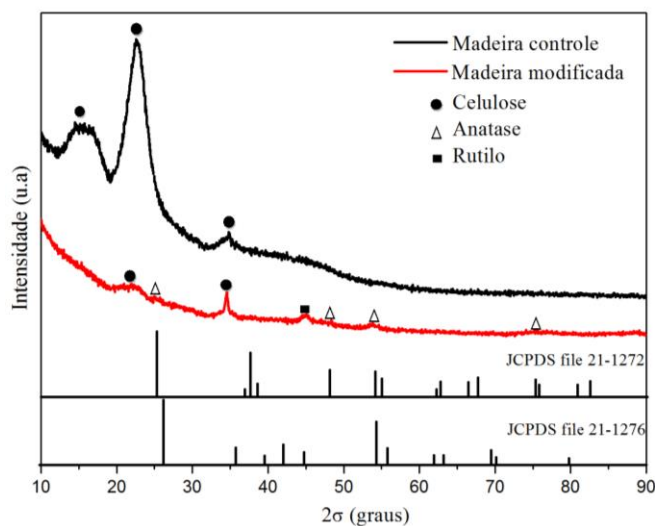


Figura 3: Difratoograma de Raios-X da madeira controle e da madeira modificada com TiO_2 por meio do método solvotérmico assistido por micro-ondas.

A espectroscopia no infravermelho permitiu verificar as alterações dos grupos funcionais da madeira após o processo de modificação (Figura 4). A semelhança visual detectada nos espectros se dá pela análise de duas amostras de base madeira. Entretanto verifica-se fenômenos de redução, aparecimento e deslocamentos de modos vibracionais evidentemente em decorrência da deposição pelo método utilizado. Picos reduzidos ou não detectados na madeira modificada sugerem que as condições oferecidas pela síntese das partículas podem modificar a superfície da madeira, alterando ou formando alguns compostos.

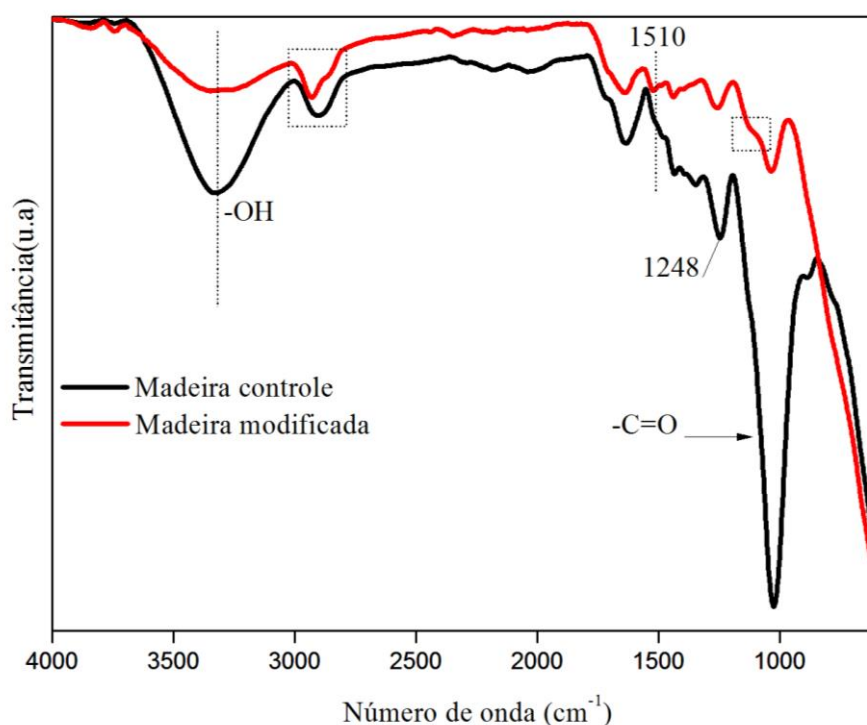


Figura 4: Espectro Infravermelho (FT-IR) da madeira controle e madeira modificada com TiO_2 por meio do método solvotérmico assistido por micro-ondas.

É expressiva a redução dos picos em 1026 cm^{-1} e 1248 cm^{-1} na madeira modificada, os quais representam o estiramento simétrico $\text{C}=\text{O}$ nas xilanas (carboidrato encontrado na hemicelulose) e associação OH na celulose e hemiceluloses, respectivamente [24,25]. Quando a madeira foi submetida ao tratamento solvotérmico assistido por micro-ondas, iniciaram-se processos simultâneos de modificação da madeira, enfraquecimento de algumas ligações presentes nos polímeros, bem como favorecimento de outras, o que se mostrou evidente em comparação com as características originais do material.

A vibração observada na região entre 3060 cm^{-1} a 3520 cm^{-1} é referente as vibrações dos grupos hidroxila (OH^-) presentes na parede celular da madeira [26]. A redução nesta faixa de transmitância demonstra redução da quantidade de tais grupos interativos, indicando possíveis criações de sítios favoráveis para a nucleação de TiO_2 . Houve alteração nas bandas situadas em 2910 cm^{-1} e 2865 cm^{-1} referentes as vibrações C-H . A alteração espectral na região de 1120 cm^{-1} indica que, além do recobrimento com as partículas e ligações do tipo ponte de hidrogênio, houve reações entre o precursor e a madeira com ligações Ti-O-C , igualmente ao

encontrado por WANG *et al.* [23], que afirmam que isto ocorre pela reação Ti-OH e madeira-OH.

3.2 Análise Térmica

Análises térmicas baseadas em gravimetria informam o comportamento quantitativo da degradação e produção de carvão de um dado material com a mudança de temperatura. Através destas, pode se ter conhecimento do potencial de um produto retardador de chamas, o qual é avaliado por meio da secagem e formação de gases voláteis e resíduos durante e após a medição [5,7].

As curvas TG e DTG obtidas da madeira controle e modificada com TiO₂ são mostradas na Figura 5. Conforme descrito na literatura, é comum este material apresentar três estágios de degradação térmica, começando pela: hemicelulose, celulose e lignina, sucessivamente, além da perda inicial de água presente na parede celular [27]. De maneira geral a madeira controle perdeu 8% de massa até atingir 230°C, a qual foi atribuída a evaporação da água de impregnação e carbonização parcial da hemicelulose, já que esta começa a decompor a partir de 180°C e, neste momento, a pirólise é lenta e há formação de gases voláteis não inflamáveis. O segundo estágio ocorreu entre 230-380°C e foi marcado pela máxima pirólise em 362°C (curva DTG), onde a madeira sofreu uma degradação de 60% de sua estrutura física, advinda de reações que originam gases voláteis inflamáveis e degradam principalmente o polímero celulose. Acompanhando o processo, a lignina segue a degradar gradual e lentamente, devido a sua complexidade e reticulação, e então aos 700°C forma resíduos de carbono com massa de 11%.

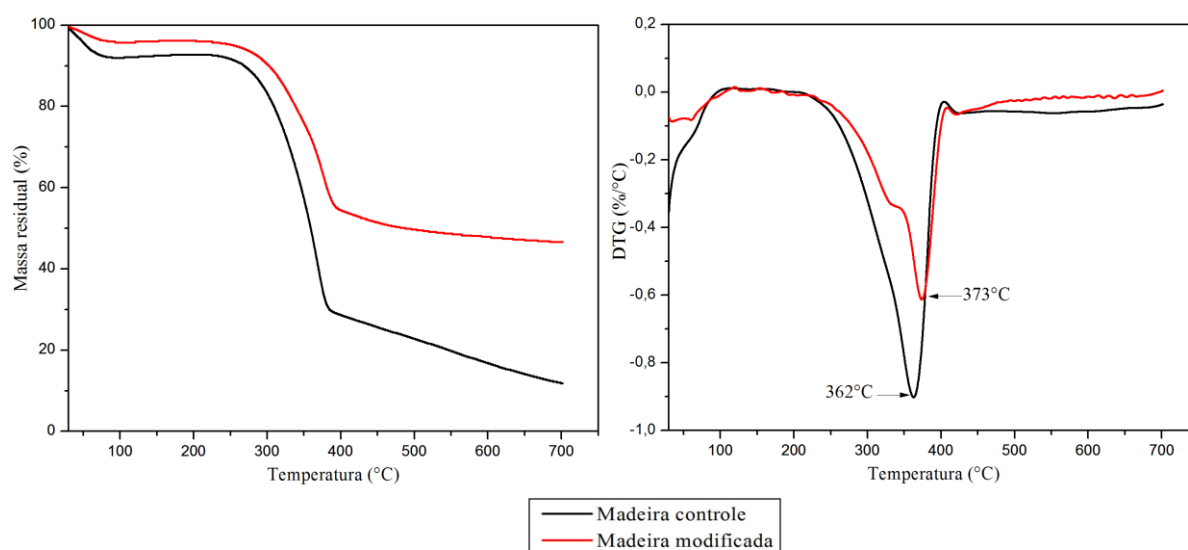


Figura 5: Análise térmica (TGA e DTG) da madeira controle e da madeira modificada com TiO_2 por meio do método solvotérmico assistido por micro-ondas.

