

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Desenvolvimento Tecnológico
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais



Dissertação

Propriedades tecnológicas da madeira *Eucalyptus grandis*
impregnada com nanofluidos de sílica

Bruno Silva do Nascimento

Pelotas, 2022

BRUNO SILVA DO NASCIMENTO

**PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DA MADEIRA *Eucalyptus grandis* IMPREGNADA
COM NANOFLUIDOS DE SÍLICA**

Dissertação 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 Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais (Área: Tecnologia e desenvolvimento de materiais nanoestruturados).

Orientador: Professor Dr. Darci Alberto Gatto
Coorientador: Professor Dr. Rafael de Avila Delucis

Pelotas, 2022

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

N244p Nascimento, Bruno Silva do

Propriedades tecnológicas da madeira *Eucalyptus grandis* impregnada com nanofluidos de sílica / Bruno Silva do Nascimento ; Darci Alberto Gatto, orientador ; Rafael de Avila Delucis, coorientador. — Pelotas, 2022.

66 f.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2022.

1. Tratamento térmico. 2. Modificação térmica. 3. Tratamento da madeira. 4. Tecnologia da madeira. I. Gatto, Darci Alberto, orient. II. Delucis, Rafael de Avila, coorient. III. Título.

CDD : 674

Elaborada por Maria Inez Figueiredo Figas Machado CRB: 10/1612

Banca examinadora:

Darci Alberto Gatto (Universidade Federal de Pelotas)

Rafael de Avila Delucis (Universidade Federal de Pelotas)

André Luiz Missio (Universidade Federal de Pelotas)

Rogério Antonio Freitag (Universidade Federal de Pelotas)

DEDICO

*Aos meus queridos e amados:
pais, JOÃO FRANCISCO e CARLA;
irmãos, PABLO e SAMANTHA;
esposa, LUÍSA;
filhos, OTÁVIO e GUSTAVO.*

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Pelotas, especialmente ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), que, junto a todos seus professores, ajudaram em minha formação e oportunizaram o desenvolvimento deste trabalho;

Aos meus orientadores Prof. Dr. Darci Alberto Gatto e Prof. Dr. Rafael de Avila Delucis, não apenas por todo o conhecimento a mim destinado, mas também pela forma generosa como a qual me acolheram e me guiaram.

Aos colegas e amigos do grupo de pesquisa Ciência da Madeira, em especial a Silvia Helena Fuentes da Silva, Nilson Edegar Antunes da Silva, Ricardo Ripoll de Medeiros, Andrey Pereira Acosta, Arthur Behenck Aramburu, Kelvin Techera Barbosa, Patrícia Oliveira Schmitt e Bruna Bicca Fernandes, pelo companheirismo, pelo auxílio prestado e pela troca de conhecimentos;

À colega e amiga Marcelly Echeverria Oliveira e ao Grupo de pesquisa em Tecnologias Aplicadas em Materiais Avançados Novonano, que me disponibilizaram o acesso a equipamentos fundamentais para a minha pesquisa;

Ao Grupo de Materiais Compósitos e Nanocompósitos (GCOMP) da UFRGS que possibilitou a realização de ensaios fundamentais para a minha pesquisa;

Ao IFSul que me oportunizou participar de programa de pós-graduação em instituição de ensino superior afastado de minhas atividades como docente da instituição;

À minha amada esposa Luísa Barin Menezes que foi minha grande companheira nesta jornada, cuidando dos nossos filhos nos meus momentos de dedicação a esta pesquisa e compreendendo-me neste importante momento de minha carreira;

Aos meus amados filhos Otávio e Gustavo que, pelo simples fato de existirem, movem-me sempre em busca dos meus objetivos, cativando-me e alegrando-me com seus mais sinceros abraços e sorrisos;

Aos meus amados pais, João Francisco Araújo de Nascimento e Carla Severo da Silva, por todo o apoio desde sempre, o qual, nesse momento, veio traduzido por conversas alentadoras e por orações em mim investidas;

Aos meus amados irmãos, Pablo e Samantha, por toda a torcida e carinho destinados a mim ao longo de toda a minha vida, e, em especial, neste momento;

A todos os meus amigos e familiares, em especial para o Mario Huezo, Renan Spencer, Aline Blank, Daniela Curcio, Lena Fuão, Gustavo Brod e Vinicius Kuchinski, que sempre me incentivaram a ir em busca da conquista deste importante título de mestre.

MUITO OBRIGADO!

Resumo

NASCIMENTO, Bruno Silva do. **Propriedades tecnológicas da madeira *Eucalyptus grandis* impregnada com nanofluidos de sílica provenientes de cinza de casca de arroz e tratada termicamente em óleo de linhaça.** 2022. 66 f. Dissertação de mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

O presente estudo objetivou reduzir o tempo necessário de execução do tratamento térmico da madeira *Eucalyptus grandis* em óleo de linhaça, impregnando-a previamente com nanofluidos de sílica derivada da cinza da casca de arroz. Para tal, sintetizou-se nanopartículas de sílica a partir da cinza da casca de arroz por refluxo em HCl 6N por 1,5 h, fervura em NaOH 2,5 M a 80 °C por 1,5 h e lavagem em H₂SO₄. Sinterizou-se parte da nanosílica obtida a 1100 °C por 3 h em mufla. Caracterizaram-se as nanosílicas por meio de FTIR e DRX. Prepararam-se nanofluidos de sílica amorfa e de sílica sinterizada, em banhos de ultrassom que continham 250 ml de óleo de linhaça, 2,225 g de sílica e duravam 2,5 h por vez. Separaram-se 65 amostras de madeira *Eucalyptus grandis* com dimensões de 15 x 15 x 250 mm. Impregnaram-se 15 amostras com óleo de linhaça, 15 com nanofluido de sílica amorfa e 15 com nanofluido de sílica sinterizada, usando um vácuo inicial de 600 a 700 mm Hg por 15 min e pressão positiva de 8 bar por 90 min. 5 amostras de cada grupo foram termicamente tratadas em óleo de linhaça a 210 °C por 1 h, 2 h e 3h. Na caracterização das amostras de madeira, foram avaliadas as propriedades físicas, a tensão de flexão máxima ($\sigma_{m\acute{a}x}$), o módulo de elasticidade (E), a hidrofobicidade da superfície e a colorimetria. Verificou-se que, em geral, em relação às amostras testemunha, em decorrência dos tratamentos, nas madeiras termo-tratadas, reduziu-se seu teor de umidade de equilíbrio, melhorou-se sua estabilidade dimensional, houve um aumento em sua densidade, uma perda de resistência mecânica, uma maior hidrofobicidade, com destaque para as amostras impregnadas com nanofluido de sílica sinterizada, as quais apresentaram o comportamento mais hidrofóbico e, em termos colorimétricos, salvo exceções, as madeiras termo-tratadas escureceram, tenderam ao verde e ao azul e reduziram sua saturação de cor e ângulo de tinta.

Palavras-chave: Tratamento térmico. Modificação térmica. Tratamento da madeira. Tecnologia da madeira.

Abstract

NASCIMENTO, Bruno Silva do. **Technological properties of *Eucalyptus grandis* wood impregnated with silica nanofluids from rice husk ash and heat treated in linseed oil.** 2022. 62 s. Dissertação de mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

The present study aimed to reduce the time required for the thermal treatment of *Eucalyptus grandis* wood in linseed oil, previously impregnating it with silica nanofluids derived from rice husk ash. For this, silica nanoparticles were synthesized from rice husk ash by refluxing in 6N HCl for 1.5 h, boiling in 2.5 M NaOH at 80 °C for 1.5 h and washing in H₂SO₄. Part of the nanosilica obtained was sintered at 1100 °C for 3 h in a muffle. The nanosilicas were characterized by means of FTIR and XRD. Amorphous silica and sintered silica nanofluids were prepared in ultrasonic baths containing 250 ml of linseed oil, 2.225 g of silica and lasting 2.5 h at a time. Sixty-five samples of *Eucalyptus grandis* wood with dimensions of 15 × 15 × 250 mm were separated. Fifteen samples were impregnated with linseed oil, 15 with amorphous silica nanofluid and 15 with sintered silica nanofluid, using an initial vacuum of 600 to 700 mm Hg for 15 min and positive pressure of 8 bar for 90 min. 5 samples from each group were thermally treated in linseed oil at 210 °C for 1 h, 2 h and 3 h. In the characterization of wood samples, physical properties, maximum bending stress (σ_{max}), modulus of elasticity (E), surface hydrophobicity and colorimetry were evaluated. It was verified that, in general, in relation to the control samples, as a result of the treatments, in the thermo-treated woods, its equilibrium moisture content was reduced, its dimensional stability was improved, its resistance to water repellency was increased. water, there was an increase in its density, a loss of mechanical resistance, a greater hydrophobicity, with emphasis on the samples impregnated with sintered silica nanofluid, which presented the most hydrophobic behavior and, in colorimetric terms, with few exceptions, the thermo woods -treated images darkened, tended toward green and blue, and reduced their color saturation and ink angle.

Keywords: Heat treatment. Thermal modification. Wood treatment. Wood technology.

Lista de Figuras

Figura 1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de madeira <i>Pinus radiata</i> tratada termicamente a 210 °C por 6 horas: (a) Superfície da seção transversal, (b) canal de resina cercado por células parenquimatosas e (c) seção radial mostrando pontuações.....	19
Figura 2 - Imagens MEV de seções transversais de madeira <i>Pinus radiata</i> tratada termicamente a 180 °C (a) e 160 °C (b).....	19
Figura 3 - Imagens de nanopartículas de sílica preparadas usando cinza de casca de arroz como fonte de silício (a) Microscopia eletrônica de varredura, (b) Microscopia eletrônica de transmissão e (c) Distribuição de tamanho de partícula de nanopartículas de sílica	28
Figura 4 – Espectros de infravermelho da sílica sinterizada (SiO ₂ -S), acima, e da sílica amorfa (SiO ₂ -A), abaixo.....	38
Figura 5 – Padrões de DRX de sílica sinterizada e sílica amorfa	39
Figura 6 - Teor de umidade de equilíbrio higroscópico das madeiras <i>Eucalyptus grandis</i> em estudo.....	40
Figura 7 – Inchamento volumétrico das madeiras <i>Eucalyptus grandis</i> em estudo.....	41
Figura 8 - Eficiência anti-inchamento (ASE) das madeiras <i>Eucalyptus grandis</i> em estudo. .	42
Figura 9 - Absorção de água das madeiras <i>Eucalyptus grandis</i> em estudo.	43
Figura 10 - Massa específica básica (ρ_b) das madeiras <i>Eucalyptus grandis</i> em estudo.....	44
Figura 11 - Tensão de flexão máxima ($\sigma_{m\acute{a}x}$) das madeiras <i>Eucalyptus grandis</i> em estudo..	45
Figura 12 - Módulo de elasticidade (E) das madeiras <i>Eucalyptus grandis</i> em estudo.	45
Figura 13 - Cinética do comportamento do ângulo de contato das madeiras de <i>Eucalyptus grandis</i> em estudo.	47
Figura 14 - Índices colorimétricos das madeiras <i>Eucalyptus grandis</i> em estudo no plano tangencial.	48

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Classificação e organização das amostras	34
---	----

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS.....	15
2.1 Objetivo Geral.....	15
2.2 Objetivos Específicos.....	15
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	16
3.1 Tratamentos térmicos para a madeira.....	16
3.2 Tratamento térmico em óleo.....	17
3.3 Tratamento térmico em óleo de linhaça.....	21
3.4 Nanofluidos.....	23
3.5 Nanofluidos de sílica.....	25
3.6 Nanosílica da cinza da casca do arroz.....	29
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	31
4.1 Sintetização da nanosílica.....	31
4.2 Caracterização da nanosílica.....	32
4.3 Preparação do nanofluido.....	32
4.4 Preparo das amostras.....	33
4.5 Impregnação da madeira.....	33
4.6 Tratamento térmico em óleo de linhaça.....	33
4.7 Caracterização.....	34
4.7.1 Propriedades físicas.....	34
4.7.2 Flexão estática.....	35
4.7.3 Hidrofobicidade da superfície.....	35
4.7.4 Colorimetria.....	36
4.7.5 Análises Estatísticas.....	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1 Caracterização das sílicas.....	36
5.1.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	36
5.1.2 Difração de raio X - DRX.....	38
5.2 Caracterização da madeira.....	39
5.2.1 Teor de umidade de equilíbrio - TUE.....	39
5.2.2 Inchamento volumétrico - ϵ_{vol}	40
5.2.3 Eficiência anti-inchamento - ASE.....	41
5.2.4 Absorção de água – AA.....	42
5.2.6 Massa específica básica – ρ_b	43

5.2.7 Flexão estática.....	44
5.2.8 Hidrofobicidade da superfície.....	46
5.2.9 Colorimetria	48
6. CONCLUSÃO	50
7. REFERÊNCIAS	51
APÊNDICES.....	59
APÊNDICE I	60
APÊNDICE II	61
APÊNDICE III	62
APÊNDICE IV	63
APÊNDICE V	64
APÊNDICE VI.....	65
APÊNDICE VII.....	66
APÊNDICE VIII.....	67

1. INTRODUÇÃO

O progresso da consciência ambiental tem aumentado a utilização de espécies madeireiras oriundas de florestas plantadas na indústria de móveis e na construção civil, sobretudo de espécies de eucalipto, as quais exibem um rápido crescimento, em substituição a espécies nativas, que estão cada vez mais escassas (JUIZO, 2019).

No entanto, a qualidade final de produtos de madeira de eucalipto pode ser comprometida devido a peculiaridades do material, tais como a alta higroscopicidade, a anisotropia e a degradação biológica. Por isso, é necessário o emprego de tratamentos à madeira, que lhe permitam melhorias tecnológicas e uma, conseqüente, ampliação em sua gama de utilização (CONTE, 2015).

Nessa perspectiva, apresentam-se processos alternativos de modificação da madeira, como modificação química, modificação de superfície, modificação por impregnação e modificação térmica. Essa última pode melhorar propriedades da madeira, tais como estabilidade dimensional, teor de umidade de equilíbrio, resistência contra intempéries, resistência contra demandas biológicas, coloração e molhabilidade (MODES, 2010; SILVA, 2012).

O tratamento térmico pode ser realizado em diferentes atmosferas

de tratamento, como ar, nitrogênio e água, apresentando resultados diferentes para as extensões de alterações nas propriedades da madeira tratada (LEE et al., 2018). Tratamentos térmicos, geralmente, ocorrem em uma atmosfera de gás inerte a temperaturas entre 180 e 260 °C. Assim, como os pontos de ebulição de muitos óleos e resinas naturais são superiores à temperatura necessária para o tratamento térmico da madeira, também torna-se viável a opção de tratamento da madeira em banho de óleo quente, com o qual espera-se a obtenção de melhorias em várias características da madeira, devido ao comportamento dos óleos em conjunto com o efeito do calor (RAPP; SAILER, 2001).

As condições térmicas, como temperatura e tempo de tratamento exercem efeito significativo nas propriedades da madeira tratada termicamente. Além do tipo de óleo usado como meio de aquecimento, o qual influencia também na eficiência do tratamento (LEE et al., 2018).

O óleo de linhaça, quando empregado em tratamentos de modificação térmica de madeiras, é considerado um bom meio de aquecimento natural, o qual proporciona um tratamento eficiente e ecológico. Isso pois o óleo de linhaça, além de possuir um ponto de fumaça adequado e boa tendência à polimerização, promove, quando quente, uma transferência de calor por igual e rápida na madeira, melhorando, assim, propriedades físicas, como estabilidade dimensional e durabilidade (BAZYAR, 2012).

Além disso, o óleo de linhaça foi eficaz para produzir amostras com maior durabilidade em estudos recentemente realizados (LEE et al., 2018). Tais autores atribuíram esse fenômeno, possivelmente, ao fato do óleo de linhaça ser um óleo secante com alto teor de ácidos graxos, e, devido ao seu alto grau de insaturação, o óleo de linhaça restringiu efetivamente a penetração de água nas amostras de madeira (LEE et al., 2018).

Em tratando-se especificamente do mecanismo de transferência de calor nos tratamentos térmicos em madeira, os modernos processos de modificação térmica são limitados a temperaturas inferiores a 260 °C, embora essa faixa de temperatura já cause um impacto significativo quanto à energia despendida para o processo, a qual normalmente é derivada de fontes não renováveis (HILL, 2006).

Nesse contexto, visando potencializar o mecanismo de transferência de calor, vale destacar a possibilidade do uso de nanofluidos em tratamentos térmicos da madeira, os quais possuem uma condutividade térmica superior à de suspensões oleosas usuais (DAS et al., 2006). Ao serem adicionadas nanopartículas a fluidos, pelo fato dessas nanopartículas apresentarem uma condutividade térmica, duas ordens de grandeza maior que a dos líquidos, fluidos convencionais podem sofrer um aumento substancial de sua condutividade térmica (MOTTA, 2012).

Vale destacar, ainda, o rápido desenvolvimento da chamada nanotecnologia verde, com uma tendência crescente de produção de nanopartículas derivadas de recursos renováveis (VIRKUTYTE; VARMA, 2011). E, nessa perspectiva, a nanosílica proveniente da cinza da casca de arroz apresenta-se como uma candidata promissora de baixo custo para a preparação de nanopartículas de sílica, uma vez que a sílica nanométrica pode ser usada para formar nanofluidos com especial interesse devido à sua alta área superficial específica, excelente estabilidade, alta resistência mecânica e possibilidade de reutilização (ZHANG et al., 2016).

Essa alternativa apresenta impactos positivos no que tange à sustentabilidade, uma vez que a casca de arroz é um resíduo agrícola de baixo custo, abundantemente disponível em países produtores de arroz, com um alto valor calorífico (13-16 MJ/kg) e cuja maior parte é queimada como combustível para produção de energia, gerando, assim, um volume significativo de cinza de casca de arroz (AN et al., 2010).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Esse trabalho tem, como objetivo geral, reduzir o tempo necessário de execução do tratamento térmico da madeira *Eucalyptus grandis* em óleo de linhaça, impregnando-a previamente com nanofluidos de sílica derivada da cinza da casca de arroz e avaliando as melhorias em suas propriedades tecnológicas.

