

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



Tese

**Síntese verde de óxidos de cobre e zinco para preservação da madeira de**  
***Pinus elliottii***

**NIDRIA DIAS CRUZ**

**Pelotas, 2022**

**Nidria Dias Cruz**

**Síntese verde de óxidos de cobre e zinco para preservação da madeira de  
*Pinus elliottii***

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

Orientador: Darci Alberto Gatto

Pelotas, 2022

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas  
Catalogação na Publicação

C955s Cruz, Nidria Dias

Síntese verde de óxidos de cobre e zinco para  
preservação da madeira de *Pinus elliottii* / Nidria Dias Cruz  
; Darci Alberto Gatto, orientador. — Pelotas, 2022.

102 f.

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

1. CuO. 2. ZnO. 3. CuO/ZnO. 4. Tratamento da madeira.  
I. Gatto, Darci Alberto, orient. II. Título.

CDD : 620.11063

Nidria Dias Cruz

Síntese verde de óxidos de cobre e zinco para preservação da madeira de *Pinus elliottii*

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

Data da Defesa: 04/08/2022.

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Darci Alberto Gatto (Orientador)

Doutor em Engenharia Florestal pela Universidade Federal de Santa Maria

---

Prof. Dr. Diego Martins Stangerlin

Doutor em Ciências Florestais pela Universidade de Brasília

---

Prof. Dr. Rogério Antonio Freitag

Doutor em Química pela Universidade Federal de Santa Maria

---

Prof. Dr. Sergio da Silva Cava

Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos

---

Prof. Dr. André Luiz Missio

Doutor em Engenharia Florestal pela Universidade Federal de Santa Maria

**Dedico este trabalho aos meus  
pais e ao meu esposo.**

## **Agradecimentos**

À Deus pela vida e pelas oportunidades que me foram dadas, pois a ele devo tudo o que sei e conquistei até aqui.

À minha família e a família do meu esposo, pois nunca me abandonaram, sempre me deram força, apoio e ajuda quando precisei. Nos momentos mais difíceis deste ano de 2022 me mostraram que eu posso contar com todos eles, sem exceção.

Ao meu esposo, Roger Vega, que aguentou firme e segurou a barra em todos os momentos de estresse, indignação e dificuldade. Obrigada por não soltar a minha mão, por ser meu companheiro, sonhar junto comigo e correr atrás para termos, e sermos, o melhor que podemos.

Aos amigos que estão sempre presentes nos melhores e piores momentos, em especial a minha comadre Ester Schiavon que prestou um importante e grande auxílio para a finalização deste trabalho.

Ao meu orientador, Darci Gatto, que se tornou além de tudo, um amigo. Obrigada por confiar em mim e no meu trabalho, por todos os ensinamentos e as conversas que tivemos ao longo de mais de 5 anos de parceria.

Aos colegas que passaram pela minha vida nesses últimos anos, todos de alguma forma contribuíram com algum aprendizado, mas sou grata principalmente aqueles que não só passaram e sim, ficaram.

Aos funcionários das universidades envolvidas (Universidade Federal de Pelotas e Universidade Federal de Rio Grande), os quais auxiliaram em análises e permitiram o desenvolvimento deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de doutorado.

**Obrigada!**

*“A vida é mais do que ficar só esperando.”*

(JESSE KOZ E SHURASTEY)

## RESUMO

CRUZ, Nidria Dias. **Síntese verde de óxidos de cobre e zinco para preservação da madeira de *Pinus elliottii***. 2022. 102f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2022.

A busca por uma indústria mais amigável ao meio ambiente é incessante, em razão disso os pesquisadores dos mais diversos campos tem estudado processos que utilizem menos produtos químicos tóxicos e menores gastos energéticos. Desse conceito surgiu a síntese verde de nanopartículas, a qual utiliza como agente redutor e estabilizante biomoléculas provenientes de extratos de plantas e/ou micro-organismos. O extrato aquoso das folhas da espécie *Eucalyptus dunnii* Maiden foi utilizado na síntese dos óxidos de cobre, zinco e de um compósito formados pelos dois, sendo que a temperatura de calcinação de 300 °C foi a menor na qual se obteve óxidos puros e cristalinos. Os óxidos de cobre e zinco têm sido aplicados no tratamento da madeira, visando melhorar propriedades como higroscopicidade, inflamabilidade, resistência ao envelhecimento, à podridão e ao ataque de insetos, porém estes são geralmente obtidos por outras rotas de síntese. A madeira de *Pinus elliottii* Engelm possui baixa durabilidade, ou seja, é extremamente suscetível a ação de agentes de deterioração bióticos (fungos e cupins) e abióticos (chuva e radiação). Neste contexto, utilizou-se os óxidos sintetizados via química verde no tratamento da madeira de *P. elliottii*, avaliando-se propriedades físicas, mecânicas, térmicas e colorimétricas, além da resistência ao apodrecimento e ao ataque de cupins. Os óxidos, quando aplicados sozinhos, não alteraram significativamente as propriedades físicas e mecânicas da madeira, apenas a dureza foi negativamente afetada pelo cobre, porém o compósito acarretou na diminuição da resistência mecânica. Todos os tratamentos causaram o escurecimento e a diminuição da estabilidade térmica da madeira. A exposição ao envelhecimento acelerado não alterou a resistência mecânica, mas causou a lixiviação das partículas da superfície de todas as madeiras tratadas, ainda assim estas mantiveram a resistência ao ataque de cupins, inibindo a perda de massa. Quanto a resistência ao apodrecimento, o óxido de cobre foi o tratamento mais eficiente contra o fungo de podridão branca *Trametes versicolor* e o compósito contra o de podridão parda *Gloeophyllum trabeum*, enquanto que o óxido de zinco teve pouca ou nenhuma eficácia. A podridão parda tem se mostrado resistente a diversos tratamentos com nanopartículas, a eficiência do compósito pode estar ligada ao efeito de sinergia entre os óxidos que o compõem. Logo, os óxidos sintetizados via química verde, a qual utiliza extrato aquoso de folhas, baixas temperaturas de síntese e calcinação, também são eficientes no tratamento da madeira visando resistência a agentes bióticos de deterioração.

**Palavras-chave:** CuO. ZnO. CuO/ZnO. Tratamento da madeira.

## ABSTRACT

CRUZ, Nidria Dias. **Green synthesis of copper and zinc oxide for wood preservation of *Pinus elliottii* wood**. 2022. 102f. Thesis (Doctor Degree in Science and Engineering of Materials) – Science and Engineering of Materials Postgraduate Program, Center of Technological Development, Federal University of Pelotas, Pelotas, Brazil, 2022.

The search for a more environmentally friendly industry is incessant, as a result, researchers from the most diverse fields have been studying processes that use less toxic chemicals and lower energy expenditure. From this concept emerged the green synthesis of nanoparticles, which uses biomolecules from plant extracts and/or microorganisms as reducing and stabilizing agents. The aqueous extract of leaves of the species *Eucalyptus dunnii* Maiden was used in the synthesis of oxides of copper, zinc and a composite formed by the two, and the calcination temperature of 300 °C was the lowest at which pure and crystalline oxides were obtained. Copper and zinc oxides have been applied in wood treatment, aiming to improve properties such as hygroscopicity, flammability, resistance to aging, decay and insect attack, but these are generally obtained by other synthesis routes. The wood of *Pinus elliottii* Engelm has low durability, that is, it is extremely susceptible to the action of biotic (fungi and termites) and abiotic (rain and radiation) deterioration agents. In this context, the oxides synthesized via green chemistry were used in the treatment of *P. elliottii* wood, evaluating physical, mechanical, thermal and colorimetric properties, as well as resistance to decay and termite attack. The oxides, when applied alone, did not significantly alter the physical and mechanical properties of the wood, only the hardness was negatively affected by copper, but the composite resulted in a decrease in mechanical strength. All treatments caused darkening and decreased thermal stability of wood. Exposure to accelerated aging did not change the mechanical strength, but caused the leaching of particles from the surface of all treated woods, even so they maintained resistance to termite attack, inhibiting mass loss. As for decay resistance, copper oxide was the most efficient treatment against the white-rot fungus *Trametes versicolor* and the composite against the brown-rot fungus *Gloeophyllum trabeum*, while zinc oxide had little or no efficacy. The brown-rot has been shown to be resistant to several treatments with nanoparticles, the efficiency of the composite may be linked to the synergy effect between the oxides that compose it. Therefore, the oxides synthesized via green chemistry, which uses aqueous extract of leaves, low temperatures of synthesis and calcination, are also efficient in the treatment of wood, aiming at resistance to biotic deterioration agents.

**Key-words:** CuO. ZnO. CuO/ZnO. Wood treatment.

## Lista de Figuras

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 - Diferenciação de nanomateriais.....   | 17 |
| Figura 2 - Representação da estrutura cristalina do Cu <sub>2</sub> O (A) e do CuO (B), em que as esferas verdes representam o cobre e as vermelhas o oxigênio.....  | 19 |
| Figura 3 - Representação da estrutura cristalina do ZnO.....   | 20 |
| Figura 4 - Soluções de síntese de CuO (A) e ZnO (B) nas cápsulas de evaporação antes de serem levadas para a mufla. ....   | 36 |
| Figura 5 - Difratoograma das amostras contendo cobre obtidas a 100, 200, 300, 400 e 500 °C. ....   | 37 |
| Figura 6 -Difratoograma das amostras contendo zinco obtidas a 100, 200, 300, 400 e 500 °C. ....  | 38 |
| Figura 7 - Difratoogramas das partículas de CuO, ZnO e CuO/ZnO obtidas a 300 °C  | 46 |
| Figura 8 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra controle (A) e impregnada com poliacrilato de sódio (PAS) (B) nas magnificações de 50 (1) e 2000x (2). ....                     | 48 |
| Figura 9 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da madeira impregnada com CuO (A), ZnO (B) e CuO/ZnO (C), nas magnificações de 50 (1) e 2000x (2). ....                                    | 49 |
| Figura 10 - Curvas da análise termogravimétrica – TGA (A) e da derivada termogravimétrica – DTG (B) de todos os tratamentos. ....  | 54 |
| Figura 11 - Imagem da caixa de fibra contendo o cupinzeiro e os corpos de prova dispostos em linhas. ....  | 60 |
| Figura 12 - Corpos de prova de todos os tratamentos lado a lado para comparação da mudança de coloração. ....  | 61 |
| Figura 13 - Valores de $\Delta E_1$ obtidos para todos os tratamentos, em que letras diferentes significam diferença estatística.....  | 62 |
| Figura 14 - Corpos de prova após a exposição ao envelhecimento acelerado, sendo controle (A), PAS (B), CuO (C), ZnO (D) e CuO/ZnO (E). ....  | 64 |
| Figura 15 - Corpos de prova após exposição a biodeterioração por cupins, sendo controle (A), PAS (B), CuO (C), ZnO (D) e CuO/ZnO (E), não envelhecidos (1) e envelhecidos (2). ....                                      | 69 |
| Figura 16 - Amostras não expostas ao envelhecimento e deterioradas pelos cupins, sendo que controle (A) e PAS (B). ....  | 70 |
| Figura 17 - Corpos de prova após exposição a biodeterioração por cupins, sendo CuO (A), ZnO (B) e CuO/ZnO (C), não envelhecidos (1) e envelhecidos (2). ....   | 71 |
| Figura 18 - Gráfico de barras para a perda de massa por fungos de podridão branca ( <i>Trametes versicolor</i> ) e parda ( <i>Gloeophyllum trabeum</i> ). ....   | 78 |
| Figura 19 - Vidros contendo os corpos de prova em contato com os fungos <i>Trametes versicolor</i> a esquerda e <i>Gloeophyllum trabeum</i> a direita, sendo controle (A), PAS (B), CuO (C), ZnO (D) e CuO/ZnO (E). .... | 79 |

Figura 20 - Corpos de prova deteriorados após exposição ao apodrecimento pelos fungos *Trametes versicolor* (esquerda) e *Gloeophyllum trabeum* (direita), em que controle (A), PAS (B), CuO (C), ZnO (D) e CuO/ZnO (E).....80

## Lista de Tabelas

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 - Concentrações do dispersante poliacrilato de sódio (PAS) e dos óxidos (CuO, ZnO e CuO/ZnO) na suspensão para impregnação da madeira. ....    | 42 |
| Tabela 2 - Equações utilizadas para calcular a massa específica aparente e o ganho de massa das madeiras tratadas. ....                                 | 44 |
| Tabela 3 - Principais picos obtidos do difratograma do CuO/ZnO, o óxido ao qual pertence e o plano cristalino de referência. ....                       | 46 |
| Tabela 4 - Resultados de massa específica aparente ( $\rho_{12\%}$ ) e ganho de massa da madeira tratada com óxidos. ....                               | 51 |
| Tabela 5 - Resultados de módulo de elasticidade (MOE), módulo de ruptura (MOR) e dureza Janka. ....   | 52 |
| Tabela 6 - Temperaturas extrapoladas de $T_{ONSET}$ , $T_{ENDSET}$ e $T_{MÁX}$ obtidas da análise termogravimétrica (TGA) de todos os tratamentos. .... | 54 |
| Tabela 7 - Classificação do nível de deterioração da madeira. ....  | 60 |
| Tabela 8 - Resultados de Luminosidade e $\Delta E_2$ antes e após a exposição ao envelhecimento. ....   | 63 |
| Tabela 9 - Perda de massa ocasionada pela exposição ao envelhecimento acelerado. ....   | 64 |
| Tabela 10 - Modulo de elásticidade (MOE) antes e após a exposição ao envelhecimento acelerado. ....   | 66 |
| Tabela 11 - Módulo de ruptura (MOR) antes e após a exposição ao envelhecimento acelerado. ....  | 66 |
| Tabela 12 - Perda de massa após a biodegradação por cupins. ....  | 67 |
| Tabela 13 - Classificação do nível de deterioração por cupins das amostras não submetidas ao envelhecimento. ....                                       | 71 |
| Tabela 14 - Classificação do nível de deterioração por cupins das amostras submetidas ao envelhecimento. ....   | 71 |
| Tabela 15 - Perda de massa pelo apodrecimento por fungos de podridão branca e parda. ....   | 77 |

## SUMÁRIO

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Capítulo 1 – Estruturação da Tese.....</b>   | <b>16</b> |
| <b>Capítulo 2 – Revisão da Literatura.....</b>  | <b>16</b> |
| <b>1 Métodos de síntese de nanopartículas.....</b>  | <b>17</b> |
| 1.1 Síntese verde .....   | 17        |
| 1.2 Óxido de cobre .....  | 18        |
| 1.3 Óxido de zinco.....   | 20        |
| 1.4 Compósito CuO/ZnO.....  | 21        |
| <b>2 Madeira.....</b>   | <b>22</b> |
| 2.1 Composição química da madeira .....   | 22        |
| 2.2 <i>Pinus elliottii</i> .....  | 23        |
| 2.3 Durabilidade e agentes deteriorantes da madeira.....  | 25        |
| <b>3 Métodos de proteção da madeira .....</b>   | <b>26</b> |
| 3.1 Métodos industriais .....   | 26        |
| 3.2 Métodos em pesquisa .....   | 27        |
| <b>4 Utilização de nanopartículas na proteção/preservação da madeira.....</b>   | <b>29</b> |
| <b>Capítulo 3 – Efeito da temperatura de calcinação na síntese verde de óxidos de cobre e zinco .....</b>   | <b>32</b> |
| <b>1 Introdução.....</b>  | <b>32</b> |
| <b>2 Materiais e métodos .....</b>  | <b>33</b> |
| 2.1 Obtenção e processamento das folhas .....   | 33        |
| 2.2 Preparo do extrato.....   | 33        |
| 2.3 Síntese verde de nanopartículas de CuO e ZnO .....  | 33        |
| 2.4 Caracterização por difração de raios-X.....   | 34        |
| <b>3 Resultados e discussão.....</b>  | <b>35</b> |
| <b>4 Conclusão .....</b>  | <b>39</b> |
| <b>Capítulo 4 – Avaliação de propriedades físicas e mecânicas da madeira de <i>Pinus elliottii</i> tratada com CuO, ZnO e CuO/ZnO sintetizados via química verde.....</b> | <b>40</b> |
| <b>1 Introdução.....</b>  | <b>40</b> |
| <b>2 Materiais e métodos .....</b>  | <b>41</b> |
| <b>2.1 Síntese verde .....</b>  | <b>41</b> |
| 2.1.1 Óxidos metálicos .....  | 41        |

|  |           |
|--|-----------|
| 2.1.2 Compósito.....   | 41        |
| 2.1.4 Caracterização por Difração de raios-X.....  | 42        |
| 2.2 Tratamento da madeira .....  | 42        |
| 2.2.1 Confeção dos corpos de prova .....   | 42        |
| 2.2.2 Impregnação.....   | 42        |
| 2.3 Morfologia e distribuição das partículas na madeira .....  | 43        |
| 2.4 Propriedades físicas.....  | 44        |
| 2.5 Propriedades mecânicas.....  | 44        |
| 2.6 Estabilidade térmica .....   | 44        |
| 2.7 Análise estatística .....  | 45        |
| <b>3 Resultados e discussão.....</b>   | <b>45</b> |
| 3.1 Síntese e caracterização dos óxidos.....   | 45        |
| 3.2 Avaliação da morfologia e distribuição das partículas na madeira .....   | 47        |
| 3.3 Propriedades físicas e mecânicas.....  | 50        |
| 3.4 Estabilidade térmica.....  | 53        |
| <b>4 Conclusão.....</b>  | <b>55</b> |
| <b>Capítulo 5 – Avaliação das propriedades da madeira de pinus tratada com óxidos sintetizados via química verde e submetidas ao envelhecimento acelerado ....</b> | <b>56</b> |
| <b>1 Introdução.....</b>   | <b>56</b> |
| <b>2 Materiais e métodos .....</b>   | <b>57</b> |
| 2.1 Tratamento da madeira .....  | 57        |
| 2.2 Envelhecimento acelerado .....   | 57        |
| 2.3 Colorimetria.....  | 58        |
| 2.4 Propriedades físicas e mecânicas.....  | 58        |
| 2.5 Biodegradação por cupins.....  | 59        |
| 2.6 Análise estatística .....  | 60        |
| <b>3 Resultados e discussão.....</b>   | <b>61</b> |
| 3.1 Colorimetria .....   | 61        |
| 3.2 Perda de massa .....   | 64        |
| 3.3 Propriedades mecânicas.....  | 65        |
| 3.4 Biodegradação por cupins.....  | 67        |
| <b>4 Conclusão.....</b>  | <b>72</b> |
| <b>Capítulo 6 – Resistência ao apodrecimento da madeira de pinus impregnada com CuO, ZnO e CuO/ZnO.....</b>  | <b>73</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1 Introdução.....</b>  | <b>73</b> |
| <b>2 Materiais e métodos .....</b>  | <b>74</b> |
| 2.1 Síntese verde de óxido de cobre, óxido de zinco e do compósito (CuO/ZnO)..... | 74        |
| 2.2 Confeção dos corpos de prova e obtenção dos óxidos.....                       | 74        |
| 2.3 Impregnação .....   | 75        |
| 2.4 Ensaio de apodrecimento.....  | 75        |
| 2.4.1 Perda de massa.....   | 75        |
| 2.5 Análise estatística .....   | 76        |
| <b>3 Resultados e discussão.....</b>  | <b>76</b> |
| <b>4 Conclusão .....</b>  | <b>81</b> |
| <b>Considerações finais .....</b>   | <b>83</b> |
| <b>Referências .....</b>  | <b>85</b> |
| <b>Apêndices .....</b>  | <b>99</b> |

## Capítulo 1 – Estruturação da Tese

O presente trabalho visa apresentar a teoria e a prática acerca de um método de síntese de óxidos de cobre, zinco e o compósito formado pelos dois utilizando extrato de folhas, sendo este denominado de síntese verde, pois não utiliza produtos químicos tóxicos nem temperaturas ou pressões elevadas. Das diversas possíveis aplicações dos óxidos sintetizados, optou-se por realizar a impregnação da madeira de *Pinus elliottii* visando a proteção da mesma contra intempéries e agentes deterioradores. A estruturação em capítulos visa facilitar a análise e discussão dos resultados e a compreensão do leitor.