O comportamento das amostras estudadas foi semelhante, contudo, a madeira modificada teve menor taxa de degradação e demonstrou ter o maior pico endotérmico deslocado para uma temperatura mais elevada, quando comparada à controle. O método proposto de deposição e incorporação de partículas tornou a madeira mais estável termicamente. Isso se deu pela interação entre o TiO_2 , depositado superficialmente em grande quantidade, e os radicais OH^- dos polissacarídeos, o que dificultou o acesso do calor e do gás oxigênio aos constituintes químicos que compõem a madeira.

Além disso, foi verificado que é necessária maior energia para decompor a madeira modificada, visto que aos 700°C cerca de 46% de resíduo ainda estava presente. Isto indica que o processo executado atua como retardador e tem potencial para diversas aplicações. A necessidade de maior energia para degradação da madeira modificada tem sua razão na interação química entre a nanopartícula cerâmica depositada e a parede celular, proporcionada pelo método utilizado, a qual é vencida com muito mais dificuldade quando comparada com a amostra controle. A madeira modificada por TiO_2 pelos métodos de WANG *et al.* [23] e LU e HU [28], “sol-gel” e “camada a camada”, respectivamente, ao atingir 700°C apresentavam cerca de 20% de resíduos, significativamente inferior ao visto na curva TG, o que comprova maior eficiência devido a interação mais estável entre os

materiais pelo método proposto no presente trabalho.

Além disso, o processo de deposição do TiO_2 pelo método utilizado pode ter favorecido a formação de char (carvão vegetal), que por apresentar ligações carbono-carbono de estrutura gráfica, são impossíveis de se degradar por pirólise, necessitando de temperaturas de até 3000°C . Segundo LOWDEN e HULL [7], a formação de char tem efeito significativo na degradação da madeira, retardando a mesma. O carvão vegetal formado não exerce função direta de resistência na madeira, mas funciona como uma barreira entre o interior composto por polímeros inalterados e a frente de pirólise, diminuindo a taxa de transmissão de calor. Desse modo, pode-se afirmar que tais mecanismos reduzem a taxa de degradação da madeira e aumentam a formação de carvão vegetal.

3.3 Retardamento de chamas

As amostras revestidas com TiO_2 apresentaram um retardo na queima ao serem expostas à chama aberta de gás butano (Figura 6). Estas perderam 80% da massa inicial após 10 minutos em média, diferentemente da madeira controle que atingiu este valor na metade do tempo, em aproximadamente 5 minutos. Acredita-se que as partículas que revestem a superfície da madeira juntamente com uma possível formação de char atuam como obstáculos para a liberação de calor, e para o acesso do gás oxigênio. Assim, os gases voláteis formados com o aquecimento são liberados lentamente, explicando este retardamento e a perda menos abrupta da massa em relação ao tempo. Estes resultados se assemelham ao encontrado por SUN *et al.* [1], que ao recobrirem a madeira combinando TiO_2 e ZnO , verificaram tempo prolongado para a combustão e inibição da produção de fumaça, o que também se aplica ao presente estudo.

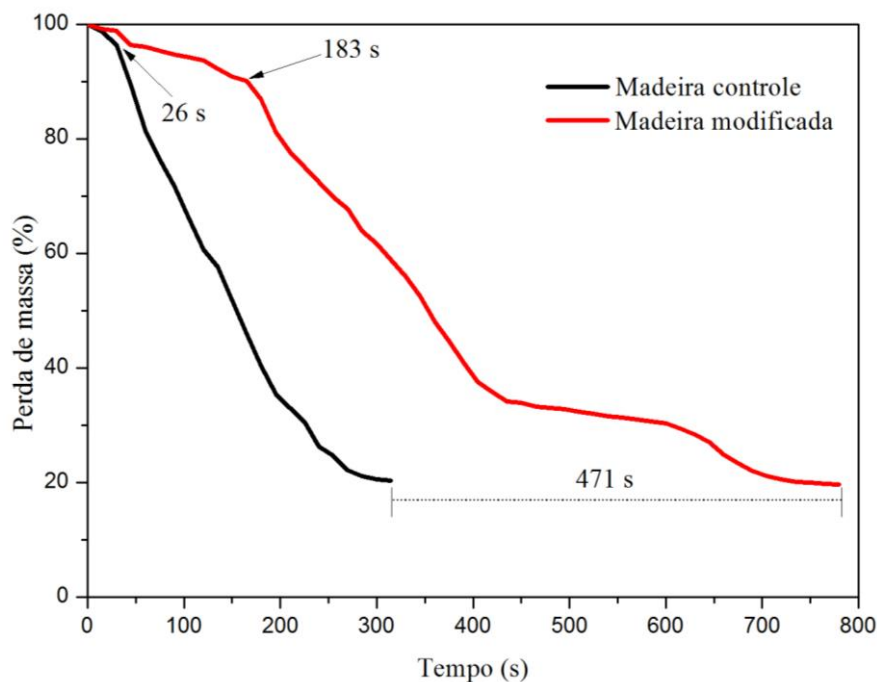


Figura 6: Comportamento das madeiras controle e modificada com TiO_2 por meio do método solvotérmico assistido por micro-ondas no ensaio teste de retardamento de fogo

A madeira controle demonstrou facilidade em acender uma chama piloto (média de 26 segundos), a qual deu início ao processo de queima e se propagou rapidamente (Figura 7a). Por outro lado, para a madeira modificada com TiO_2 , a ignição iniciou em aproximadamente 183 segundos, e teve a chama apagada no decorrer do tempo, o que contribuiu para transformá-la em um material menos inflamável. Esta afirmação é visível em 450 segundos de exposição ao fogo, em que houve uma alteração na curva representada pela linha vermelha da Figura 6. Quando o recobrimento deixou de criar uma barreira para a liberação dos gases inflamáveis decorrentes do aquecimento, o Ti presente nos microespaços da parede celular, foi fundamental para uma propagação do fogo em velocidade reduzida.

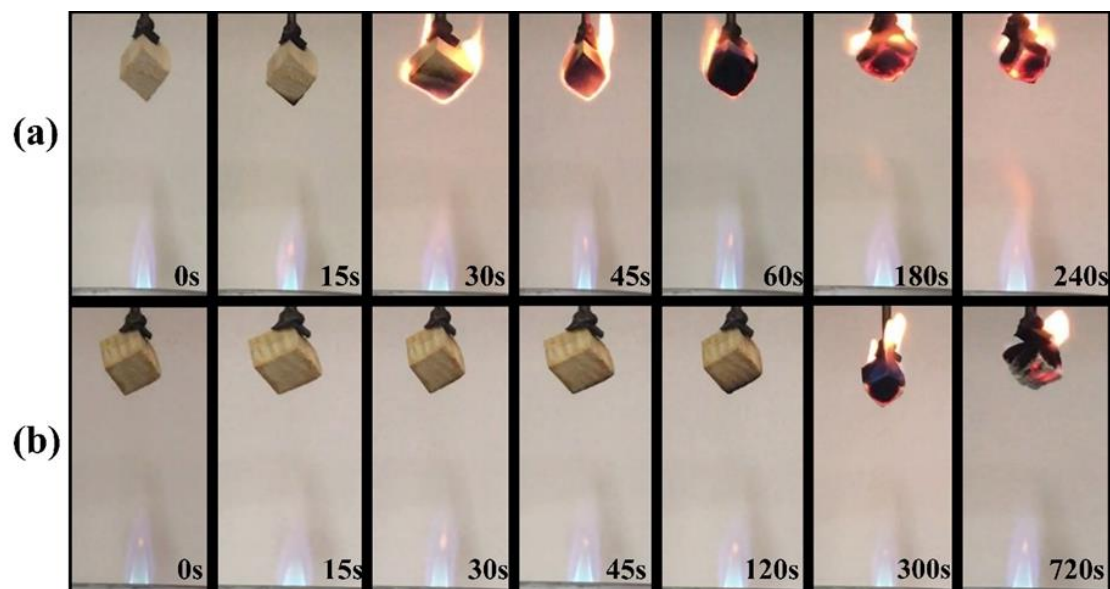


Figura 7: Propagação do fogo observada em diferentes tempos no teste de retardamento de chama da madeira controle (a) e madeira modificada com TiO_2 por meio do método solvotérmico assistido por micro-ondas (b).

Conforme visualizado, o revestimento homogêneo, a incorporação de partículas de TiO_2 nas condições proporcionadas na síntese e uma possível formação de char dificultaram as reações químicas e as misturas inflamáveis que aceleram a combustão e a degradação da madeira. A união de um material de origem polimérica com uma cerâmica em escala nano/micrométrica torna-se potencial como retardador de fogo para madeira, principalmente quando o processo utilizado é rápido, simples e não faz uso de reagentes químicos tóxicos ao ambiente.

Em resposta aos perigos apresentados pela toxicidade, fumaça e corrosividade de compostos retardadores de fogo comerciais, como o boro e compostos halogenados [7,26], as partículas inorgânicas utilizadas como produto não geram gases tóxicos e ainda possibilitam preservar as características originais da madeira por um maior período de tempo quando exposta a condições de alta temperatura.