2.2 Objetivos Específicos

- Conferir, através da impregnação de nanofluidos de sílica, melhorias às propriedades físicas relacionadas à ação da umidade da madeira em menor tempo de termo-tratamento em óleo de linhaça;
- Garantir um comportamento mecânico adequado da madeira previamente impregnada com nanofluidos de sílica e termo-tratada em óleo de linhaça;
- Atingir valores consideráveis de hidrofobicidade e cor da superfície da madeira após a impregnação de nanofluidos de sílica seguida de tratamento térmico;
- Comparar os resultados afim de constatar qual tratamento oferece as melhorias desejáveis em menor tempo.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Tratamentos térmicos para a madeira

O uso da madeira em diferentes segmentos industriais enfrenta, muitas vezes, problemas relacionados às suas propriedades higroscópicas, e, com o objetivo de suprimi-los, relatou que, dentre as diversas técnicas de tratamento estudadas para modificar algumas dessas propriedades, o tratamento térmico destaca-se como um dos mais antigos, fáceis e baratos tratamentos, capaz de conferir melhorias à capacidade de repelência à água, à estabilidade dimensional e à resistência biológica da madeira; além disso, não demanda produtos químicos em seu processo (MODES, 2010; SILVA, 2012).

Além da preocupação com a extração ilegal de madeira em regiões tropicais, de acordo com *Transparency Market Research* (2017), a disponibilidade reduzida de várias espécies tropicais e os preços mais altos da madeira tropical incentivam a busca por técnicas de modificação no mercado de madeira. O mercado de madeira termicamente modificada referente à madeira tratada termicamente, teve um crescimento considerável na última década.

Nos Estados Unidos, por exemplo, Espinoza et al. (2015), verificaram que o baixo conhecimento sobre madeira termicamente modificada entre o público americano representava uma grande barreira para uma adoção mais ampla desse material. No entanto, mencionaram, também, que as empresas vislumbravam um futuro brilhante para a madeira termicamente modificada, levando em consideração que as vendas e consultas haviam aumentado rapidamente nos últimos anos. Já, para a Europa, cuja maior parte da capacidade de modificação térmica de madeiras, de acordo com *Transparency Market Research* (2017), está envolvida no tratamento de madeiras macias; Sandberg e Kutnar (2015) mencionaram a previsão de que, a partir de 2020, o consumo de madeira poderia ser tão grande quanto o incremento total do seu crescimento florestal. Silva (2012) esclareceu que o tratamento térmico é realizado pelo aquecimento da madeira em faixas de temperaturas inferiores à temperatura de carbonização (280 °C), e, pelo princípio da termodegradação, altera a estrutura da madeira pela ação do calor, na ausência ou na presença controlada de oxigênio ou ar.

Madeiras tratadas termicamente apresentam efeitos característicos, tais como: a perda de massa, os efeitos na estrutura anatômica, a variação da umidade de equilíbrio, o aumento de estabilidade dimensional, o aumento da durabilidade, a alteração da resistência mecânica e as transformações químicas na composição da madeira (ESTEVES; PEREIRA, 2009).

Com relação, ainda, às transformações químicas sofridas em madeiras tratadas termicamente, Esteves e Pereira (2009) comentaram que a madeira seca primeiramente com a perda de água livre e finalmente de água aglomerada em tratamentos sob baixas temperaturas (entre 20 e 150 °C), que a madeira sofre importantes transformações químicas sob temperaturas comumente utilizadas em tratamentos térmicos (entre 180 e 250 °C) e que inicia-se o processo de carbonização da madeira em temperaturas superiores a 250 °C com a formação de CO₂ e outros produtos da pirólise.

Em madeiras tratadas termicamente, as hemiceluloses são os primeiros compostos estruturais a serem impactados termicamente, a celulose é o componente menos afetado por tratamentos térmicos afinal madeiras tratadas termicamente não apresentam significativa alteração de celulose em atmosferas sem oxigênio a 260 °C, o teor de lignina aumenta afinal a degradação da lignina ocorre a uma taxa inferior à dos polissacarídeos apesar das evidências de que há degradação de lignina no início do tratamento térmico e a maioria dos extrativos (os mais voláteis principalmente) desaparece ou se degrada (ESTEVES; PEREIRA, 2009).

Em uma perspectiva geral, os tratamentos térmicos podem ser realizados em diferentes meios de tratamento, como, por exemplo, em ar, em nitrogênio ou em água. E, a depender do meio utilizados, obtém-se diferentes resultados para os graus de mudanças nas diversas propriedades da madeira tratada (LEE et al., 2018).

Nesse sentido, vários métodos de tratamentos térmicos foram desenvolvidos, tais como: o *Finnish Thermowood* (Finlândia) o qual é caracterizado por expor a madeira a temperaturas superiores a 180 °C na presença de vapor durante cerca de 36 h, o *French Rectification* que consiste na exposição da madeira com 12 % de umidade a temperaturas entre 200 e 240 °C na presença de nitrogênio, o *Bois Perdure* o qual caracteriza-se pelo uso da madeira em estado verde e cujo processo ocorre por meio de secagem rápida com o auxílio de vapor e gases de combustão quentes, o *Dutch Plato Wood* (Holanda) que expõe a madeira em estado verde ou seco a processos de termo-hidrólise sob pressão atmosférica e o *Oil Heat Treatment* (Alemanha) o qual caracteriza-se pela imersão de peças de madeira em óleo quente principalmente em óleos de origem vegetal (CADEMARTORI, 2012).

3.2 Tratamento térmico em óleo

Há muito tempo, óleos vegetais, por sua não toxicidade e natureza ecológica, são utilizados em madeiras para protegê-las contra a decomposição de fungos e para reduzir sua acessibilidade à umidade. Como óleos e resinas naturais apresentam pontos de ebulição superiores às temperaturas necessárias para os tratamentos térmicos em madeira, esses

materiais podem ser utilizados como meio para esses tratamentos. Então, devido ao comportamento dos óleos em conjunto com o efeito do calor, espera-se melhores resultados para várias características da madeira tratada em óleo quente se comparadas com as de madeiras tratadas em atmosfera gasosa (YINGPRASERT et al., 2015; RAPP; SAILER, 2001).

O tratamento térmico realizado em óleo quente, caso do *Oil Heat Treatment* (OHT), executado primeiramente na Alemanha, caracteriza-se por imergir peças de madeira em óleo quente. Os principais óleos utilizados no tratamento são os de origem vegetal, como, por exemplo, o óleo de canola, o óleo de girassol ou o óleo de linhaça (RAPP; SAILER, 2001).

Lee et al (2018), revisando os tratamentos térmicos da madeira com óleos vegetais e avaliando os efeitos nas propriedades físicas, mecânicas e biológicas da madeira, explicaram que o óleo exclui a exposição da madeira ao oxigênio durante o tratamento e serve como um bom meio de aquecimento por sua transferência de calor rápida e uniforme. Relataram que a eficácia do tratamento depende do tipo de óleo usado, dos procedimentos de tratamento adotados e da anatomia da madeira. Destacaram o óleo de secagem como preferível, pois se oxida e polimeriza mais rapidamente, formando uma película elástica na superfície da madeira e evitando a absorção de água. Lembraram que a madeira com maior permeabilidade tende a apresentar melhores resultados após o tratamento. Relataram que o tratamento térmico em óleo geralmente causa escurecimento na madeira e melhor fotoestabilidade em comparação com a madeira não tratada. Constataram que a resistência mecânica obtida para madeiras termo-tratadas é relativamente melhor devido à condição de tratamento sem oxigênio e alta absorção de óleo. E verificaram uma maior estabilidade dimensional em madeiras tratadas termicamente no óleo quente se comparada com a de madeiras tratadas termicamente em nitrogênio.

Dubey (2010) examinou, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), a microestrutura da madeira *Pinus radiata* tratada termicamente a 210 °C por 6 horas em óleo de linhaça. As imagens são apresentadas nas Figuras 1 e 2. A estrutura da parede celular manteve sua integridade estrutural, mesmo para a madeira mais severamente tratada com calor a 210 °C por 6 horas. Com o tratamento térmico, nenhuma mudança óbvia na microestrutura foi observada e as paredes celulares permaneceram intactas, sem danos ou deformação visíveis. Nenhuma rachadura tangencial ou radial foi observada em amostras tratadas termicamente. Mesmo as células do parênquima foram encontradas intactas. Estas células são consideradas muito sensíveis a danos devido às suas paredes celulares finas não lignificadas. Os poços com bordas foram encontrados intactos e não afetados, conforme mostrado na Figura 1 (c).

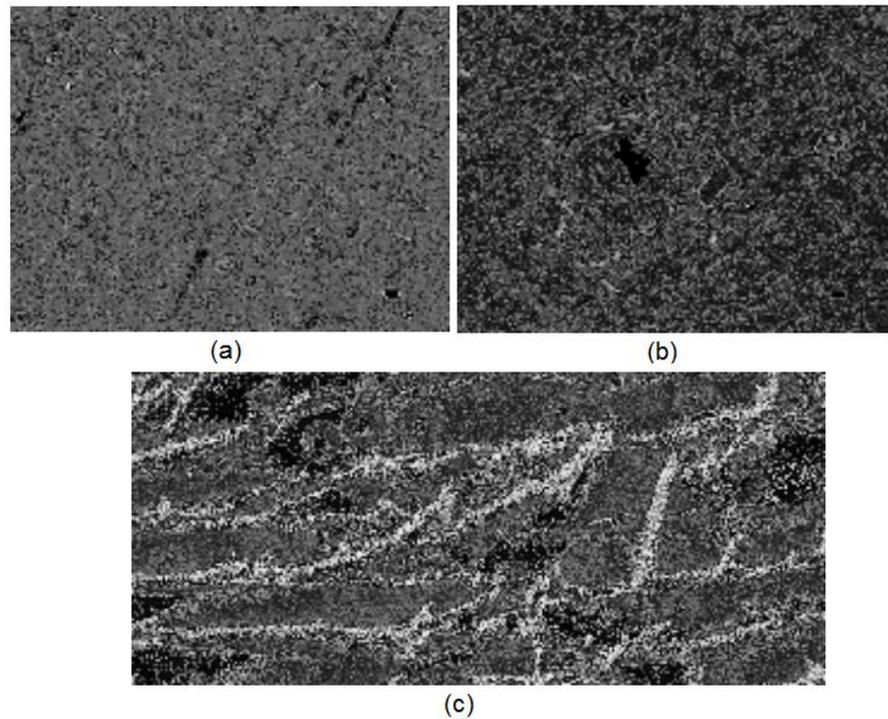


Figura 1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de madeira *Pinus radiata* tratada termicamente a 210 °C por 6 horas: (a) Superfície da seção transversal, (b) canal de resina cercado por células parenquimatosas e (c) seção radial mostrando pontuações.

Fonte: DUBEY, 2010.

Dubey (2010), ainda, não observou nenhuma deposição de óleo de linhaça nos lúmens das amostras tratadas a 210 e 180 °C. No entanto, amostras tratadas a 160 °C (Figura 2b) mostraram claramente lúmens cheios de deposições, o que indica a deposição de óleo de linhaça polimerizado por calor.

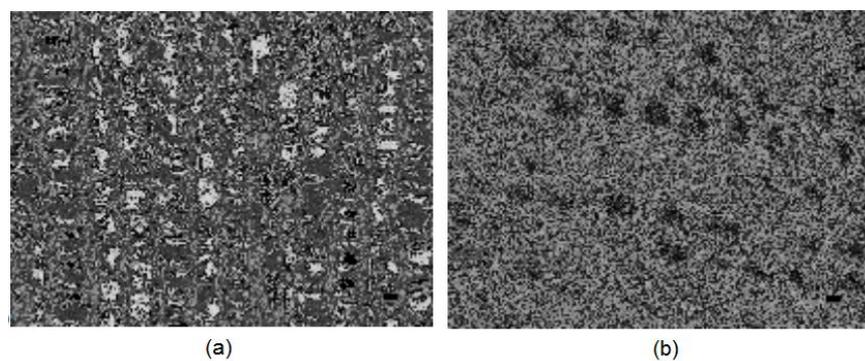


Figura 2 - Imagens MEV de seções transversais de madeira *Pinus radiata* tratada termicamente a 180 °C (a) e 160 °C (b).

Fonte: DUBEY, 2010.

O uso de óleos vegetais brutos, como os óleos de canola, linhaça ou girassol, em tratamentos térmicos exige maiores custos de transporte devido à retenção de óleo pela madeira tratada, prejudica a resistência ao fogo da madeira que tem seu tempo de ignição diminuído após o tratamento térmico, exibe uma superfície indesejável de madeira pela exsudação do óleo não polimerizado no processo e gera uma madeira que produz odores indesejáveis devido à emissão de compostos orgânicos voláteis durante o serviço (LEE et al., 2018).

Apesar da presença do óleo e da temperatura empregada no tratamento térmico influenciarem simultaneamente as melhorias proporcionadas às propriedades da madeira por meio do efeito sinérgico, ambos apresentam funções essencialmente diferentes. Enquanto o óleo, ao ser absorvido pela madeira, é o principal agente na melhoria da absorção de água, o tratamento térmico é a principal razão pela qual reduz-se a higroscopicidade e o inchaço da madeira tratada (WANG; COOPER, 2018).

Existem diferentes tipos de tratamento térmico em óleo, entre os quais podem ser divididos em três categorias: o processo bi-oleotérmico, desenvolvido na França pelo CIRAD, que consiste em duas fases, banho quente e banho frio, as quais ocorrem à pressão atmosférica; o tratamento real, estabelecido por Hager (1980), também conhecido como processo de impregnação combinado e caracterizado como um procedimento de secagem de madeira; e o tratamento térmico em óleo (OHT) desenvolvido pela empresa *Menz Holz* na Alemanha (LEE et al, 2018).

O tratamento térmico em óleo (OHT) geralmente é realizado com temperaturas entre 180 °C e 260 °C, em um recipiente fechado onde o óleo quente circula ao redor da madeira, com duração de 2 a 4 horas e usando óleos de canola, de linhaça ou de girassol como meio de transferência de calor (MILITZ, 2002).

Nesse tratamento, o óleo vegetal bruto serve como um meio de aquecimento a partir do qual a transferência de calor ocorre de forma rápida, em iguais condições de calor e promovendo a separação perfeita do oxigênio da madeira, o que evita a ocorrência de processos oxidativos que reduzem a resistência das amostras de madeira tratadas (RAPP; SAILER 2001; DUBEY et al. 2011).

Madeiras tratadas em óleo quente podem servir como *commodities* adequadas para revestimentos, pergolados, marcenaria externa, móveis de jardim, decks, barreiras acústicas e inclusive madeiras em contato com o solo, desde que tratadas em alta temperatura e com altas cargas de óleo (RAPP; SAILER, 2001).

3.3 Tratamento térmico em óleo de linhaça

O óleo de linhaça é um óleo vegetal, de cor alaranjada e sabor levemente amargo. Originário da planta do linho, a semente de linhaça é um alimento pertencente à família das Lináceas (*Linum usitatissimum*) e vem sendo consumida pela humanidade desde a antiguidade com benefícios nutricionais indiscutíveis. Além de servir como combustível e lubrificante de motores, destaca-se sua importância na fabricação de tintas, vernizes, sabões e cremes. Além disso, desde o início do século XV, o óleo de linhaça é utilizado como óleo secativo em tintas artísticas. Seu poder secativo está diretamente relacionado às insaturações que lhe conferem reatividade química, principalmente com o oxigênio do ar, à auto-oxidação (FONSECA; YOSHIDA, 2009).

O óleo de linhaça é um dos principais óleos vegetais industriais. Ele tem a tendência de absorver facilmente o oxigênio do ar e se transformar em uma substância relativamente dura, resistente e elástica quando exposto como uma película fina ao ar. Além disso, possui boas propriedades auto-oxidativas e pode endurecer sem qualquer modificação ou adição de secantes, que são compostos químicos usados para acelerar o processo de secagem e melhorar o desempenho dos revestimentos. Seu endurecimento é um processo muito complexo e geralmente é considerado um resultado de auto-oxidação seguida de polimerização. O alto teor de ácido linolênico da linhaça permite que o óleo seque rapidamente e endureça à luz do sol (DUBEY, 2010).

Sobre tratamentos térmicos de madeira, a exigência de um ambiente com baixo teor de oxigênio para o tratamento térmico cria espaço para o uso de óleos vegetais, como o óleo de linhaça, para que ocorram as modificações térmicas desejadas. Afinal, o óleo não serve apenas como meio de transferência de calor, mas também exclui o oxigênio das amostras de tratamento. A faixa de ebulição desse óleo está acima de 334 °C, que é maior do que a necessária para o tratamento térmico de madeira, além de um ponto de fumaça adequado e tendência à polimerização, sendo esses parâmetros importantes do óleo para tratamento térmico (DUBEY, 2010; BAZYAR (2012).

Lee et al (2018) revisaram os tratamentos térmicos da madeira com óleos vegetais, avaliando os efeitos do tratamento térmico do óleo nas propriedades da madeira como estabilidade de cor, estabilidade dimensional, resistência mecânica e durabilidade contra cupins e fungos, bem como seu potencial para uso como material de construção. Identificaram vários métodos de tratamento em termos de tempo e temperatura, compararam os diferentes tipos de meio utilizados (óleo de soja, óleo de palma, óleo de linhaça e óleo de canola) e estudaram diferentes espécies de árvores (*Pinus ponderosa*, Abeto branco, Negro canadense, Faia, Freixo e *Pinus silvestre*). Relataram que o óleo de linhaça é o mais eficaz

para produzir amostras com maior durabilidade devido possivelmente ao fato de que o óleo de linhaça é um óleo secante com alto teor de ácidos graxos poli-insaturados. E assumiram que o óleo de linhaça restringe efetivamente a penetração de água nas amostras de madeira devido ao seu alto grau de insaturação.