O presente capítulo refere-se à estruturação da tese, o **Capítulo 2** traz uma breve revisão da literatura, de modo a explanar o estado atual da arte e fornecer embasamento teórico dos tópicos abordados ao decorrer do trabalho.

O **Capítulo 3** aborda a influência da temperatura utilizada na mufla para a calcinação das partículas obtidas, este estudo teve por objetivo diminuir a temperatura utilizada em trabalhos anteriores, diminuindo o tempo e o gasto energético do processo.

No **Capítulo 4** foi analisada a influência da impregnação com os óxidos e um compósito (CuO/ZnO) nas propriedades tecnológicas da madeira, sendo que em geral não houveram alterações significativas positivas ou negativas.

O **Capítulo 5** discute as alterações na coloração, propriedades e na resistência ao ataque de cupins da madeira tratada antes e após ser exposta ao envelhecimento acelerado. Houve alteração significativa na coloração após a impregnação com os óxidos, porém existe um problema de lixiviação ao expor os corpos de prova (cps) tratados a ação da água, ainda assim o tratamento foi eficiente em diminuir a perda de massa pela ação dos cupins.

Por fim, o **Capítulo 6** expõe a resistência ao apodrecimento da madeira tratada com os óxidos contra fungos de podridão branca e parda. O tratamento mais eficiente foi o CuO/ZnO que tornou a madeira altamente resistente aos dois fungos testados, demonstrando que há um efeito de sinergia entre os dois óxidos que os torna mais eficientes do que quando aplicados sozinhos.

## Capítulo 2 – Revisão da Literatura

## 1 Métodos de síntese de nanopartículas

Nanopartículas são partículas que possuem uma ou mais dimensões na nanoescala ( $10^{-9}$  m), porém são considerados materiais nanoestruturados aqueles que estão na faixa entre 1 – 100 nm (FIGURA 1) (MORIARTY, 2001; RAMSDEN, 2009). Dependendo da morfologia, do tamanho, da fase e de outras características as nanopartículas podem apresentar propriedades completamente diferentes das partículas em tamanhos maiores do mesmo material (MORIARTY, 2001).

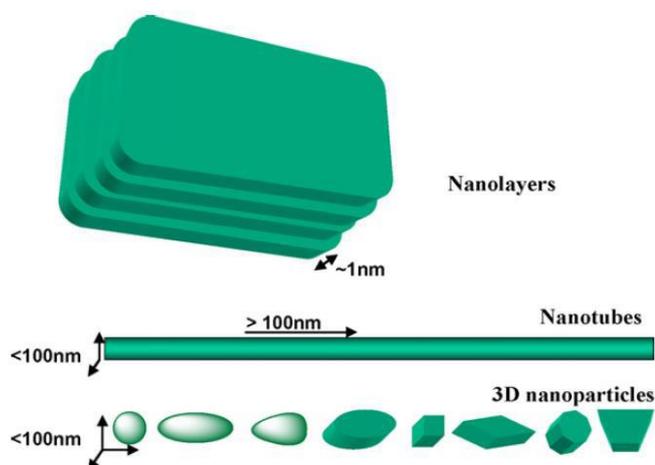


Figura 1 - Diferenciação de nanomateriais

Fonte: KUMAR et al., 2009

A forma como as nanopartículas se apresenta depende diretamente do método de síntese utilizado e do material de partida (WANG, 2004; KAR et al., 2006). Existem duas abordagens para obtenção de nanomateriais, o *top-down* e o *bottom-up*. O *top-down* consiste em métodos que desconstróem as macroestruturas até a obtenção de nanoestruturas, utilizando técnicas de corte, moagem ou moldagem. Enquanto que o *bottom-up* é baseado nas propriedades químicas dos átomos ou moléculas, reorganizando os mesmos para formar a nanoestutura (LALENA & CLEARLY, 2010; POINERN, 2015).

A abordagem *bottom-up* é mais utilizada e abrange diversas técnicas diferentes. Dentre elas estão a coprecipitação, método hidrotérmico, método solvotérmico, redução química, método sol-gel, pirólise em spray, micro-ondas e mais recentemente a redução por agentes biológicos (conhecida como biossíntese ou síntese verde) (IRAVANI, 2011; POINERN, 2015).

### 1.1 Síntese verde

A síntese verde e a redução química possuem a mesma metodologia, em que ocorre a redução de sais metálicos a nanopartículas em soluções aquosas. Este processo se dá a partir da ação de agentes redutores, capazes de separar a ligação iônica dos sais e de agentes estabilizantes, capazes de controlar a nucleação e crescimento da partícula (ROCHA, 2010; ANTUNES et al., 2013).

Uma alta gama de compostos presentes em extratos vegetais podem contribuir para a síntese, tais como grupos carbonila, terpenóides, compostos fenólicos, flavonóides, aminas, amidas, proteínas, pigmentos e outros (ASMATHUNISHA & KATHIRESAN, 2013). Os fenólicos estão dentre os compostos mais abundantes no reino vegetal e também considerados mais importantes para a síntese, pois são excelentes antioxidantes, possuindo a propriedade de doar elétrons produzindo radicais livres intermediários estáveis (CUVELIER et al., 1992; ÁNGEL; GONZÁLEZ, 1999).

Dentre os precursores biológicos já utilizados para a síntese, o extrato de plantas tem ganhado destaque, pois utiliza matéria prima renovável, de fácil acesso e disponível em abundância. A utilização de extratos de plantas, além de não necessitar de instalações laboratoriais sofisticadas, solventes tóxicos e químicos sintéticos, produz nanopartículas com alta eficiência, estabilidade e excelente custo-benefício (SHINY et al., 2019; GUIMARÃES et al., 2021).

Os óxidos de cobre e zinco já foram anteriormente sintetizados por extratos de plantas visando a proteção da madeira, as plantas utilizadas foram *Lantana camara* e *Eucalyptus dunnii* (CRUZ, 2019; SHINY & SUNDARARAJ, 2021)

## 1.2 Óxido de cobre

O cobre é um elemento de transição e possui dois estados de oxidação, formando o óxido de cobre (I) ( $\text{Cu}_2\text{O}$ , óxido cuproso) e o óxido de cobre (II) ( $\text{CuO}$ , óxido cúprico). O  $\text{CuO}$  existe na natureza como tenorita, e é utilizado em pigmentos, baterias, eletrodos e tintas de navio (WOLD & DWIGHT, 1993). As CuONPs (nanopartículas de óxido de cobre) possuem as mais diversas aplicações devido a suas características como atividade antibacteriana, antifúngica, fotocatalítica, antioxidante, dentre outras (SIDDIQI & HUSEN, 2020).

Sintetizar nanopartículas de cobre metálico em solução aquosa é difícil, pois o  $\text{Cu}^0$  é rapidamente oxidado na presença de ar e a temperatura ambiente, produzindo

primeiramente  $\text{Cu}_2\text{O}$  (KIM et al., 2004). Em uma segunda etapa ocorre lentamente a oxidação de  $\text{Cu}_2\text{O}$  em  $\text{CuO}$  (YANASE & KOMIYAMA, 1991).

Enquanto o  $\text{Cu}$  e o  $\text{Cu}_2\text{O}$  possuem estrutura cúbica (Figura 2A), o  $\text{CuO}$  possui estrutura monoclinica (Figura 2B) (YANASE & KOMIYAMA, 1991). Os dois estados de oxidação do cobre também se diferem pela cor, sendo que o  $\text{Cu}_2\text{O}$  possui coloração vermelha enquanto o  $\text{CuO}$  é preto (SIDDIQI & HUSEN, 2020).

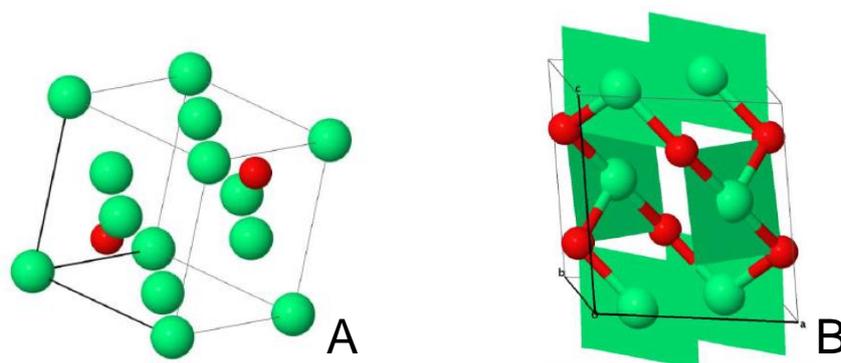


Figura 2 - Representação da estrutura cristalina do  $\text{Cu}_2\text{O}$  (A) e do  $\text{CuO}$  (B), em que as esferas verdes representam o cobre e as vermelhas o oxigênio.

Fonte: VIEIRA, 2014.

O cobre é amplamente utilizado na agricultura pela sua conhecida ação antifúngica, a forma mais encontrada é o sulfato de cobre, utilizado na preparação da calda bordalesa (ANDRADE & NUNES, 2001).

No tratamento da madeira o  $\text{CuO}$  está presente em um dos principais produtos químicos utilizados para impregnações no Brasil, o CCA. O produto comercial Osmose K33C60 da Montana Química é composto pelos seguintes ingredientes ativos 28,5% de ácido crômico, 11,1% de óxido cúprico e 20,4% de pentóxido de arsênio (IBAMA, 2019).

Na forma de nanopartículas comerciais existem diversos estudos que comprovam a ação antifúngica do  $\text{CuO}$  sobre os fungos xilófagos, como já descrito anteriormente. Além de haver resultados bem diferentes contra cupins (KARTAL et al., 2009; MANTANIS et al., 2014).

Como nanopartículas obtidas através da síntese verde, os estudos ainda são preliminares, necessitando ainda de mais pesquisas com espécies diferentes de fungos e também ensaios de campo. Porém já se demonstraram promissoras, obtendo excelentes resultados, em que as  $\text{CuONPs}$  obtidas por síntese verde

utilizando o extrato de *Lantana Camara* e *Nerium oleander* foram mais protetoras que as CuONPs obtidas comercialmente, que o sulfato de cobre e o CuO em maior escala (SHINY et al., 2021).

### 1.3 Óxido de zinco

O zinco é um metal de cor branco azulada, possui forma cristalina hexagonal compacta e é geralmente encontrado na natureza sob a forma de sulfetos e associado a outros metais. Na natureza o óxido de zinco (ZnO) se apresenta na forma do mineral zincita, porém é bastante rara, em razão disso a zincita é geralmente proveniente do processamento do minério de zinco encontrado em outras formulações (JESUS, 2001). Em condições ambientes a forma cristalina mais comum do ZnO é a wurtzita, a qual possui estrutura hexagonal (Figura 3) (MORKOÇ & ÖZGÜR, 2009).

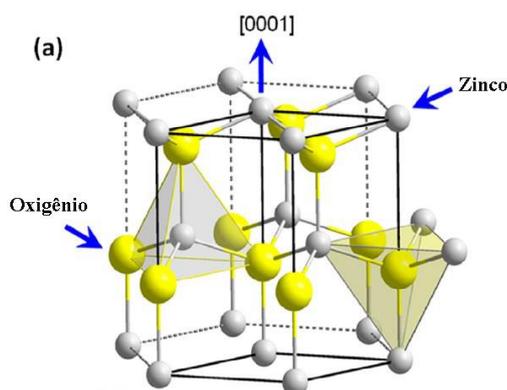


Figura 3 - Representação da estrutura cristalina do ZnO

Fonte: RANGEL, 2020

O ZnO é um semi-condutor que tem atraído atenção por suas propriedades, tais como baixa toxicidade, abundância, baixo custo, alta mobilidade eletrônica, transparência, atividade fotocatalítica, estabilidade térmica e química. Tem sido aplicado em dispositivos de armazenamento de energia, dispositivos eletrônicos, fotocatalisadores e como agente antimicrobiano (PASCARIU; HOMOCIANU, 2019).

O ZnO tem sido estudado no tratamento da madeira para melhorar diversas propriedades, como proteção UV, inflamabilidade, estabilidade térmica, absorção de água, estabilidade dimensional e dureza (TERZI et al., 2016; DONG et al., 2017; FAVARIM; LEITE, 2018; PERES et al., 2019). Na proteção contra fungos xilófagos existem grandes diferenças nos resultados, dependendo do fungo testado, do

tamanho e origem da partícula, dentre outros (CLAUSEN et al., 2011; LYKIDIS et al., 2013; MANTANIS et al., 2014; BAK & NÉMETH, 2018; BORGES, 2019).

Quanto a deterioração por agentes biológicos, o ZnO possui excelente ação contra cupins subterrâneos. Além de conferir proteção, também causa a mortalidade dos mesmos (CLAUSEN et al., 2011; MANTANIS et al., 2014; LYKIDIS et al., 2016; BORGES, 2019). Contra fungos xilófagos, alguns estudos apontam uma maior resistência de alguns fungos (KARTAL et al., 2009; TERZI et al., 2016; MANTANIS et al., 2014).

Encontrou-se apenas o estudo de Shiny e Sundararaj (2021) sobre ZnO sintetizadas com extratos de plantas aplicadas na madeira, no trabalho em questão as NPs (nanopartículas) não foram efetivas contra o ataque da broca da madeira. Porém a autora em trabalho anterior (CRUZ, 2019), observou a eficácia de ZnONPs (nanopartículas de óxido de zinco) sintetizados por extrato de *Eucalyptus dunnii* na inibição do crescimento em meio sólido dos fungos de podridão branca *Trametes versicolor* e *Phanerochaete chrysosporium*.

#### 1.4 Compósito CuO/ZnO

Um compósito é qualquer material multifásico, ou seja, é formado por mais de uma fase e exibe características e propriedades significativas das fases que o formam. Como exemplo a madeira é um compósito natural, pois é formada pela mistura das fibras flexíveis da celulose unidas através da lignina. No contexto de classificação de materiais, um compósito é um material multifásico obtido artificialmente, a maioria dos compósitos é criada para melhorar propriedades dos materiais de partida (CALLISTER JR., 2008).

O nanocompósito de óxidos metálicos de CuO/ZnO tem sido amplamente estudado devido a suas propriedades como antibacteriano, antifúngico, fotocatalisador, sensor, dentre outras. A síntese do compósito é capaz de produzir uma área superficial maior, o que aumenta a quantidade de sítios ativos e consequentemente a reatividade do material (DAS & SRIVASTAVA, 2018).

Das e Srivastava (2018) destacaram que é essencial diferenciar entre três tipos de compósitos, o ZnO dopado com cobre, o cobre suportado/impregnado em ZnO e a mistura CuO/ZnO. No primeiro, a difração de raios-X (DRX) apresenta apenas picos referentes ao ZnO, no segundo e no terceiro a DRX apresenta picos dos dois óxidos,

porém no segundo compósito a porcentagem de cobre é baixa, enquanto que no terceiro as porcentagens dos dois óxidos são similares.

O compósito CuO/ZnO pode ser obtido através de vários métodos de síntese, tais como co-precipitação (PHIWDANG et al., 2013), sol-gel (WIDIARTI et al., 2017), deposição química de vapor (SIMON et al., 2012), decomposição térmica (SARAVANAN et al., 2013), micro-ondas (VIJAYALAKSHMI & KARTHICK, 2014) e hidrotérmico (CHOUDHARY et al., 2016). Além destas, CuO/ZnO também já foi obtido via síntese verde utilizando o fungo *Penicillium corylophilum* (FOUDA et al., 2020), extrato de folhas de *Dovyalis caffra* (ADEYEMI et al., 2022) e extrato de folhas de *Eucalyptus dunnii* (CRUZ & GATTO, 2019).

O CuO/ZnO obtido pela síntese verde com extrato de folhas de *Dovyalis caffra* apresentou atividade antioxidante muito superior aos óxidos sozinhos, além de uma menor citotoxicidade (ADEYEMI et al., 2022). Além disso, o compósito obtido por Fouda et al. (2020) via síntese verde também apresentou alta remoção de corantes, apresentando maior estabilidade térmica e baixa foto-corrosão.

Alguns estudos têm demonstrado o efeito de sinergia em atividades antifúngica e antibacteriana, em que o compósito produz resultados melhores que a aplicação dos óxidos CuO e ZnO em separado. Widiarti et al. (2017) observaram aumento na zona de inibição em testes de disco difusão contra dois micro-organismos patogênicos (*Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*). Phiwdang et al. (2013) observaram o mesmo fenômeno em teste similar com o fungo *Trichoderma* sp.

Na madeira, o nanocompósito obtido através da moagem úmida dos óxidos apresentou bons resultados contra fungos de podridão branca e parda segundo o estudo de Min et al. (2014).

O trabalho de Min et al. (2014) foi o único encontrado sobre a aplicação do compósito CuO/ZnO no tratamento da madeira, sugerindo que há um excelente campo de pesquisa sobre ele. Existe uma vacância quanto a ação de sinergia desses óxidos obtidos via diferentes métodos de síntese, tamanho de partícula, frações de metal, dentre outras propriedades frente a proteção da madeira.

## **2 Madeira**

### **2.1 Composição química da madeira**

A madeira é um material é constituído principalmente de celulose (polímero de D-glicose), hemiceluloses (polissacarídeos de cadeia curta) e lignina (moléculas complexas formadas pela polimerização de fenilpropanos).

A celulose é o componente majoritário, responsável por aproximadamente 42% da massa da madeira de coníferas e 45% de folhosas. Formada a partir da ligação glicosídica de unidades de  $\beta$ -D-glicose ( $C_6H_{12}O_6$ ), a celulose é um polímero linear de alto peso molecular e é o principal componente da parede celular dos vegetais (KLOCK et. al, 2005; ROWELL et al., 2005).

As hemiceluloses, ou polioses, são polissacarídeos de massas moleculares relativamente baixas e se encontram em associação com a celulose na parede celular (MORAIS et al., 2005). Estas compreendem aproximadamente 27% da madeira de coníferas e 30% de folhosas, sendo constituídas principalmente por cinco açúcares: xilopirranose, glucopirranose, galactopirranose, arabinopirranose, manopirranose. Sendo que, algumas polioses também podem possuir ácidos urônicos como ácido glucopiranosilurônico, ácido galactopiranosilurônico e outros açúcares de difícil identificação (KLOCK et. al, 2005; ROWELL et al., 2005).

A lignina é totalmente diferente das celulosas e hemiceluloses, sendo formada por um sistema aromático composto por unidades de fenilpropano, que são álcoois aromáticos tais como o cumarílico, coniferílico e sinapílico (ROWELL et al., 2005). É um polímero amorfo que se encontra na parede secundária e na lamela média, fornecendo enrijecimento das paredes, é considerada a maior responsável pela resistência da madeira. Em geral, há maior teor de lignina em coníferas do que em folhosas, sendo de 28% e 20% aproximadamente (KLOCK et al., 2005; MORAIS et al., 2005; SALIBA et al., 2001).