4. CONCLUSÕES

Foi possível revestir e incorporar de forma homogênea e uniforme partículas

inorgânicas de TiO_2 na estrutura física da madeira em etapas e tempo reduzidos. As condições oferecidas não afetaram a porosidade do material e proporcionaram interação entre a cerâmica e a matriz orgânica, de modo que as propriedades relacionadas a degradação térmica e combustão da madeira original fossem melhoradas.

Dessa forma conclui-se que a estabilidade sob condições de calor e a condição de menor inflamabilidade atribuída pela proteção do revestimento, indicam que a metodologia aplicada neste estudo é adequada para produção de madeira com comportamento controlável e projetado, que consequentemente, agrega valor e otimiza o seu emprego. Além disso o caráter não tóxico do dióxido de titânio agrega ainda mais valor ao efeito de retardamento no que se refere a propagação da chama.

Salienta-se, por fim, que os resultados obtidos podem ser sensivelmente diferentes para madeira de *Pinus elliottii* proveniente de diferentes regiões, visto que a genética, procedência e as condições oferecidas para o desenvolvimento da árvore são fundamentais para a formação dos elementos celulares que constituem a madeira.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Centro de Microscopia da Universidade Federal de Rio Grande e a Faculdade de Odontologia da Universidade Federal de Pelotas pela disponibilidade em realizar as análises de Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia no Infravermelho. Também aos órgãos de fomento CAPES, CNPq e FAPERGS.

6. BIBLIOGRAFIA

[1] SUN, Q. F., LU, Y., XIA, Y. Z., YANG, D. J., LI, J., & LIU, Y. X., “Flame retardancy of wood treated by TiO_2/ZnO coating”, *Surface Engineering*, v. 28, n. 8, pp. 555-559, 2012.

[2] COPAT, G. P., *Madeira tratada com ignífugos: análise da resistência mecânica após exposição ao fogo*, Trabalho de conclusão de curso, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil,

2014.

[3] LEPAGE, E.S., *Manual de preservação de madeiras*. São Paulo, IPT/SICCT, 1986. 708p.

[4] PINTO, E. M., CALIL JÚNIOR, C., “Estudo teórico e experimental sobre a degradação térmica e os gradientes térmicos da madeira de *Eucalyptus* de uso estrutural exposta ao fogo”, *Revista Minerva*, v. 3, n. 2, pp. 131-140, 2006.

[5] JIANG, J., LI, J., GAO, Q., “Effect of flame retardant treatment on dimensional stability and thermal degradation of wood”, *Construction and building materials*, v. 75, pp. 74-81, 2015.

[6] OSTMAN, B., TSANTARIDIS, L., Innovative eco-efficient high fire performance wood products for demanding applications, SP Wood Technology, Stockholm, Sweden, 2006.

[7] LOWDEN, L. A., HULL, T. R., “Flammability behaviour of wood and a review of the methods for its reduction”, *Fire science reviews*, v. 2, n. 1, 2013.

[8] BASSON, G. R., & CONRADIE, W. E., *U.S. Patent No. 6,319,431*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office, 2001.

[9] UNER, I. H., DEVECI, I., BAYSAL, E., TURKOGLU, T., TOKER, H., & PEKER, H., “Thermal analysis of Oriental beech wood treated with some borates as fire retardants”, *Maderas. Ciencia y tecnología*, v. 18, n. 2, pp. 293-304, 2016.

[10] SCHARTEL B., “Phosphorus-based flame retardancy mechanisms – old hat or a starting point for future development”, *Materials*, v. 3, n. 10, pp. 4710–4745, 2010.

[11] WANG, X., LIU, J., CHAI, Y., “Thermal, mechanical, and moisture absorption properties of wood- TiO₂ composites prepared by a sol-gel process”, *BioResources*, v.7, n. 1, pp. 0893-0901, 2012.

[12] HABIBZADE, S., TAGHIYARI, H. R., OMIDVAR, A., ROUDI, H. R., “Effects of impregnation with styrene and nano-zinc oxide on fire-retarding, physical, and mechanical properties of poplar wood”. *Cerne*, v. 22, n. 4, pp. 465-474, 2016.

[13] COSTA, A. C. F. M.; VILAR, M. A.; LIRA, H. L.; KIMINAMI R. H. G. A.; GAMA, L., “Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO_2 ”, *Cerâmica*, v. 52, n. 324, 2006.

[14] PELAEZ, M.; FALARAS, P.; LIKODIMOS, V.; KONTOS, A. G.; DE LA CRUZ, A. A.; O'SHEA, K.; DIONYSIOU, D. D., “Synthesis, structural characterization and evaluation of sol-gel-based NF- TiO_2 films with visible light-photoactivation for the removal of microcystin- LR”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 99, pp. 378-387, 2010.

[15] LEE, N. -H., OH, H. -J., JUNG, S. -C., LEE, W. -J., KIM, D. -H., KIM, S. -J., “Photocatalytic properties of nanotubular-shaped TiO_2 powders with anatase phase obtained from titanate nanotube powder through various thermal treatments”, *International Journal of Photoenergy*, v. 2011, p. 7, 2011.

[16] MURUGAN, A. V.; SAMUEL, V.; RAVI, V., “Synthesis of nanocrystalline anatase TiO_2 by microwave hydrothermal method”, *Materials Letters*, v. 60, 2006.

[17] BILECKA, I.; NIEDERBERGER, M., “Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis.

Nanoscale”, *Nanoscale*, v.2, n.8, 2010.

[18] MOREIRA, M. L., *Titanatos de alcalinos terrosos: a ordem associada à desordem*, Tese de Doutorado- Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil, 2010.

[19] SILVA, L. F., *Síntese e caracterização do composto SrTiO_3 e $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas*. Tese de doutorado, Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Instituto de Física, São Carlos, SP, Brasil, 2013.

[20] KONG, L., TU, K., GUAN, H., WANG, X., “Growth of high-density ZnO nanorods on wood with enhanced photostability, flame retardancy and water repellency”, *Applied Surface Science*, v. 407, pp. 479- 484, 2017.

[21] RASSAM, G., ABDI, Y., ABDI, A., “Deposition of TiO_2 nano-particles on

wood surfaces for UV and moisture protection”. *Journal of Experimental Nanoscience*, v. 7, n. 4, pp. 468-476, 2012.

[22] SUN, Q., LU, Y., ZHANG, H., ZHAO, H., YU, H., XU, J., ... & LIU, Y., “Hydrothermal fabrication of rutile TiO₂ submicrospheres on wood surface: an efficient method to prepare UV-protective wood”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 133, n. 1, pp. 253-258, 2012.

[23] WANG, B., FENG, M., & ZHAN, H., “Improvement of wood properties by impregnation with TiO₂ via ultrasonic-assisted sol–gel process”, *RSC Advances*, v. 4, n. 99, pp. 56355-56360, .2014.

[24] KUO, M.-L.; MCCLELLAND, J. F.; LUO, S.; CHIEN, P.-L.; WALKER, R. D.; HSE, C.-Y., “Applications of infrared photo-acoustic spectroscopy for wood samples”, *Wood & Fiber Science*, v. 20, n. 1, p. 132-145, 1988.

[25] HESSE, M.; MEIER, H. “Metodos Espectroscopicos En Quimica Organica”. Madrid: Sintesis Editorial, 2000. 370p.

[26] JIN, C., YAO, Q., LI, J., FAN, B., & SUN, Q., “Fabrication, superhydrophobicity, and microwave absorbing properties of the magnetic γ-Fe₂O₃/bamboo composites”, *Materials & Design*, v. 85, pp. 205-210, 2015.

[27] KIM, H.S, KIM, S., KIM, H.J., YANG, H.S., “Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and contente”, *Thermochimica Acta*, v. 451, pp. 181- 188, 2006.

[28] LU, X., & HU, Y., “Layer-by-layer deposition of TiO₂ nanoparticles in the wood surface and its superhydrophobic performance”, *BioResources*, v. 11, n. 2, pp. 4605-4620, 2016.

[29] NUNES, S., *Aparecido et al. Influência do uso de retardantes de chama halogenados e não halogenados em poliolefinas*. Dissertação de Mestrado- Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil, 2010.

ARTIGO 3

TiO₂-modified Pinus elliottii: a pinewood presenting increased resistance to water and ultraviolet radiation

Submetido: 15 de junho de 2018

Revista: Industrial Crops and Products

Qualis Capes na área de Materiais: A2

TiO₂-MODIFIED *PINUS ELLIOTTII*: A PINEWOOD PRESENTING INCREASED RESISTANCE TO WATER AND ULTRAVIOLET RADIATION

ABSTRACT

The aim of the present study is to subject *Pinus elliottii* wood specimens to TiO₂-based modification in order to make it resistant to water and UV radiation. The microwave-assisted solvothermal method, which is little reported in the literature, was herein used for this purpose. The herein adopted methodology led to 1% mass gain; although it was a low value, it was enough to fully coat the surface of the wood with nanoparticles to the extent of changing its characteristics and turning it into a functional material. The nanoparticle distribution on the surface of the wood changed its natural topography by increasing the surface area and, consequently, increasing the contact angle of the modified wood (approximately 130°). The leaching test showed that the wood remained coated after it was immersed in water, as well as that it did not lose its water-repelling ability. This result demonstrates the stable interaction between the two materials, due to hydroxyl radicals found in them. The coating also protected the wood against UV radiation for 500 hours of intense exposure, besides preserving its initial color. The properties achieved through this simple and fast modification process provide an alternative to help improving the performance of the herein investigated wood species, mainly for applications in environments subjected to high solar incidence and humidity.