Bazyar (2012) comentou que o óleo de linhaça quente causa transferência de calor igual e rápida na madeira e pode melhorar propriedades físicas e durabilidade da madeira. Isto é, mostrou que o tratamento térmico com óleo de linhaça da madeira de álamo-trémulo pode melhorar significativamente as propriedades físicas, como teor de umidade de equilíbrio e encolhimento volumétrico da madeira, e aumentar a resistência ao apodrecimento contra fungos destruidores de madeira; a contração volumétrica da madeira tratada foi inversamente proporcional à temperatura de tratamento; os resultados indicaram que aumentar o tempo do processo de tratamento térmico de 4,5 para 6 horas em pequenas amostras não teve nenhum efeito significativo nos parâmetros físicos medidos e na durabilidade da madeira de álamo-trémulo; a alta temperatura tem efeitos significativos não apenas nas propriedades físicas da madeira, mas também na durabilidade biológica.

Dubey (2010) promoveu o tratamento térmico da madeira *Pinus radiata* em banho de óleo em uma gama de temperaturas e tempos usando óleo de linhaça. A madeira tratada ficou mais escura e foi dimensionalmente estável e durável, com a extensão das mudanças dependendo principalmente da temperatura de tratamento. Além disso, a madeira tornou-se mais hidrofóbica com uma melhoria significativa na estabilidade dimensional. A anisotropia da madeira diminuiu com o tratamento térmico do óleo e isso foi evidenciado pelo fato de que as diferenças de eficiência anti-ondulação (ASE) nas direções tangencial e radial foram reduzidas com o aumento da temperatura de tratamento. A resistência a fungos da madeira tratada também foi melhorada com o melhor resultado obtido na temperatura mais alta de tratamento de 210 °C. Ainda, não foram observadas mudanças estruturais distintas na parede celular da madeira. O tratamento resultou em alterações químicas da madeira, principalmente na forma de degradação das hemiceluloses, que foi medida por análise química úmida e análise FTIR. Acredita-se que as alterações químicas sejam a principal causa das alterações nas propriedades da madeira. As fracas propriedades mecânicas, em particular a perda de resistência, foram a principal desvantagem técnica do tratamento térmico de óleo.

A temperatura e o tempo de duração do tratamento térmico em óleo de linhaça são fundamentais para obter mudanças na estrutura dos constituintes da madeira e na proporção necessária para a diminuição da sua higroscopicidade. Como o óleo apresenta características hidrofóbicas, também deveria auxiliar na melhora da higroscopicidade da madeira. Entretanto, sua molécula é grande o suficiente para não conseguir penetrar na parede celular, e assim, o

óleo que é absorvido pela madeira tratada permanece no lúmen da célula contribuindo apenas de forma limitada na estabilidade da madeira (MARTINS, 2015).

Yang et al (2016) comparou as propriedades do bambu mosso tratado termicamente em diferentes meios de aquecimento, ou seja, ar, nitrogênio e óleo de linhaça. Os resultados sugeriram que o tratamento térmico em óleo de linhaça é o método mais eficaz para melhorar a estabilidade dimensional do bambu mosso, mesmo em temperaturas mais baixas.

Dubey et al (2012) trataram a madeira *Pinus radiata* usando óleo de linhaça nas temperaturas de 160 °C, 180 °C e 210 °C por 1 h, 3 h e 6 h, respectivamente. A madeira tratada apresentou melhora na porcentagem de intumescimento volumétrico (S) e eficiência anti-intumescimento (ASE) em comparação com a madeira não tratada. O ASE mais alto de 53-60% foi encontrado em amostras tratadas em 210 °C, enquanto o ASE foi menor para amostras tratadas em 160 °C (31-38%) e em 180 °C (37-39%). Em uma determinada temperatura, os valores de ASE foram os menores para o menor tempo de tratamento (1 h). No entanto, nenhuma diferença significativa foi observada entre os espécimes tratados por 3 horas e aqueles por 6 horas.

3.4 Nanofluidos

Tratamentos térmicos em madeira, os quais demandam temperaturas significativamente mais altas que a temperatura ambiente, causam impactos consideráveis quando a energia do processo é derivada de fontes não renováveis. A heterogeneidade inerente ao material leva a variações nas respostas da madeira à modificação térmica. Sendo assim, a taxa de transferência de calor para o interior da madeira é de suma importância para garantir que haja uma temperatura constante em toda a amostra. A condutividade térmica da madeira seca é baixa e o método de aquecimento empregado deve garantir que o tratamento seja o mais uniforme possível. Portanto, a transferência de calor é um fator muito significativo no tratamento de madeira de maiores dimensões (HILL, 2006).

Com o objetivo de potencializar o mecanismo de transferência de calor em tratamentos térmicos de madeiras, é válido destacar a possibilidade de utilizar, nos processos de tratamento térmico, nanofluidos que apresentaram uma condutividade térmica superior à de suspensões usuais (DAS et al., 2006).

Quando nanopartículas são adicionadas a um fluido, apresentam características que favorecem o mecanismo de transferência de calor. Afinal, pelo fato das nanopartículas apresentarem uma condutividade térmica duas ordens de grandeza maiores se comparadas aos líquidos, a simples adição de pequena fração volumétrica de nanopartículas a fluidos

convencionais pode oferecer um aumento representativo da condutividade térmica em relação ao fluido base utilizado (MOTTA, 2012).

Também denominadas suspensões coloidais, nanofluidos caracterizam-se, inicialmente, por sistemas de duas fases: a parte sólida (nanométrica) e o fluido base; e, após uma dispersão uniforme das nanopartículas, convertem-se em uma mistura estável com propriedades diferentes das de seus respectivos componentes (MATIAS, 2016).

Das et al (2006) explicaram que nanopartículas suspensas em fluidos convencionais, chamadas nanofluidos, apresentam um comportamento térmico anômalo, a partir do qual pode ser verificada uma maior condutividade térmica não explicada pelas teorias existentes. E que, além disso, o aumento da condutividade térmica dos nanofluidos, em relação ao fluido de base, é frequentemente melhor do que o que seria apresentado por suspensões micrométricas. Destacaram, também, que, até seu estudo, os fluidos básicos usualmente utilizados eram água, etilenoglicol, óleo de transformador e tolueno; e as nanopartículas utilizadas podiam ser divididas em três grupos: partículas de cerâmica, partículas metálicas puras e nanotubos de carbono (CNTs). (DAS et al., 2006).

Nanofluidos são suspensões de nanopartículas em líquido, os quais podem ser empregados nas indústrias de energia, farmacêutica, eletrônica e de materiais. Além disso, podem ser considerados como uma nova classe de fluidos da engenharia, frutos da dispersão de nanomateriais, como por exemplo nanopartículas, nanotubos, nanofibras, nanofios, nanofolhas (2D), nanocilindros (3D) ou partículas nanométricas em forma de gotas (nanodroplets), em fluidos base, como por exemplo etilenoglicol, água, óleos ou líquidos iônicos. Ou, também, suspensões coloidais que, numa escala nano, contém nanomateriais (FUJIWARA et al., 2014; MATIAS, 2016).

Nanofluidos representam sistemas em duas fases inicialmente, a parte sólida (nanométrica) e o fluido base, e que, após dispersão uniforme das nanopartículas, geram uma mistura estável com propriedades diferentes das de seus componentes quando separados (MATIAS, 2016).

Apesar da ideia de suspensão de sólidos em fluidos para aprimoramento de sua condutividade térmica não ser recente, como os modelos limitavam-se a suspensões de partículas de escalas micro e macro, eram rejeitados para transferências de calor, pois apresentavam uma série de desvantagens, tais como: rápido assentamento das partículas; aumento da erosão de dispositivos; obstrução de canais de fluxo e queda de pressão no fluido. No entanto, a tecnologia de materiais moderna que permitiu a produção de partículas de tamanho nanométrico, permitiu também, conseqüentemente, o surgimento de nanofluidos que, associado a novos estudos relacionados à transferência de calor em fluxo de

microcanais, resgata a ideia de suspensão de sólidos em fluidos para aprimoramento de sua condutividade térmica (DAS et al., 2006).

A grande área de superfície, a menor quantidade de movimento da partícula e a alta mobilidade são características atraentes das nanopartículas que as tornam prováveis candidatas à suspensão em fluidos. E, quando essas partículas estão devidamente dispersas, espera-se que os nanofluidos proporcionem uma maior condução de calor devido à grande área de superfície das nanopartículas que permite mais transferência de calor; uma maior estabilidade devido ao baixo peso das partículas e menor chance de sedimentação; um resfriamento de microcanais sem obstrução, devido ao tamanho adequado das nanopartículas aos microcanais; e uma redução nas chances de erosão, devido ao momento muito menor que as nanopartículas podem transmitir a uma parede sólida (DAS et al., 2006).

Há muitos tipos de nanomateriais utilizados na preparação de nanofluidos, como, materiais metálicos (prata, cobre, alumínio, ferro, níquel e paládio) e materiais não metálicos (silício, alumina, grafite e nanotubos de carbono). Além disso, a preparação de nanopartículas pode ser separada em duas metodologias, *bottom up* e *top down*: enquanto a primeira pode ser realizado por diferentes métodos como pirólise, fabricação sol-gel, reação solvotérmica ou condensação de gás inerte e proporciona elevada pureza, assim como um melhor design das nanopartículas; a segunda consiste em processos de realização mais simples, baseados em processos de redução física, como o moinho de bolas, sendo, portanto, mais econômicos (MATIAS, 2016).

O surgimento de novas tecnologias vem permitindo a fabricação de materiais inovadores em escalas nanométricas através de processos físicos e químicos: enquanto os processos físicos envolvem métodos de trituração mecânica ou condensação de um gás, os métodos químicos envolvem principalmente processos de precipitação química (MOTTA, 2012).

Na produção de nanofluidos, tem sido empregado, dois principais métodos: o Método de Um Passo e o Método de Dois Passos. Enquanto no primeiro método, a obtenção de nanopartículas é realizada, em geral, por sínteses químicas e a dispersão no líquido se dá pela evaporação direta da nanopartícula, seguida da sua condensação em um fluido base; no Método de Dois Passos, a nanopartícula é, primeiramente, sintetizada e, então, dispersa em um fluido base (MOTTA, 2012).

3.5 Nanofluidos de sílica

Nanofluidos à base de dispersão de diferentes tipos de partículas sólidas metálicas ou não-metálicas vêm sendo propostos. E, nessa perspectiva, sistemas baseados em

nanopartículas de sílica são bastante estudados devido principalmente às suas características físicas e ao seu acessível processamento. Além disso, a sílica é inerte a uma ampla gama de solventes e apresenta menor toxicidade se comparada a outros materiais (FUJIWARA et al., 2014).

O emprego de nanofluidos demonstra perspectivas relevantes, apesar de ainda encarar muitos desafios para seu avanço futuro. Nessa perspectiva, destacam-se, especialmente, sua baixa estabilidade e seu custo elevado de preparação. Portanto, além dos esforços que objetivam prevenir a coagulação das nanopartículas, há também uma especial atenção à busca por métodos de preparação de nanofluidos que requeiram matérias-primas e equipamento mais acessíveis (ZHANG et al., 2016).

Nesse panorama, o uso de nanofluidos de sílica evidencia-se como alternativa interessante, pois, além de suas propriedades de isolamento elétrico sugerirem sua aplicação também em dispositivos eletrônicos, a sílica é um material vastamente utilizado e de fácil preparação (KIM et al., 2008).

A sílica com dimensão nanométrica apresenta elevado potencial para formar nanofluidos devido a características como elevada superfície específica, excelente estabilidade, alta resistência mecânica e capacidade de reuso. Mas, até onde se sabe, grande parte da sílica utilizada na preparação de nanofluidos são nanopartículas disponíveis comercialmente cuja síntese geralmente consome muita energia e está associada a alto custo, risco ecológico e questões de insustentabilidade (ZHANG et al., 2016).

O nanofluido de sílica é basicamente sílica coloidal, ou seja, partículas finas dispersas em água, um estado entre os sistemas em massa e dispersos moleculares. A superfície do dióxido de silício é carregada negativamente pelos grupos hidroxila que ocupam o espaço entre os átomos de oxigênio durante sua fabricação para atingir repulsão mútua e estabilidade. E, além disso, em nanossuspensões de sílica, o fluxo de calor crítico pode ser aumentado em mais de 100% (MILANOVA; KUMAR, 2005).

Geralmente, existem dois métodos principais para a produção de nanofluidos: (i) o método de uma etapa, que representa a formação direta de nanopartículas dentro dos fluidos de base, e (ii) o método de duas etapas, que significa a preparação de nanopartículas e subsequente dispersão de nanopartículas nos fluidos de base. Este segundo é considerado o processo mais popular e econômico para a produção de nanofluidos, e, particularmente, muito adequado para a preparação de nanofluidos contendo nanopartículas de óxido, como, por exemplo, SiO_2 , SnO_2 e CuO (ZHANG et al., 2016).

Shin e Banerjee (2011) dispersaram nanopartículas de sílica (1% em peso) em um eutético de carbonato de lítio e carbonato de potássio (proporção 62:38) para obter nanofluidos de alta temperatura. O calor específico do nanofluido foi aumentado de 19 a 24%,

com incerteza de medição estimada em de 1 a 5%. Foi sugerido que os aprimoramentos observados são devido às altas energias de superfície específicas que estão associadas à alta área de superfície das nanopartículas por unidade de volume (ou por unidade de massa).

Fujiwara et al (2014), após, inicialmente, sintetizarem nanopartículas de sílica pelo método de hidrólise em chama utilizando tetracloreto de silício como precursor, dispersaram e misturaram-nas, por meio de ultrassom, em água destilada para obtenção de nanofluidos com concentrações de 10% em massa de SiO_2 e em intervalos de 15 minutos a 4 horas. Através de análise por microscopia eletrônica de transmissão, constatou-se que as partículas de sílica apresentam morfologia esférica, com boa homogeneidade e diâmetro médio de aproximadamente 134 nm. E, através de ensaio de decantação em amostras estacionárias, com registros fotográficos a cada 24 horas por 6 dias, percebeu-se que o aumento do tempo de agitação mantém o nanofluido estável por maiores períodos de tempo.

Zhang et al. (2016) empregaram a cinza da casca do arroz como uma fonte de silício de baixo custo para a síntese de nanofluidos de sílica pelo método de dois passos. Após sintetizarem as nanopartículas de sílica, dispersaram-nas, em temperatura inferior a 25°C , por 2 h sob vibração ultrassônica, em água (1 g de nanopartículas de sílica e 1 g de dispersante SDBS em 100 g de água) para a formação de nanofluidos de sílica.

Zhang et al (2016), através de microscopia eletrônica de varredura e posteriormente confirmada por microscopia eletrônica de transmissão, como podem ser observados nas Figuras 3 (a) e 3 (b), perceberam que as nanopartículas de sílica se apresentavam quase esféricas e com um diâmetro médio de cerca de 50 nm, o que pode ser confirmado pela distribuição do tamanho de partícula das nanopartículas de sílica, conforme demonstrado na Figura 3 (c), em que o tamanho médio das partículas foi de 47 nm.

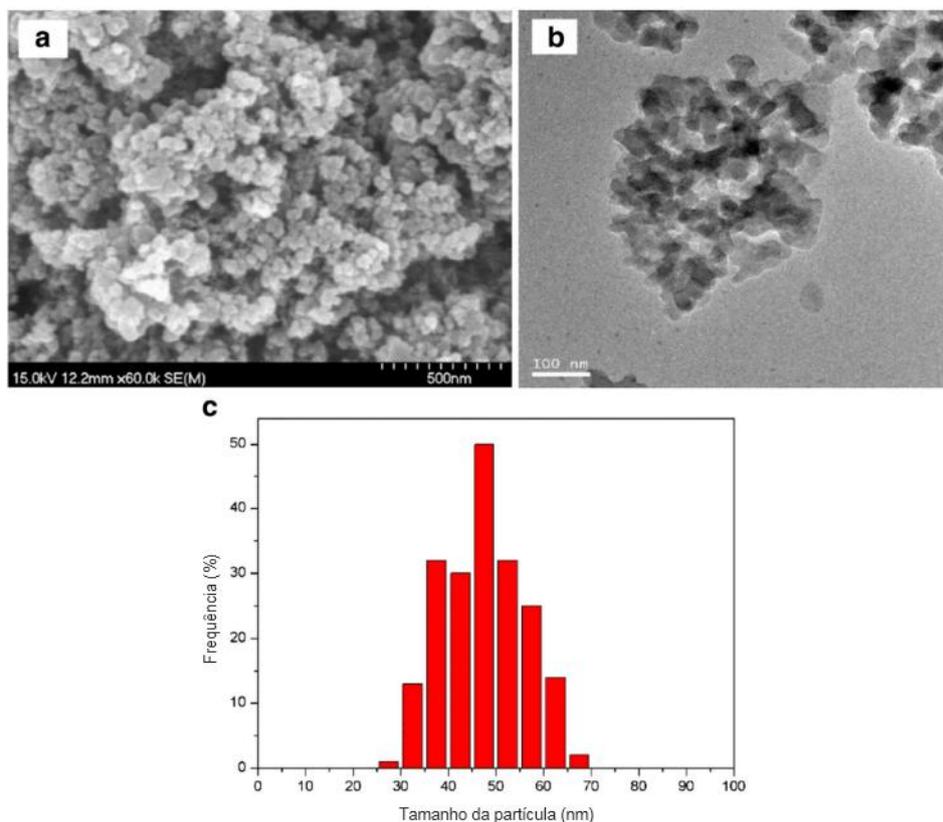


Figura 3 - Imagens de nanopartículas de sílica preparadas usando cinza de casca de arroz como fonte de silício (a) Microscopia eletrônica de varredura, (b) Microscopia eletrônica de transmissão e (c) Distribuição de tamanho de partícula de nanopartículas de sílica
 Fonte: ZHANG et al, 2016.