A madeira também é constituída secundariamente pelos extrativos e as cinzas, os extrativos não fazem parte da estrutura da parede celular, porém estão intimamente associados a durabilidade natural da madeira, além de outras características como as propriedades organolépticas (odor e sabor). Compostos como taninos, óleos essenciais, fenólicos, ceras, resinas e pigmentos podem ser encontrados como extrativos (MORAIS et al., 2005; ROWELL et al., 2012).

## **2.2 *Pinus elliottii***

O Brasil, no ano de 2020, totalizou 9,55 milhões de hectares de florestas plantadas para fins industriais, valor 1,4% menor que no ano de 2019. Do total dessa área, 18% corresponde a plantações de pinus, sendo o segundo gênero mais plantado perdendo apenas para o eucalipto (IBA, 2021).

A região sul é responsável por 85% das florestas de pinus, sendo que o Rio Grande do Sul (RS) fica em terceiro lugar com 18%, Santa Catarina (SC) em segundo com 24% e o Paraná (PR) é o principal produtor do país com 43%. A área de florestas de pinus do RS passou de 171.210 hectares em 2009 para 295.22 em 2020, um crescimento de 72% (IBA, 2021).

O *Pinus* é o maior gênero dentro das coníferas, não havendo consenso no número de espécies (entre 97 a 111), originárias principalmente do hemisfério norte, hoje possuem ampla distribuição pelo mundo através das florestas plantadas (FREITAS, 2013). Os primeiros registros do gênero remetem ao final do período cretáceo, há 65 milhões de anos atrás (MILLER, 1976). As espécies são de rápido crescimento e resistentes a solos pobres, sendo muito utilizadas para recuperar ambientes degradados (ECKENWALDER, 2009; PLOMION et al., 2011).

O *Pinus elliottii* é originário dos Estados Unidos, ocorre desde o sul da Carolina do Sul até a Flórida, indo a oeste até o Rio Mississipi, e foi introduzida no Brasil pelo Serviço Florestal de São Paulo entre os anos de 1947-1948. Essa espécie necessita de invernos com temperaturas de 0 °C e é sensível a períodos de seca (SUASSUNA, 1977).

A madeira de pinus tem sido utilizada para fabricação de móveis maciços, MDF (medium density fiberboard ou fibras de média densidade), CLT (cross laminated timber ou madeira laminada cruzada), MLC (madeira laminada colada), pisos laminados e resina (SHIMIZU & SEBBENN, 2008; IBA, 2022).

Em serrarias, ela também é encontrada como pinus autoclavado ou pinus tratado, o que significa que passou por tratamento com CCA (produto preservante constituído principalmente de cobre, cromo e arsênico), visando aumentar sua durabilidade contra agentes biológicos de deterioração (fungos, cupins, brocas e etc), permitindo que seja utilizada para decks de piscina, assoalhos, telhados, entre outras aplicações que necessitam de um produto resistente a pragas (GOEDERT, 2019; TWBRASIL, 2022).

### 2.3 Durabilidade e agentes deteriorantes da madeira

A madeira é um material que apresenta diversas vantagens, como elevada resistência mecânica, fácil manuseio, isolamento térmico e elétrico, baixo consumo de energia no processamento, ampla variedade de espécies, além de ser um material renovável (APRILE et al., 1999; TUOTO & HOEFLICK, 2008).

Apesar dessas características, a madeira tem uma séria desvantagem em relação a outros materiais, ela sofre a ação de agentes bióticos de deterioração como micro-organismos, insetos e animais marinhos (MAGALHÃES & SHIMIZU, 2008), além de ser suscetível a ação de agentes abióticos como a chuva, incidência de luz solar (radiação ultravioleta) e fogo (ZANATTA et al., 2018a; ACOSTA et al., 2021a).

Os agentes bióticos de deterioração possuem a capacidade de deteriorar os polímeros presentes na parede celular da madeira através de enzimas capazes de hidrolisá-los em moléculas digeríveis (MAGALHÃES & SHIMIZU, 2008). Dentre eles, os fungos de podridão são considerados os mais preocupantes, pois são capazes de decompor totalmente a madeira (ARANTES & MILAGRES, 2009).

Os fungos de podridão parda consomem preferencialmente as celuloses e hemiceluloses, enquanto que os de podridão branca deterioram os constituintes de forma indiscriminada (OLIVEIRA et al., 2005). Esse processo causa perda de massa, e conseqüentemente, de resistência da madeira, forçando a troca desse material e limitando sua utilização (MORESCHI, 2013).

Algumas espécies de térmitas, da mesma forma que os fungos de podridão, utilizam os componentes da madeira como fonte de energia. Estes são responsáveis por grandes perdas econômicas, pois causam danos significativos as peças de madeira atacadas, acarretando na necessidade de substituição das mesmas. Os térmitas, ou cupins, são considerados pragas estruturais e agrícolas, pois possuem alto poder destrutivo (CONSTANTINO, 2002; FONTES; MILANO, 2002; BOULOGNE et al., 2017).

A radiação ultravioleta em peças expostas é capaz de causar a deterioração da superfície da peça, pois quebra ligações químicas dos compostos constituintes da madeira através da fotodegradação (HON, 2001; PASTORE; SANTOS; RUBIM, 2004). Enquanto que, dependendo da umidade presente na madeira, a água pode ser também um grande problema, podendo fornecer um ambiente adequado para a proliferação dos fungos e/ou causando defeitos na peça devido a ciclos de contração

e inchamento (variação de volume), além disso, os gradientes de umidade provocam rachaduras na madeira e a água é capaz de lixiviar compostos oxidados causando erosão superficial (ZANATTA et al., 2018b).

A maior parte da madeira maciça utilizada no Brasil é proveniente das florestas plantadas (IBÁ, 2021). Para que possam ter maior durabilidade e manter ou melhorar suas propriedades físicas e mecânicas, as madeiras provenientes dessas florestas plantadas de rápido crescimento devem passar por algum processo de tratamento. Esse tipo de madeira quando utilizada in natura apresenta menor durabilidade natural e conseqüentemente, perde suas propriedades rapidamente quando comparadas as denominadas “madeiras de lei”, as quais são provenientes de árvores nativas (ABREU et al., 2013; LIMA et al., 2014; VIDAL et al., 2015).

Espécies do gênero pinus possuem baixa resistência aos agentes citados (fungos, cupins, radiação e água), apresentando elevada perda de em ensaio de apodrecimento com fungos de podridão branca e parda, o que aumenta após a ação de intempéries como exposição à água e luz UV (TERZI et al., 2016). Além disso, também são suscetíveis a ação dos cupins, sendo que a perda de massa varia dependendo do método de condução do ensaio (ACOSTA et al., 2020a).

Existe uma desinformação acerca das características desfavoráveis da madeira, o que inibe seu uso em grande escala, em razão disso diversos tratamentos têm sido propostos visando impedir a biodeterioração, reduzir a inflamabilidade, aumentar a resistência a luz UV e água, dentre outros (MAGALHÃES & SHIMIZU, 2008). No Brasil, a utilização de madeira tratada ainda é muito baixa, quando comparada a países como Estados Unidos e Inglaterra, muito se deve a pouca utilização deste material na construção civil, como estrutural, diferente dos países citados (VIDAL et al., 2015).

### **3 Métodos de proteção da madeira**

#### **3.1 Métodos industriais**

O tratamento de preservação mais utilizado no Brasil é a impregnação da madeira sob pressão utilizando o produto arseniato de cobre cromatado (CCA), este possui como constituintes os elementos cobre, cromo e arsênico (BRAND; ANZALDO;

MORESCHI, 2006; FERRARINI et al., 2012). Segundo Netto (2010) no ano de 2010 foram comercializados cerca de 1,3 milhões de m<sup>3</sup> de madeira tratada no país.

As empresas que vendem o CCA e as que realizam o tratamento atestam a confiabilidade e a ausência de perigo para os animais e meio ambiente, dizendo que o produto não lixivia da madeira tratada (MONTANA QUÍMICA, 2022; TW BRAZIL, 2022). Porém ainda restam dúvidas quanto a esse fato, além da preocupação com o descarte dessas peças após a utilização (vida útil ou troca da peça).

Existem poucos estudos com relação a essa possível lixiviação ao longo do tempo, porém estudos de Freitas (2002) e Silva (2008) indicam que existe sim a possibilidade de desprendimento desses elementos da madeira tratada, o que pode contaminar solos e águas. Sendo o arsênico um elemento extremamente tóxico, a menor concentração que lixivie pode causar grandes problemas ao ambiente. Um estudo inicial de Santos et al. (2011) observou que houve liberação acima dos limites estabelecidos na norma NBR 10004 (ABNT, 2004) para 2 componentes do CCA (não existe limite definido para o cobre) ao se usar ácido acético glacial e hidróxido de sódio como lixivantes, sendo que em um dos postes utilizados houve lixiviação nove vezes acima do permitido para o arsênio.

Outro composto utilizado no processo de impregnação por vácuo-pressão é o borato de cobre cromatado (CCB), apesar de ser menos tóxico que o anterior pela troca do arsênico por boro, o boro lixivia facilmente da madeira, limitando a utilização da madeira tratada com este produto a usos internos, os quais não permitam a exposição a intempéries, como as chuvas (SILVA, 2008; FERRARINI et al., 2012). Segundo Netto (2010) no ano de 2010 90% das empresas utilizavam CCA e apenas 10% utilizavam CCB.

### **3.2 Métodos em pesquisa**

Diversos métodos e produtos têm sido utilizados em pesquisas para melhorar determinadas propriedades e conferir maior durabilidade à madeira.

Alguns deles são: tratamento térmico, impregnação com polímeros ou monômeros, modificação química nas paredes celulares, deposição química de sais, açúcares, ácidos e organometálicos (MAGALHÃES & SHIMIZU, 2008) e mais recentemente impregnação com nanopartículas metálicas e cerâmicas (PANTANO et al., 2018; ZANATTA et al., 2018a; CASADO SANZ et al., 2019; GALLIO et al., 2021).

A escolha do tratamento a ser utilizado depende da aplicação que se dará a madeira ao término do processo, pois a melhora de determinadas propriedades e o custo final material estão diretamente ligados ao método escolhido.

O tratamento térmico, denominado de termorreificação, é capaz de causar o escurecimento da madeira, aumento da dureza (SCHULZ et al., 2020) e maior durabilidade biológica (fungos e cupins) (PRZYBYSZ et al., 2013; MEDEIROS, 2021), porém também é capaz de causar uma diminuição no módulo de ruptura (MOR) e na massa específica (GALLIO et al., 2019).

A utilização de álcool furfurílico é um processo de modificação química da madeira, também é capaz de causar o escurecimento e maior resistência biológica (ACOSTA et al., 2020a; SKREDE et al., 2019), além de aumento da dureza e rigidez da madeira, porém a resistência a impactos é diminuída e são necessárias duas etapas de tratamento, a impregnação à vácuo e a polimerização em estufa (PAPADOPOULOS et al., 2019; GALLIO et al., 2019; ACOSTA et al., 2020b).

Outros monômeros têm sido utilizados neste processo, como estireno (poliestireno), metilmetacrilato (polimetilmetacrilato) e vinil acetato (polivinilacetato). Em geral, a aplicação desse tipo de tratamento causa uma significativa melhora nas propriedades físicas e mecânicas da madeira, importante quando sua utilização for a nível estrutural (ACOSTA et al., 2020b; ACOSTA et al., 2020c; ACOSTA et al., 2021b).

A utilização de nanomateriais no tratamento e preservação da madeira é recente e vem sendo cada vez mais estudada. Alguns dos óxidos nanoparticulados já estudados são dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ), óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), dióxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ), dióxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ), dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), trióxido de boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ) e trióxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), além de outros materiais como nanopartículas como de prata, zinco, borato de zinco, borato de cobre e nanoargilas (KARTAL; GREEN; CLAUSEN, 2009; MANTANIS et al., 2014; TERZI et al., 2016; BAK; NÉMETH, 2018; ZANATTA et al., 2018; PAPADOPOULOS et al., 2019; HOLY et al., 2020; ALFIERI et al., 2021).

Os nanomateriais podem conferir a madeira hidrofobicidade, proteção a luz UV, ao fogo e a ação de micro-organismos e insetos, além de melhorar suas propriedades mecânicas (PAPADOPOULOS et al., 2019).

Não se tem registros no Brasil de empresas que tratem a madeira com materiais nanoestruturados para venda, porém nos Estados Unidos da América (EUA) já existem tratamentos comerciais com carbonato de cobre nanoestruturado, obtido

através de processos top-down, em que o material é moído até a obtenção de nanoestruturas (EVANS; MATSUNAGA; KIGUCHI, 2008). Segundo Civardi et al. (2016), desde o lançamento desse tratamento em 2006, mais de 75% da madeira residencial tratada nos EUA utiliza o cobre micronizado.

#### **4 Utilização de nanopartículas na proteção/preservação da madeira**

Os óxidos nanoestruturados vêm sendo amplamente estudados para conferir proteção a agentes bióticos e abióticos, além de melhorar outras propriedades da madeira.

Nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  foram utilizadas por Zanatta et al. (2018a) e Acosta et al. (2021a) em um processo de modificação química, em que os cristais cresciam diretamente na superfície da madeira em um processo solvotermal assistido por micro-ondas, este material foi capaz de retardar a perda de massa pelo fogo (menor inflamabilidade), conferir maior estabilidade térmica e hidrofobicidade, além de proteção a luz UV, diminuindo a variação da cor de madeiras expostas. O  $\text{TiO}_2$  impregnado através de pressão é capaz de aumentar a dureza da madeira, conferir proteção contra fungos apodrecedores, entre outras propriedades já observadas para o mesmo material (ZANATTA et al., 2018c; HOLY et al., 2020).

O óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ou alumina, torna a madeira menos inflamável, além de não interferir negativamente nas propriedades mecânicas como flexão estática e dureza (GALLIO et al., 2021). A alumina também foi capaz de inibir a perda da massa pela ação de fungos (GALLIO, 2020; HOLY et al., 2020).

Alfieri et al. (2021) observaram que nanopartículas metálicas de Ag e Zn, além de óxidos como  $\text{CuO}$  e  $\text{SiO}$ , melhoram a repelência a água e aumentam a estabilidade dimensional da madeira tratada. Dos quatro nanomateriais, o zinco foi o menos eficiente contra fungos.

A depender do método utilizado para tratar a madeira, que pode ser impregnação por vácuo-pressão, modificação química, pintura com tintas especiais, entre outros, existe a possibilidade de lixiviação do material, ou seja, o desprendimento do tratamento da madeira quando entra em contato com a água (KARTAL et al., 2009; MANTANIS et al., 2014; TERZI et al., 2016).

O boro nanoparticulado possui excelente ação contra a perda de massa por fungos, além de causar a mortalidade de cupins (ação inseticida, não só repelente),

porém ao ser exposto a água se desprende completamente, perdendo sua ação. Outros óxidos também apresentaram alta porcentagem de lixiviação como  $\text{CeO}_2$  89,9%,  $\text{TiO}_2$  81,3%,  $\text{SnO}_2$  85,2% e  $\text{B}_2\text{O}_3$  61,2% (KARTAL et al., 2009; TERZI et al., 2016).

O óxido de cobre e zinco, estão entre os óxidos que menos apresentaram problemas de lixiviação nos estudos de Kartal et al. (2009), Clausen et al. (2011), Mantanis et al. (2014) e Terzi et al. (2016). Existem algumas diferenças entre os resultados, que podem ser causados pelo método de síntese das nanopartículas, método de impregnação, tamanho de partículas, dentre outros (JIN; WALCHESKI; PRESTON, 2008). O  $\text{CuO}$  e o  $\text{ZnO}$  têm apresentado resultados promissores para o tratamento da madeira em diversas pesquisas.

Mantanis et al. (2014) observaram que o  $\text{CuO}$  e o  $\text{ZnO}$  foram excelentes protetores contra a ação do fungo de podridão branca *Trametes versicolor*, porém nenhum dos dois protegeu a madeira contra a ação do fungo de podridão parda *Tyromyces palustres*. Já contra a ação dos cupins, apenas o  $\text{ZnO}$  forneceu resultado satisfatório. Kartal et al. (2009) observaram o mesmo comportamento para os cupins, porém observaram uma menor eficiência do  $\text{ZnO}$  contra fungos de podridão branca e parda, considerando-o ineficiente. Já o  $\text{CuO}$  foi eficiente contra os fungos *T. versicolor* (branca) e *Gloeophyllum trabeum* (parda) e ineficiente contra o *Antrodia* sp. (parda).

Além de possuir a propriedade inseticida, o  $\text{ZnO}$  ainda auxilia na diminuição da absorção de água, na variação de volume por inchamento (TERZI et al., 2016), melhora a estabilidade térmica, confere proteção a raios ultravioleta e reduz a inflamabilidade (DONG et al., 2017; FAVARIM; LEITE, 2018). Outras propriedades como MOE, MOR e compressão paralela as fibras também foram melhoradas com a impregnação com nanopartículas de cobre e  $\text{ZnO}$ , apenas a dureza foi diminuída segundo o estudo de Akhtari et al. (2012).

Todas as nanopartículas utilizadas nos estudos citados foram obtidas comercialmente para a realização dos mesmos, não constando nenhuma informação de como foram sintetizadas e, na maioria dos casos, também não possui informação sobre tamanho da partícula.

Mais recentemente, alguns pesquisadores começaram a testar nanopartículas de  $\text{CuO}$  biossintetizadas, ou sintetizadas via química verde (o termo biossíntese tem sido substituído, pois é mais utilizado quando se trata de metabolismo celular), os resultados são promissores, demonstrando que as  $\text{CuONPs}$  sintetizadas por extratos

de plantas são mais eficientes contra fungos de apodrecimento do que as que foram obtidas comercialmente (SHINY et al., 2021). Além de conferirem proteção contra cupins em ensaio de campo por pelo menos 6 meses (SHINY et al., 2019).

## Capítulo 3 – Efeito da temperatura de calcinação na síntese verde de óxidos de cobre e zinco

### 1 Introdução

A síntese verde é um método que não utiliza produtos químicos tóxicos, não gera resíduos contaminantes e, em geral, não usa elevadas temperaturas ou pressões. Estes fatos a tornam uma alternativa para obtenção de materiais de forma mais amigável ambientalmente e também mais barata (GUIMARÃES et al., 2021; SHINY et al., 2019).

Já foram utilizadas uma infinidade de espécies de plantas para sintetizar os mais diversos materiais, como nanopartículas de prata (Ag), ouro (Au), óxido de cobre (CuO), óxido de zinco (ZnO), óxido de magnésio (MgO), dentre outros (SINGH et al., 2018; CHANDRA et al., 2020; ABINAYA et al., 2021).

Várias espécies de eucalipto já foram aplicadas na obtenção de nanopartículas, tais como *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus robusta*, *Eucalyptus oleosa*, *Eucalyptus dunnii* e *Eucalyptus grandis* (DUBEY et al., 2009; SULAIMAN et al., 2013; ALI et al., 2015; MO et al., 2015; POURMORTAZAVI et al., 2015, CRUZ, 2019).