Keywords: TiO₂-modified wood; wood modification; wood protection; microwave system; hydrophobic surface.

1. INTRODUCTION

The unique and versatile features of each wood species enable the extensive use of this material and its derivatives, which are adopted as raw material in almost all technology fields. However, since wood is of organic origin and mainly formed by polymers, it is susceptible to weathering events capable of modifying its natural features, thus making its use unfeasible.

Wood exposed to external conditions is subject to chemical and physical reactions that strongly contribute to change its properties (Nzokou et al., 2005). The incidence of solar radiation leads to a rapid color change in the wood due to photodegradation on the surface layer of its polymer components: lignin, cellulose and hemicellulose (Salla et al., 2012).

The ultraviolet radiation from the sunlight is the most damaging type because it triggers chemical changes in the wood. It has sufficient energy to cause photochemical degradation in polymers, besides being capable of penetrating the wood to a depth of approximately 75 μm , depending on its original color (Teles; Costa, 2014). Light absorption in the specific range from 280 to 400 nm (ultraviolet radiation) compromises the mechanical strength and overall appearance of the wood, mainly due to crack formation and color changes, which affect the aesthetics and durability of the wood. Among the chemical components of the wood, lignin is the main constituent affected by photodegradation, since it absorbs 80-95% of the total ultraviolet radiation (Teaca et al., 2013). According to Mitsui and Tsuchikawa (2005), the degradation process resulting from lignin oxidation triggers the production of quinone compounds, which are responsible for the color change in the wood. More specifically, according to Schaller and Rogez (2007), successive ruptures of hydrogen bonds, and the lignin hydrogen loss, lead to the formation of peroxides with oxygen and, finally, to decomposition into colored by-products.

Another extremely relevant factor for wood integrity refers to its behavior when it gets in contact with water, since it rapidly responds to moisture content changes. The polymers forming the wood are the main responsible for the material's affinity with water, since they are rich in OH^- radicals (Capelletto et al. 2013). The swelling and contraction resulting from water absorption and desorption induce cell-wall stresses, which generate defects such as warping and cracks (Zheng et al. 2015); cracks are the gateway for *wood-degrading organisms*.

Nowadays, it is believed that inorganic materials based on metal oxides, such as TiO_2 in particulate or film, have potential to be used as surface protectors with long shelf life. TiO_2 effectively enables substrate protection (Rassam et al., 2012) because it is capable of absorbing ultraviolet radiation (Kubacka et al., 2012). In addition, it is able to mimic rough surfaces (in macro, micro and nanoscale) associated with high free surface energies by providing them hydrophobic appearance similar to that of lotus flowers (Ma and Hill 2006; Liu et al., 2015).

Wood subjected to weathering events can have their performance improved through modification treatments based on ceramics, which can be applied as surface or impregnation coating. Thus, it is worth highlighting some methods adopted for this purpose: immersion (Rassam et al., 2012;), dispersion (Cristea et al., 2010), pressure (Zanatta et al. 2017), sol-gel process (Lu et al. 2014), hydrothermal process (Van Chu et al. 2014; Gao et al. 2015; Zhang et al. 2016), deposition at room temperature (Zheng et al., 2015) and microwave-assisted solvothermal method (Zanatta et al. 2018).

Conifers, such as those belonging to genus *Pinus*, present high lignin content and high porosity; thus, they are more susceptible to photodegradation and present greater variation resulting from moisture. Therefore, the aim of the current study was to use TiO_2 particles to modify *Pinus elliottii* wood through nanocrystal nucleation and growth in order to help improving the modified wood performance when it gets in contact with water or is exposed to extreme ultraviolet radiation conditions.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Materials

The wood species *Pinus elliottii*, which is a lignin-rich, porous and low-durability conifer, was herein selected as object of study to allow investigating its photodegradation and its behavior when it gets in contact with water. The wood specimens were obtained in homogeneous stands of adult trees in Pelotas County, Rio Grande do Sul State, Brazil. Subsequently, 2.5 x 0.9 x 2.5 and 1 x 1 x 1 cm samples were cut to be subjected to different analyses.

The following reagents were used to produce the TiO_2 particles: titanium isopropoxide ($\text{Ti} [\text{OCH} (\text{CH}_3)_2]_4$) as Ti precursor, and ethyl alcohol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) as solvent; at 97% and 95% purity, respectively.

2.2 TiO₂-based wood modification

The method used by Zanatta et al. (2018) was herein adopted to carry out the wood modification using the oxide. An alcohol solution containing 0.07 molL⁻¹ of titanium isopropoxide was prepared under constant stirring and nitrogen flow. Samples were inserted in this medium, which was kept under the aforementioned condition until the precursor solution was fully homogenized. The initial preparation was performed in a Teflon glass, which was transferred to a Teflon reaction cell coupled to a microwave system. This method is known as microwave-assisted solvothermal synthesis; it presents a programming system, which allowed performing the synthesis for 60 minutes at 140°C, at heating rate 6°C/minute. The nanocrystal nucleation and growth process took place directly on the cell walls and surface of the wood, which also worked as substrate. At the end of the process, wood samples presenting crystallized TiO₂ on their surface and inside were placed in an oven at 100°C for 24 hours, for subsequent characterizations.

2.3 Characterization

A field emission gun-scanning electron microscope (FEG-SEM; ZEISS, model Supra 35 VP) was used to generate images at different magnifications. Wood veneers were cut in the tangential direction and subjected to topographic scanning through atomic force microscopy (AFM); they were not subjected to previous preparation to avoid influencing the original roughness of the samples (control and TiO₂-modified wood). The images and roughness parameters were obtained in a Shimadzu microscope, model SPM-9600 (Japan), which was configured as follows: non-contact mode; scan rate: 0.8 Hz; resolution: 512 x 512 pixels; and scan sizes 10 x 10 µm, 5 x 5 µm, 3 x 3 µm and 1 x 1 µm.

2.4 Wettability

Static contact angle measurements were performed, based on the sessile drop method, by using an extended Theta Lite optical tensiometer (TL110), for wettability analysis purposes. A drop of deionized water (volume 5 µL) was deposited on the tangential surface of three control and three TiO₂-modified wood samples; contact angle measurements (5 to 80 seconds) were performed to check the behavior of the drop.

2.5 Immersion-based leaching test

The immersion-based leaching test was used to check the stability of and interaction between crystallized particles in the wood. The modified samples were divided in two groups: group 1, which remained immersed in cold water (room temperature) for 50 hours; and group 2, which remained immersed in hot water (80°C) for 6 hours. The aforementioned samples were weighed at 0% moisture content (before) and after they were subjected to the herein adopted leaching conditions. The weight difference was used to analyze the number of particles that leaked out of the material. The wettability analysis was carried out again, based on the previously mentioned parameters, to check the effect of the leaching conditions on the repellency or affinity with water of the surface of the wood. FEG-SEM images of the surface of the samples were taken after the leaching test.

2.6 Photo-stability of the wood samples

The stability of the wood, which is provided by particles exposed to ultraviolet radiation, was achieved through accelerated aging. Eight wood samples (4 control and 4 TiO₂-modified woods) were placed inside a completely black reaction chamber equipped with ultraviolet lamp (OSRAM - UVA - 60Hz / 9W / 220V), which was used as radiation source at wavelength range 315-400 nm. Then, they were stored in a conditioned room (20°C and 65% relative humidity) for 500 hours. Samples were periodically removed for colorimetric analysis purposes.

2.6.1 Colorimetry

The color change resulting from the exposure to ultraviolet radiation was analyzed based on the system described by the International Commission on Illumination (Commission Internationale de L'éclairage – CIE - L*a*b*). The colorimetric variables (direct exposure to UV rays) of each sample were measured in a Konica Minolta portable colorimeter, model CR-400, with 8mm sensor aperture, configured for D65 light source and 10° observation angle. Colorimetric parameters such as L*, a* and b* indicated luminosity (black, 0 – white, 100), red (+) – green (-) chromatic coordinate and yellow (+) – blue (-) chromatic coordinate, respectively.

The ΔL^* , Δa^* and Δb^* values were calculated based on the difference between the final and initial values of L^* , a^* and b^* , which were used to calculate the overall color variation ΔE^* based on aging (Equation 1).

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (\text{Eq. 1})$$

Wherein: ΔE is the wood color change after the exposure to ultraviolet radiation; ΔL^* , Δa^* and Δb^* are the values obtained through the final (500 hours) and initial (0 hours) L^* , a^* and b^* data.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

The herein investigated wood species presents several OH^- groups in its cell wall; besides attributing hydrophilic character to the species, these OH^- groups are responsible for most of the interactions that happen when the wood is subjected to modification processes or treatments focused on its protection and durability.

Figure 1 describes the modification process and shows the behavior of the TiO_2 -modified wood surface subjected to the microwave-assisted solvothermal method.