Além disso, em Zhang et al. (2016), verificou-se também que o poder de sonificação de 500 W é capaz de dispersar adequadamente as nanopartículas e que o SDBS foi um dispersante adequado para nanofluidos de sílica, afinal, com 1,0% em peso de SDBS, o potencial zeta absoluto atingiu um valor máximo de 42,3 mV. Essa estabilidade, no entanto, demonstrou-se altamente dependente do pH, afinal a melhor estabilidade foi obtida para um pH de 9,5. O estudo concluiu, portanto, que a cinza da casca do arroz trata-se de um recurso renovável de baixo custo e promissor para a preparação de nanofluidos de sílica estáveis.

Dessa forma, visto ser eficiente a dispersão de nanopartículas em fluidos pelo método de vibração ultrassônica, realizar-se-á a preparação do nanofluido de sílica por meio, também, de ultrassom, na expectativa, de que, assim, obtenha-se, com êxito, o material desejado.

3.6 Nanosílica da cinza da casca do arroz

A nanotecnologia corresponde a uma área de elevado potencial a qual vem avançando devido às características das nanopartículas, tais quais a grande área de superfície para adsorção, boa dispersão, elevada pureza química, excelente estabilidade, baixo custo e elevada taxa de produção; e à ampla gama de aplicações, como, por exemplo, em aditivos para concretos aumentando a densidade na sua zona de transição, em aditivos para polímeros diminuindo sua inflamabilidade e na indústria de cosméticos (YAO et al. 2013; PERES, 2018; BIRICIK, H; SARIER, N, 2014).

O silício e o oxigênio são os dois elementos de maior abundância na crosta terrestre, havendo uma vasta classe de minerais baseados em combinações de Si e O e outros elementos denominados silicatos. Como a valência do Si é +4 e a de O é -2, a estrutura da SiO_2 é baseada em um tetraedro Si-O₄ a partir da qual cada átomo de silício se liga a quatro átomos de oxigênio, assim como cada átomo de oxigênio se liga a dois átomos de silício. O Si^{+4} reside no centro do tetraedro e os íons O^{-2} ficam nos vértices. Por fim, embora a fórmula química de SiO_2 seja simples, a sílica apresenta-se de várias formas, cada qual com características estruturais próprias, assim como propriedades químicas e físicas distintas (FERNANDES, 2020).

Atualmente, as nanopartículas de sílica, as quais podem ser aplicadas em áreas emergentes devido à sua morfologia adaptável, vem despertando muito interesse. No decorrer da última década, esforços notáveis foram realizados nas investigações em busca de novas metodologias de processamento para o preparo de nanopartículas de sílica, o que resultou em um melhor controle do tamanho, da forma, da porosidade e de melhorias significativas nas suas propriedades físico-químicas (FERNANDES, 2020).

A sílica pode ser descrita como um composto semiconductor bastante utilizado na produção de materiais eletrônicos, e, por suas características físico-químicas, pode também ser utilizada como aditivo no cimento ou na borracha, alterando, assim, características, tais quais, rigidez e resistência mecânica (FOLETTTO, 2005).

O pó de nanosílica é amplamente utilizado em áreas como cerâmica, produtos químicos, catálise, cromatografia, energia, eletrônica, revestimentos, estabilizantes, emulsificantes e ciências biológicas (YUVAKKUMAR, 2012).

Em geral, há dois tipos de sílica: natural e sintética. Enquanto a sílica natural é encontrada em minerais como quartzo e em plantas como bambu, arroz e cevada; a sílica sintética é obtida de diferentes formas, as quais podem resultar em fibras, folhas, gel e pó (FERNANDES, 2020).

A sílica é um componente inorgânico maioritariamente presente na casca de arroz a qual é considerada um resíduo agroindustrial barato, abundante e biodegradável. No entanto, a oportuna incineração de resíduos agroindustriais, como a casca de arroz, devido tratar-se de uma cultura energética (biomassa), origina sólidos residuais, denominados cinzas, as quais, desvalorizadas, são depositadas em aterros sanitários, gerando um crescente impacto à saúde humana e ao meio-ambiente. Sendo assim, o incentivo a uma recuperação ambientalmente racional e sustentável de resíduos, aliado às tecnologias relacionadas à química dos materiais e nanotecnologia, podem, não apenas solucionar esse problema, como também, desenvolver novos métodos e produtos sustentáveis a fim de competir, futuramente, no mercado (CORREIA, 2015).

Dentre os resíduos gerados pelo beneficiamento do arroz, a casca, que representa 22% do peso do grão, destaca-se por causar grandes passivos ambientais para as unidades beneficiadoras, através de multas de órgãos fiscalizadores e gastos com recuperação do ambiente degradado, caso tenha uma destinação inadequada, como em rios por exemplo. Além disso, se a cinza proveniente da queima dessa casca de arroz for manuseada incorretamente, ela se tornará um enorme desperdício e poderá poluir potencialmente o meio ambiente (WALTER; ROSSATO, 2010; ZHANG et al., 2016).

Confirmando tratar-se a sílica do constituinte inorgânico de maior quantidade presente na biomassa da casca do arroz, a casca de arroz também é constituída principalmente por compostos orgânicos como lignina, celulose e hemicelulose. Dentre, porém, os compostos inorgânicos presentes na casca de arroz, além da preponderante fração mássica do dióxido de silício (88,75%), há também a presença de outros óxidos como de Ferro II (5,14%), cálcio (4,97%), alumínio (4,93%) entre outros (PERES, 2018; HICKERT, 2010).

Zhang (2016) empregou cinza da casca do arroz como fonte de silício de baixo custo para a síntese de nanofluidos de sílica pelo método de dois passos e verificou que a matéria prima escolhida se tratava de um recurso renovável de baixo custo promissor para a preparação de nanofluidos de sílica estáveis.

Para certas aplicações na indústria, exige-se um passo prévio de purificação da sílica, afinal a composição química da casca de arroz, mesmo após tratamento térmico, contém outros óxidos metálicos e carbono residual, os quais podem ser removidos por distintos tratamentos químicos antecedentes ou precedentes ao tratamento térmico. Esses tratamentos são, em geral, realizados por meio de soluções aquosas de HCl, HNO₃, H₂SO₄, NaOH e NH₄OH (CORREIA, 2015).

Além disso, também é possível aproveitar outros componentes presentes na composição da casca de arroz, como, por exemplo, a lignocelulose que pode ser eficientemente separada por meio de líquidos iônicos (CORREIA, 2015).

Tendo em vista as aplicações industriais da nanosílica em larga escala, uma enorme quantidade de pó de nanosílica com forma, tamanho e porosidade controlados é necessária. O pó de nanosílica geralmente é preparado adotando métodos de reação em fase de vapor, sol-gel e termo-decomposição. E, na maioria dos métodos mencionados acima, o pó de nanosílica é sintetizado usando produtos químicos como matéria-prima, afinal, apesar dos reagentes iniciais serem caros, através de métodos químicos, é fácil controlar o tamanho, a forma e a pureza do material (YUVAKKUMAR et al., 2012).

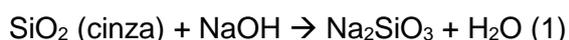
O pré-tratamento da sílica com ácido, em que é realizada uma lixiviação para remoção de impurezas presentes na sílica, é muito utilizado, sendo o HCl o ácido utilizado no processo (PERES, 2018).

Yuvakkumar et al (2012) realizaram; por meio de um método considerado simples, econômico, confiável e reproduzível; a produção de pó de nanosílica com pequeno tamanho (cerca de 25 nm) de partícula, elevada pureza (99,9% em peso) e com elevada superfície específica ($274 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$); a partir da casca de arroz, através de uma extração alcalina simples, seguida de um método de precipitação ácida e, posterior, síntese em mufla sem ambiente de oxigênio.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Sintetização da nanosílica

A sintetização da nanosílica a partir da cinza da casca de arroz ocorreu, conforme descreve Yuvakkumar et al (2014), a partir da lavagem da cinza da casca de arroz com água destilada para neutralizar o pH e remover a areia, poeira, grãos leves vazios e sujeira fina. Após lavada, a cinza foi refluxada com HCl 6 N por 1,5 h e, em seguida, filtrada a fim de remover as impurezas metálicas. A cinza filtrada foi completamente enxaguada com água quente repetidamente e, em seguida, sendo agitada magneticamente, foi aquecida com uma solução de NaOH 2,5 M a 80 °C por 1,5 h. A cinza fervida foi, então, filtrada para a obtenção de silicatos de sódio, após a seguinte reação (1):



Através da adição controlada de H_2SO_4 concentrado ao filtrado (silicato de sódio), enquanto agitado magneticamente, reduzindo-se seu pH, precipitou-se a solução e extraiu-se posteriormente os precipitados de nanosílica. A reação química (2) que ocorreu no processo acima é a seguinte:



Então, o precipitado obtido foi lavado três vezes em água destilada quente e, em seguida, filtrado. Parte dos resíduos obtidos foram sinterizados a 1100 °C por 3 h em mufla. Por fim, para obter o tamanho de grão desejado, os pós de sílica obtidos, sinterizados e não sinterizados, foram pulverizados em moinho de bola por 1 h.

4.2 Caracterização da nanosílica

A caracterização da nanosílica, sinterizada e não sinterizada, ocorreu como a também realizada por Yuvakkumar et al. (2014). Primeiramente, confirmou-se o grupo funcional das sílicas através de espectroscopia FTIR, registrando os espectros de infravermelho na faixa de 4000 - 400 cm^{-1} .

E, em um segundo momento, em um Difratorômetro de Raios X, utilizando Cu como alvo, 40 kV de tensão, 17 mA de corrente, um *scan range* de 10 a 90 deg e um *scan speed* de 0,02 deg/min, foram registrados os padrões de DRX dos pós de sílica obtidos.

Os tamanhos médios dos cristalitos dos pós de nano sílica foram calculados a partir dos padrões de difração de raio X obtidos, usando a equação de Scherrer:

$$D = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Em que: D é o tamanho da partícula, λ o comprimento de onda dos raios X, β a largura à meia altura do pico de difração e 2θ a posição do pico.

4.3 Preparação do nanofluido

A preparação dos nanofluidos de sílica foi realizada conforme Zhang et al (2016), com óleo de linhaça sendo utilizado como fluido de base e nanopartículas de sílica sinterizadas e não sinterizadas. As nanopartículas de sílica foram dispersas em óleo de linhaça com a ajuda de vibração ultrassônica, formando, assim, os nanofluidos de sílica. Para cada 100 g de óleo de linhaça, 1 g de nanopartículas de sílica foi disperso em banho de ultrassom. Então, considerando a densidade do óleo de linhaça de 0,89 g/ml, cada banho de ultrassom conteve

250 ml de óleo, 2,225 g de nanopartículas de sílica e teve duração de 2,5 h sob uma temperatura inferior a 25 °C.

Foram preparados 1300 ml de nanofluido contendo 11,57 g de nanopartículas de sílica sinterizadas e 1300 ml de nanofluido contendo 11,57 g de nanopartículas de sílica não sinterizadas para a impregnação das amostras de madeira.

4.4 Preparo das amostras

Como realizado por Gallio et al (2019), as amostras de madeira *Eucalyptus grandis* foram organizadas em amostras com dimensões de 15 x 15 x 250 mm, orientadas segundo os planos anatômicos (longitudinal radial, longitudinal tangencial e transversal) e, posteriormente, foram acondicionadas em câmara climática (20 °C de temperatura e 65% de umidade relativa do ar) até que a madeira atingisse o seu teor de umidade de equilíbrio. Foram confeccionados ao todo 65 amostras de madeira *Eucalyptus grandis*.

4.5 Impregnação da madeira

De forma similar ao também realizado por Soares et al (2017), 45 amostras foram selecionadas e submetidas a tratamentos de impregnação do nanofluido de sílica em sistema vácuo-pressão em uma autoclave laboratorial com capacidade de 2,3 L. Dessas 45, 15 amostras foram impregnadas exclusivamente com óleo de linhaça, outras 15 amostras foram impregnadas com nanofluidos de sílica sinterizada e, finalmente, as outras 15 amostras com nanofluidos de sílica não sinterizada. Os tratamentos foram realizados sob condições de atmosfera inerte, com vácuo inicial de 600 a 700 mm Hg por 15 min e pressão de 8 bar por 1 h 30 min cada.

4.6 Tratamento térmico em óleo de linhaça

O tratamento térmico em óleo de linhaça consistiu em aquecer previamente óleo à temperatura de 210 °C e, na sequência imergir 15 amostras de madeiras de cada grupo, removendo 5 amostras a cada 1 h transcorrida e totalizando 3 h de tratamento.

Primeiramente, foram termo-tratadas as 15 amostras de madeira impregnadas exclusivamente com óleo de linhaça, depois 15 amostras de madeira impregnadas com nanofluidos de sílica não sinterizada, e, por fim, em óleo novo previamente aquecido, as 15 amostras impregnadas com nanofluidos de sílica sinterizadas.

A Tabela 1 apresenta a forma como a qual amostras foram classificadas e organizadas neste trabalho.

Tabela 1 - Classificação e organização das amostras

Código	Quantidade	Impregnação				Tratamento térmico	
		sim/não	Apenas óleo de linhaça	Nanofluido de sílica amorfa	Nanofluido de sílica sinterizada	sim/não	Duração
Test	5	não				não	-
T _{1h}	5	não				sim	1h
T _{2h}	5	não				sim	2h
T _{3h}	5	não				sim	3h
I _o T _{1h}	5	sim	x			sim	1h
I _o T _{2h}	5	sim	x			sim	2h
I _o T _{3h}	5	sim	x			sim	3h
I _a T _{1h}	5	sim		x		sim	1h
I _a T _{2h}	5	sim		x		sim	2h
I _a T _{3h}	5	sim		x		sim	3h
I _s T _{1h}	5	sim			x	sim	1h
I _s T _{2h}	5	sim			x	sim	2h
I _s T _{3h}	5	sim			x	sim	3h

4.7 Caracterização

4.7.1 Propriedades físicas

O teor de umidade de equilíbrio foi obtido pesando, em uma balança analítica de precisão de 0,001 g, as amostras primeiramente em equilíbrio higroscópico, e, posteriormente, após atingirem massa constante por secagem em estufa a 103 ± 2 °C.

O teor de umidade de equilíbrio foi calculado pela seguinte expressão:

$$TUE = \frac{M_i - M_0}{M_0} \cdot 100\%$$

Em que: M_i é a massa na condição de equilíbrio higroscópico (g) e M_0 é a massa seca em estufa a 103 ± 2 °C (g).

A seguir, para a realização dos próximos ensaios de caracterização, foi necessário, primeiramente, pesar, em uma balança analítica de precisão de 0,001 g, e medir, com um paquímetro digital com resolução de 0,01 mm, as amostras em equilíbrio higroscópico. Após isso, as amostras foram submersas até sua saturação e, então, novamente medidas e pesadas. Por fim, as amostras foram secas em estufa até atingirem massa constante a 103 ± 2 °C e, assim, novamente medidas e pesadas.

Dessa forma, as demais propriedades físicas das amostras foram avaliadas através das seguintes equações:

$$\varepsilon_{vol} = \frac{V_{sat} - V_{sec}}{V_{sec}} \cdot 100\%$$

$$AA = \frac{M_{sat} - M_0}{M_0} \cdot 100\%$$

$$ASE = \frac{\Delta V_c - \Delta V_t}{\Delta V_t} \cdot 100\%$$

$$\rho_b = \frac{M_0}{V_{sat}} \cdot 100\%$$

Em que: ε_{vol} = inchamento volumétrico (%); V_{sat} = volume das amostras saturadas (cm^3); V_{sec} = volume das amostras secas (cm^3); ASE = eficiência anti-inchamento (%); ΔV_c é a variação volumétrica das amostras do tratamento controle (%); ΔV_t é a variação volumétrica das amostras termo-tratadas (%); AA = absorção de água (%); M_{sat} = massa das amostras saturadas (g); M_0 é a massa das amostras secas (g); ρ_b = massa específica básica ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$); M_0 = massa das amostras secas (g); V_{sat} = volume das amostras saturadas (cm^3); V_{sec} = volume das amostras secas (cm^3);

4.7.2 Flexão estática

Os ensaios destrutivos por flexão estática foram realizados em uma máquina de ensaios universal marca EMIC com capacidade de 300kN, disponível no Laboratório de Propriedades Mecânica da Engenharia Industrial Madeireira, Universidade Federal de Pelotas.

As amostras com dimensões de 15 x 15 x 250 mm foram ensaiadas em condições de equilíbrio higroscópico (20°C de temperatura e 65% de umidade relativa do ar) a partir da norma adaptada ASTM D143-94 (2000).

Dessa forma, foram obtidas as propriedades de flexão máxima ($\sigma_{m\acute{a}x}$) e módulo de elasticidade (E).

4.7.3 Hidrofobicidade da superfície

A hidrofobicidade da superfície, ou molhabilidade, foi avaliada, em função do ângulo de contato medido pelo método da gota sésil, através de um Tensiômetro ótico Theta Lite modelo TL100 - Biolin Scientific - Suécia. Os dados foram obtidos em seis momentos, de 5 s a 60 s após o contato do plano tangencial com a água (15 µL /madeira).

4.7.4 Colorimetria

Os parâmetros colorimétricos foram obtidos por meio de duas medições por face (radial e tangencial) de cada amostra de cada grupo, totalizando 52 leituras. Assim, foram determinados os parâmetros cromáticos: a luminosidade (L^*), as coordenadas cromáticas verde-vermelho (a^*) e azul-amarelo (b^*), a cromaticidade (C^*) e o ângulo de tinta (h).