A síntese verde, apesar de se basear em um mesmo princípio, tem diversas variáveis como tempo de síntese, temperatura, pH, concentração de sal precursor, volume de extrato e também temperatura de calcinação. Alguns autores relatam que não necessitam calcinar o material obtido (SARKAR et al., 2020; SHINY et al., 2021), entretanto os que utilizam desse recurso, divergem quanto a temperatura e tempo do mesmo (MATINISE et al., 2017; MURALI et al., 2017; SUKUMAR et al., 2020). Os autores que não utilizaram desse recurso relataram a obtenção de nanopartículas apenas com a secagem, porém em geral existe a necessidade do tratamento térmico para auxiliar a nucleação e o crescimento da partícula, quanto menor a temperatura necessária, menor o gasto energético do processo.

Em pesquisa anterior, o CuO e o ZnO cristalinos foram obtidos utilizando temperaturas de calcinação entre 500 e 700 °C com extratos de *E. dunnii* (CRUZ, 2019). Porém, essas temperaturas são demasiadamente altas considerando o gasto de energia da mufla e também de tempo, pois o tempo de calcinação só começa a contar após o forno atingir a temperatura desejada. Além de que, quanto maior a

temperatura, maior o diâmetro médio de cristalito, devido ao processo de nucleação (COSTA et al., 2011; SILVA et al., 2011).

Sendo assim, este trabalho teve como objetivo averiguar a influência da temperatura utilizada na calcinação do material, afim de determinar qual a menor temperatura que poderia ser utilizada na obtenção dos dois óxidos (CuO e ZnO) puros e cristalinos.

## **2 Materiais e métodos**

### **2.1 Obtenção e processamento das folhas**

As folhas das espécies *Eucalyptus dunnii* Maiden foram obtidas em uma propriedade particular no interior da cidade de Morro Redondo, estado do Rio Grande do Sul. As árvores possuíam em torno de 6 anos de idade e encontravam-se na mesma posição solar, a coleta se deu no mês de outubro no meio da tarde.

Após coletadas, as folhas foram secas em estufa com circulação forçada de ar por 48 h a 36 °C e moídas em moinho de facas tipo Willey. O pó não foi peneirado, sendo utilizadas todas as granulometrias para a extração, e manteve-se o mesmo sob refrigeração a 4° C e ao abrigo de luz.

### **2.2 Preparo do extrato**

Para a extração aquosa das folhas de *E. dunnii*, adicionou-se em erlenmeyers de 250 mL, 10g do pó de folhas e 100 mL de água deionizada, a extração se deu em banho termostático a 80 °C por 75 min. A escolha dos parâmetros de extração foi realizada em trabalho anterior (CRUZ, 2019).

Após a extração, as soluções foram centrifugadas a 3200 rpm por 10 min e filtradas a vácuo com papel filtro de celulose, e os extratos transferidos para frascos com rosca e mantidos a 4°C na ausência de luz.

### **2.3 Síntese verde de nanopartículas de CuO e ZnO**

Para a síntese verde de nanopartículas foram utilizados como sais precursores acetato de cobre (Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O; Dinâmica, Padrão Analítico teor 98-102%) e

acetato de zinco ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; Synth, Padrão Analítico teor 98-101%). Em erlenmeyers de 100 mL foram adicionados 1 g de sal precursor e 20 mL de extrato, a solução foi vertida lentamente e permaneceu sob agitação magnética vigorosa a 80 °C por 20 min, a solução de síntese utilizando acetato de cobre torna-se verde, enquanto que a que utiliza acetato de zinco mantém a cor amarelada do extrato, pois o sal produz uma solução incolor.

Transcorrido o tempo a mesma foi transferida para cápsulas de evaporação e levada ao forno tipo mufla sem pré aquecimento (rampa de aquecimento de aproximadamente 12 °C/min<sup>-1</sup>), na qual permaneceu por 2 h após atingir as temperaturas de 100, 200, 300, 400 e 500 °C.

Após calcinadas as amostras foram dispersas com auxílio de almofariz e pistilo de porcelana e armazenadas para a caracterização.

## 2.4 Caracterização por difração de raios-X

Para determinar a estrutura cristalina dos óxidos realizou-se a análise no Difratorômetro de Raios X (Bruker, D8 Advance) pertencente ao Centro de Microscopia da Região Sul (CEME-SUL) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG), utilizando radiação  $\text{Cu K}\alpha_1$  ( $\lambda=1,5418\text{\AA}$ ), com 40 kV e 340 mA em um intervalo de 10 a 90° com varredura de 0.05°/min.

O arquivo CIF utilizado para identificar os picos cristalinos dos difratogramas foi obtido da base de dados de acesso livre COD (Crystallography Open Database). Sendo que a geração dos difratogramas, visualização da estrutura tridimensional e dos planos hkl foi realizada através do software Mercury 4.0.0.

Posteriormente, determinou-se o tamanho médio de cristalito através da equação de Debye-Scherrer (Equação 1) (KLUG, 1962). O FWHM (largura a meia altura) dos três picos principais dos difratogramas foi obtido através do software X'Pert HighScore Plus.

$$t_c = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (1)$$

Em que:

$t_c$  = tamanho do cristalito;

$k$  = constante de Scherrer: ausência de informação de forma (0,91);

$\theta$  = ângulo de difração;

$\beta$  = metade da largura total (FWHM) do pico;

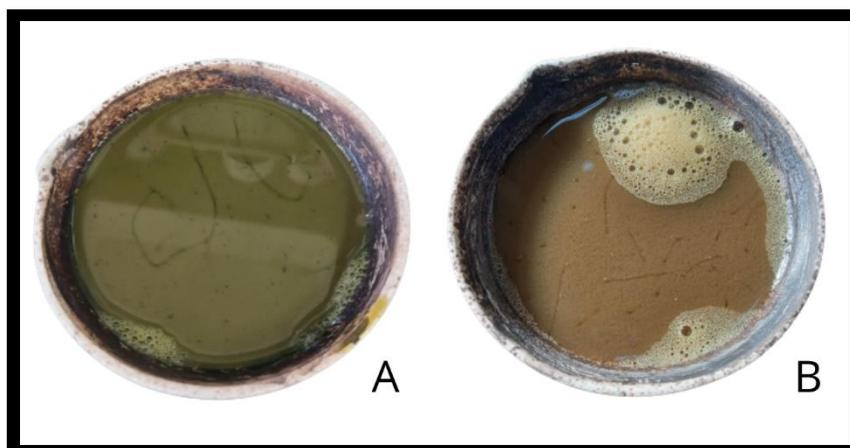
$\lambda$  = comprimento de onda de raios-X.

### 3 Resultados e discussão

O extrato aquoso obtido das folhas de *E. dunnii* possuía coloração amarela. O extrato é rico em compostos fenólicos, os quais são excelentes antioxidantes e estão ligados a síntese verde, pois são capazes de doar elétrons em meio aquoso (CUVELIER et al., 1992; ÁNGEL; GONZÁLEZ, 1999; GUIMARÃES et al., 2021).

A Figura 4 demonstra as soluções de síntese dentro das cápsulas de evaporação, antes de serem levadas a mufla. Pode-se observar na imagem que existe uma separação entre material insolúvel e o líquido, além da coloração diferente para cada óxido. Na solução de síntese utilizando o acetato de cobre houve a separação de sólido avermelhado, provavelmente referente a oxidação do cobre em  $\text{Cu}_2\text{O}$  (óxido cuproso).

Shiny et al. (2019) utilizaram extratos de diferentes plantas para sintetizar  $\text{CuO}$ , segundo os autores, a presença de  $\text{CuO}$  NPs era indicada pela mudança de coloração da solução de verde azulado (característica do sal precursor) para verde escuro.

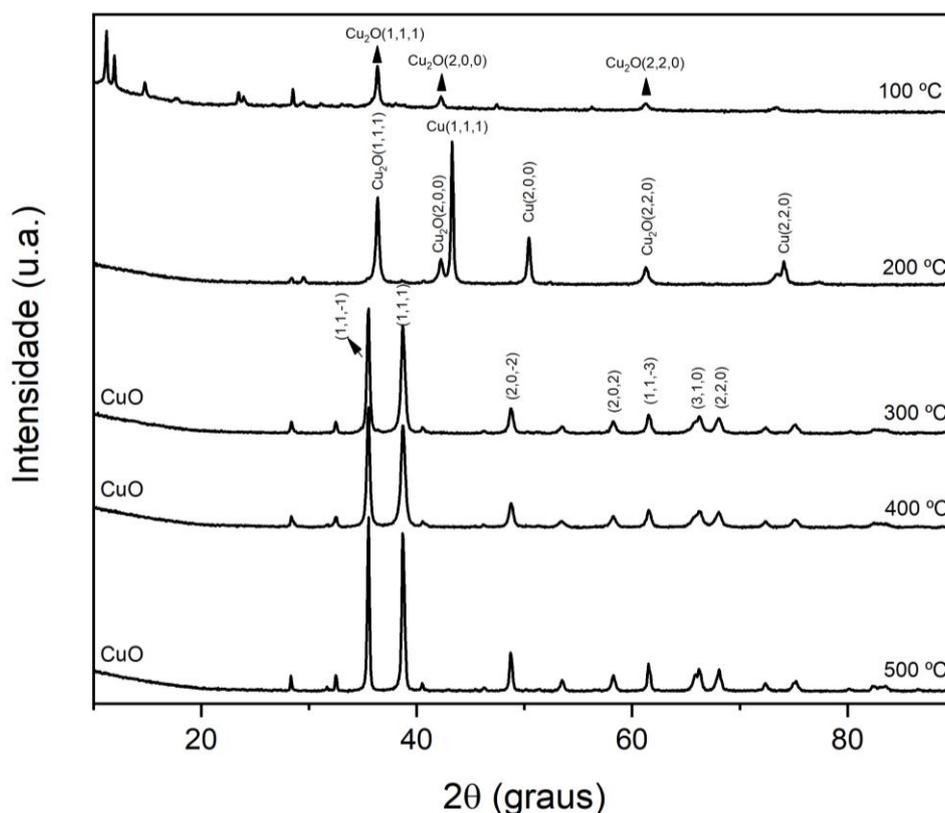


Fonte: Autor, 2022.

Figura 4 - Soluções de síntese de CuO (A) e ZnO (B) nas cápsulas de evaporação antes de serem levadas para a mufla.

Após o processo de calcinação, as amostras referentes ao cobre possuíam coloração preta, enquanto as referentes ao zinco possuíam cor acinzentada, a qual clareava conforme a temperatura de calcinação aumentava. Esse comportamento era esperado, pois o CuO é naturalmente preto e o ZnO branco, a coloração cinza das amostras contendo zinco provavelmente se deu devido a queima dos componentes orgânicos provenientes do extrato.

Os difratogramas das amostras contendo cobre (Figura 5) demonstraram que havia material cristalino em todas as temperaturas utilizadas. A 100 °C haviam picos referentes ao Cu<sub>2</sub>O (COD ID 9005769) e ainda picos não identificados, provavelmente provenientes de algum composto formado pelo cobre e material orgânico. A 200 °C haviam picos referentes ao Cu<sub>2</sub>O e ao Cu (cobre metálico) (COD ID 5000216), sendo que o Cu estava provavelmente sendo estabilizado por compostos orgânicos ainda presentes na amostra, pois segundo KIM et al. 2004 ele é facilmente oxidado a Cu<sub>2</sub>O a temperatura ambiente e na presença de ar. O CuO (COD ID 7212242) desejado só foi obtido a partir dos 300 °C.



Fonte: Autor, 2022.

É possível observar que nas temperaturas de 300 e 400 °C os difratogramas são semelhantes, enquanto que a 500 °C ocorre um aumento da intensidade e consequente diminuição da largura dos picos. Esse fato acarretou numa diferença no tamanho médio de cristalito calculado, o qual foi de 24,65, 26,32 e 34,94 nm respectivamente. Resultados semelhantes aos encontrados por Sivaraj et al. (2014a) que foi de 26 nm, menores que os 46 nm encontrados por Sivaraj et al. (2014b) e maiores que os 16,78 nm obtidos por Ijaz et al. (2017).

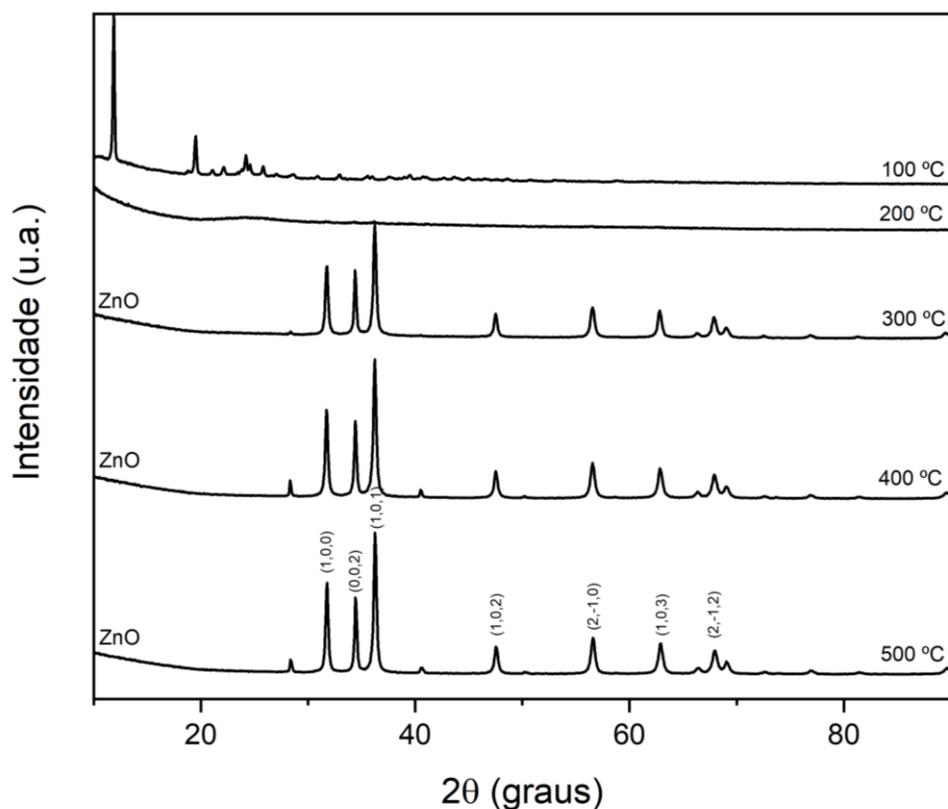
Shiny et al. (2019) observaram tamanhos muito diferentes de partículas de CuO dependendo da planta utilizada para a síntese verde. Os autores utilizaram folhas de *Azadirachta indica*, *Lantana camara* e *Pongamia pinnata*, além da casca do fruto de *Citrus reticulata* e obtiveram os tamanhos de 138 a 380 nm, 33 a 46 nm, 466 nm a 2 µm e 259 a 519 nm respectivamente. Os autores não discutem em seu trabalho a causa dessa diferença, porém demonstram que as partículas maiores do que 100 nm não apresentam atividade antifúngica, pois não foram capazes de inibir o crescimento

Figura 5 - Difratograma das amostras contendo cobre obtidas a 100, 200, 300, 400 e 500 °C. dos fungos de podridão branca e parda em nenhuma concentração testada.

Em estudo anterior (CRUZ, 2019) obteve CuO de 24,73 nm utilizando a mesma metodologia deste trabalho e calcinando a 500 °C, as mesmas foram eficientes na inibição do crescimento de dois fungos de podridão branca, porém dependia da concentração utilizada.

O comportamento das amostras contendo zinco foi diferente, é possível observar nos difratogramas (Figura 6) que havia material cristalino não identificado a 100 °C, porém a 200 °C a amostra se tornou amorfa. O ZnO (COD ID 2300450) também só foi obtido a partir dos 300 °C. Diferente do CuO, os tamanhos médios de cristalitos do ZnO foram semelhantes para as três temperaturas, sendo de 35,15, 34,18 e 37,04 nm respectivamente.

O diâmetro médio é menor que o obtido na síntese utilizando *Ocimum basilicum*, *Coriandrum* e *Trifolium pretense* que foram de 50, 66 e 70 nm respectivamente e maiores que 11,6 e 18 nm que foram alcançados utilizando *Eucalyptus globulus* e *Azadirachta indica* (DOBRUCKA; DŁUGASZEWSKA, 2015; GNANASANGEETHA; SARALATHAMBAVANI, 2013; SALAM et al., 2014; REDDY et al., 2017; ELUMALAI E VELMURUGAN, 2015).



Fonte: Autor, 2022.

Figura 6 -Difratograma das amostras contendo zinco obtidas a 100, 200, 300, 400 e 500 °C.

Shiny et al. (2021) que já tinham obtido CuO NPs, também obteve ZnO NPs com 34-37 nm utilizando extrato de *L. camara* sem tratamento térmico. Porém, em geral não é comum a obtenção de ZnO NPs sem aplicação de calcinação, Matinise et al. (2017) observou a formação de ZnO apenas após tratamento a 500 °C, outros autores como Elumalai e Velmurugan (2015) e Murali et al. (2017) também realizaram tratamento com temperaturas entre 400 e 500 °C.

A autora também obteve ZnO de  $t_c$  32,24 nm utilizando calcinação a 500 °C em pesquisa anterior (CRUZ, 2019), sendo que o óxido foi eficiente na inibição de fungos de podridão branca em todas as concentrações testadas.

A partir da observação da difração de raios-X das amostras foi possível determinar que a menor temperatura em que se obtém os dois óxidos desejados é a de 300 °C, sendo esta a escolhida para a síntese e os estudos subsequentes.

#### 4 Conclusão

A temperatura de calcinação influencia diretamente na obtenção dos óxidos de cobre e zinco. A amostra de cobre submetida a temperatura de 100 °C apresentou no difratograma picos não identificados e outros referentes ao óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), a 200 °C possuía picos característicos do  $\text{Cu}_2\text{O}$  e também de cobre metálico (Cu), o óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ) foi obtido apenas a 300 °C, o incremento da temperatura acarretou apenas no aumento do tamanho do cristalito.

A amostra de zinco submetida a 100 °C possuía apenas picos não identificados, a 200 °C era completamente amorfa e a partir dos 300 °C obteve-se o óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), o incremento da temperatura não provocou diferença significativa no tamanho do cristalito.

Conclui-se que a partir da caracterização por difração de raios-X foi possível determinar que a temperatura de 300 °C é a ideal para a obtenção dos dois óxidos de forma pura e cristalina.

## Capítulo 4 – Avaliação de propriedades físicas e mecânicas da madeira de *Pinus elliottii* tratada com CuO, ZnO e CuO/ZnO sintetizados via química verde

### 1 Introdução

O *Pinus elliotti* é uma das espécies mais abundantes do gênero *Pinus*, é de rápido crescimento e sua madeira pode ser utilizada para os mais diversos fins, como celulose e papel, extração de resina, produção de móveis e na construção civil (FLORIANO et al., 2009; MISSIO et al., 2015).

Diversos tratamentos têm sido propostos para diminuir ou eliminar características indesejáveis da madeira de algumas espécies, como susceptibilidade a biodeterioração, instabilidade dimensional, combustibilidade e baixa resistência mecânica (MAGALHÃES e SHIMIZU, 2008). Em geral um mesmo tratamento não é capaz de melhorar todas essas características, o que gera um foco em algum conjunto específico de propriedades. Por exemplo, o tratamento com  $Al_2O_3$  diminui a inflamabilidade, mas não altera propriedades mecânicas (GALLIO et al., 2021), a termorretificação torna a madeira mais escura (influencia no valor de mercado), mas a altas temperaturas causam perda de massa e diminui o módulo de ruptura (MOR) (GALLIO et al., 2019).