When the wood is added to the precursor solution, there is adsorption on its surface and inside of it (due to capillary tension and gravity). Then, titanium hydroxides (Ti-OH) are formed by taking advantage of the OH^- in the wood. According to Xie et al. (2007), when the precursor arrives on the surface of the wood, it needs to overcome the first energy barrier in order to adsorb to the active sites of the substrate. In addition, when the substrate is rich in OH^- , the precursor solution is rapidly adsorbed, as it was observed in the present experiment.

The wood modification process based on microwave radiation, and the thermodynamic conditions leading to crystal nucleation and growth, will be discussed below. Wood was a solid material inserted in the solution; thus, it worked as a heterogeneous nucleating agent, which accelerated the crystal solidification (nucleation and growth) process. Based on the FEG-SEM images presented above, it is possible stating that the TiO_2 particles were produced at nanometric scale (approximately 10 nm) in submicrometric clusters (approximately 200 nm). The

clusters presented uniform surface, i.e., the wood was fully coated - the good distribution of TiO_2 particles was favored by the considerable number of active sites in the original wood.

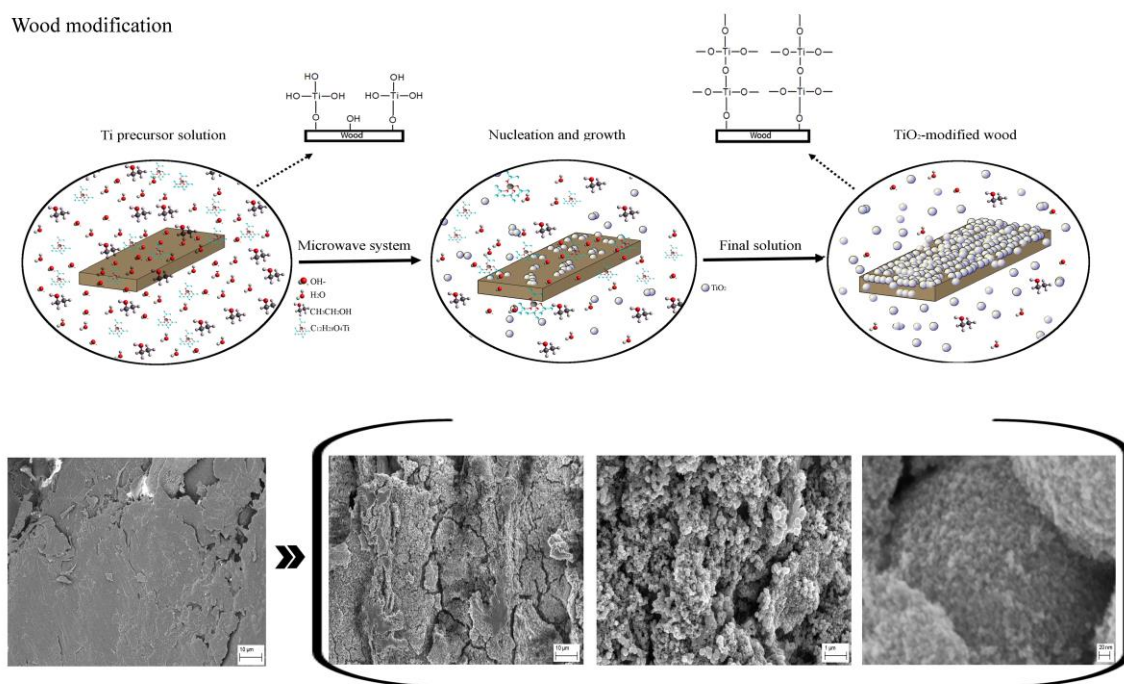


Figure 1. Experimental scheme of the TiO_2 -based modification process applied to wood samples based on the microwave-assisted solvothermal method and FEG-SEM images of the modified wood at different magnifications.

Atomic force microscopy was applied to the tangential section of the samples (usually the most exposed section) to help better understanding the influence of particle distribution on the functional performance of the wood surface. It is worth mentioning that wood represents a challenge to this type of research, since it naturally shows wide topographic pattern variability, which often presents multiple-scale roughness, thus making it difficult to be analyzed (Jim and Kasal, 2016).

If one takes into consideration the natural aspect of the wood (without surface preparation for modification purposes), i.e., its rough surface, the scanning applied to smaller areas showed significant increase in the roughness of the wood, unlike the larger areas that presented topography smoothing due to TiO_2 particles. It happened because the current study worked at smaller scales with a heterogeneous material such as wood. Its original topography was masked due to the exclusion of grooves

mainly resulting from anatomical structures such as tracheids, thus suggesting the existence of a previously smooth surface.

This assumption is supported by the roughness parameters of the wood with, and without, TiO_2 . The treated samples tended to present surface smoothing, as shown in Table 1. The scanning of the control wood ($100 \mu\text{m}^2$ area size) indicated substantially higher roughness ($S_q = 317.3 \text{ nm}$) than that recorded in the TiO_2 -modified one ($S_q = 99.7 \text{ nm}$). This area size ($100 \mu\text{m}^2$) was herein adopted because it was more compatible with the original roughness dimensions of the samples. The aforementioned result dues to the fact that the herein adopted area size allows detecting tracheid grooves and irregularities in the cell wall of different anatomical elements, among them: “elevations” and “deep valleys”, in the order of micrometers.

Table 1. Roughness parameters analyzed through AFM in different surface areas of control (W) and TiO_2 -modified (MW) woods.

	Area (μm^2)							
	1		9		25		100	
	W	MW	W	MW	W	MW	W	MW
Sa (nm)	18.31	58.12	72.03	50.76	71.6	70.12	246.7	99.7
Sq (nm)	23.20	73.39	98.05	64.63	92.91	88.61	317.3	130.2
Sp (nm)	71.9	340.6	577.5	272.3	645.0	403.1	1197.0	746.0
Sv (nm)	130.7	149.3	348.3	232.8	355.0	216.9	879.0	362.0
As (μm^2)	1	2.1	14.54	17.93	31.49	40.38	132.3	158.4

* Sa = *arithmetic mean roughness*; Sq = *quadratic mean roughness*; Sp = *maximum profile height*; Sv = *maximum profile valley depth*; As = *Surface area*; W = *control wood*; MW = *TiO₂-modified wood*.

The herein proposed modification process has significantly contributed to increase the surface area of wood samples subjected to it. Based on Figure 2 (b), it

is possible seeing that the surface topography of the modified wood was influenced by the presence of smaller structures (titania nanospheres) in comparison to that of Figure 2 (a). The graph representing the isotropic power spectral function confirms the contribution of smaller scale particles (higher frequency) to topography formation and to area increase; the cross-sectional profile shows shorter distance/proximity between the peaks and valleys in the spectrum of Figure 2 (b)