Para tal, utilizou-se um colorímetro portátil Konica Minolta, modelo CR-400 com abertura de sensor de 8 mm. O equipamento foi adaptado para utilização de fonte de luz (iluminante) D65 e ângulo de observação de 10° , de acordo com padrões estabelecidos pela CIEL a^*b^* .

4.7.5 Análises Estatísticas

Os dados foram analisados estatisticamente por meio de testes ANOVA, confirmando previamente a homogeneidade de variâncias através do teste de Levene, e promovendo uma comparação múltipla entre as médias por meio do teste de Tukey.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das sílicas

5.1.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 4 apresenta os espectros de infravermelho da sílica sinterizada ($\text{SiO}_2\text{-S}$) e da sílica amorfa ($\text{SiO}_2\text{-A}$).

No caso da sílica sinterizada, as bandas localizadas em 477, 788 e 1111 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de alongamento e flexão de Si-O-Si assimétricas e simétricas. Os picos em 3423 e 829 cm^{-1} são atribuídos à vibração de alongamento Si-OH e vibração de flexão,

respectivamente. E a banda em 1463 cm^{-1} pertence à vibração de flexão H–O–H da água adsorvida.

De maneira similar, para a sílica não sinterizada, as bandas localizadas em 469, 793 e 1108 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de alongamento e flexão de Si-O-Si assimétricas e simétricas. O pico em 3456 cm^{-1} é atribuído à vibração de alongamento Si-OH. E a banda em 1640 cm^{-1} pertence à vibração de flexão H–O–H da água adsorvida.

Os resultados encontrados estão em consonância com os obtidos em Zhang et al. (2016) que, empregando a cinza da casca do arroz como uma fonte de silício para a síntese de nanofluidos de sílica pelo método de dois passos, sintetizando as nanopartículas de sílica e dispersando-nas em água por 2 h sob vibração ultrassônica para a formação de nanofluidos de sílica, avaliaram a sílica através de espectrômetro de FTIR registrando os espectros FTIR das nanopartículas de sílica.

Apesar dos picos de absorção apresentados estarem em consonância com o encontrado por Zhang et al. (2016), os quais confirmaram que as nanopartículas consistiam em sílica pura, outros picos de absorção também foram encontrados.

Na comparação entre as duas sílicas, assim como em Yan et al. (2014) que, prepararam nanopartículas de sílica por hidrólise de vapor de tetracloreto de silício com vapor de água a baixa temperatura ($\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$), percebeu-se que as bandas de absorção, da sílica não sinterizada, em 1640 e 3456 cm^{-1} , que foram atribuídas respectivamente às vibrações de flexão H-O-H de água adsorvida e de alongamento Si–OH, diminuíram em relação às bandas de absorção da sílica sinterizada.

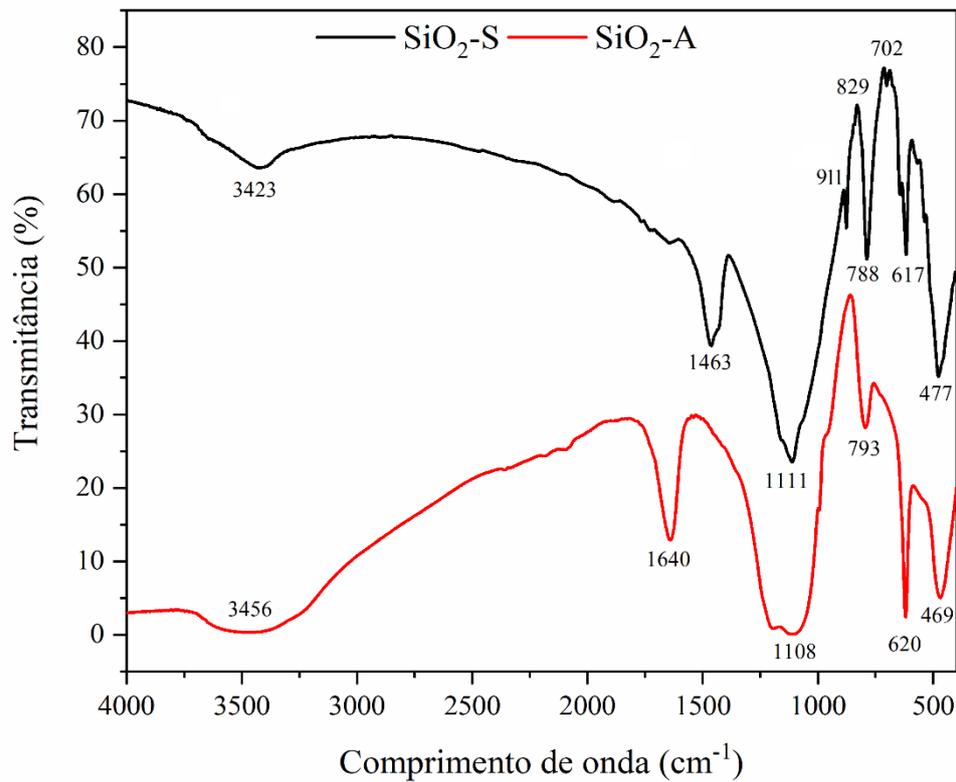


Figura 4 – Espectros de infravermelho da sílica sinterizada (SiO₂-S), acima, e da sílica amorfa (SiO₂-A), abaixo.

5.1.2 Difração de raio X - DRX

Os padrões de DRX das sílicas amorfas e sinterizadas foram obtidos e registrados na Figura 5. Para a sílica não sinterizada, o pico característico observado a $2\theta = 21^\circ$ indica a presença de sílica amorfa. A menor presença de picos nítidos a essa temperatura indica uma menor cristalinidade para a sílica amorfa, se comparada à sílica sinterizada, a qual apresenta uma fase cristalina mais evidente a partir dos picos nítidos observados.

Os tamanhos médios de cristalitos calculados a partir dos alargamentos dos picos agudos correspondentes, pela fórmula de Scherrer, são de 46 nm para a sílica sinterizada e 32 nm para a sílica amorfa.

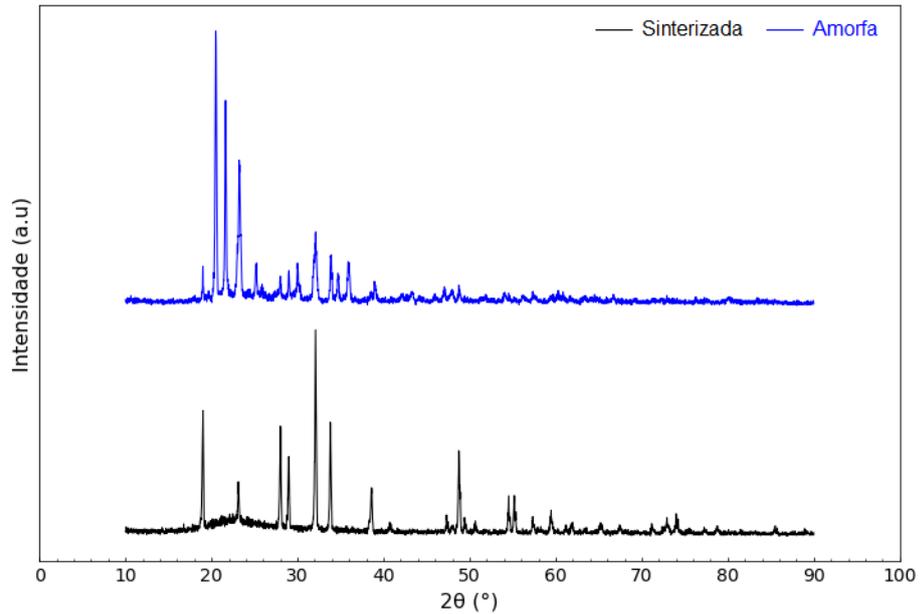


Figura 5 – Padrões de DRX de sílica sinterizada e sílica amorfa

Os resultados estão em consonância com o observado por Yuvakkumar et al (2012), que registraram os padrões de DRX de sílica obtidos usando um difratômetro de raios X com Cu-K (comprimento de onda 1,5406 Å) como fonte de radiação. Para a sílica sinterizada a 973 K, o pico de sílica característico observado a $2\theta = 22^\circ$ indicou a presença de sílica amorfa, assim como também a ausência de picos nítidos a esta temperatura indicou a ausência de cristalinidade. E, em contraste, para a sílica sinterizada a 1373 K, a fase cristalina foi evidente a partir de picos nítidos que foram observados. O tamanho médio de cristalito calculado a partir do alargamento dos picos agudos correspondentes pela fórmula de Scherrer foi de 25 nm.

5.2 Caracterização da madeira

5.2.1 Teor de umidade de equilíbrio - TUE

A Fig. 6 mostra os valores médios de teores de umidade de equilíbrio higroscópico (TUE) das amostras testemunhas, termo-tratadas e impregnadas e termo-tratadas de *Eucalyptus grandis*. De maneira geral, todas as amostras termo-tratadas em óleo de linhaça apresentaram redução em seus teores de umidade de equilíbrio (TUE) quando comparadas às amostras testemunha. Além disso, tanto as amostras não impregnada, quanto as amostras impregnadas com nanofluidos de sílica amorfa, ambas termo-tratadas por 3h, foram as que sofreram a maior diminuição em seu teor de umidade de equilíbrio.

As análises estão de acordo com o averiguado no Apêndice I – Análises estatísticas para o teor de umidade de equilíbrio.

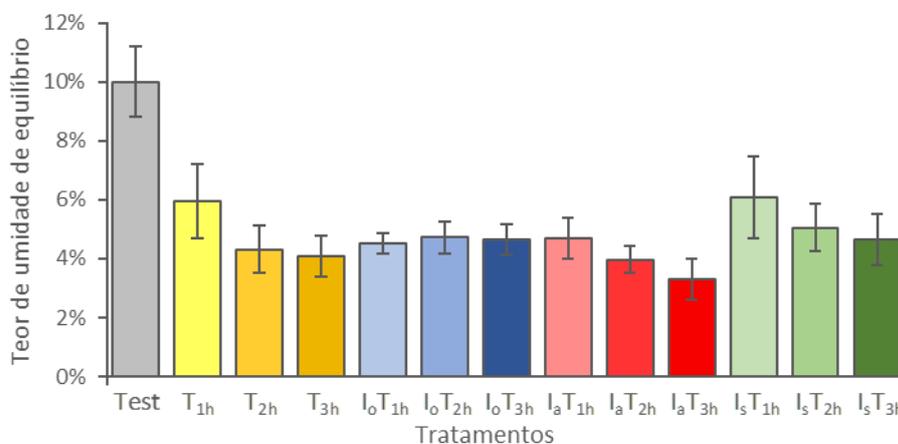


Figura 6 - Teor de umidade de equilíbrio higroscópico das madeiras *Eucalyptus grandis* em estudo.

Os resultados convergem com o obtido por Pertuzzatti et al. (2016) que identificaram que o tratamento térmico em óleo apresentou um decréscimo de 32% no teor de umidade de equilíbrio (TUE) da madeira *Pinus elliottii* var. *elliottii*, observando-se que a temperatura adotada de 180°C exerceu grande influência no TUE.

5.2.2 Inchamento volumétrico - ϵ_{vol}

Na Fig. 7 são demonstrados os dados referentes aos inchamentos volumétricos médios (ϵ_{vol}) das amostras testemunhas, termo-tratadas e impregnadas e termo-tratadas de *Eucalyptus grandis*. De forma geral, com exceção das amostras impregnadas com nanofluidos de sílica sinterizada e termo-tratadas por 1h, todas as amostras termo-tratadas em óleo de linhaça apresentaram redução em seus inchamentos volumétricos médios (ϵ_{vol}) quando comparadas às amostras testemunha. E, com exceção das amostras previamente impregnadas com nanofluidos de sílica sinterizada cuja maior redução em ϵ_{vol} ocorreria após 3 horas de tratamento térmico e das amostras impregnadas exclusivamente com óleo de linhaça e termo-tratadas por 1h, todas as amostras apresentaram maiores reduções em ϵ_{vol} após duas horas de tratamento térmico.

As análises estão de acordo com o averiguado no Apêndice II – Análises estatísticas para o inchamento volumétrico.

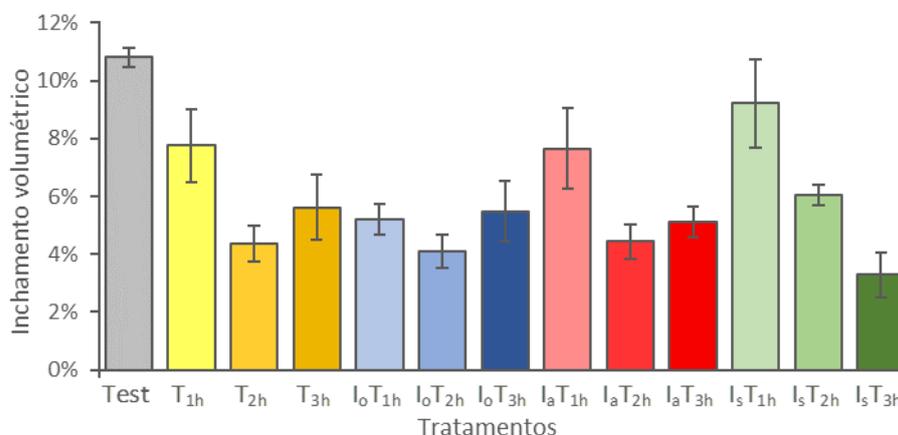


Figura 7 – Inchamento volumétrico das madeiras *Eucalyptus grandis* em estudo.

O mesmo pode ser observado em Conte (2015) que, avaliando o efeito da termorreificação em óleo vegetal nas propriedades físicas, mecânicas, químicas e superficiais da madeira de duas espécies do gênero *Eucalyptus*, em tratamentos de 2, 4 e 6 horas e 160, 190 e 220°C em banho de óleo laboratorial, verificou que, conforme houve o aumento do tempo e da temperatura de termorreificação, houve um decréscimo de variação de volume. Isto é, diante dos resultados de inchamento longitudinal, radial, tangencial e volumétrico, percebeu-se que o aumento da temperatura do processo de termorreificação ocasionou uma maior estabilidade dimensional da madeira.

Pertuzzatti et al. (2015), avaliando alterações físicas e superficiais da madeira de canemaçu (*Tetrorchidium rubrivenium*) termorreificada em estufa laboratorial com circulação de ar, a 130 °C, 150 °C, 180 °C e 210 °C por 3 horas, também verificaram um decréscimo no inchamento volumétrico (ϵ_{vol}) com o aumento da temperatura do tratamento. Sob 210 °C, por exemplo, em comparação com a amostra controle, o ϵ_{vol} sofreu um decréscimo de 43,4%.

Conte (2015) explica que a hidrofobicidade do óleo de soja na madeira contribui para a sua repelência à água aumentando a estabilidade dimensional do material tratado. Destaca, porém, que não sabe o quanto o óleo altera a higroscopicidade da madeira uma vez que a temperatura também exerce influência na termorreificação contribuindo para o decréscimo da higroscopicidade.

5.2.3 Eficiência anti-inchamento - ASE

A eficiência anti-inchamento (ASE) das amostras testemunhas, termo-tratadas e impregnadas e termo-tratadas de *Eucalyptus grandis* pode ser observada na Fig. 8. Todas as

amostras termo-tratadas em óleo de linhaça apresentaram acréscimos em suas eficiências anti-inchamento (ASE) quando comparadas às amostras testemunha. E, com exceção das amostras previamente impregnadas nanofluidos de sílica sinterizada cujo maior acréscimo em ASE ocorrera após 3 horas de tratamento térmico, todas as amostras apresentaram maiores acréscimos em ASE após duas horas de tratamento térmico.

As análises estão de acordo com o averiguado no Apêndice III – Análises estatísticas para a eficiência anti-inchamento.

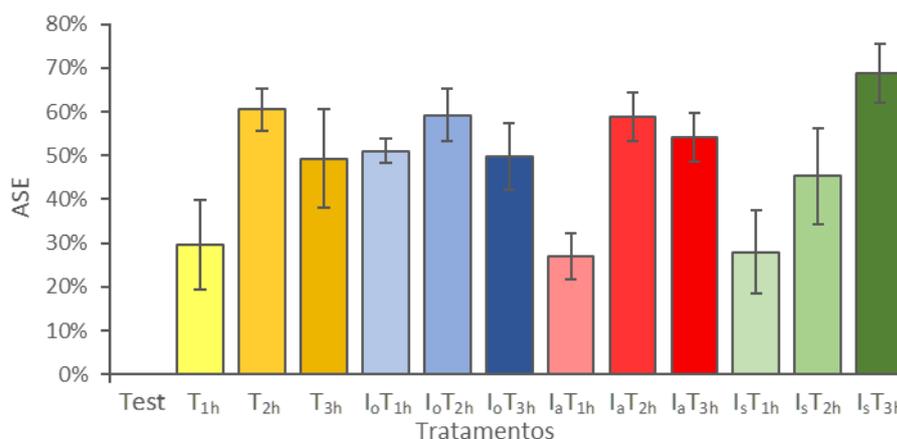


Figura 8 - Eficiência anti-inchamento (ASE) das madeiras *Eucalyptus grandis* em estudo.

O mesmo pode ser observado em Nak e Nemeth (2012) que, termo-tratando madeiras de Choupo (*Populus x euramericana Pannónia*) e Robinia (*Robinia pseudoacacia L.*) a 160°C e 200°C em diferentes óleos vegetais (óleo de girassol, óleo de linhaça e óleo de canola) por 2h, 4h e 6h, verificaram uma diminuição na retração radial e tangencial de 15-40% e 30-55% respectivamente na madeira de Robinia e uma diminuição na retração tangencial em 15-35% independente da direção anatômica na madeira de Poplar. Sendo assim, perceberam o aumento considerável da estabilidade dimensional em ambas as espécies investigadas devido aos altos valores de ASE atingidos após os tratamentos térmicos.