É interessante que um tratamento melhore determinadas propriedades sem impactar negativamente as demais, sendo que a escolha deste depende da aplicação que se dará a madeira tratada.

O tratamento de impregnação da madeira com óxidos de cobre (CuO) e zinco (ZnO) tem sido aplicado principalmente na prevenção da biodeterioração por fungos e insetos (MANTANIS et al., 2014; BAK e NÉMETH, 2018; AGUAYO et al., 2021; SHINY e SUNDARARAJ, 2021). Além disso, o ZnO já foi estudado quanto ao retardamento de chamas, proteção UV, estabilidade dimensional e hidrofobicidade (SOLTANI et al., 2013; FAVARIM e LEITE, 2018).

Existem poucas evidências da influência do tratamento utilizando esses óxidos nas propriedades físicas e mecânicas da madeira. Kookandeh, Taghiyari e Siahposht (2014) não observaram alterações significativas no MOE (Módulo de Elasticidade), MOR (Módulo de Ruptura), compressão paralela e dureza na madeira tratada com ZnO, já Akhtari et al. (2012) observaram aumento no MOR, inalteração no MOE e diminuição na dureza utilizando cobre e zinco. Porém, quanto ao composto CuO/ZnO,

parece ainda não haver estudos relatados quanto a sua influência em tais propriedades.

Além disso, os óxidos utilizados nos trabalhos citados foram obtidos comercialmente, e os autores não mencionam a forma como foram sintetizados e as vezes nem o diâmetro das partículas, o que pode influenciar na interação do tratamento com a madeira.

Sendo assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a influência do tratamento de impregnação com os óxidos CuO, ZnO e o compósito CuO/ZnO sintetizados via síntese verde nas propriedades físicas e mecânicas da madeira de *Pinus elliottii*.

## **2 Materiais e métodos**

### **2.1 Síntese verde**

Para as sínteses foram utilizados acetato de cobre ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e acetato de zinco ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) como sais precursores. Os procedimentos de síntese foram repetidos até se obter a quantidade necessária de cada material para o tratamento da madeira. O extrato das folhas de *Eucalyptus dunnii* Maiden foi preparado conforme os itens 2.1 e 2.2 do Capítulo 3.

#### **2.1.1 Óxidos metálicos**

Em enrlenmeyers separados adicionou-se 10 g de sal precursor e 200 mL de extrato, a solução foi mantida sob agitação magnética vigorosa a 80 °C por 20 min. Transcorrido o tempo, a solução de síntese foi transferida para cápsulas de evaporação e levada ao forno tipo mufla a temperatura ambiente, o forno foi ligado até atingir 300 °C (aquecimento de 12 °C/min<sup>-1</sup>), permanecendo por 2 h.

#### **2.1.2 Compósito**

Na síntese do compósito, em um mesmo enrlenmeyer foram adicionados 5 g de cada sal precursor e 200 mL do extrato. O restante do procedimento de síntese foi o mesmo do item anterior.

### 2.1.4 Caracterização por Difração de raios-X

A caracterização por Difração de raios-X dos óxidos obtidos via síntese verde se deu conforme o item 2.4 do Capítulo 3.

## 2.2 Tratamento da madeira

### 2.2.1 Confeção dos corpos de prova

Foram utilizadas tábuas do lenho juvenil da madeira *Pinus elliottii* var. *elliottii* (idade aproximada de 25 anos), das quais confeccionou-se corpos de prova bem orientados e completamente isentos de defeitos com dimensões radial x tangencial x longitudinal de 1,5cm x 1,5cm x 25cm, respectivamente.

Após confeccionados, os corpos de prova (amostras) foram acondicionados em sala climatizada, com temperatura ( $20\pm 3$  °C) e umidade relativa ( $65\pm 3\%$ ) controladas, permanecendo nessas condições até massa constante após três pesagens sucessivas, o qual refere-se ao teor de umidade de equilíbrio higroscópico de 12%.

### 2.2.2 Impregnação

O experimento consistiu em 5 tratamentos os quais estão demonstrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Concentrações do dispersante poliacrilato de sódio (PAS) e dos óxidos (CuO, ZnO e CuO/ZnO) na suspensão para impregnação da madeira.

| Tratamento | Concentração                                 |
|------------|--|
| Controle   | 0  |
| PAS        | 0,5% em função da concentração de partículas |
| CuO        | 2%   |
| ZnO        | 2%   |
| CuO/ZnO    | 2%   |

O poliacrilato de sódio (PAS) foi utilizado como dispersante, para manter os óxidos em suspensão, pois os mesmos não são solúveis em água. O tratamento somente com PAS foi submetido as mesmas análises que o restante, visando determinar a possível influência do polímero nos resultados.

Para a determinação da massa de partículas considerou-se uma razão massa/massa entre as partículas e a água destilada, sendo assim em 1350 g de água destilada foram adicionados 27 g de cada tratamento com óxidos. O mesmo método foi utilizado para determinar a massa de dispersante, porém em relação a massa de óxido, sendo assim foram adicionados 1,35 g de dispersante a cada 27 g de óxido.

Para realizar a impregnação da suspensão preservante na madeira foi utilizada uma autoclave horizontal de escala laboratorial, por meio do processo de célula cheia (Bethell). Na primeira etapa, utilizando uma bomba de vácuo aplicou-se um vácuo inicial por 15 minutos, o qual tem como objetivo a retirada do ar do interior da câmara e da madeira, bem como, a abertura de poros.

Na segunda etapa a suspensão preservante foi introduzida na câmara por diferença de pressão entre o ambiente interno (câmara da autoclave) e externo (ambiente), e com auxílio de um compressor, submeteu-se o conteúdo no interior do cilindro à uma pressão de 8kgf/cm<sup>2</sup> por 30 min.

Após tratados, as amostras foram novamente acondicionadas em sala climatizada, nas mesmas condições citadas anteriormente, permitindo a fixação do preservante no interior da madeira.

### **2.3 Morfologia e distribuição das partículas na madeira**

A morfologia das partículas e a presença das mesmas no interior das madeiras tratadas foram avaliadas com o uso de um microscópio eletrônico de varredura – MEV SSX-550 Superscan (Shimadzu Scientific Instruments). A partir das amostras do ensaio de flexão estática (item 2.4), e com uso de bisturi e lâmina, retiraram-se pequenos pedaços de madeira da face transversal de todos os tratamentos, as amostras foram submetidas ao recobrimento com ouro para serem analisadas.

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas na face transversal da madeira, visando determinar se o tratamento foi eficiente em depositar as partículas no interior da madeira e não apenas em seu exterior.

Para analisar o interior, retirou-se uma camada visivelmente escurecida pela presença das partículas das faces transversais de todos os cps, a amostra para análise de MEV só foi retirada após este procedimento. A deposição de partículas no exterior da madeira foi visível pela mudança de coloração da mesma, porém seu interior continuava com a cor característica.

## 2.4 Propriedades físicas

Foram determinadas a massa específica aparente ( $\rho_{12}$ ) (Equação 3) seguindo determinações da norma ASTM D 2395 (2017) e o ganho de massa (%) (Equação 4) após os tratamentos. Na Tabela 2 encontram-se as equações utilizadas para obtenção dos resultados. Foram utilizadas as mesmas amostras para determinar as duas variáveis.

Tabela 2 - Equações utilizadas para calcular a massa específica aparente e o ganho de massa das madeiras tratadas.

| Variável                  | Equação   |
|---------------------------|---|
| Massa específica aparente | $\rho_{12} = \frac{M_{12}}{V_{12}} \quad (3)$           |
| Ganho de massa (%)        | $GM(\%) = \frac{(M_f - M_i)}{M_i} \times 100 \quad (4)$ |

Em que:  $\rho_{12}$  – massa específica aparente à 12% de umidade ( $g/cm^3$ );  $M_{12}$  – massa da amostra na condição de 12% de umidade (g);  $V_{12}$  – volume da amostra na condição de 12% de umidade ( $cm^3$ ); GM (%) – ganho de massa em porcentagem;  $M_f$  – massa após o tratamento (g);  $M_i$  – massa antes do tratamento (g).

## 2.5 Propriedades mecânicas

O ensaio de flexão estática e dureza Janka foram realizados conforme recomendações e adaptações da norma ASTM D143 (2014). Estes foram realizados em uma máquina universal de ensaios EMIC (modelo DL 300), equipada com célula de carga de 3 toneladas e sistema computadorizado de aquisição de dados.

O ensaio de flexão estática forneceu o módulo de elasticidade (MOE) e o módulo de ruptura (MOR). O ensaio de dureza Janka forneceu a resistência, em MPa, que as amostras ofereceram a penetração de uma esfera de 1  $cm^2$  de diâmetro nas faces tangencial e radial, até uma profundidade de 0,55 cm.

## 2.6 Estabilidade térmica

A estabilidade térmica das amostras tratadas e não tratada foi realizada através de análise termogravimétrica em um equipamento Navas Instrument TGA 1000, com

os seguintes parâmetros adotados: temperatura inicial ambiente até 105 °C (rampa de umidade), de 105 °C a 600 °C (rampa de voláteis), taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> e fluxo de gás nitrogênio (vazão de 1 L.min<sup>-1</sup>).

## 2.7 Análise estatística

Os resultados foram submetidos ao teste de pressupostos, sendo eles quanto à normalidade pelo teste de Shapiro Wilk; à homocedasticidade pelo teste de Hartley; e, à independência dos resíduos por análise gráfica.

Posteriormente, por ter atendido a todos os pressupostos e se tratar de uma análise paramétrica, os resultados foram submetidos à análise de variância através do teste F ( $p \leq 0,05$ ), com exceção da massa específica aparente ( $\rho_{12}$ ) que precisou passar por uma transformação de dados, através do cálculo da raiz quadrada, pela equação  $x^1 = \sqrt{x+1}$ . Após a transformação, os dados da variável atenderam aos pressupostos e então, deu-se seguimento a ANOVA.

Em caso de significância estatística na análise de variância, as médias de cada variável foram comparadas através de testes de média. Os tratamentos foram comparados entre si, pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ) e também de forma individual com o controle, pelo teste de Dunnet ( $p \leq 0,05$ ).

## 3 Resultados e discussão

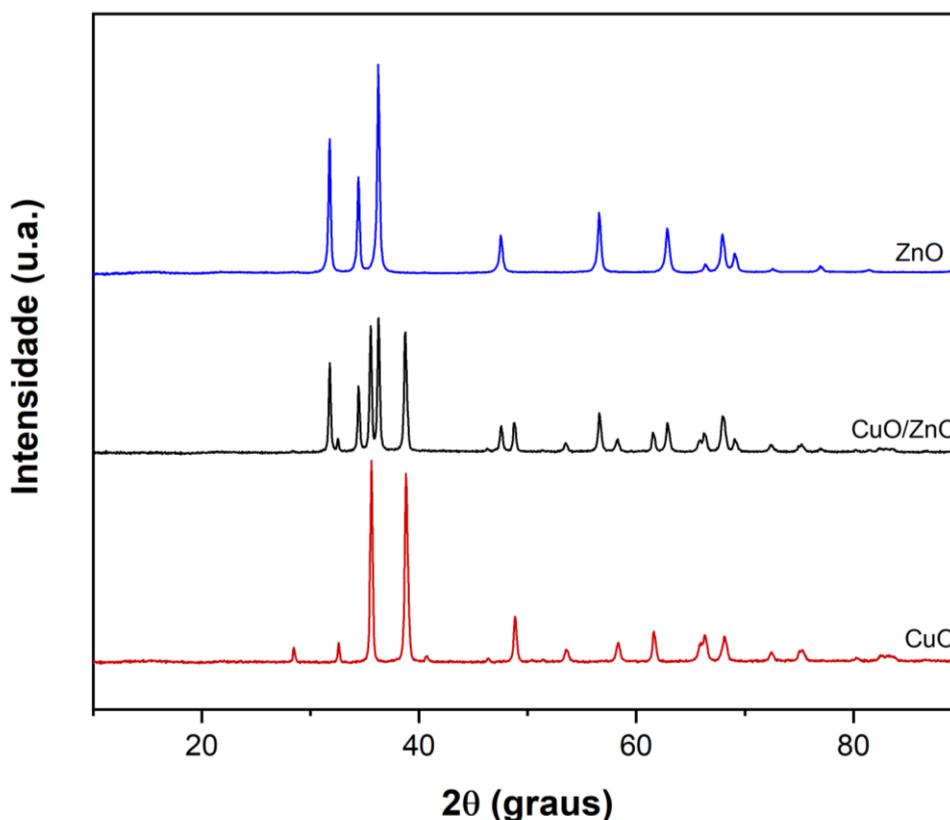
### 3.1 Síntese e caracterização dos óxidos

O rendimento em gramas a cada solução de 200 mL de síntese foi em média de 4,633g para o CuO, 4,445g para o ZnO e 4,508g para o CuO/ZnO.

A Figura 7 apresenta os difratogramas dos óxidos e do compósito obtidos via síntese verde, pode-se observar que o compósito apresenta diversos picos característicos dos dois óxidos. A temperatura de calcinação de 300 °C discutida no capítulo anterior foi eficiente na obtenção do compósito CuO/ZnO de forma pura e cristalina.

O difratograma do compósito apresentou picos padrões do CuO de fase monoclinica e estrutura cristalina cúbica de face centrada (COD ID 7212242), e picos

padrões do ZnO característicos da estrutura hexagonal do tipo wurtzita (COD ID 2300450).



Fonte: Autor, 2022.

Figura 7 - Difratomogramas das partículas de CuO, ZnO e CuO/ZnO obtidas a 300 °C

Na Tabela 3 estão listados os principais picos observados no compósito e o óxido ao qual pertencem. Alguns picos que podem estar sobrepostos pelo ângulo ser muito próximo, como corre em  $2\theta$  acima de 62, optou-se por retirar da lista.

Tabela 3 - Principais picos obtidos do difratograma do CuO/ZnO, o óxido ao qual pertence e o plano cristalino de referência.

| $2\theta$ | Óxido correspondente | (h, k, l) |
|-----------|----------------------|-----------|
| 31,79     | ZnO                  | 1,0,0     |
| 34,45     | ZnO                  | 0,0,2     |
| 35,57     | CuO                  | 1,1,-1    |
| 36,28     | ZnO                  | 1,0,1     |
| 38,72     | CuO                  | 1,1,1     |
| 47,58     | ZnO                  | 1,0,2     |
| 48,77     | CuO                  | 2,0,-2    |
| 56,60     | ZnO                  | 2,-1,0    |
| 58,26     | CuO                  | 2,0,2     |
| 61,54     | CuO                  | 1,1,-3    |
| 62,86     | ZnO                  | 1,0,3     |

Código dos padrões de difração: CuO COD ID 7212242 e ZnO COD ID 2300450.

Como forma de aproximar o tamanho médio de cristalito, calculou-se pela equação de Debye-Scherrer utilizando o diâmetro a meio altura dos picos mais intensos relacionados ao CuO e ao ZnO. O pico com 100% de intensidade foi o 36,28 relacionado ao ZnO, o segundo mais intenso foi o 35,57 com 93,88% relacionado ao CuO.

O tamanho médio de cristalito obtido foi de 38,65 nm para o CuO/ZnO, valor menor que os encontrados por Subramaniyan et al. (2018) que calcinou as amostras obtidas pelo método sol-gel a 200, 400 e 600 °C e obteve os tamanhos médios de 43, 74 e 94 nm. Já Fouda et al. (2020) obteve o tamanho de até 36,1 nm através da síntese verde utilizando biomassa de *Penicillium corylophilum* em que as partículas não passaram por tratamento térmico, apenas foram secas a 80 °C.

Phiwdang et al. (2013) sintetizaram CuO/ZnO através de várias frações molares de Cu e Zn pelo método de co-precipitação, através da DRX obteve um difratograma em que os principais picos de difração referente aos dois óxidos apresentaram intensidades próximas, muito semelhante ao deste estudo, na fração de 5:5 após calcinar a amostra a 600 °C.

Portanto, os resultados obtidos no presente estudo foram semelhantes aos já relatados por outros autores com diferentes métodos de síntese.

### **3.2 Avaliação da morfologia e distribuição das partículas na madeira**

Nas imagens da madeira controle (Figura 8A) e tratada com PAS (Figura 8B) não foram encontradas nenhum tipo de partículas, apenas estruturas anatômicas características da madeira e também alguns materiais rugosos provenientes da destruição das células causadas pelos cortes.

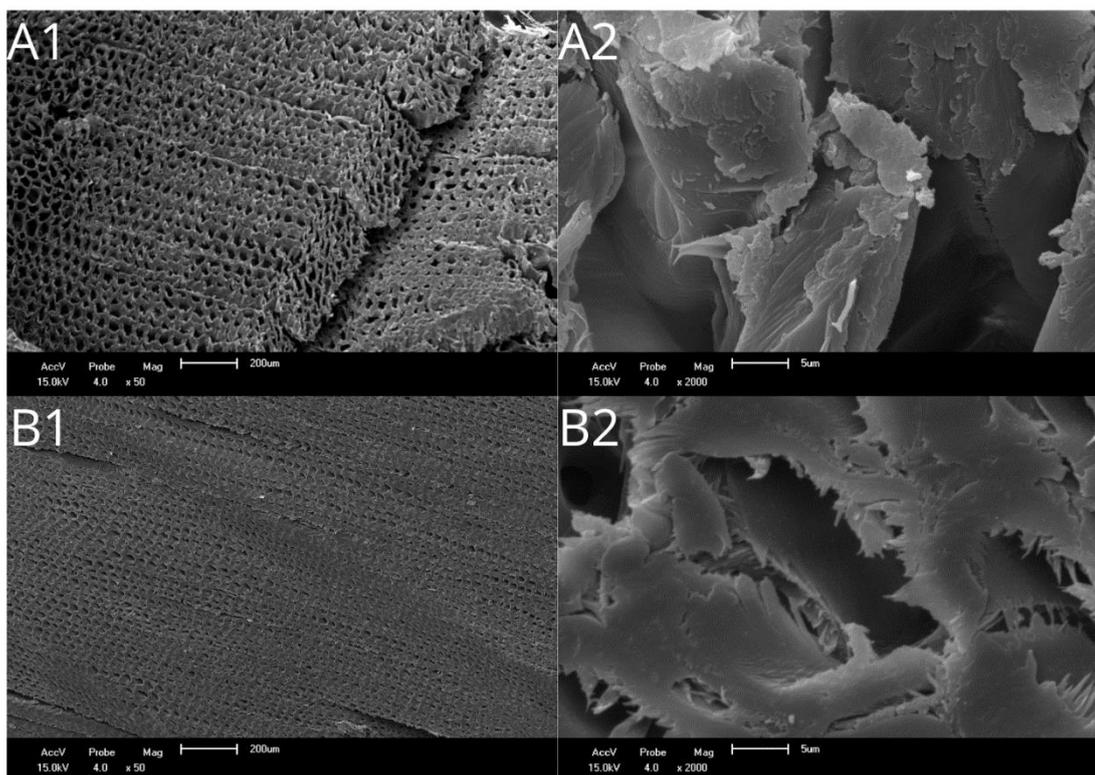


Figura 8 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra controle (A) e impregnada com poliacrilato de sódio (PAS) (B) nas magnificações de 50 (1) e 2000x (2).  
Fonte: Autor, 2022.