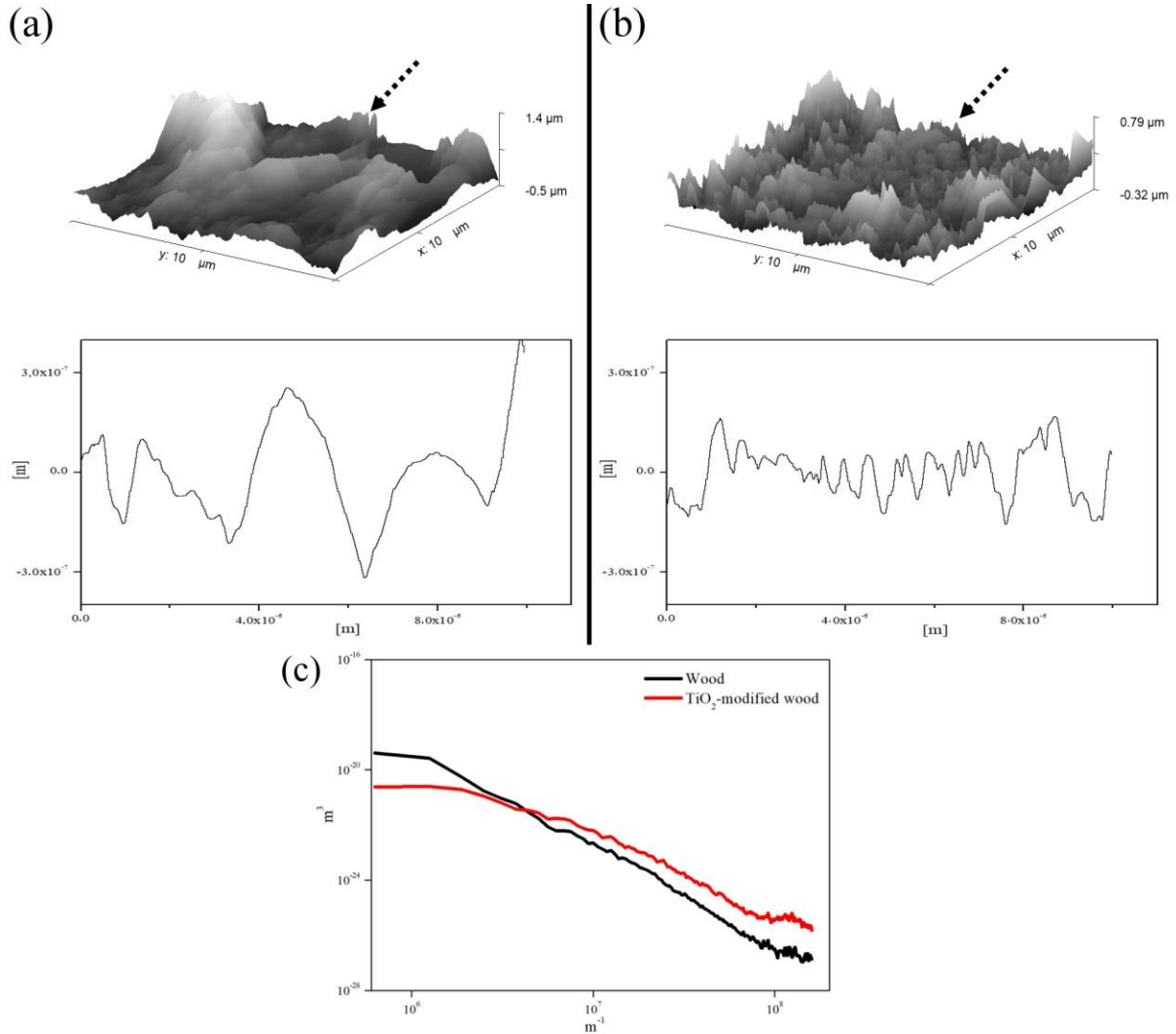


Figure 2. 3D image and cross-sectional profile of (a) control wood (b) TiO_2 -modified wood; and (c) graph representing the isotropic power spectral function of the two surfaces, based on the $10 \times 10 \mu\text{m}$ profile scanning.

Overall, the herein applied modification process was able to soften the rough surface of the wood, since the TiO_2 particles filled the spaces that caused longer peak-valley distance, which increased the roughness values. On the other hand, the typical TiO_2 nanosphere structures increased the surface area. Chang et al. (2015)

were able to gradually increase the surface roughness of *Cunninghamia lanceolata* wood by using *dimethylpolysiloxane* (PDMS) to increase the controlled silica concentration in the coating. It may have happened due to the addition of this polymer on the wood surface, which led to the formation of a continuous and smooth film. In addition, the increase and the control of inorganic particle concentrations on the wood surface allowed detecting nanoparticles and their clusters, which expressively increased the mean roughness values. Such result was already expected in the current study, since no polishing or polymer application capable of influencing the initial roughness of the wood was carried out in order to enable the closest reproduction of the original material.

As previously discussed, TiO_2 has efficiently coated the wood, increased its surface area, as well as changed and attributed roughness at nanoscale. These parameters directly influence the wettability of materials. Figure 3 shows the change in the contact angles of the drop based on the time it spent on the wood surface.

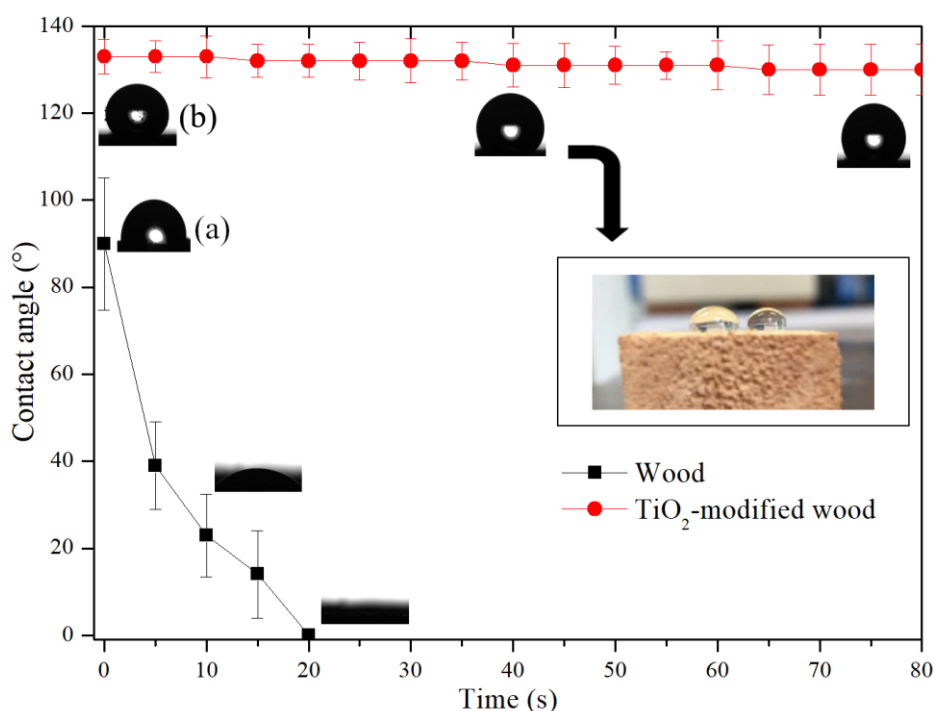


Figure 3. Contact angle of control (a) and TiO_2 -modified (b) woods based on time. Bars represent the mean standard deviation.

Polymers comprise several OH^- groups, whereas the lumens of cell structures have water storage capacity; together, they naturally provide hydrophilic property to the wood (Liu et al., 2015). Consequently, the control wood initially presented high

contact angle; however, the water was completely absorbed in less than 15 seconds due to capillarity force. This behavior is common when the material in question is wood (Rassam et al. 2012; Kúdela 2014).

On the other hand, the introduction of TiO_2 particles made the OH^- in the cell wall less available (Fig. 1) to absorb water. The coating generated a layer between the anatomical structures, which made it difficult for the water to pass, besides changing the wood topography in a way to attribute hydrophobic character to it. The OH^- became less available due to the chemical adsorption of nanoparticles. This phenomenon happens because the nanoparticles, whose surface is rich in OH^- groups, grow through hydrolysis-condensation; thus, a new condensation will enable the interaction between the wood (cell wall) and nanoparticle surfaces.

It is known that there must be synergy between roughness and low surface energy for a surface to become superhydrophobic. In the current case, it was not possible reaching values higher than 150° because agents capable of decreasing the surface energy were not used in the wood modification process.

As the wood itself presented macro and microscale roughness (Wang et al., 2014; Liu et al., 2015), the incorporation of TiO_2 nanoparticles contributed to the formation of a hierarchical surface (nano- and micro-clusters). The wood topography changed, and it allowed the droplets to appear in an almost spherical shape. Thus, the TiO_2 -modified wood presented high water repellency, also known as hydrophobicity. This behavior is consistent with the model by Wenzel (1936), wherein the whole surface gets in contact with the drop, with no air trapped between the structures. Thus, the hydrophobic character is attributed to the surface area increase.

Liu et al. (2015) produced superhydrophobic wood by associating the two herein previously mentioned parameters. On the other hand, Wang et al. (2014) used a hexadecyltrimethoxysilane (HDTMS) treatment in the wood modification process; they were able to reduce the surface free energy, but only found contact angles close to 130° . Gao et al. (2015) were able to produce wood with different contact angles just by changing the pH in the modification process; the maximum contact angle was 132.7° . Therefore, it is possible seeing that the aforementioned results are similar to the ones recorded in the present experiment. The great advantage of the current study over the others lies on the possibility of using a homogeneous coating, in a single stage, in the microwave system. Based on the easiness of the herein adopted process, we believe that it is possible obtaining superhydrophobic wood through

surface energy control (functionalization), according to the model by Cassie-Baxter (1944).

The modified woods were immersed in cold (50h) and hot (6h) water to allow investigating the stability of the hydrophobicity effect, as shown in Figure 4.