5.2.4 Absorção de água – AA

A Fig. 9 apresenta os dados de absorção de água (AA) das amostras testemunhas, termo-tratadas e impregnadas e termo-tratadas de *Eucalyptus grandis*. Todas as amostras termo-tratadas em óleo de linhaça apresentaram reduções em suas absorções de água (AA) quando comparadas às amostras testemunha.

As maiores reduções de AA ocorreram para as amostras previamente impregnadas com nanofluidos de sílica amorfa e as amostras não impregnadas após 3 h de tratamento térmico e, ainda, com 2 h de tratamento térmico, as amostras previamente impregnadas exclusivamente com óleo de linhaça e as amostras previamente impregnadas com nanofluidos de sílica sinterizada, e, com 1 h de tratamento, as amostras previamente impregnadas com nanofluidos de sílica amorfa.

As análises estão de acordo com o averiguado no Apêndice IV – Análises estatísticas para a absorção de água.

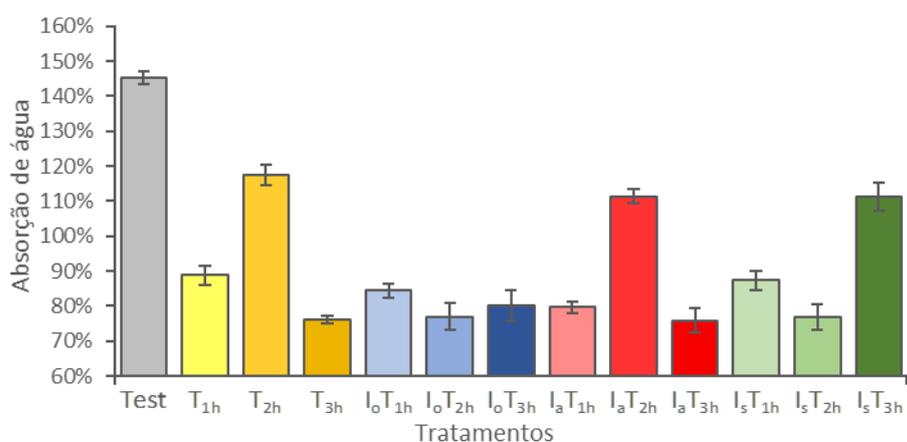


Figura 9 - Absorção de água das madeiras *Eucalyptus grandis* em estudo.

A redução da absorção de água pela maneira termo-tratada em óleo de linhaça pode ser observada em Zablonsky et al. (2017) que, avaliando a influência do tratamento térmico em óleo de soja sobre algumas propriedades físicas da madeira *Pinus sp.* como a absorção de água, com tratamentos térmicos a temperaturas de 80 °C e 160 °C e tempos de 20 e 40 minutos, com e sem imersão posterior em óleo frio, verificaram o surgimento do efeito repelente à absorção de água pela madeira e explicaram que o óleo pode estar ocupando o lúmen das células o que impede a absorção de umidade do ambiente.

Awoyemi et al. (2009), ao tratarem termicamente madeiras de *Pinus ponderosa* (*Pinus ponderosa P Laws ex C Laws*) e Abeto preto (*Picea mariana (Mill) BSP*) em óleo de soja a 220 °C por 2 horas seguido de resfriamento dentro do óleo quente 180 °C e 135 °C, verificaram uma redução no comportamento hidrofílico da madeira como resultado do tratamento térmico. Para além disso, verificaram também que o resfriamento em óleo resultou em uma maior hidrofobicidade ainda em ambas as espécies.

5.2.6 Massa específica básica – ρ_b

São apresentados, na Fig. 11, os valores médios de massa específica básica (ρ_b), das amostras testemunhas, termo-tratadas e impregnadas e termo-tratadas de *Eucalyptus grandis*.

Na Fig. 10, percebe-se que nenhuma amostra sofreu redução em ρ_b . Cabe destacar que as amostras impregnadas exclusivamente com óleo de linhaça, impregnadas com nanofluidos de sílica sinterizada e impregnadas com nanofluidos de sílica amorfa, e termo-tratadas por 1 h, foram as que mantiveram os maiores valores de massa específica básica no decorrer do tratamento.

As análises estão de acordo com o averiguado no Apêndice V – Análises estatísticas para a massa específica básica.

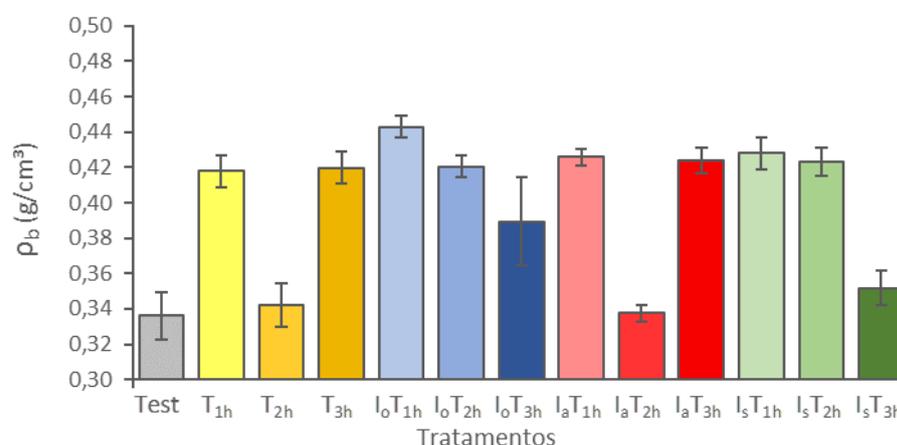


Figura 10 - Massa específica básica (ρ_b) das madeiras *Eucalyptus grandis* em estudo.

Confirmando os ganhos de massa específica apresentados nos resultados, Zablonky et al. (2017), avaliando a influência do tratamento térmico em óleo de soja sobre algumas propriedades físicas da madeira *Pinus sp.* como a massa específica, com tratamentos térmicos a temperaturas de 80 °C e 160 °C e tempos de 20 e 40 minutos, com e sem imersão posterior em óleo frio, verificaram que, em comparação com as amostras testemunha, notou-se o ganho de massa e conseqüentemente a alteração dos valores de massa específica, os quais resultavam da absorção do óleo pela madeira.

5.2.7 Flexão estática

São apresentados, nas Fig. 11 e 12, os valores médios de tensão de flexão máxima ($\sigma_{\text{máx}}$) e módulo de elasticidade (E), respectivamente, das amostras testemunhas, termo-tratadas e impregnadas e termo-tratadas de *Eucalyptus grandis*.

A Fig. 11 indica que, mesmo em relação às amostras testemunha, não houve diferença estatística significativa entre as médias de flexão estática.

As análises estão de acordo com o averiguado no Apêndice VI – Análises estatísticas para a flexão estática.

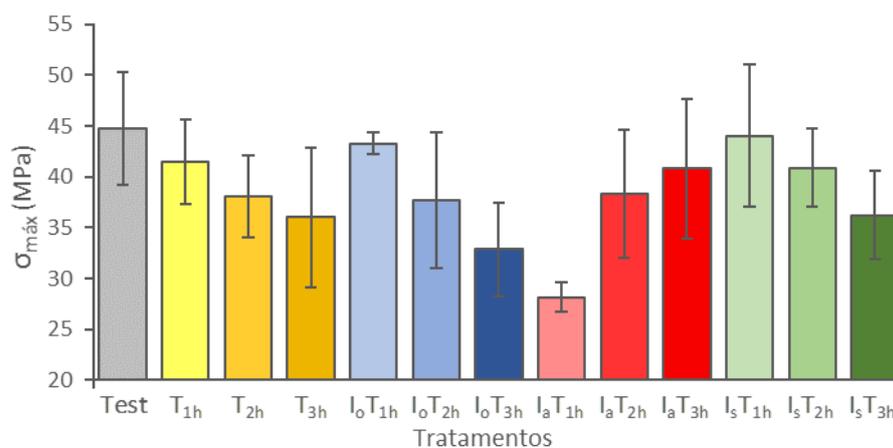


Figura 11 - Tensão de flexão máxima ($\sigma_{\text{máx}}$) das madeiras *Eucalyptus grandis* em estudo.

Na Fig. 12, percebe-se que, em relação às amostras testemunha, I_oT_{3h}, I_aT_{1h}, I_oT_{2h}, I_aT_{2h} e I_oT_{1h}, mantiveram-se estatisticamente iguais, enquanto as demais amostras sofreram pequenos ganhos em relação ao módulo de elasticidade.

As análises estão de acordo com o averiguado no Apêndice VII – Análises estatísticas para o módulo de elasticidade.

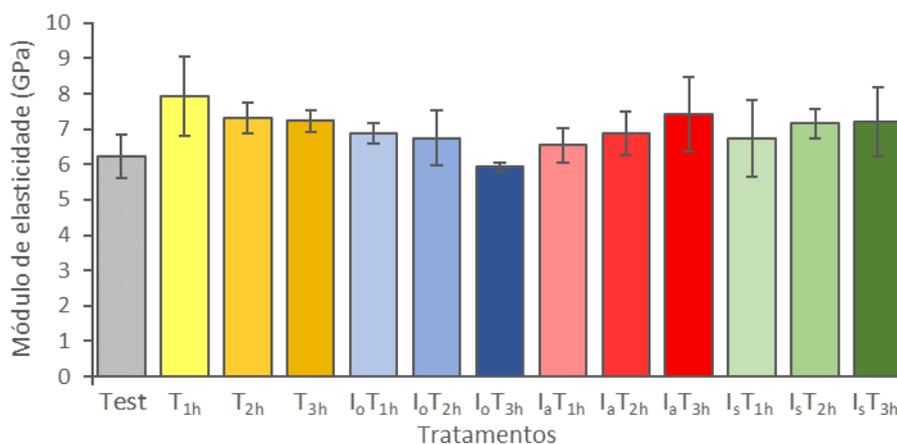


Figura 12 - Módulo de elasticidade (E) das madeiras *Eucalyptus grandis* em estudo.

Os dados de tensão de flexão máxima ($\sigma_{\text{máx}}$) convergem com os obtidos por Pertuzzatti (2018) que, avaliando as propriedades tecnológicas da madeira densificada de eucalipto (*E. grandis*, *E. dunnii*, *E. cloeziana* e *E. tereticornis*) submetida a tratamento térmico em óleo vegetal a 180 °C por 60 minutos e posterior exposição em estufa laboratorial com circulação forçada de ar a 103 °C por 1 hora, verificou o decréscimo no módulo de ruptura (MOR) da maioria dos tratamentos avaliados, atingindo decréscimos de até ~40% para a madeira *E. tereticornis*. Já, com relação ao módulo de elasticidade (MOE), observou que, em todos os tratamentos, independente da espécie, o desempenho do MOE apresentou decréscimo na madeira tratada.

Conte (2015), ao avaliar as propriedades tecnológicas de madeiras do gênero *Eucalyptus* (*E. cloeziana* e *E. grandis*) submetida a termorreificação em óleo vegetal (160 °C, 190 °C e 220 °C) por 2 h, 4 h e 6 h, e perceber que, conforme se aumenta a temperatura do tratamento térmico: reduz-se o módulo de ruptura (MOR) em ambas as espécies e reduz-se o módulo de elasticidade (MOE) da madeira *E. cloeziana*, percebeu também que o MOE de *E. grandis* manteve-se constante, tanto na variação na temperatura quanto no tempo adotado no tratamento térmico.

5.2.8 Hidrofobicidade da superfície

Na Fig. 13 apresentam-se as cinéticas de comportamento do ângulo de contato ao longo do tempo para as amostras testemunhas, termo-tratadas e impregnadas e termo-tratadas de *Eucalyptus grandis*. É possível observar que os tratamentos térmicos apresentaram um aumento no ângulo de contato das madeiras tratadas em relação às amostras testemunha, indicando uma redução na molhabilidade de todas as madeiras tratadas termicamente. Sendo assim, verifica-se que a madeira termo-tratada se apresentou mais hidrofóbica, isto é, repeliu o contato da água.

Ademais, as amostras testemunha demonstraram um comportamento de redução constante ao longo do tempo, ao contrário das amostras de madeira termo-tratadas as quais apresentaram uma maior estabilidade em relação à absorção da gotícula de água depositada na superfície da amostra de madeira, conforme pode ser observado no apêndice VIII.

Levando em consideração a observação de Wålinder e Gardnerb (1999) que diz que quando um líquido é depositado em um material poroso e $\theta < 90^\circ$, nota-se uma rápida penetração do líquido ao material, o caracterizando como um material hidrofílico, percebe-se que, dentre as amostras avaliadas, apenas I_sT_{2h} manteve seu ângulo de contato superior a 90° ao longo dos 60 segundos de ensaio de molhabilidade e, portanto, nessa perspectiva, é

o único material considerado hidrofóbico dentre as amostras observadas. Vale destacar ainda, porém, que as outras amostras previamente impregnadas com nanofluidos de sílica sinterizada (I_sT_{1h} e I_sT_{3h}), em comparação com as demais, apesar de não apresentarem ângulos de contato superiores à 90° como I_sT_{2h} , foram amostras cujos θ atingiram valores muito próximos dos 90° . Sendo assim, o grupo de amostras previamente impregnadas com nanofluidos de sílica sinterizada pode ser considerado o de melhor comportamento em termos de hidrofobicidade se comparado às amostras restantes.

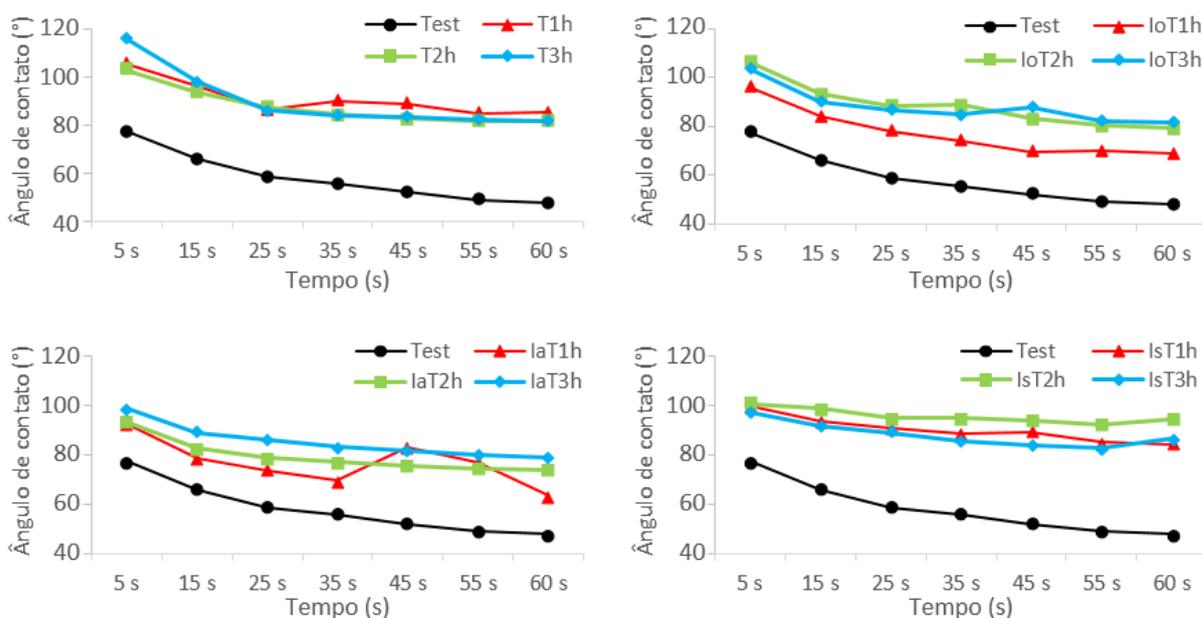


Figura 13 - Cinética do comportamento do ângulo de contato das madeiras de *Eucalyptus grandis* em estudo.

Corroborando os resultados, Pertuzzatti (2018), ao avaliar as propriedades tecnológicas da madeira densificada de eucalipto (*E. grandis*, *E. dunnii*, *E. cloeziana* e *E. tereticornis*) submetida a tratamento térmico em óleo vegetal a 180°C por 60 minutos e posterior exposição em estufa laboratorial com circulação forçada de ar a 103°C por 1 hora, verificou que o tratamento térmico em óleo foi fundamental para o ganho em termos de ângulos de contato para as amostras avaliadas. Isto é, para as amostras de *Eucalyptus grandis* por exemplo, a partir do tratamento térmico em óleo a 140 e 160°C , as amostras até então hidrofílicas ($\theta < 90^\circ$) obtiveram ganhos em seus ângulos de contato, adquirindo um caráter hidrofóbico ($\theta > 90^\circ$).

Do mesmo modo, Cademartori (2012), avaliando o comportamento físico, mecânico e químico das madeiras *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana* submetidas a nove tratamentos de termorreificação diferentes, utilizando estufa e autoclave

de esterilização em temperaturas entre 180 e 240°C e tempo de exposição de 4h, observou que as madeiras termorretificadas apresentaram um ângulo de contato superior ao da madeira sem tratamento. Assim, verificou que a madeira termorretificada apresentou maior hidrofobicidade. Também verificou que a madeira não termorretificada mostrou um comportamento de redução do ângulo de contato constante ao longo tempo, diferentemente da madeira termorretificada a qual demonstrou-se mais estável sobre a absorção da gotícula de água depositada na superfície da amostra. Este comportamento, segundo Cademartori (2012), é esperado, uma vez que a termorretificação diminui a interação da madeira com líquidos, principalmente a água.

5.2.9 Colorimetria

A Fig. 14 apresenta os índices colorimétricos das amostras testemunha, termo-tratadas e impregnadas e termo-tratadas de *Eucalyptus grandis*. Para o plano tangencial e para o plano radial.