Nas imagens das madeiras tratadas com os óxidos (Figura 9), na magnificação de 2000x, é possível observar a presença de algumas partículas, indicando que houve pouca penetração do tratamento na madeira. Também pode-se observar que não há uma forma bem definida, além do tamanho grande das partículas, demonstrando que houve a formação de aglomerados.

Grandes aglomerados não são capazes de serem transportados ao interior da madeira, pois se tornam maiores que os espaços disponíveis no material. Não se sabe se a formação dos aglomerados ocorreu antes ou após a preparação da suspensão de impregnação, pois não foram feitas imagens das partículas anteriormente.

Provavelmente, houve a penetração das partículas menores, enquanto os maiores aglomerados permaneceram apenas na superfície da madeira. Uma forma de melhorar o tratamento seria realizando testes afim de aperfeiçoar a suspensão dos óxidos, Soares (2009) observou que mudanças de pH e temperatura afetam a viscosidade e a estabilidade de suspensões utilizando o PAS como dispersante.

Outra possibilidade seria aumentar o tempo em que a madeira permanece em contato com a suspensão de tratamento sob pressão no interior da autoclave, neste estudo foi de 30 min, já Zanatta et al. (2017) e Gallio et al. (2021) utilizaram 1 h e 30 min no tratamento com  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  respectivamente.

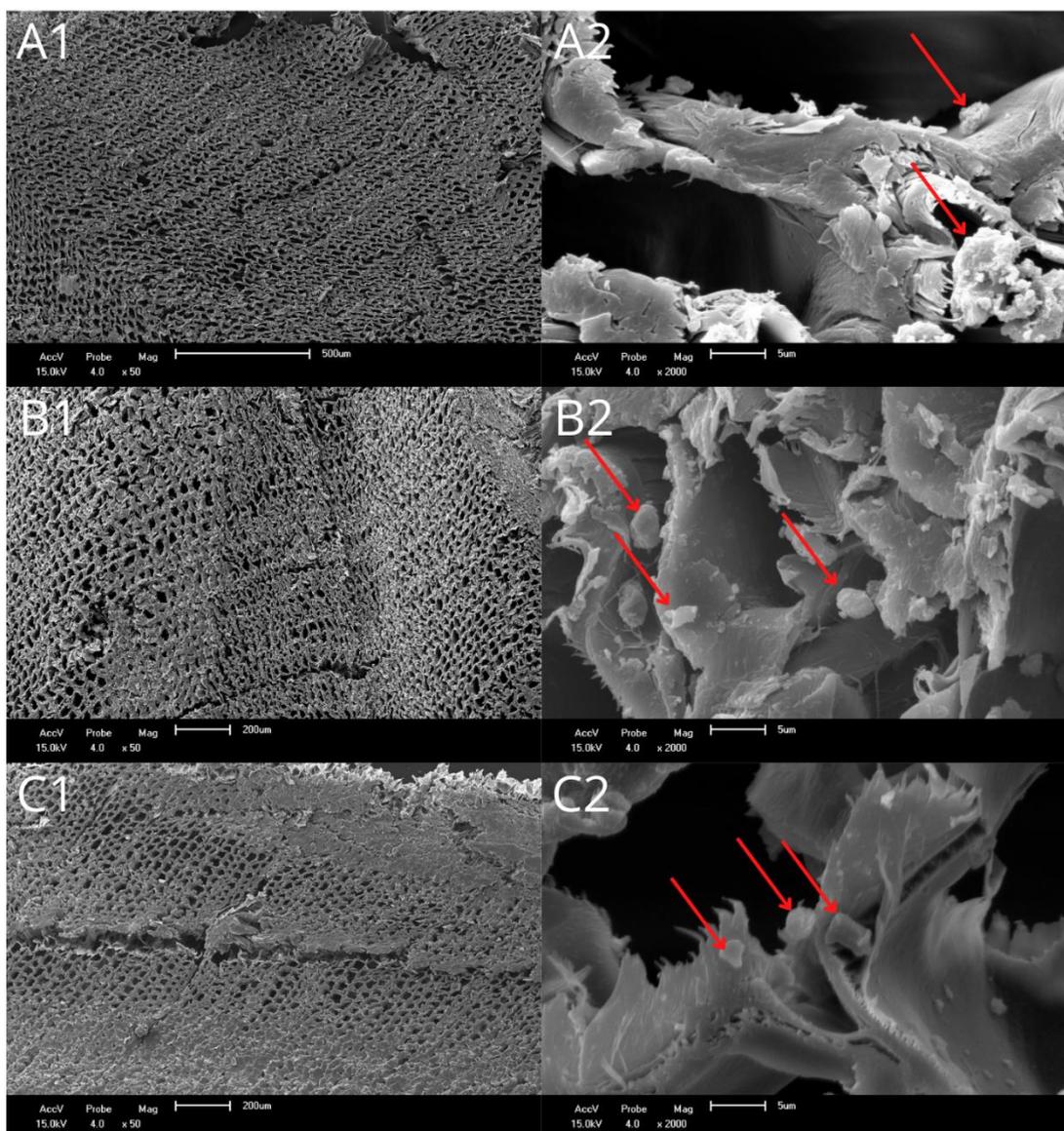


Figura 9 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da madeira impregnada com  $\text{CuO}$  (A),  $\text{ZnO}$  (B) e  $\text{CuO/ZnO}$  (C), nas ampliações de 50 (1) e 2000x (2).

Fonte: Autor, 2022.

As madeiras tratadas neste estudo apresentaram mudança notável em sua coloração, adquirindo cor escura proveniente dos óxidos, os quais foram preto ( $\text{CuO}$ ) e cinza escuro ( $\text{ZnO}$ ). A coloração será discutida em capítulo posterior, porém cabe aqui observar que apesar do interior da madeira manter a coloração original, isso não indica que não houve nenhuma penetração do tratamento. As imagens de MEV indicam a presença de partículas e outros autores que realizaram tratamento com

concentrações menores não observaram mudança brusca de coloração (SHINY e SUNDARARAJ, 2021; AGUAYO et al., 2021; PANTANO et al., 2018). Já Kartal et al. (2009) obtiveram coloração escura para a madeira tratada com CuO, porém as amostras das quais apresentaram as fotografias são de 25 x 25 x 5 mm, muito pequenos em relação aos utilizados neste estudo, e portanto, mais facilmente penetráveis.

Os óxidos obtidos neste estudo não tem uma forma definida, é possível observar pelas imagens de MEV que há partículas em forma de placas, outra mais arredondadas e também aglomerados de partículas de forma esférica.

Shiny et al. (2019) relataram a obtenção de partículas esféricas e também algumas semelhantes a placas de CuO sintetizados via química verde, já Sukumar et al. (2020) obtiveram CuO em forma de grãos de arroz. Murali et al. (2017) sintetizaram ZnO de formato hexagonal utilizando extrato de plantas, enquanto que Gnanasangeetha e SaralaThambavani (2013) obtiveram ZnO cúbico e em formato de flor, através das sínteses química e verde (extrato de folhas), respectivamente. Outros autores relatam formas esféricas para o composto CuO/ZnO obtidos pelos métodos de síntese verde e co-precipitação (FOUDA et al., 2013; PHIWDANG et al., 2013).

Sendo assim, o formato das partículas obtidas depende diretamente do método de síntese utilizado, e ainda, dos precursores que fazem parte do método, visto que existe diferença na morfologia de partículas obtidas via síntese verde, a depender da planta da qual foi feito o extrato. No Apêndice A é possível observar outras imagens de MEV para o tratamento com CuO/ZnO.

### 3.3 Propriedades físicas e mecânicas

A massa específica aparente ( $\rho_{12}$ ) da madeira de *P. elliotii* utilizada neste estudo foi de 0,437 g/cm<sup>3</sup> (Tabela 4), apenas o tratamento com ZnO foi capaz de causar alteração significativa nesta propriedade, sendo que a  $\rho_{12}$  foi de 0,534 g/cm<sup>3</sup>, os outros tratamentos não diferiram do controle. Porém, analisando apenas dentro dos tratamentos, não houve diferença estatística.

Gallio (2020) observou comportamento semelhante na impregnação com partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, em que não importou a porcentagem utilizada, nenhuma causou aumento na massa específica aparente.

No ganho de massa, como não há variação de massa do controle, todos os tratamentos apresentaram diferenças, mas dentre os tratamentos o ZnO e o CuO/ZnO obtiveram os maiores ganhos, sendo significativamente diferentes do PAS e do CuO. Por esses resultados, pode-se deduzir que o ZnO tem maior capacidade de impregnação na madeira.

Tabela 4 - Resultados de massa específica aparente ( $\rho_{12\%}$ ) e ganho de massa da madeira tratada com óxidos.

| Tratamento | $\rho_{12\%}$                           | GM (%)                               |
|------------|---|--------------------------------------|
| Controle   | 0,437 <sup>(0,070)</sup>                | 0,00                                 |
| PAS        | 0,497 <sup>(0,083) a<sup>ns</sup></sup> | 3,10 <sup>(0,28) b<sup>*</sup></sup> |
| CuO        | 0,491 <sup>(0,039) a<sup>ns</sup></sup> | 3,16 <sup>(0,14) b<sup>*</sup></sup> |
| ZnO        | 0,534 <sup>(0,076) a<sup>*</sup></sup>  | 4,38 <sup>(0,32) a<sup>*</sup></sup> |
| CuO/ZnO    | 0,469 <sup>(0,027) a<sup>ns</sup></sup> | 4,59 <sup>(0,20) a<sup>*</sup></sup> |
| CV (%)     | 11,39                                   | 7,21                                 |

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna não diferem entre si, comparando as médias dos tratamentos, pelo teste Tukey ( $p \leq 0,05$ ).

\* ou <sup>ns</sup>: significativo ou não significativo, comparando as médias de cada tratamento com o controle, individualmente, pelo teste de Dunnet ( $p \leq 0,05$ ).

Valores entre parêntesis indicam o desvio padrão.

Os resultados de Módulo de Elasticidade (MOE) e Módulo de Ruptura (MOR) provenientes do teste de flexão estática estão listados na Tabela 5. Para o MOE apenas o CuO/ZnO apresentou diferença significativa em relação ao controle, tendo diminuído a média de 6.636 para 4.404 MPa, dentre os tratamentos o CuO foi o que apresentou a maior média sendo de 7.454, o PAS e o ZnO não diferirem entre si e nem do CuO. Os tratamentos com PAS e CuO foram 8,65, 12,36% maiores que o controle, enquanto que o ZnO e o CuO/ZnO foram 8,28 e 33,63% menores.

No MOR o CuO/ZnO também foi o único tratamento que diferiu do controle, diminuindo a média de 64 para 44,57 MPa, dentre os tratamentos o compósito também foi quem apresentou o menor valor, os outros não apresentaram diferenças entre si. Todos os tratamentos tiveram médias menores que o controle, diminuindo em 8,02 (PAS), 6,45 (CuO), 8,28 (ZnO) e 30,36% (CuO/ZnO).

Essa variação negativa pode ter ocorrido devido algum erro experimental ou má orientação na hora do corte das amostras. Como observado nas imagens de microscopia, os tratamentos não foram capazes de penetrar na madeira de forma profunda e homogênea, sendo assim, suas modificações ficam restritas a área superficial das amostras não devendo interferir nessas propriedades.

Tabela 5 - Resultados de módulo de elasticidade (MOE), módulo de ruptura (MOR) e dureza Janka.

| Tratamento | MOE (MPa)                                 | MOR (MPa)                                | Dureza (MPa)                             |
|------------|---|--|--|
| Controle   | 6.636 <sup>(1.495)</sup>                  | 64,00 <sup>(15,16)</sup>                 | 20,47 <sup>(4,74)</sup>                  |
| PAS        | 7.210 <sup>(2.748)</sup> ab <sup>ns</sup> | 58,87 <sup>(14,20)</sup> a <sup>ns</sup> | 20,32 <sup>(3,75)</sup> ab <sup>ns</sup> |
| CuO        | 7.454 <sup>(3.094)</sup> a <sup>ns</sup>  | 59,87 <sup>(19,14)</sup> a <sup>ns</sup> | 15,07 <sup>(1,03)</sup> b <sup>*</sup>   |
| ZnO        | 6.086 <sup>(2.301)</sup> ab <sup>ns</sup> | 58,70 <sup>(17,51)</sup> a <sup>ns</sup> | 26,66 <sup>(2,92)</sup> a <sup>ns</sup>  |
| CuO/ZnO    | 4.404 <sup>(999)</sup> b <sup>*</sup>     | 44,57 <sup>(9,38)</sup> b <sup>*</sup>   | 19,86 <sup>(3,63)</sup> ab <sup>ns</sup> |
| CV (%)     | 35,62                                     | 27,00                                    | 16,82                                    |

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna não diferem entre si, comparando as médias dos tratamentos, pelo teste Tukey ( $p \leq 0,05$ ).

\* ou <sup>ns</sup>: significativo ou não significativo, comparando as médias de cada tratamento com o controle, individualmente, pelo teste de Dunnet ( $p \leq 0,05$ ).

Diferente dos resultados obtidos para o MOE e o MOR, na dureza apenas o CuO foi estatisticamente diferente do controle, tendo diminuído de 20,47 para 15,07 MPa, o restante dos tratamentos não apresentaram diferença na análise estatística, porém o tratamento com ZnO acarretou no aumento da média de 20,47 para 26,66 MPa.

Analisando estudos com impregnação de partículas observa-se resultados semelhantes para as propriedades mecânicas. Gallio et al. (2021) observaram um decréscimo no MOE da madeira impregnada com diferentes concentrações de  $Al_2O_3$  e Akhtari et al. (2012) não obtiveram alterações com o tratamento utilizando nanopartículas de Cu, prata (Ag) e ZnO.

Diferente do MOE, o MOR costuma sofrer maiores alterações. Gallio et al. (2021) observaram que houve diminuição nesta propriedade, enquanto Akhtari et al. (2012) relataram pequeno aumento de todos os tratamentos em relação ao controle.

No estudo de Akhtari et al. (2012), todos os tratamentos afetaram negativamente a dureza, já Gallio et al. (2021) observaram que houve diminuição nos tratamentos com 0,1 e 0,3%, porém o tratamento com 0,5% com  $Al_2O_3$  foi capaz de manter a dureza igual ao controle.

No presente estudo, os tratamentos com PAS e ZnO não alteraram nenhuma das propriedades mecânicas testas. O CuO não alterou o MOE e o MOR, mas causou diminuição da dureza janka, já o CuO/ZnO não alterou a dureza, mas diminuiu os valores de MOE e MOR.

Segundo Gallio et al. (2021) a má distribuição e também a falta de interação química das partículas com a madeira podem explicar a inalteração ou diminuição de propriedades físicas, pois as partículas não auxiliam a suportar as tensões internas as quais a madeira é submetida.

### 3.4 Estabilidade térmica

Os gráficos obtidos da análise termogravimétrica (TGA e DTG) estão representados na Figura 10. A Figura 10A corresponde as curvas de TGA em que a região I está relacionada a perda de umidade e a região II à degradação das hemiceluloses e celulose, é possível observar que todos os tratamentos causaram alterações nas características térmicas da madeira. O PAS foi capaz de melhorar a estabilidade térmica da madeira, produzindo uma curva deslocada para a direita, ou seja, perdendo massa a temperaturas mais altas. Já os tratamentos com óxidos iniciaram a perda de massa em temperaturas menores, o comportamento da degradação térmica se inverte em aproximadamente 390 °C, em que os óxidos apresentam menor degradação que o controle e 411 °C em relação ao PAS.

A massa residual a 600 °C foi de 18,78 (controle), 20,86 (PAS), 22,41 (CuO), 21,16 (ZnO) e 20,73% (CuO/ZnO). Observa-se que o PAS apesar de atrasar a degradação térmica é o que possui a menor massa residual dentre os tratamentos, demonstrando que ele demora mais tempo e precisa de uma maior temperatura para queimar, porém degrada mais que os óxidos. Dentre os tratamentos alvos, o CuO foi o que manteve a maior massa residual, resultando em uma perda de massa menor em temperaturas acima de 400 °C. Dong et al. (2017) observaram um acréscimo na massa residual conforme a concentração de ZnO aumentava, segundo os autores esse fato indica que há um aumento na estabilidade térmica da madeira através da formação de carvão auto-isolante, que seria uma camada externa de carvão que inibe a transferência de calor para o interior da madeira.

O controle e o CuO apresentaram curvas de DTG semelhantes na região da perda de umidade (Figura 10B), indicando que não houve variação na intensidade da perda de água entre eles, os outros tratamentos também foram semelhantes entre si, demonstrando que possivelmente o PAS, o ZnO e CuO/ZnO possuem menor afinidade com a água, do que o controle e o CuO.

Dong et al. (2017) obtiveram gráficos de DTG semelhantes, os autores sintetizaram quimicamente o ZnO in-situ na madeira, em que o pico de degradação foi em temperaturas menores que o controle, porém menos intenso. Já no gráfico de PM% o comportamento foi diferente, o ZnO sintetizado pelos autores causou aumento

da temperatura em que inicia a perda de massa, a depender da concentração utilizada.

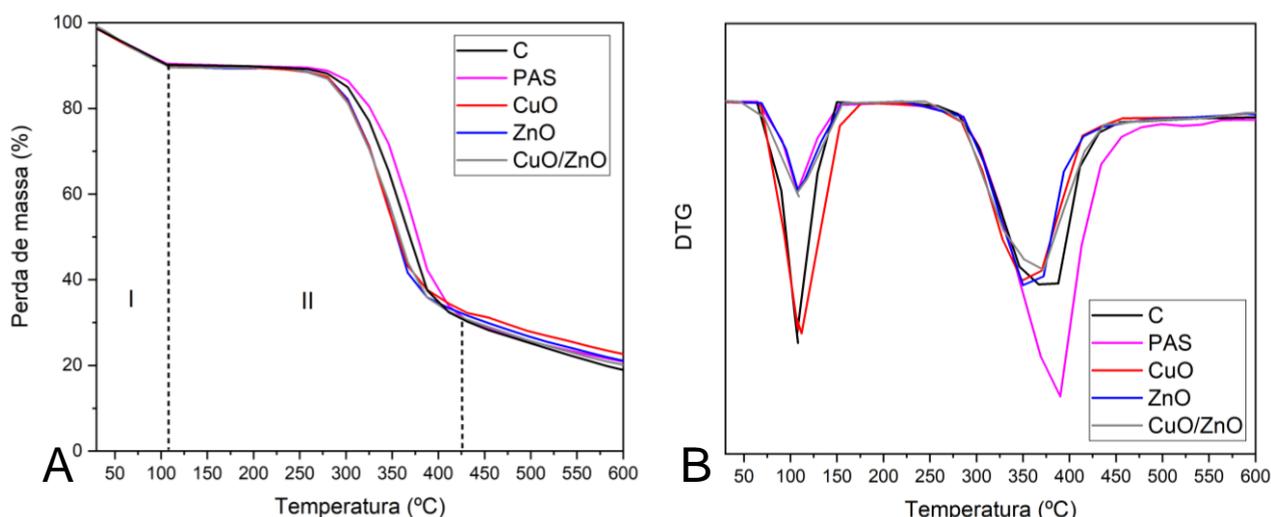


Figura 50 - Curvas da análise termogravimétrica – TGA (A) e da derivada termogravimétrica – DTG (B) de todos os tratamentos.  
Fonte: Autor, 2022.