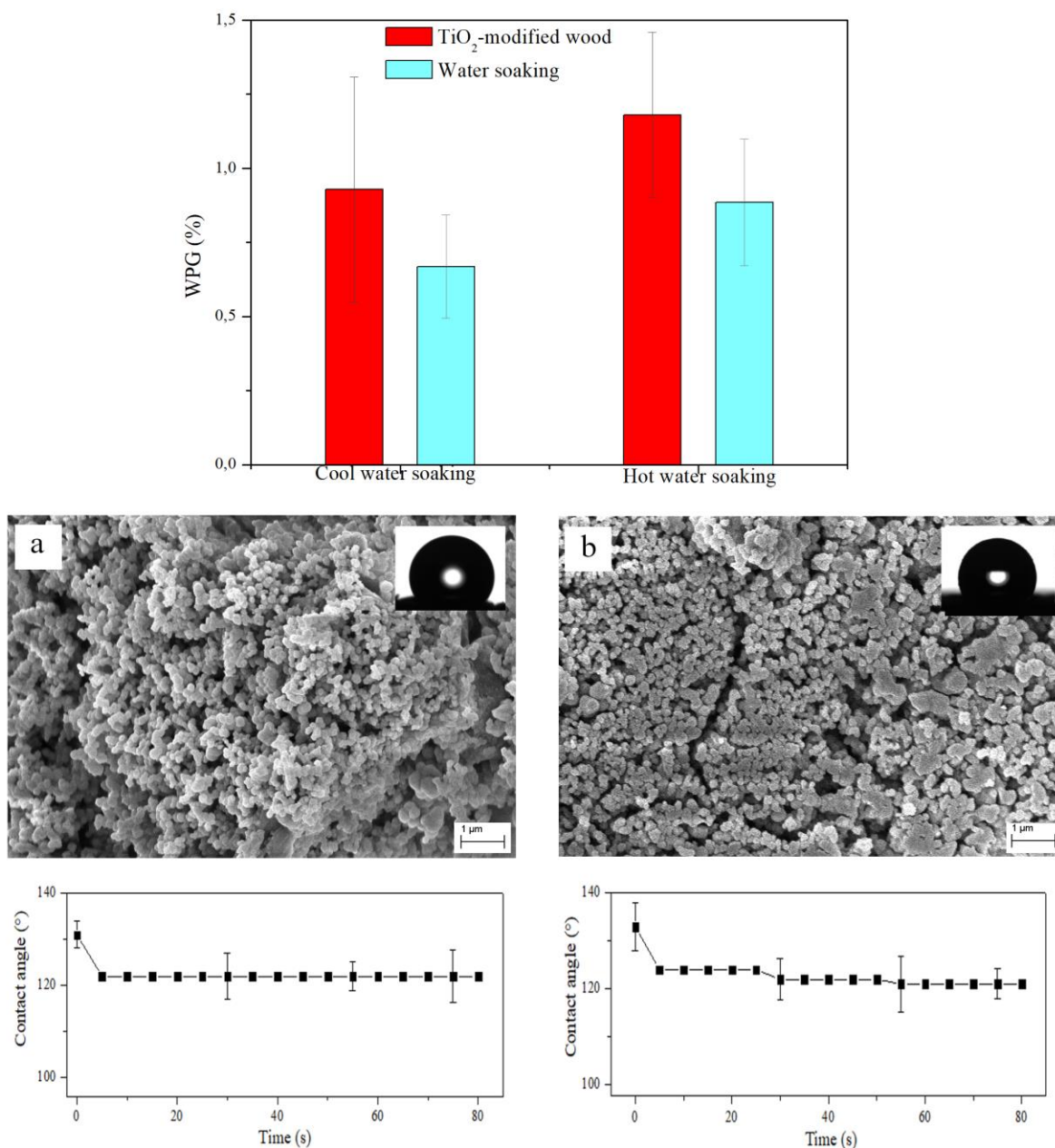


Figure 4. Graph presenting the mass variation in the TiO₂-modified wood, according to the Leaching test by cold (50h) (a) and hot (6h) (b) immersion, as well as its respective FEG-SEM and contact angle images.

Firstly, the current result indicated that the modification process increased by 1%, on average, the initial mass of the samples. The immersion leaching made them

lose approximately 0.2% of it after the time they remained immersed in water in different environments. The standard deviation recorded high value. However, it happened due to the heterogeneity (anatomical variation) of the wood. The mass gain rate recorded after the wood was modified was much lower than the one found in the literature; however, it was sufficient and adequate to enable equivalent properties to the ones found in the studies by Van Chu et al. (2014) and Lu et al. (2014), who recorded mass gain of approximately 7% (TiO₂) and 25% (SiO₂), respectively.

With respect to the mass loss after leaching, it was evident that, despite reducing the surface particles, both tests were not able to remove the coating, since the wood samples remained hydrophobic, although they presented slightly lower contact angle (approximately 120°). The microscopy image confirmed that TiO₂ particles fully coated the wood surface, thus not allowing the modification to become ineffective. Thus, the images allow confirming the interaction between the two materials, as well as that such interaction remained stable even under adverse conditions.

Another important aspect to be taken into consideration is that even the results of treatments that efficiently obtained hydrophobicity can be considered innocuous if the color of the treated material - in the present case, the wood - is significantly changed. Thus, color determination and photoresistance tests were performed to check whether the treatment adopted in the present study affected the natural color of the wood samples.

Woods exposed to ultraviolet radiation are subject to photodegradation, which can be seen through changes in their surface color; the photodegradation process results from chemical changes in the polymers forming the wood. According to Hon and Shiraishi (2000) and Cogulet et al. (2016), the post-irradiation color dues to the emergence of chromophore groups resulting from the break of cellulose and lignin bonds; lignin is the main polymer responsible for such phenomenon due to its ability to absorb light at short wavelengths (between 200 and 380 nm).

Colorimetric parameter readings were performed during the wood aging process in order to assess the UV radiation-resistance capacity enabled by the TiO₂ coating in the wood modification treatment. Results are shown in Figure 5.

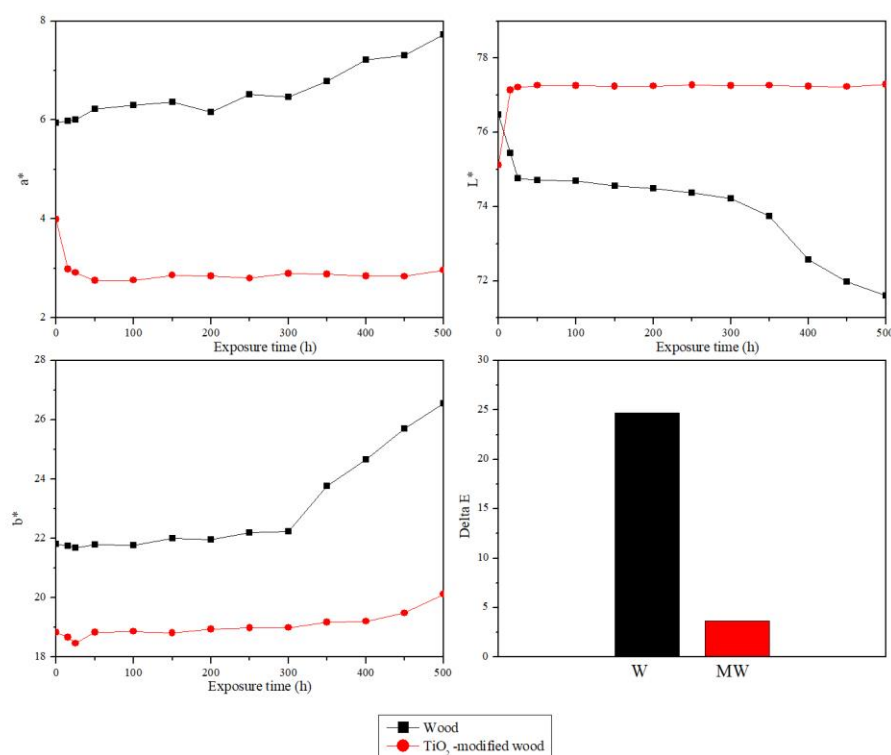


Figure 5. Colorimetric parameters such as luminosity L^* , chromatic coordinates a^* and b^* , and total color change (ΔE) in control and TiO_2 -modified woods exposed to UV radiation for 500 hours. W = control wood; MW = TiO_2 -modified wood.

The L^* , a^* and b^* values recorded for the control wood showed that the UV radiation darkened the wood surface and gave it a reddish-yellow color. In addition, the highest luminosity decrease happened mainly in the first exposure hours. On the other hand, the modified wood, which presented lighter color in the first hours, kept its parameters almost unchanged, thus confirming the acquired ability to resist this type of radiation due to the presence of TiO_2 .

According to Teaca et al. (2013), lignin is responsible for absorbing 80 to 95% of the total UV light absorbed by the wood. Thus, the increase in chromaticity coordinates a^* and b^* is attributed to the formation of quinones and quinoid-like structures due to lignin depolymerization and oxidation, which involved radicals - possibly phenoxyl radicals (Hon, 2001). The energy deriving from this region of the electromagnetic spectrum is sufficiently high to break the chemical bonds of organic compounds in the wood. It results in reduced mechanical resistance, color change

and in eventual cracks, which reduce the long-term shelf life of the workpiece (Salla et al. 2012).

The modification process helped improving wood durability; moreover, it did not lead to significant changes in any color parameter after the exposure to radiation. This result indicates that the TiO₂ coating applied to the wood surface was able to prevent and restrict the photodegradation on the surface of the wood. Such efficiency becomes evident in the color change (ΔE) graph (Figure 5).

The resistance to accelerated aging was achieved because the oxide chosen to modify the wood presents high capacity to absorb UV radiation. This characteristic is due to its electronic structure, which is characterized by one filled valence band and one empty conduction band (Kubacka et al., 2012); its optical gap is in the order of 3.2 eV. According to Faure et al. (2013), surface modifications focused on protecting the wood against UV rays adopt significantly thicker coating; therefore, dispersion issues should be taken into account. If one takes into consideration the herein previously reported images showing particles on the wood surface, it is possible stating that the applied process provided a suitable protective layer with good particle distribution, which is a relevant factor for the resistance to accelerated aging. These issues were also addressed by Sun et al. (2012), who produced wood protected from the effects caused by photodegradation.

4. CONCLUSION

The current results allow concluding that the TiO₂-based wood modification process applied through the microwave-assisted solvothermal method was efficient. The main improvements lie on hydrophobicity and protection against UV radiation, which were concomitantly obtained and protected the wood in a synergistic way. A highly hydrophobic character, represented by the contact angle 130°, was achieved due to the modification of the original topography of the material, which increased its surface area. Overall, the herein adopted modification process was able to smooth larger wood structures, as well as to increase the wood surface area, due to the contribution of smaller TiO₂ structures, which led to increased contact angle. A uniform coating of UV-radiation absorbing particles was generated in the wood. This coating was suitable to protect the chemical modifications of the surface polymers when they were exposed to the herein adopted radiation range, since it was

represented by the minimal change in the total color variation.