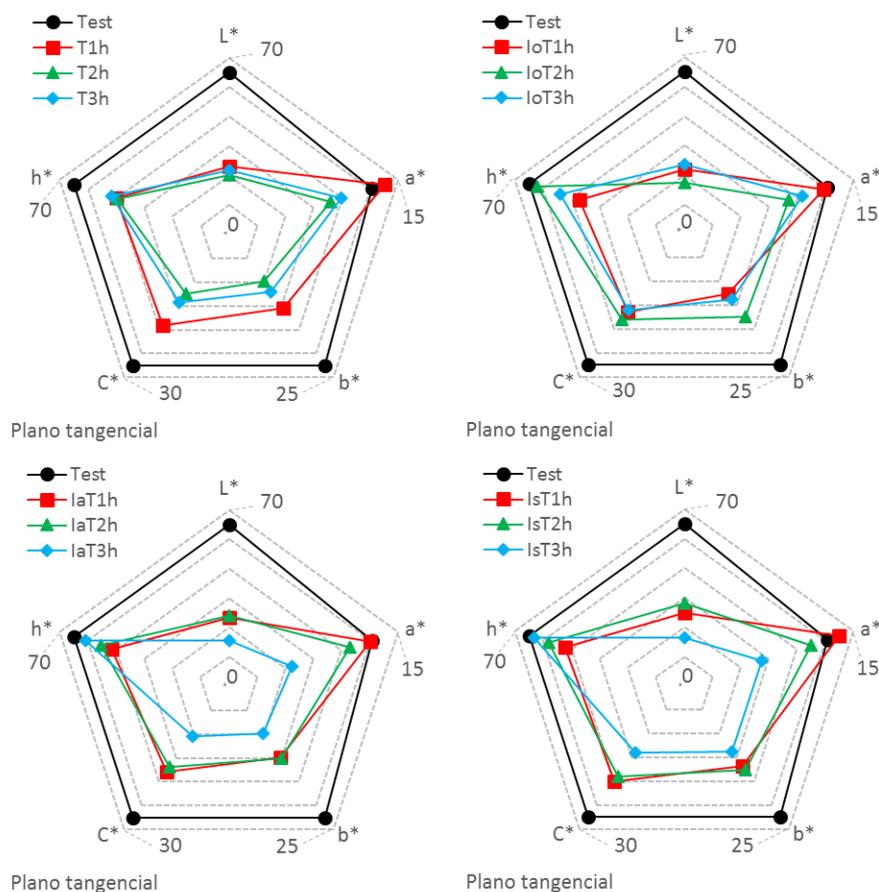


Figura 14 - Índices colorimétricos das madeiras *Eucalyptus grandis* em estudo no plano tangencial.

Na avaliação da colorimetria, foram considerados os seguintes parâmetros colorimétricos: claridade L^* (preto, 0 – branco, 100); coordenada cromática a^* (+vermelho, - verde), coordenada cromática b^* (+ amarelo, - azul), saturação de cor C^* e ângulo de tinta h .

Entre os dados apresentados na Fig. 18, observa-se uma redução na claridade L^* para as amostras termo-tratadas em relação às amostras testemunha com destaque para as amostras I_aT_{3h} , I_sT_{3h} e I_oT_{2h} as quais apresentaram o maior escurecimento. Para a coordenada cromática a^* , com exceção das amostras T_{1h} e I_sT_{1h} as quais sofreram um aumento em a^* tendendo mais ao vermelho, todas as demais amostras sofreram reduções em a^* tendendo mais ao verde, com destaque para I_aT_{3h} , I_sT_{3h} e I_oT_{2h} que apresentaram o maior decréscimo em a^* . Na coordenada cromática b^* , a madeira tratada sofreu decréscimos em relação às amostras controle, afastando-se do amarelo e tendendo ao azul, com destaque para as amostras T_{2h} , I_aT_{3h} , T_{3h} e I_oT_{1h} que sofreram as maiores reduções em b^* . A saturação de cor C^* apresentou comportamento similar ao de b^* , com destaque também para T_{2h} , I_aT_{3h} , T_{3h} , mas também para I_sT_{3h} , os quais tiveram seus valores de C^* mais intensamente reduzidos. O ângulo de tinta h foi reduzido em todas as amostras tratadas, com destaque para as amostras não impregnadas (T_{1h} , T_{2h} e T_{3h}), e impregnadas com 1 hora de tratamento térmico (I_oT_{1h} , I_aT_{1h} e I_sT_{1h}).

Esses resultados podem ser confirmados em Pertuzazatti et al. (2016) que, avaliando as propriedades físicas da madeira *Pinus elliottii* var. *elliottii*, termorretrificada sob diferentes atmosferas (ar e óleo vegetal), por 4 horas, com relação às amostras de madeira tratadas termicamente em óleo vegetal em comparação com o tratamento controle, constatou algumas questões. A partir do ensaio de colorimetria, houve um escurecimento da madeira *Pinus elliottii* tratada termicamente. Foi observado um decréscimo na claridade L^* . Para a coordenada cromática a^* , observou-se um acréscimo em seu valor. Na coordenada cromática b^* , ocorreu um aumento de ~20%. E a saturação de cor C^* mostrou comportamento semelhante à coordenada cromática b^* , apresentando um acréscimo médio de 25%.

Também em Andrade (2019) que, após realização de termorretrificação de madeiras *Eucalyptus cloesiana* e *Eucalyptus grandis* em banho de óleo de soja a 130 °C, 160 °C, 190 °C e 220 °C por 2 e 4 h, através de ensaio de colorimetria, observou alguns pontos. Foi observado um comportamento semelhante, de maneira geral, para as madeiras *Eucalyptus cloesiana* e *Eucalyptus grandis*, sobre as alterações da luminosidade (L^*). Os valores de L^* tenderam a diminuir para as madeiras tratadas termicamente e quanto maior a temperatura do tratamento, mais expressivas tornavam-se essas reduções. Para a coordenada cromática verde-vermelho (a^*), a madeira *Eucalyptus grandis* apresentou aumentos na coordenada a^* para os tratamentos de termorretrificação mais amenos e decréscimos para os mais severos em relação ao tratamento controle. A coordenada cromática azul-amarelo (b^*) para

Eucalyptus cloeziana e *Eucalyptus grandis* apresentou decréscimos conforme o aumento da temperatura entre as amostras termoretificadas, em relação as amostras controle.

E em Medeiros (2021) que, analisando os efeitos do tratamento térmico a 180 °C, 200 °C e 220 °C durante 2 horas e da exposição ao intemperismo artificial por três meses da madeira *P. elliotii*, após ensaio de colorimetria, concluiu alguns pontos. Os tratamentos térmicos resultaram em reduções em L* e h, as quais foram acompanhadas por aumentos em a*. Ademais, tanto b* quanto C* mantiveram-se quase inalterados ao longo do tratamento.

6. CONCLUSÃO

O método adotado para a extração da sílica a partir da cinza da casca de arroz se revelou eficiente. E, as análises de difração de raio x (DRX) revelaram uma fase cristalina mais evidente para as sílicas sinterizadas em comparação com as sílicas não sinterizadas.

Enquanto o teor de umidade de equilíbrio (TUE), o inchamento volumétrico médio (ϵ_{vol}) e a absorção de água (AA) foram reduzidas em todos os tratamentos realizados, a eficiência anti-inchamento (ASE) aumentou em todas as amostras. E, no mesmo sentido, a molhabilidade das madeiras tratadas termicamente foi reduzida para todas as amostras tratadas. As amostras tratadas apresentaram uma maior estabilidade em relação à absorção da gotícula de água depositada em sua superfície se comparadas às amostras testemunha, com destaque para as amostras de madeira impregnadas com nanofluidos de sílica sinterizada as quais apresentaram um melhor comportamento em termos de hidrofobicidade.

Nenhuma amostra sofreu reduções em sua massa específica básica.

Os maiores impactos no inchamento volumétrico ocorreram após 2 horas de tratamento térmico, com exceção das amostras previamente impregnadas com nanofluidos de sílica sinterizada cuja maior redução ocorreu apenas após 3 horas de tratamento e das amostras impregnadas exclusivamente com óleo de linhaça e termo-tratadas por 1h.

Os maiores efeitos e em menos tempo de absorção de água ocorreram com as amostras previamente impregnadas exclusivamente com óleo de linhaça e as amostras previamente impregnadas com nanofluidos de sílica sinterizada após 2 horas de tratamento e, com 1 h de tratamento, as amostras previamente impregnadas com nanofluidos de sílica amorfa.

A tensão de flexão máxima ($\sigma_{m\acute{a}x}$) manteve-se estatisticamente igual para todas as amostras e, para o módulo de elasticidade (E), com exceção de I_oT_{3h} , I_aT_{1h} , I_oT_{2h} , I_aT_{2h} e I_oT_{1h} , obtiveram-se pequenos ganhos para as demais amostras tratadas.

Em termos colorimétricos, observou-se uma redução na claridade para as amostras termo-tratadas em relação às amostras testemunha com destaque para as amostras I_aT_{3h} , I_sT_{3h} e I_oT_{2h} as quais apresentaram o maior escurecimento.

Por fim, por questões econômicas e ambientais, é preferível adotar tratamentos térmicos de menor tempo, e, para futuras avaliações, sugere-se a utilização de sílica não sinterizada em detrimento de sílica sinterizada.

7. REFERÊNCIAS

ACOSTA, A.P. et al. Fast-growing pine wood modified by a two-step treatment based on heating and in situ polymerization of polystyrene. **Construction and Building Materials**, v. 302, p. 124422, 2021.

AN, D; GUO, Y; ZHU, Y; WANG, Z. A green route to preparation of silica powders with rice husk ash and waste gas. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 2, p. 509-514, 2010.

ANDRADE, F.R. **Durabilidade de madeiras do gênero *Eucalyptus* termorretrificadas em óleo vegetal**, 2019. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, 2019.

AWOYEMI, L.; COOPER, P. A.; UNG, T. Y. In-treatment cooling during thermal modification of wood in soy oil medium: soy oil uptake, wettability, water uptake and swelling properties. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 67, n. 4, p. 465-470, 2009.

BAK, M; NÉMETH, . Modification of wood by oil heat treatment. In: **International Scientific Conference March**. 2012. p. 27.

BAZYAR, B. Decay resistance and physical properties of oil heat treated aspen wood. **BioResources**, v. 7, n. 1, p. 0696-0705, 2012.

BIRICIK, H; SARIER, N. *Comparative study of the characteristics of nano silica-, silica fume-and fly ash-incorporated cement mortars*. **Materials Research**, v. 17, p. 570-582, 2014.

CADEMARTORI, P. H. G. **Propriedades tecnológicas da madeira termorretrificada de três espécies de *Eucalyptus***. 2012. 132 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e

Engenharia de Materiais) – Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2012.

CHEN, H; ZHANG, Y; ZHONG, T; WU, Z; ZHAN, X; YE, J. Thermal insulation and hydrophobization of wood impregnated with silica aerogel powder. **Journal of Wood Science**, v. 66, n. 1, p. 1-11, 2020.

CONTE, B. **Propriedades tecnológicas de madeiras do gênero *Eucalyptus* submetida a termorretificação em óleo vegetal**. 2015. 122 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, 2015.

CORREIA, E.F.S. **Resíduos agroindustriais como fonte de sílica para a produção de nanopartículas de sílica**. 2015. 101 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química e Bioquímica, Universidade do Porto, 2015.

DAS, Sarit Kumar; CHOI, Stephen US; PATEL, Hrishikesh E. **Heat transfer in nanofluids - a review**. Heat transfer engineering, v. 27, n. 10, p. 3-19, 2006.

DE MOURA, L.F.; BRITO, J.O.; BORTOLETTO JR, G. "Efeitos da termorretificação na perda de massa e propriedades mecânicas de *Eucalyptus grandis* e *Pinus caribaea* var. *hondurensis*." Floresta 42.2 (2012): 305-314.

DUBEY, M.K. Improvements in stability, durability and mechanical properties of radiata pine wood after heat-treatment in a vegetable oil. 2010.

DUBEY, M. K.; PANG, S.; WALKER, J. Effect of oil heating age on colour and dimensional stability of heat treated *Pinus radiata*. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 69, p. 255-262, 2011.

DUBEY, M.K; PANG, S; WALKER, J. Changes in chemistry, color, dimensional stability and fungal resistance of *Pinus radiata* D. Don wood with oil heat-treatment. 2012.

DUTRA, M.C. **Síntese e caracterização de nanopartículas de ferro-zero valente (NZVI) aplicadas ao tratamento de águas contaminadas com 4-clorofenol**. 2015. 78 p.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.

ESPINOZA, O; BUEHLMANN, U; LAGUARDA-MALLO, M.F. Thermally modified wood: marketing strategies of US producers. **BioResources**, v. 10, n. 4, p. 6942-6952, 2015.

ESTEVES, B.M.; PEREIRA, H.M. Wood modification by heat treatment: a review. **BioResources**, v. 4, n. 1, p. 370-404, 2009.

FERNANDES, I.J. **Avaliação de sílicas e materiais à base de silício obtidos a partir de cinzas de casca de arroz de diferentes processos de combustão**. 2020. 134 p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2020.

FOLETTTO, E.L. et al. *Applicability of rice husk ash*. Química nova, v. 28, p. 1055-1060, 2005.

FONSECA, M.M; YOSHIDA, M.I **Comportamento térmico do óleo de linhaça natural e envelhecido artificialmente**. Educação & Tecnologia, v. 14, n. 2, 2011.

FUJIWARA, E; SCHENKEL, E.A; SANTOS, M.F.M; SUZUKI, C.K. **Síntese de Nanopartículas de Sílica para Aplicação em Nanofluidos**. 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Bento Gonçalves, RS, Brasil. 2014.

GALLIO, Ezequiel et al. Influência dos tratamentos de termorretificação e furfuração em propriedades tecnológicas de uma conífera. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 24, n. 3, 2019.

GALLIO, Ezequiel. **Síntese e aplicação de partículas de óxido de alumínio visando a proteção da madeira**. 2020. 166 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Pelotas, 2020.

GENTIL, F.S; OLIVEIRA, V.C; ZANOLLA, I.F; KAZMIERCZAK, C.S; KULAKOWSKI, M.P; OLIVEIRA, F.R; PAULETTO, A.R. **Estudo de concretos permeáveis produzidos com materiais cimentícios suplementares**, 2021.

GONZAGA, A.L. **Madeira: uso e conservação**. IPHAN, 2006.

HAGER, B.O. Process for the Treatment of Wood, GB2044311A, UK patent application, United Kingdom, 1980.

HICKERT, L.R. **Otimização da hidrólise da casca de arroz (*Oryza sativa*) e avaliação da capacidade de bioconversão deste hidrolisado a etanol e xilitol por leveduras**. 2010. 117 f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Ambiental e Agrícola) – Instituto de Ciências Básicas da Saúde, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

HILL, C.A.S. **Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes**. 1st. Chichester: John Wiley & Sons, 2006. 260p.

JAMSA, S.; VIITANIEMI, P. **Heat treatment of wood better durability without chemicals**, in: Rapp, A.O. (Ed.), Review on heat treatments of wood. Cost Action E22, in: Proceedings of the Special Seminar, Antibes, France, 2001, pp. 17–22.

JUIZO, C.G.F. **Modificação térmica da madeira de eucalipto para beneficiamento e simulação de pisos para ambientes de baixo tráfego**. 2019. 111 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, 2019.

KIM, W.G; KANG, H.U; JUNG, K.M; Kim, S.H. Synthesis of silica nanofluid and application to CO₂ absorption. **Separation Science and Technology**, v. 43, n. 11-12, p. 3036-3055, 2008.

LACIC, R; HASAN, M; TRAJKOVIC´, J; SEFC, B; SAFRAN, B; DESPOT, R. Biological durability of oil heat treated alder wood, *Drvna Ind.* 65 (2014) 143–150.

LEE, S.H.; ASHAARI, Z.; LUM, W.C.; HALIP, J.A.; ANG A.F.; TAN, L.P.; CHIN, K.L.; TAHIR, P.M. Thermal treatment of wood using vegetable oils: A review. **Construction and Building Materials**, v. 181, p. 408-419, 2018.

MARTINS, S.A. **Processamento termo-hidro-mecânico da madeira de *Eucalyptus Benthamii* (maiden e cambage)**. 2015. 158 f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) - Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, 2015.

MATIAS, I.A.S. **Nanofluidos para aplicações energéticas**. 2016. Tese de Doutorado. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa.

MILANOVA, D; KUMAR, R. Role of ions in pool boiling heat transfer of pure and silica nanofluids. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 23, p. 233107, 2005.

MILITZ, H. Heat treatment technologies in Europe: Scientific background and technological state-of-art, in: Proceedings of conference on “Enhancing the durability of lumber and engineered wood products, Kissimmee, Orlando, Forest Products Society, Madison, US, 2002.

MEDEIROS, R.R. **Efeitos do tratamento térmico e do intemperismo na resistência aos cupins de uma madeira de rápido crescimento**. 2021. 49 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2021.

MODES, K.S. **Efeito da retificação térmica nas propriedades físico-mecânicas e biológica das madeiras de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis***. 2010. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, 2010.

MOTTA, Franciane de Campos. **Caracterização da condutividade térmica, viscosidade dinâmica e ângulo de contato para nanofluidos baseados em partículas de alumina-gama em água**. 2012. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

NEMETH, R. et al. Colour stability of oil-heat treated black locust and poplar wood during short-term UV radiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 329, p. 287-292, 2016.

PERES, E.C. **Produção e caracterização de nano sílica modificada obtida de casca de arroz para a utilização como adsorvente de corantes**. 2018. 95 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2018.

PERTUZZATTI, A. **Propriedades tecnológicas da madeira densificada de eucalipto submetida ao tratamento em óleo vegetal**. 2018. 90 p. Tese (Doutorado em

Engenharia Florestal) – Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, 2018.