As temperaturas de início ( $T_{ONSET}$ ) e final ( $T_{ENDSET}$ ) do evento térmico da região II, além do ponto em que ocorreu a maior degradação ( $T_{MÁX}$ ) para cada tratamento, extrapoladas pela curva de TGA, estão listadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Temperaturas extrapoladas de  $T_{ONSET}$ ,  $T_{ENDSET}$  e  $T_{MÁX}$  obtidas da análise termogravimétrica (TGA) de todos os tratamentos.

| Tratamento | $T_{ONSET}$ (°C) | $T_{ENDSET}$ (°C) | $T_{MÁX}$ (°C) |
|------------|------------------|-------------------|----------------|
| Controle   | 302,08           | 411,20            | 367,14         |
| PAS        | 317,78           | 420,15            | 390,08         |
| CuO        | 297,75           | 392,12            | 350,04         |
| ZnO        | 300,20           | 392,48            | 350,04         |
| CuO/ZnO    | 297,95           | 401,48            | 371,90         |

Em que:  $T_{ONSET}$  é a temperatura de início do evento térmico;  $T_{ENDSET}$  é a temperatura ao final do evento térmico;  $T_{MÁX}$  é a temperatura em que ocorreu a maior degradação.

Pelas temperaturas extrapoladas de  $T_{ONSET}$  o PAS começou a perder massa 15,7 °C após o controle, porém a  $T_{MÁX}$  foi apenas 9 °C maior, já a  $T_{ENDSET}$  teve diferença de 25,66 °C, isso indica que o PAS é capaz de retardar a degradação térmica, iniciando depois e durando mais tempo.

Entre os tratamentos alvo, o a  $T_{ONSET}$  foi muito semelhante diferindo menos de 3 °C entre todos os tratamentos, a  $T_{ENDSET}$  e  $T_{MÁX}$  foram maiores para o CuO/ZnO (401,48 e 371,9 °C), sendo que o CuO e o ZnO foram muito semelhantes nesses parâmetros.

Os tratamentos influenciaram de forma negativa a estabilidade térmica da madeira, diminuindo a  $T_{ONSET}$ , porém esses resultados também podem informar que o PAS utilizado para manter os óxidos em suspensão não está influenciando nos resultados das análises. A diminuição da estabilidade térmica da madeira pode estar ligada a distribuição heterogênea das partículas na superfície e no interior da madeira (GALLIO, 2020; AYDEMIR et al., 2016).

O ZnO é conhecido por diminuir a inflamabilidade da madeira (FAVARIM e LEITE, 2018), porém esses resultados de TGA não necessariamente excluem essa característica, pois Gallio et al. (2021) encontraram resultados semelhantes para partículas de  $Al_2O_3$  que causaram uma piora na estabilidade térmica pela análise de TGA, porém foram eficientes na diminuição da inflamabilidade.

#### **4 Conclusão**

As amostras testadas apresentaram ganho de massa, porém as partículas ficaram distribuídas majoritariamente na superfície da madeira mesmo com ganho de massa significativo. Apenas o ZnO alterou a massa específica aparente. Todos os tratamentos diminuíram a estabilidade térmica pela análise termogravimétrica (TGA), apenas o poliacrilato de sódio (PAS), utilizado como dispersante na suspensão de impregnação, melhorou esta propriedade.

Nas propriedades mecânicas, o CuO/ZnO causou diminuição do MOE e MOR, enquanto o CuO diminuiu a dureza Janka, o restante não apresentou alterações em relação ao controle, ou seja, os tratamentos prejudicaram as propriedades mecânicas da madeira testada.

## **Capítulo 5 – Avaliação das propriedades da madeira de pinus tratada com óxidos sintetizados via química verde e submetidas ao envelhecimento acelerado**

### **1 Introdução**

A madeira quando utilizada em ambientes externos está suscetível aos chamados agentes abióticos, dos quais os principais são a chuva e a luz ultravioleta (UV) dos raios solares, estes causam a depreciação do material ao longo do tempo, pois ocasionam a descoloração e também diminuição da resistência mecânica por causa da variação de volume e ocorrência de rachaduras (FEIST e HON, 1984; HAYOZ; PETER; ROGEZ, 2003; AUCLAIR et al., 2011).

A ação da água da chuva, além de interferir na estabilidade dimensional, é capaz de causar a lixiviação daqueles tratamentos que não possuem forte ligação com a madeira (MANTANIS et al., 2014).

Devido a estes problemas, diversos estudos têm sido realizados acerca do desenvolvimento de novos produtos preservantes, alternativos a alguns já existem que possuem potencial toxicidade ambiental, que confirmam resistência a luz UV, diminuem a absorção de água e sejam resistentes a lixiviação (AUCLAIR et al., 2011; SOLTANI et al., 2013; MANTANIS et al., 2014; TERZI et al., 2016; PERES et al., 2019; ACOSTA et al., 2020d; ACOSTA et al., 2021a).

Alguns óxidos apresentam excelente atividade fotocatalítica, pois são capazes de absorver fótons e produzir radicais livres. Quando aplicados na madeira, estes são capazes de proteger a superfície da ação da luz UV, evitando a descoloração e a degradação de compostos (AUCLAIR et al., 2011; PERES et al., 2019; ACOSTA et al., 2021a).

Os óxidos de cobre (CuO) e zinco (ZnO) já são conhecidos por conferir proteção a madeira contra a fotodegradação (AUCLAIR et al., 2011; SALLA; PANDEY; SRINIVAS, 2012), o composto formado pelos dois (CuO/ZnO) também já apresentou ação fotocatalítica podendo ser uma opção no tratamento da madeira (SATHISHKUMAR et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2020). Os óxidos citados têm demonstrado resistência a lixiviação em diversos estudos (KARTAL; GREEN; KLAUSEN, 2009; MANTANIS et al., 2014; TERZI et al., 2016).

Além disso, o CuO e o ZnO possuem conhecida ação contra agentes bióticos de degradação como fungos e cupins (KARTAL et al., 2009; MANTANIS et al., 2014), porém a literatura carece de estudos sobre a eficácia do compósito CuO/ZnO.

Em geral, os estudos citados foram realizados com partículas obtidas comercialmente, sem qualquer menção ao método de síntese, além de possuírem diferentes tamanhos, o que pode afetar diretamente a eficácia do tratamento de impregnação da madeira, visto que o produto SurfaPore W, produzido pela Pacific Nanotechnology Group, possui três tamanhos diferentes de nanopartículas, cada um com sua própria função (PACIFIC NANOTECH, 2022).

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi verificar as propriedades mecânicas e colorimétricas, além da resistência ao ataque de cupins, da madeira de *Pinus elliottii* tratada com óxidos sintetizados via química verde e expostas ao envelhecimento acelerado.

## **2 Materiais e métodos**

### **2.1 Tratamento da madeira**

O tratamento de impregnação da madeira com os óxidos de cobre, zinco e do compósito dos dois se deu da mesma forma já descrita no item 2.2 do Capítulo 4 (Tratamento da madeira), as amostras utilizadas também possuíam as mesmas dimensões. Foram submetidos ao envelhecimento 5 amostras de cada tratamento.

### **2.2 Envelhecimento acelerado**

O ensaio de envelhecimento acelerado foi utilizado para simular a deterioração provocada por intempéries naturais como ação do sol e chuva. Para tal, foi empregada a norma ASTM G 154 (2006) e o equipamento utilizado foi uma câmara de intemperismo artificial acelerado, localizada nas dependências do curso de Engenharia Industrial Madeireira, Universidade Federal de Pelotas.

O ciclo de funcionamento adotado foi constituído por 8h de radiação UV, 3h45min de condensação e 15 minutos de spray de água, sendo um total de 240 ciclos (720 h).

## 2.3 Colorimetria

A variação colorimétrica causada pelos tratamentos foi determinada com a utilização de aparelho colorímetro Konica Minolta CR 400, ângulo de observação de 10° e sistema CIE L\*a\*b\*. Avaliou-se luminosidade (L\*), coordenada cromática verde-vermelho (a\*), a coordenada cromática azul-amarelo (b\*) e a variação total da cor ( $\Delta E$ ). Foram realizadas três leituras por amostra.

Todos os parâmetros foram analisados antes e depois de submeter as amostras ao envelhecimento acelerado. Enfatizou-se as análises acerca dos parâmetros de L e  $\Delta E$  (determinado pelas equações 5, 6, 7 e 8).

$$\Delta L^* = L_{AE}^* - L_{PE}^* \quad (5)$$

$$\Delta a^* = a_{AE}^* - a_{PE}^* \quad (6)$$

$$\Delta b^* = b_{AE}^* - b_{PE}^* \quad (7)$$

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (8)$$

Em que:  $\Delta L^*$  – variação da luminosidade;

$\Delta a^*$  – variação da coordenada cromática verde-vermelho;

$\Delta b^*$  – variação da coordenada cromática azul-amarelo;

$\Delta E$  – variação total da cor da madeira;

$L_{AE}^*$ ,  $a_{AE}^*$ ,  $b_{AE}^*$  – valores de luminosidade, coordenada cromática verde-vermelho e coordenada cromática azul-amarelo, antes do envelhecimento acelerado, respectivamente;

$L_{PE}^*$ ,  $a_{PE}^*$ ,  $b_{PE}^*$  – valores das mesmas coordenadas após o envelhecimento acelerado.

O  $\Delta E_1$  foi utilizado para analisar a variação da cor dos tratamentos em relação ao controle (sem passar pelo envelhecimento), enquanto que o  $\Delta E_2$  foi utilizado para avaliar a mudança de coloração antes e após o envelhecimento para todos os tratamentos (controle, PAS, CuO, ZnO e CuO/ZnO).

## 2.4 Propriedades físicas e mecânicas

A massa específica aparente e a resistência a flexão estática foram determinadas conforme descrito anteriormente nos itens 2.3 e 2.4 do Capítulo 4 (Propriedades físicas e Propriedades mecânicas, respectivamente).

Somado a estes parâmetros, foi determinada a perda de massa após submeter as amostras tratadas ao envelhecimento acelerado, conforme a Equação 9.

$$PM (\%) = \left( \frac{M_i - M_f}{M_i} \right) \times 100 \quad (9)$$

Em que:

PM (%) – perda de massa em porcentagem;

$M_i$  – massa antes do envelhecimento;

$M_f$  – massa após o envelhecimento.

## 2.5 Biodegradação por cupins

O experimento com térmitas do gênero *Nasutitermes* transcorreu segundo adaptação da norma ASTM D 3345 (2008), utilizando-se corpos de prova estabilizados de 1,5 x 1,5 x 12,5 cm (tangencial x radial x longitudinal), sendo 5 por tratamento. Foram submetidos ao ataque amostras envelhecidas e não envelhecidas de todos os tratamentos, somando ao todo 50 cps (10 tratamentos diferentes).

Em uma caixa de fibra com capacidade de armazenamento de 2.000 litros, com uma camada de aproximadamente 15 cm de areia regularmente umedecida com água, possuindo na parte superior um sombrite de malha tipo 75 e a colônia de cupins em uma extremidade, posicionou-se os corpos de prova dos tratamentos em linhas conforme a Figura 11.

A exposição aos térmitas foi de 6 meses, finalizado o ensaio, os corpos de prova foram limpos com auxílio de pincel, e estabilizados novamente nas mesmas condições pré-ensaio, permitindo a avaliação da perda de massa.



Figura 1 - Imagem da caixa de fibra contendo o cupinzeiro e os corpos de prova dispostos em linhas.  
Fonte: Autor, 2022.

Devido aos resultados inconclusivos obtidos com a perda de massa no ensaio com cupins, classificou-se os tratamentos através da atribuição de notas pelo nível de deterioração.

Tabela 7 - Classificação do nível de deterioração da madeira.

| Estado de sanidade            | Nota | ID  |
|-------------------------------|------|-----|
| Sadio, nenhum dano visível    | 0    | 100 |
| Ataque leve ou superficial    | 1    | 90  |
| Ataque evidente, mas moderado | 2    | 70  |
| Ataque interno                | 3    | 40  |
| Deterioração intensa          | 4    | 0   |

Fonte: LEPAGE, 1970.

## 2.6 Análise estatística

Os dados obtidos no trabalho foram analisados quanto à normalidade pelo teste de Shapiro Wilk; à homocedasticidade pelo teste de Hartley; e, à independência dos resíduos por análise gráfica. Sendo a análise paramétrica, os resultados foram submetidos à análise de variância através do teste F ( $p \leq 0,05$ ). Em caso de significância estatística na análise de variância, as médias de cada variável foram comparadas através de testes de média. Os tratamentos foram comparados entre si, pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ) e individualmente com o controle, pelo teste de Dunnet ( $p \leq 0,05$ ), as situações de intemperismo foram comparadas pelo teste t ( $p \leq 0,05$ ).

### 3 Resultados e discussão

#### 3.1 Colorimetria

A madeira impregnada com poliacrilato de sódio (PAS) não apresentou mudança de coloração, já as madeiras tratadas com os óxidos e o compósito tiveram um escurecimento devido a coloração das partículas que se depositaram em sua superfície (Figura 12).

Também é possível observar na Figura 12 que a deposição das partículas aparentemente não é homogênea, pois no mesmo corpo de prova há regiões mais claras e outras mais escuras. Esse fato pode ter ocorrido pela falta de homogeneidade na suspensão de impregnação e/ou na distribuição de tamanho das partículas. O compósito foi o tratamento que causou o maior escurecimento.

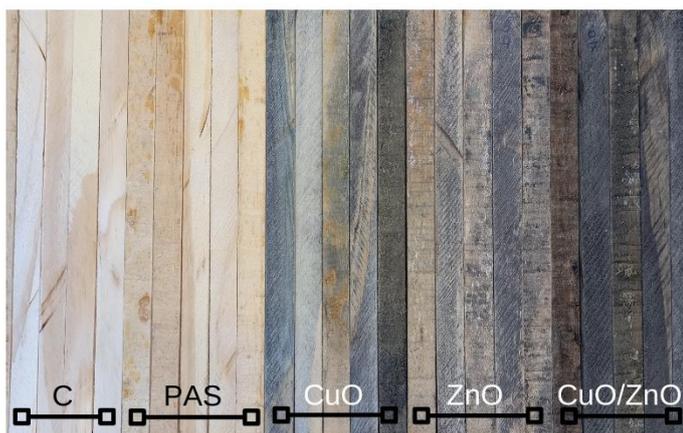


Figura 12 - Corpos de prova de todos os tratamentos lado a lado para comparação da mudança de coloração.

Fonte: Autor, 2022.

O  $\Delta E_1$  foi calculado visando comparar a variação da cor dos tratamentos em relação ao controle (Figura 13). Corroborando com o observado na Figura 12, o compósito teve a maior média, porém os tratamentos não tiveram diferença significativa entre si devido ao alto desvio padrão, o que também corrobora com a observação feita anteriormente de que não havia homogeneidade na coloração dos tratamentos.

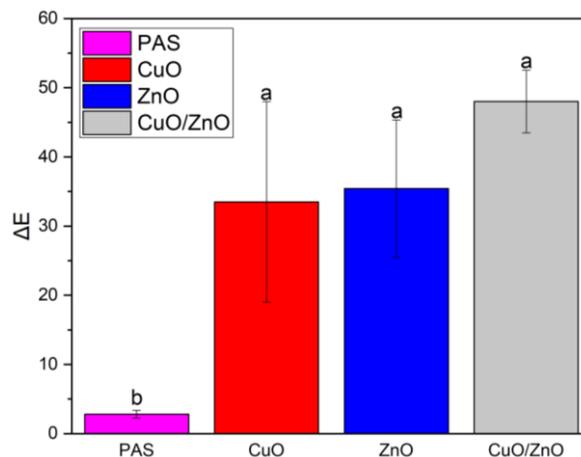


Figura 13 - Valores de  $\Delta E_1$  obtidos para todos os tratamentos, em que letras diferentes significam diferença estatística.

Fonte: Autor, 2022.

A média de  $\Delta E_1$  obtido com o CuO/ZnO (48,01) foi superior aos tratamentos que conhecidamente causam grandes alterações na cor da madeira, como a furfurilação (35 a 39) e a termorretificação (43,83 a 220 °C) (ACOSTA et al., 2020d; GALLIO et al., 2019).

O ensaio de envelhecimento acelerado ocorreu durante 30 dias, os corpos de prova ficaram expostos a radiação UV, spray de água e condensação, visando simular as intempéries que a madeira sofreria se tivesse sendo utilizada em ambientes expostos. Os resultados da variável Luminosidade (L) obtidos através da análise da colorimetria estão apresentados na Tabela 8.

Devido a característica de escurecimento da madeira tratada com os óxidos (Figura 13), preferiu-se por analisar mais profundamente apenas a variável L, pois esta é quem consegue determinar o escurecimento, ela varia de 0 a 100 e representa as cores preta e branca respectivamente.

Observa-se que apenas o PAS foi o único tratamento que não apresentou diferença significativa para o controle antes e depois do envelhecimento. Na avaliação entre os tratamentos o PAS foi o que obteve o maior valor de luminosidade, o que era esperado depois de observar a Figura 13. A madeira tratada com PAS e a controle foram as únicas que escureceram com a exposição ao envelhecimento (Tabela 7).

Analisando dentro dos tratamentos alvos, todos obtiveram valores estatisticamente iguais antes e após o envelhecimento. Considerando dentro do mesmo tratamento apenas o CuO/ZnO teve diferença estatística antes e depois,

porém o ZnO também apresentou um aumento na luminosidade. O CuO permaneceu com a média praticamente inalterada.

Tabela 8 - Resultados de Luminosidade e  $\Delta E_2$  antes e após a exposição ao envelhecimento.

| Tratamento | LUMINOSIDADE                  |                               | $\Delta E_2$                 |
|------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
|            | Antes                         | Depois                        |                              |
| Controle   | 77,29 (3,25)                  | 72,19 (1,76)                  | 9,70 (4,24)                  |
| PAS        | 76,50 (2,27) Aa <sup>ns</sup> | 68,47 (3,58) Ba <sup>ns</sup> | 15,05 (4,55) b <sup>*</sup>  |
| CuO        | 48,81 (14,96) Ab <sup>*</sup> | 47,44 (1,80) Ab <sup>*</sup>  | 19,14 (7,07) a <sup>*</sup>  |
| ZnO        | 45,21 (6,73) Ab <sup>*</sup>  | 56,60 (6,05) Ab <sup>*</sup>  | 11,50 (0,84) c <sup>ns</sup> |
| CuO/ZnO    | 33,17 (1,18) Bb <sup>*</sup>  | 49,65 (5,70) Ab <sup>*</sup>  | 22,05 (5,56) a <sup>*</sup>  |
| CV (%)     | 13,46                         | 7,13                          | 14,97                        |

Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na linha não diferem entre si, comparando as médias com e sem, dentro de cada tratamento, pelo teste t ( $p \leq 0,05$ ).

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna não diferem entre si, comparando as médias dos tratamentos, dentro de cada condição de intemperismo, pelo teste Tukey ( $p \leq 0,05$ ).

\* ou <sup>ns</sup>: significativo ou não significativo, comparando as médias de cada tratamento com o controle, individualmente, pelo teste de Dunnet ( $p \leq 0,05$ ).