Acknowledgement

The authors are grateful to CAPES/PROCAD 2013/2998/2014, CNPq and FAPERGS, for the financial support; as well as to Federal University of Rio Grande do Norte, for the FEG-SEM, AFM and wettability analyses.

Conflict of interest

The authors declare that they have no conflict of interest.

REFERENCES

Cappelletto, E., Maggini, S., Girardi, F., Bochicchio, G., Tessadri, B., & Di Maggio, R. (2013). Wood surface protection with different alkoxysilanes: a hydrophobic barrier. *Cellulose*, 20(6), 3131-3141.

Cassie, A. B. D., & Baxter, S. (1944). Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday society*, 40, 546-551.

Chang, H., Tu, K., Wang, X., & Liu, J. (2015). Fabrication of mechanically durable superhydrophobic wood surfaces using polydimethylsiloxane and silica nanoparticles. *Rsc Advances*, 5(39), 30647-30653.

Cogulet, A., Blanchet, P., & Landry, V. (2016). Wood degradation under UV irradiation: A lignin characterization. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 158, 184-191.

Cristea, Mirela Vlad, Bernard Riedl, and Pierre Blanchet. "Enhancing the performance of exterior waterborne coatings for wood by inorganic nanosized UV absorbers." *Progress in Organic Coatings* 69.4 (2010): 432-441.

Faure, B., Salazar-Alvarez, G., Ahniyaz, A., Villaluenga, I., Berriozabal, G., De Miguel, Y. R., & Bergström, L. (2013). Dispersion and surface functionalization of oxide nanoparticles for transparent photocatalytic and UV-protecting coatings and sunscreens. *Science and technology of advanced materials*, 14(2), 023001.

Gao, L., Zhan, X., Lu, Y., Li, J., & Sun, Q. (2015). pH-dependent structure and wettability of TiO₂-based wood surface. *Materials Letters*, 142, 217-220.

Hon, D. N. S. (2001). Weathering and photochemistry of wood. *Wood and cellulosic chemistry*, 2, 512-546.

Hon, D. N. S., & Shiraishi, N. (2000). *Wood and cellulosic chemistry, revised, and expanded*. CRC Press.

Jin, X., & Kasal, B. (2016). Adhesion force mapping on wood by atomic force microscopy: influence of surface roughness and tip geometry. *Royal Society open science*, 3(10), 160248.

Kubacka, A., Fernandez-Garcia, M., & Colon, G. (2011). Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications. *Chemical Reviews*, 112(3), 1555-1614.

Kúdela, J. (2014). Wetting of wood surface by a liquids of a different polarity. *Wood Research*, 59(1), 11-24.

Liu, M., Qing, Y., Wu, Y., Liang, J., & Luo, S. (2015). Facile fabrication of superhydrophobic surfaces on wood substrates via a one-step hydrothermal process. *Applied Surface Science*, 330, 332-338.

Lu, Y., Feng, M., & Zhan, H. (2014). Preparation of SiO₂-wood composites by an ultrasonic-assisted sol-gel technique. *Cellulose*, 21(6), 4393-4403.

Ma, M., & Hill, R. M. (2006). Superhydrophobic surfaces. *Current opinion in colloid & interface science*, 11(4), 193-202.

Mitsui, K., & Tsuchikawa, S. (2005). Low atmospheric temperature dependence on photodegradation of wood. *Journal of Photochemistry and photobiology B: Biology*, 81(2), 84-88.

Rassam, G., Abdi, Y., & Abdi, A. (2012). Deposition of TiO₂ nano-particles on wood surfaces for UV and moisture protection. *Journal of Experimental Nanoscience*, 7(4), 468-476.

Salla, J., Pandey, K. K., & Srinivas, K. (2012). Improvement of UV resistance of wood surfaces by using ZnO nanoparticles. *Polymer Degradation and Stability*, 97(4), 592-596.

Schaller, C., & Rogez, D. (2007). New approaches in wood coating stabilization. *Journal of Coatings Technology and Research*, 4(4), 401-409.

Sun, Q., Lu, Y., Zhang, H., Zhao, H., Yu, H., Xu, J., ... & Liu, Y. (2012). Hydrothermal fabrication of rutile TiO₂ submicrospheres on wood surface: An efficient method to prepare UV-protective wood. *Materials Chemistry and Physics*, 133(1), 253-258.

Teacă, C. A., Roșu, D., Bodîrlău, R., & Roșu, L. (2013). Structural changes in wood under artificial UV light irradiation determined by FTIR spectroscopy and color measurements—A brief review. *BioResources*, 8(1), 1478-1507.

Teles, R. F., & da Costa, A. F. (2014). Influence of accelerated weathering on the colorimetric properties of angelim pedra wood. *Nativa*, 2(2), 65-70.

Van Chu, T., Van Chuong, P., & Tuong, V. M. (2014). Wettability of wood pressure-treated with TiO₂ gel under hydrothermal conditions. *BioResources*, 9(2), 2396-2404.

Wang, X., Liu, S., Chang, H., & Liu, J. (2014). Sol-gel deposition of TiO₂ nanocoatings on wood surfaces with enhanced hydrophobicity and photostability. *Wood Fiber Sci*, 46, 109-117.

Wenzel, R. N. (1936). Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry*, 28(8), 988-994.

Xie, Q., Jiang, Y. L., Detavernier, C., Deduytsche, D., Van Meirhaeghe, R. L., Ru, G. P., ... & Qu, X. P. (2007). Atomic layer deposition of Ti O₂ from tetrakis-dimethyl-amido titanium or Ti isopropoxide precursors and H₂ O. *Journal of applied physics*, 102(8), 083521.

Zanatta, P., Lazarotto, M., Gonzalez de Cademartori, P. H., Cava, S. D. S., Moreira, M. L., & Gatto, D. A. (2017). The effect of titanium dioxide nanoparticles

obtained by microwave-assisted hydrothermal method on the color and decay resistance of pinewood. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 19(4), 495-506.

Zanatta, P., Missio, A. L., Lazarotto, M., da Silva Cava, S., Jardim, P. L. G., Gatto, D. A., & Moreira, M. L. (2018). Microwave-assisted solvothermal: An efficient and new method to obtain hydrophobic wood surfaces. *Maderas. Ciencia y Tecnología*, 20(4).

Zhang, H., Zhang, W., Jin, C., & Li, S. (2016). Inorganic Antiflaming Wood Coating Caused by a-Decorated ZnO Nanorod Arrays Coating Prepared by a Facile Hydrothermal Method. *Journal of Nanomaterials*, 2016.

Zheng, R., Tshabalala, M. A., Li, Q., & Wang, H. (2015). Construction of hydrophobic wood surfaces by room temperature deposition of rutile (TiO₂) nanostructures. *Applied Surface Science*, 328, 453-458.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Resumidamente, a partir da caracterização de MEV foi possível verificar que as esferas nanométricas de TiO_2 revestiram de forma homogênea a superfície e parte do interior da madeira. No DRX comprovou-se que este revestimento se tratou de material cristalino. O AFM demonstrou que em uma macroescala a rugosidade da madeira diminuiu e em microescala aumentou, atribuindo características interessantes relacionadas à hidrofobicidade pelo aumento da área superficial da madeira. No FT-IR é possível constatar que há interação química entre os dois materiais e a partir de ensaios de lixiviação que se trata de uma interação estável. Além de reduzir a afinidade com a água, criou-se um material menos inflamável e sensível a degradação térmica.

Assim, utilizando uma metodologia inédita, além de melhorar as propriedades da madeira, discutir e comprovar por meio de diferentes caracterizações e ensaios, o grande objetivo foi aliar com a escolha de materiais e processos mais amigáveis ambientalmente, visto que esta é uma preocupação de maior tendência, atualmente. Este projeto tem em um primeiro momento caráter científico, contudo, pensando em um ciclo final para uma peça tratada com cerâmicas, acredita-se que estas, por serem estáveis, com um processo adequado podem ser utilizadas para outra finalidade. Um exemplo disso é a queima dessas madeiras para produção de energia e a utilização das partículas de TiO_2 para uso farmacêutico, ambiental e como pigmento em tintas.

A aplicação de cerâmicas é bem difundida em diversos setores e, com este estudo ficou evidente que aliado a nanotecnologia é possível abrir os caminhos na área de tecnologia da madeira, a qual carece de inovação. A modificação foi realizada com sucesso. Tanto a cerâmica quanto o método utilizado para proceder a modificação evidenciaram potencial para proteger a madeira contra agentes físicos (água, fogo e radiação ultravioleta), o que pode vir a agregar valor comercial e aumentar a sua durabilidade quando em utilização.

Visto os resultados inconclusivos quanto a ação fungicida, indica-se para trabalhos futuros a realização de otimizações nas condições de processo, como dopagens, tempo, temperatura e uso de combinações de solventes e cerâmicas para obter um resultado positivo quanto a esta propriedade.