PERTUZZATTI, A; CONTE, B; MISSIO, A.L; SOARES, A.K; GUMA, R.L; HASELEIN, C.R; GATTO, D.A. Alterações físicas e superficiais da madeira de canemaçu (*Tetrorchidium rubrivenium*) termorretificada. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 10, n. 1, p. 140-146, 2015.

PERTUZZATTI, A. et al. Propriedades físicas da madeira de *Pinus elliottii* var. *elliottii* termorretificada sob diferentes atmosferas. **Revista Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)**, v. 7, n. 1, 2016.

POPESCU, M.C.; FROIDEVAUX, J.; NAVI, P.; POPESCU, C.M. Structural modifications of *Tilia cordata* wood during heat treatment investigated by FT-IR and 2D IR correlation spectroscopy. **Journal of Molecular Structure**, v. 1033, p. 176-186, 2013.

RAPP, A.O. Review on heat treatments of wood. In: **Proceedings of special seminar**, Antibes, France. 2001.

RAPP, A. O.; SAILER, M. **Heat treatment of wood in Germany - state of the art**: Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, 2001.

SANDBERG, D; KUTNAR, A. Thermally modified timber: recent developments in Europe and North America. **Wood and Fiber Science**, v. 48, n. 1, p. 28-39, 2016.

SANTOS, C.M.T; DEL MENEZZI, C.H; DE SOUZA, M.R. Properties of thermo-mechanically treated wood from *Pinus caribaea* var. *hondurensis*. **BioResources**, v. 7, n. 2, p. 1850-1865, 2012.

SARAVANAN, S.; DUBEY, R. S. **Synthesis of SiO₂ nanoparticles by sol-gel method and their optical and structural properties**. *Rom. J. Inf. Sci. Technol*, v. 23, p. 105-112, 2020.

SHIN, D; BANERJEE, D. **Enhanced specific heat of silica nanofluid**. 2011.

SILVA, M.R. **Efeito do tratamento térmico nas propriedades químicas, físicas e mecânicas em elementos estruturais de *Eucalypto citriodora* e *Pinus taeda***. 2012. 223 p. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2012.

SOARES A.K.; GALLIO E.; BELTRAME R.; GATTO, D.A. **Estimativa da eficiência de tratamentos de madeira por meio espectroscopia de infravermelho**. In: Anais Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia da Madeira, 2017, Anais eletrônicos. Campinas, Galoá, 2017.

TEIXEIRA, D.E.; CUNHA, L.E.; WIMMER, P.; ANDRADE, A. Resistência à abrasão, dureza Janka e a correlação com outras propriedades em 14 espécies de madeiras tropicais brasileiras com potencial para utilização em pisos de madeira. **Revista Ciência da Madeira**, v. 10, n. 2, p. 135-141, 2019.

Thermally Modified Wood Market - Global Industry Analysis, Size, Share, Trends, Growth, and Forecast 2017 – 2025. **Transparency Market Research**, 2017. Disponível em: <<https://www.transparencymarketresearch.com/thermally-modified-wood-market.html>>. Acesso em: 06 de dezembro de 2021.

TURANOV, A.N; TOLMACHEV, Y.V. Heat-and mass-transport in aqueous silica nanofluids. **Heat and mass transfer**, v. 45, n. 12, p. 1583-1588, 2009.

VIRKUTYTE, Jurate; VARMA, Rajender S. Green synthesis of metal nanoparticles: biodegradable polymers and enzymes in stabilization and surface functionalization. **Chemical Science**, v. 2, n. 5, p. 837-846, 2011.

WÅLINDER, M.E.P; GARDNER, D.J. Factors influencing contact angle measurements on wood particles by column wicking. **Journal of adhesion science and technology**, v. 13, n. 12, p. 1363-1374, 1999.

WALTER, J.P; ROSSATO, M.V. **Destino do resíduo casca de arroz na microrregião de Restinga Seca–RS: um enfoque à responsabilidade sócio ambiental**. In: CONGRESSO NACIONAL DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO. ENERGIA, INOVAÇÃO, TECNOLOGIA E COMPLEXIDADE PARA A GESTÃO SUSTENTÁVEL. 2010.

WANG, J; COOPER, P.A. Effect of oil type, temperature and time on moisture properties of hot oil-treated wood, *Holz Roh Werkst* 63 (2005) 417–422.

XU, E; ZHANG, Y; LIN, L. Improvement of mechanical, hydrophobicity and thermal properties of Chinese fir wood by impregnation of nano silica sol. **Polymers**, v. 12, n. 8, p. 1632, 2020.

YAN, F; JIANG, J; CHEN, X; TIAN, S; LI, K. Synthesis and characterization of silica nanoparticles preparing by low-temperature vapor-phase hydrolysis of SiCl₄. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 30, p. 11884-11890, 2014.

YANG, T.H; LEE, C.H; LEE, C.J; CHENG, Y.W. Effects of different thermal modification media on physical and mechanical properties of moso bamboo. **Construction and Building Materials**, v. 119, p. 251-259, 2016.

YAO, H. et al. *Rheological properties and chemical bonding of asphalt modified with nanosilica*. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 25, n. 11, p. 1619-1630, 2013.

YINGPRASERT, W.; MATAN, N.; CHAOWANA, P.; MATAN, N. Fungal resistance and physico–mechanical properties of cinnamon oil - and clove oil - treated rubberwood particleboards. **Journal of Tropical Forest Science**, v. 27, n. 1, p. 69-79, 2015.

YUVAKKUMAR, R; ELANGO, V; RAJENDRAN, V; KANNAN, N. High-purity nano silica powder from rice husk using a simple chemical method. **Journal of experimental nanoscience**, v. 9, n. 3, p. 272-281, 2014.

ZABLONSKY, K.M; BONDUELLE, G.M; TRIANOSKI, R. Efeito do Tratamento Térmico com Óleo de Soja na Madeira de Pinus. **Floresta e Ambiente**, v. 24, 2017.

ZHANG, Z; HE, W; ZHENG, J; WANG, G; JI, J. Rice husk ash-derived silica nanofluids: synthesis and stability study. **Nanoscale research letters**, v. 11, n. 1, p. 1-8, 2016.

APÊNDICES

APÊNDICE I

Análises estatísticas para o teor de umidade de equilíbrio

Verificação de variação pelo teste de Levene

	Teste	Valor-P
Teste de Levene	1,1586	0,3366

Como o valor P é maior ou igual a 0,05, não há diferença estatisticamente significativa entre os desvios padrão ao nível de confiança de 95,0%.

Tabela ANOVA

Fonte	Soma dos quadrados	GL	Quadrado médio	Valor-F	Valor-P
Entre grupos	0,0150528	12	0,0012544	20,34	0,0000
Dentro de grupos	0,00320755	52	0,0000616837		
Total (Corr.)	0,0182604	64			

Como o valor P do teste F é inferior a 0,05, existe uma diferença estatisticamente significativa entre a média do **teor de umidade de equilíbrio** de um nível de Código para outro ao nível de significância de 5%.

Testes de Faixa Múltipla pelo teste de Tukey

Código	Contagem	Média	Grupo homogêneo
laT3h	5	0,03484	x
T3h	5	0,03916	x
laT2h	5	0,0411	xx
T2h	5	0,0428	xx
loT3h	5	0,046	xx
loT1h	5	0,04668	xx
IsT3h	5	0,04804	xxx
loT2h	5	0,04816	xxx
IsT2h	5	0,04914	xxx
laT1h	5	0,04926	xxx
T1h	5	0,05674	xx
IsT1h	5	0,06476	x
Test	5	0,09742	x

Método: 95,0% Tukey HSD

APÊNDICE II

Análises estatísticas para o **inchamento volumétrico**

Verificação de variação pelo teste de Levene

	Teste	Valor-P
Teste de Levene	1,38429	0,2034

Como o valor P é maior ou igual a 0,05, não há diferença estatisticamente significativa entre os desvios padrão ao nível de confiança de 95,0%.

Tabela ANOVA

Fonte	Soma dos quadrados	GL	Quadrado médio	Valor-F	Valor-P
Entre grupos	0,0262429	12	0,00218691	29,66	0,0000
Dentro de grupos	0,00383393	52	0,0000737295		
Total (Corr.)	0,0300768	64			

Como o valor P do teste F é inferior a 0,05, existe uma diferença estatisticamente significativa entre a média do **inchamento volumétrico** de um nível de Código para outro ao nível de significância de 5%.

Testes de Faixa Múltipla pelo teste de Tukey

Código	Contagem	Média	Grupo homogêneo
IsT3h	5	0,03526	x
IoT2h	5	0,04368	xx
IaT2h	5	0,04376	xx
T2h	5	0,0441	xx
IaT3h	5	0,05246	xx
IoT1h	5	0,05356	xx
IoT3h	5	0,05448	x
T3h	5	0,0551	xx
IsT2h	5	0,06036	xxx
IaT1h	5	0,07358	xxx
T1h	5	0,07782	xx
IsT1h	5	0,09052	xx
Test	5	0,10774	x

Método: 95,0% Tukey HSD

APÊNDICE III

Análises estatísticas para a **eficiência anti-inchamento**

Verificação de variação pelo teste de Levene

	Teste	Valor-P
Teste de Levene	1,71622	0,0982

Como o valor P é maior ou igual a 0,05, não há diferença estatisticamente significativa entre os desvios padrão ao nível de confiança de 95,0%.

Tabela ANOVA

Fonte	Soma dos quadrados	GL	Quadrado médio	Valor-F	Valor-P
Entre grupos	0,978478	11	0,0889526	16,96	0,0000
Dentro de grupos	0,251773	48	0,00524526		
Total (Corr.)	1,23025	59			

Como o valor P do teste F é inferior a 0,05, existe uma diferença estatisticamente significativa entre a média da **eficiência anti-inchamento** de um nível de Código para outro ao nível de significância de 5%.

Testes de Faixa Múltipla pelo teste de Tukey

Código	Contagem	Média	Grupo homogêneo
laT1h	5	0,26438	x
lsT1h	5	0,28496	x
T1h	5	0,30914	x
lsT2h	5	0,49526	x
loT3h	5	0,50106	x
T3h	5	0,51184	xx
loT1h	5	0,51978	xxx
laT3h	5	0,52842	xxx
loT2h	5	0,58606	xxxx
T2h	5	0,59834	xxx
laT2h	5	0,6049	xx
lsT3h	5	0,67134	x

Método: 95,0% Tukey HSD

APÊNDICE IV

Análises estatísticas para a **absorção de água**

Verificação de variação pelo teste de Levene

	Teste	Valor-P
Teste de Levene	1,23143	0,2878

Como o valor P é maior ou igual a 0,05, não há diferença estatisticamente significativa entre os desvios padrão ao nível de confiança de 95,0%.

Tabela ANOVA

Fonte	Soma dos quadrados	GL	Quadrado médio	Valor-F	Valor-P
Entre grupos	2,74344	12	0,22862	261,59	0,0000
Dentro de grupos	0,0454469	52	0,000873978		
Total (Corr.)	2,78889	64			

Como o valor P do teste F é inferior a 0,05, existe uma diferença estatisticamente significativa entre a média da **absorção de água** de um nível de Código para outro ao nível de significância de 5%.

Testes de Faixa Múltipla pelo teste de Tukey

Código	Contagem	Média	Grupo homogêneo
IsT2h	5	0,74916	X
IaT3h	5	0,75776	XX
T3h	5	0,76592	XX
IoT2h	5	0,76658	XX
IaT1h	5	0,79928	XXX
IoT3h	5	0,81464	XXX
IoT1h	5	0,85368	XXX
IsT1h	5	0,87732	XX
T1h	5	0,88784	X
IsT3h	5	1,09072	X
IaT2h	5	1,11902	XX
T2h	5	1,17618	X
Test	5	1,4494	X

Método: 95,0% Tukey HSD

APÊNDICE V

Análises estatísticas para a **massa específica básica**

Verificação de variação pelo teste de Levene

	Teste	Valor-P
Teste de Levene	1,48687	0,1593

Como o valor P é maior ou igual a 0,05, não há diferença estatisticamente significativa entre os desvios padrão ao nível de confiança de 95,0%.

Tabela ANOVA

Fonte	Soma dos quadrados	GL	Quadrado médio	Valor-F	Valor-P
Entre grupos	0,0913046	12	0,00760872	62,60	0,0000
Dentro de grupos	0,00632	52	0,000121538		
Total (Corr.)	0,0976246	64			

Como o valor P do teste F é inferior a 0,05, existe uma diferença estatisticamente significativa entre a média da **massa específica básica** de um nível de Código para outro ao nível de significância de 5%.

Testes de Faixa Múltipla pelo teste de Tukey

Código	Contagem	Média	Grupo homogêneo
laT2h	5	0,336	X
Test	5	0,344	XX
T2h	5	0,344	XX
IsT3h	5	0,356	X
IoT3h	5	0,398	X
T3h	5	0,418	X
T1h	5	0,418	X
IsT2h	5	0,418	X
IoT2h	5	0,424	XX
laT3h	5	0,426	XX
laT1h	5	0,428	XX
IsT1h	5	0,432	XX
IoT1h	5	0,444	X

Método: 95,0% Tukey HSD

APÊNDICE VI

Análises estatísticas para a **flexão estática**

Verificação de variação pelo teste de Levene

	Teste	Valor-P
Teste de Levene	8,96424	0,0000

Como o valor P é menor que 0,05, há uma diferença estatisticamente significativa entre os desvios padrão no nível de confiança de 95,0%. Isso viola uma das suposições importantes subjacentes à análise de variância e invalidará a maioria dos testes estatísticos padrão.

Tabela ANOVA

Fonte	Soma dos quadrados	GL	Quadrado médio	Valor-F	Valor-P
Entre grupos	4,43132E6	12	369276,	1,01	0,4576
Dentro de grupos	1,42421E7	39	365181,		
Total (Corr.)	1,86734E7	51			

Como o valor P do teste F é maior ou igual a 0,05, não há diferença estatisticamente significativa entre a média da **flexão estática** de um nível de Código para outro ao nível de significância de 5%.

Testes de Faixa Múltipla pelo teste de Tukey

Código	Contagem	Média	Grupo homogêneo
laT1h	4	28,2175	X
loT3h	4	31,71	X
lsT3h	4	35,705	X
T3h	4	35,83	X
T2h	4	36,205	X
laT2h	4	36,2175	X
loT2h	4	37,2775	X
T1h	4	40,3175	X
lsT2h	4	40,34	X
laT3h	4	41,165	X
loT1h	4	43,0325	X
Test	4	43,2575	X
lsT1h	4	1132,84	X

Método: 95,0% Tukey HSD

APÊNDICE VII

Análises estatísticas para o **módulo de elasticidade**

Verificação de variação pelo teste de Levene

	Teste	Valor-P
Teste de Levene	1,22095	0,3040

Como o valor P é maior ou igual a 0,05, não há diferença estatisticamente significativa entre os desvios padrão ao nível de confiança de 95,0%.

Tabela ANOVA

Fonte	Soma dos quadrados	GL	Quadrado médio	Valor-F	Valor-P
Entre grupos	12,1441	12	1,01201	2,20	0,0319
Dentro de grupos	17,9649	39	0,460638		
Total (Corr.)	30,109	51			

Como o valor P do teste F é inferior a 0,05, existe uma diferença estatisticamente significativa entre a média do **módulo de elasticidade** de um nível de Código para outro ao nível de significância de 5%.

Testes de Faixa Múltipla pelo teste de Tukey

Código	Contagem	Média	Grupo homogêneo
loT3h	4	5,9525	x
Test	4	6,1675	xx
laT1h	4	6,5425	xxx
loT2h	4	6,645	xxx
laT2h	4	6,81	xxx
loT1h	4	6,9175	xxxx
IsT1h	4	6,945	xxx
IsT3h	4	6,9925	xxx
IsT2h	4	7,0475	xxx
T2h	4	7,205	xx
T3h	4	7,2125	xx
laT3h	4	7,51	xx
T1h	4	7,7975	x

Método: 95,0% Tukey HSD

APÊNDICE VIII

Cálculo da perda de ângulo de contato

Código	Molhabilidade								Cálculo da perda de ângulo
	Ângulo de Contato [°] [0 s]	Ângulo de Contato [°] [5 s]	Ângulo de Contato [°] [15 s]	Ângulo de Contato [°] [25 s]	Ângulo de Contato [°] [35 s]	Ângulo de Contato [°] [45 s]	Ângulo de Contato [°] [55 s]	Ângulo de Contato [°] [60 s]	
Test	101,42	77,22	65,76	58,70	55,54	51,88	48,88	47,69	53,73
T _{1h}	112,59	105,32	95,83	86,30	90,06	88,75	84,69	85,10	27,49
T _{2h}	111,84	102,76	93,62	87,23	84,27	82,64	81,83	81,30	30,54
T _{3h}	111,59	116,06	97,84	85,88	84,10	83,38	82,17	81,79	29,80
I _o T _{1h}	115,91	96,01	84,03	78,04	74,09	69,50	69,80	68,86	47,05
I _o T _{2h}	117,62	106,25	93,47	88,36	88,70	83,15	80,10	79,12	38,50
I _o T _{3h}	117,63	103,54	89,89	86,83	84,78	87,66	81,80	81,27	36,36
I _a T _{1h}	116,33	92,60	78,49	73,68	69,46	85,62	76,84	63,25	53,08
I _a T _{2h}	107,72	93,47	82,58	78,60	76,98	75,54	74,47	73,72	34,00
I _a T _{3h}	112,86	98,91	88,96	86,03	83,18	48,15	79,99	78,91	33,95
I _s T _{1h}	111,20	99,58	93,32	90,94	88,41	89,14	84,95	84,28	26,92
I _s T _{2h}	109,20	100,73	98,80	95,11	94,95	107,63	92,31	94,60	14,60
I _s T _{3h}	116,39	96,97	91,62	88,96	85,43	83,80	82,49	86,44	29,95