Em geral a madeira acaba escurecendo ao ser exposta a radiação UV, pois esta é capaz de degradar componentes da extremidade com a lignina e polissacarídeos não celulósicos, além de lixiviar os extrativos (POUBEL et al., 2017). As madeiras tratadas, no entanto, já eram escuras antes de serem envelhecidas e o clareamento é causado pela retirada da camada de partículas que cobria os cps pela ação da água, como é possível observar essas mudanças na Figura 14. Também é possível concluir que as partículas não estavam ligadas quimicamente a madeira, sendo suscetíveis a lixiviação.

Apesar do CuO (Figura 14C) ter permanecido com a média de L sem alteração, ele e o CuO/ZnO (Figura 14E) apresentaram os maiores valores de  $\Delta E_2$ , ou seja, foram os tratamentos que tiveram a maior variação da cor pela ação do envelhecimento. O ZnO foi o menos afetado, tendo o menor  $\Delta E_2$ , essas observações corroboram com o que se observa na Figura 15D.



Figura 64 - Corpos de prova após a exposição ao envelhecimento acelerado, sendo controle (A), PAS (B), CuO (C), ZnO (D) e CuO/ZnO (E).

Fonte: Autor, 2022.

Apesar de visualmente haver a retirada de uma camada de partículas da superfície da madeira, esta não é completa, pois segue sendo aparente a presença de material (Figura 14), para determinar exatamente a perda do tratamento seria necessário realizar testes de lixiviação com quantificação dos metais. Na impossibilidade de realizar este teste, aproximou-se a lixiviação pela perda de massa após os 30 dias na câmara de envelhecimento acelerado.

### 3.2 Perda de massa

Para estimar o quanto a exposição ao spray de água causou a perda do tratamento, realizou-se a análise da perda de massa (PM %) após o processo de envelhecimento (Tabela 9).

Tabela 9 - Perda de massa ocasionada pela exposição ao envelhecimento acelerado.

| Tratamento | PM (%)                      |
|------------|-----------------------------|
| Controle   | -0,29 <sup>(0,66)</sup>     |
| PAS        | 2,26 <sup>(0,54)</sup> ab * |
| CuO        | 1,40 <sup>(0,54)</sup> b *  |
| ZnO        | 2,58 <sup>(0,23)</sup> a *  |
| CuO/ZnO    | 2,58 <sup>(0,46)</sup> ab * |
| CV (%)     | 31,80                       |

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna não diferem entre si, comparando as médias dos tratamentos, pelo teste Tukey ( $p \leq 0,05$ ).

\* ou <sup>ns</sup>: significativo ou não significativo, comparando as médias de cada tratamento com o controle, individualmente, pelo teste de Dunnet ( $p \leq 0,05$ ).

A perda de massa negativa do tratamento pode significar uma alteração no teor de umidade de equilíbrio após as modificações químicas da superfície causadas pelo envelhecimento. O PAS já era esperado que não houvesse interação com a madeira, pois foi utilizado apenas afim de manter os óxidos em suspensão e permitir a impregnação. Porém, os óxidos também apresentaram perda de massa.

No capítulo anterior foi discutido o ganho de massa (GM %) das madeiras tratadas, os quais forma de 3,10, 1,16, 4,38 e 4,59% para PAS, CuO, ZnO e CuO/ZnO respectivamente. Comparando-se esses valores com a PM pode-se concluir que quase todo PAS lixiviou, sobrando apenas 0,14% do GM inicial, para o restante dos tratamentos o GM residual foi de 1,76, 1,8 e 2,01% para o CuO, ZnO e CuO/ZnO respectivamente.

O CuO foi o tratamento com a menor PM, porém também foi o que obteve o menor GM em relação aos óxidos, pela Figura 14 (item 3.1) é possível visualizar o aparecimento da coloração marrom da madeira, ainda bastante escurecida (em relação ao controle) pelas partículas que continuaram na superfície.

O ZnO e o CuO/ZnO obtiveram GM e PM muito semelhantes, na Figura 14 (item 3.1) é possível observar cor acizentada do ZnO nos dois tratamentos. Esses fatos indicam que apesar de ter havido perda de massa com a lixiviação das partículas menos aderidas a superfície, o tratamento não é todo perdido, possivelmente indicando que as partículas de menor tamanho conseguem penetrar e se manter no interior da madeira tratada.

### **3.3 Propriedades mecânicas**

Para verificar o efeito do envelhecimento nas propriedades mecânicas da madeira tratada determinou-se o MOE e o MOR antes e após a exposição as intempéries.

Antes do envelhecimento apenas o CuO/ZnO havia alterado o MOE (Tabela 10), sendo que este diminuiu de 6.320 (controle) para 4.485 MPa (compósito), todos os outros tratamentos permaneceram sem diferença para o controle e entre si, sendo que o ZnO teve o menor valor (6.175 MPa).

Após os 30 dias expostos a ação da água e luz UV, o compósito que apresentava diferença para o controle passou a ser estatisticamente igual, portanto,

após a exposição todos os tratamentos foram iguais ao controle. Analisando cada tratamento, apenas o CuO teve uma diminuição no valor do MOE.

Tabela 10 - Modulo de elasticidade (MOE) antes e após a exposição ao envelhecimento acelerado.

| Tratamento | MOE (MPa)                         |                                  |
|------------|-----------------------------------|----------------------------------|
|            | Sem                               | Com                              |
| Controle   | 6.320 (678,94)                    | 6.709 (2231,53)                  |
| PAS        | 7.312 (2088,21) Aa <sup>ns</sup>  | 6.132 (1785,67) Aa <sup>ns</sup> |
| CuO        | 7.362 (902,61) Aa <sup>ns</sup>   | 5.064 (1553,05) Ba <sup>ns</sup> |
| ZnO        | 6.175 (1326,29) Aab <sup>ns</sup> | 5.477 (1877,89) Aa <sup>ns</sup> |
| CuO/ZnO    | 4.485 (412,28) Ab <sup>*</sup>    | 5.587 (1831,90) Aa <sup>ns</sup> |
| CV (%)     | 19,43                             | 32,25                            |

Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na linha não diferem entre si, comparando as médias com e sem, dentro de cada tratamento, pelo teste t ( $p \leq 0,05$ ).

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna não diferem entre si, comparando as médias dos tratamentos, dentro de cada condição de intemperismo, pelo teste Tukey ( $p \leq 0,05$ ).

\* ou <sup>ns</sup>: significativo ou não significativo, comparando as médias de cada tratamento com o controle, individualmente, pelo teste de Dunnet ( $p \leq 0,05$ ).

Quanto ao MOR (Tabela 11), nenhum tratamento teve diferença estatística para o controle antes e depois do envelhecimento, porém o CuO/ZnO teve a menor média (44,25 MPa) antes, a qual aumentou para 56,43 MPa após.

O MOR foi menos afetado pelos tratamentos e também pelo envelhecimento, já que não teve alterações significativas em nenhuma das situações. Os resultados obtidos para o CuO/ZnO, em que as médias foram maiores após o envelhecimento, pode indicar que a retirada do tratamento pela água ameniza a influência negativa do compósito nas propriedades mecânicas. O mesmo fenômeno é observado para o CuO, porém a retirada do tratamento acarretou a piora do valor de MOE.

Tabela 11 - Módulo de ruptura (MOR) antes e após a exposição ao envelhecimento acelerado.

| Tratamento | MOR (MPa)                      |                                |
|------------|--------------------------------|--------------------------------|
|            | Sem                            | Com                            |
| Controle   | 62,62 (16,50)                  | 57,76 (18,59)                  |
| PAS        | 58,03 (12,09) Aa <sup>ns</sup> | 55,15 (16,38) Aa <sup>ns</sup> |
| CuO        | 57,30 (19,24) Aa <sup>ns</sup> | 55,39 (12,93) Aa <sup>ns</sup> |
| ZnO        | 58,05 (17,04) Aa <sup>ns</sup> | 53,48 (13,88) Aa <sup>ns</sup> |
| CuO/ZnO    | 44,25 (8,57) Aa <sup>ns</sup>  | 56,43 (15,16) Aa <sup>ns</sup> |
| CV (%)     | 27,08                          | 27,88                          |

Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na linha não diferem entre si, comparando as médias com e sem, dentro de cada tratamento, pelo teste t ( $p \leq 0,05$ ).

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna não diferem entre si, comparando as médias dos tratamentos, dentro de cada condição de intemperismo, pelo teste Tukey ( $p \leq 0,05$ ).

\* ou <sup>ns</sup>: significativo ou não significativo, comparando as médias de cada tratamento com o controle, individualmente, pelo teste de Dunnet ( $p \leq 0,05$ ).

### 3.4 Biodegradação por cupins

O ensaio de biodegradação por cupins deveria ter durado apenas 40 dias, porém ao analisar o andamento do ensaio se optou por deixar por mais tempo, visando obter melhores resultados, pois os insetos não estavam consumindo os corpos de prova. Não se sabe se o problema ocorreu pelo número elevado de amostras ou se por toxicidade dos tratamentos, já que vários autores observaram a mortalidade de cupins pelos óxidos (MANTANIS et al., 2014; KARTAL et al., 2009; TERZI et al., 2016).

Para analisar a biodegradação por cupins foi calculada a perda de massa (Tabela 12) e também a análise visual, pois a perda de massa foi muito próxima, porém visualmente é notável a diferença entre os tratamentos e o controle.

Antes do envelhecimento acelerado apenas o dispersante (PAS) apresentou diferença significativa em relação ao controle e entre os tratamentos, tendo uma maior perda de massa. Após o envelhecimento todos os óxidos apresentaram perda de massa inferior ao controle, sendo esta estatisticamente significativa, o CuO e o CuO/ZnO apresentaram perda de massa inferior ao PAS e o ZnO não diferiu dos outros tratamentos.

Tabela 12 - Perda de massa após a biodegradação por cupins.

| Tratamento | Perda de massa (%)                     |  |
|------------|--|--|
|            | Antes                                  | Depois                                 |
| Controle   | 6,07 <sup>(0,94)</sup>                 | 7,00 <sup>(0,84)</sup>                 |
| PAS        | 8,72 <sup>(2,35) Aa *</sup>            | 6,97 <sup>(1,10) Ba<sup>ns</sup></sup> |
| CuO        | 5,04 <sup>(0,45) Ab<sup>ns</sup></sup> | 5,14 <sup>(0,77) Ab *</sup>            |
| ZnO        | 6,27 <sup>(0,48) Ab<sup>ns</sup></sup> | 5,92 <sup>(0,59) Aab *</sup>           |
| CuO/ZnO    | 5,64 <sup>(0,46) Ab<sup>ns</sup></sup> | 5,36 <sup>(1,13) Ab *</sup>            |
| CV (%)     | 18,69                                  | 14,89                                  |

<sup>1</sup> Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na linha não diferem entre si, comparando as médias com e sem, dentro de cada tratamento, pelo teste t ( $p \leq 0,05$ ).

<sup>2</sup> Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna não diferem entre si, comparando as médias dos tratamentos, dentro de cada condição de intemperismo, pelo teste Tukey ( $p \leq 0,05$ ).

<sup>3</sup> \* ou <sup>ns</sup>: significativo ou não significativo, comparando as médias de cada tratamento com o controle, individualmente, pelo teste de Dunnet ( $p \leq 0,05$ ).

Ao se observar a perda de massa dos cps que não foram submetidos ao envelhecimento é importante citar que estes são expostos a água, pois é necessário molhar a caixa onde se realiza o ensaio para manter a umidade que os insetos necessitam. Sendo assim, parte da perda de massa pode ter ocorrido devido a camada de tratamento suscetível a ação da água conforme observado no item 3.2.

Além disso, a pesagem dos cps foi realizada em base úmida, ou seja, os cps foram secos em estufa (60°C) e depois recondicionados em câmara climatizada que possui umidade e temperatura controlada. Portanto, mudanças na umidade de equilíbrio podem influenciar na massa dos cps.

Autores que obtiveram perda de massa muito acentuada no ensaio com cupins realizaram testes em que os insetos foram colocados em vidros em contato com apenas um cp (MANTANIS et al., 2014, KARTAL et al., 2009; TERZI et al., 2016), bem diferente do utilizado neste trabalho em que todos os cps foram acondicionados no mesmo local da colônia e os insetos possuíam liberdade de escolha.

Em relação a ação intemperismo, apenas o PAS teve uma diminuição na perda de massa, os outros tratamento permaneceram iguais.

Terzi et al. (2016) expuseram madeiras tratadas com nanopartículas de CuO e ZnO antes e após o envelhecimento. Os autores observaram que houve diminuição na perda de massa para o controle e o ZnO, enquanto que o CuO se manteve estável após o envelhecimento.

Diversos estudos relatam resultados muito diferentes para a perda de massa pela ação dos cupins com madeiras tratadas com CuO e ZnO, enquanto Terzi et al. (2016) observaram PM para CuO entre 3,1 e 4,2% e ZnO entre 6,7 e 10,2%, Mantanis et al. (2014) obtiveram 10 e 4% e Kartal et al. (2009) ~ 18 e ~ 3% para o CuO e ZnO respectivamente.

As fotografias dos cps após a exposição aos cupins (Figura 15) demonstram que apenas os controles (Figura 15A) e o PAS (Figura 15B) foram aparentemente atacados pelos cupins, sendo que alguns cps apresentam maior deterioração.



Figura 15 - Corpos de prova após exposição a biodeterioração por cupins, sendo controle (A), PAS (B), CuO (C), ZnO (D) e CuO/ZnO (E), não envelhecidos (1) e envelhecidos (2).

Fonte: Autor, 2022.

As amostras referentes aos óxidos estão visivelmente mais claras, ou seja, houve perda de partículas superficiais. O CuO (Figura 15C) foi o tratamento que visualmente parece ser o mais afetado, o ZnO (Figura 15D) e o CuO/ZnO (Figura 15E) ainda mantêm a aparência mais escurecida.

As fotografias das amostras do grupo controle e do PAS que tiveram visualmente a maior degradação estão apresentadas na Figura 16 A e B, respectivamente. Como visto na Figura 15 C, D e E as amostras dos tratamentos com óxidos não apresentaram degradação semelhante as da Figura 15 A e B, sendo que estes são referentes a amostras que não foram submetidos ao envelhecimento.



Figura 16 - Amostras não expostos ao envelhecimento e deterioradas pelos cupins, sendo que controle (A) e PAS (B).

Fonte: Autor, 2022.

Provavelmente se fosse realizado o teste semelhante aos outros estudos já citados neste item a resistência aos cupins poderia ser melhor avaliada, pois visualmente se observa que não houve efetivo ataque dos insetos as amostras tratadas com óxidos, apenas ao controle e ao PAS. As amostras com óxidos, ao final do ensaio, haviam perdido boa parte de sua coloração inicial e também adquiriram manchas marrons mais escuras na extremidade que ficou enterrada na areia (Figura 17), além de algumas manchas de formato arredondado ao longo de algumas amostras, mas em sua maioria não aparentavam ter sido degradadas pelos insetos, apenas uma madeira tratada com ZnO e após a exposição ao envelhecimento possuía sinal de degradação (Figura 17B2).

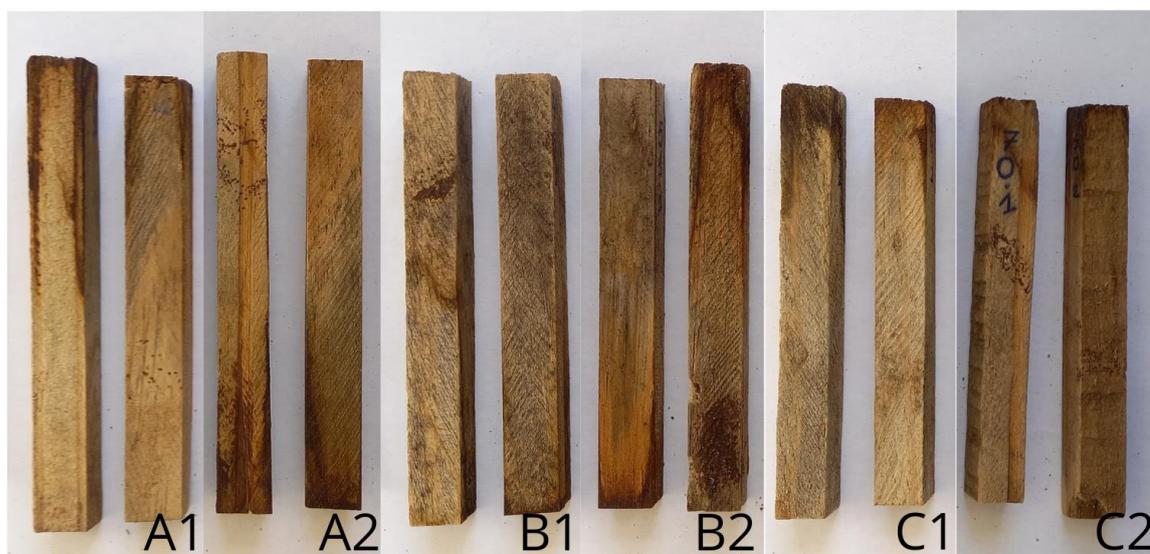


Figura 7 - Corpos de prova após exposição a biodeterioração por cupins, sendo CuO (A), ZnO (B) e CuO/ZnO (C), não envelhecidos (1) e envelhecidos (2).

Fonte: Autor, 2022.

Conforme observado que a perda de massa foi inconclusiva, podendo ter havido variação devido a vários fatores, tais como lixiviação das partículas devido a ação da umidificação do cupinzeiro, classificou-se as amostras através da atribuição de notas pelo nível de deterioração. A Tabela 13 apresenta a classificação das amostras não submetidas ao envelhecimento, enquanto que a Tabela 14 refere-se as amostras que passaram anteriormente pelo envelhecimento.

Tabela 13 - Classificação do nível de deterioração por cupins das amostras não submetidas ao envelhecimento.

| Tratamento | Estado de sanidade | Nota | ID  |
|------------|--------------------|------|-----|
| Controle   | Ataque interno     | 3    | 40  |
| PAS        | Ataque interno     | 3    | 40  |
| CuO        | Sadio              | 0    | 100 |
| ZnO        | Ataque leve        | 1    | 90  |
| CuO/ZnO    | Sadio              | 0    | 100 |

Em que: ID= Índice de deterioração.

Tabela 14 - Classificação do nível de deterioração por cupins das amostras submetidas ao envelhecimento.

| Tratamento | Estado de sanidade | Nota | ID  |
|------------|--------------------|------|-----|
| Controle   | Ataque interno     | 3    | 40  |
| PAS        | Ataque evidente    | 2    | 70  |
| CuO        | Sadio              | 0    | 100 |
| ZnO        | Ataque leve        | 1    | 90  |
| CuO/ZnO    | Sadio              | 0    | 100 |

Em que: ID= Índice de deterioração.

Através da atribuição de notas aos níveis de deterioração, o único tratamento que apresentou algum sinal de deterioração com o ZnO, o CuO e CuO/ZnO foram capazes de proteger a madeira tratada do ataque dos cupins xilófagos.

#### **4 Conclusão**

O tratamento com óxidos de cobre, zinco e o compósito (CuO, ZnO e CuO/ZnO) causou escurecimento da madeira, sendo que o  $\Delta E$  variou de 33,49 a 48,01. O poliacrilato de sódio (PAS), utilizado como dispersante teve  $\Delta E$  de 2,81 não influenciando na cor obtida pelos tratamentos. A exposição ao envelhecimento causou a lixiviação dos tratamentos pois houve perda de massa pela ação da água, considerando o ganho de massa obtido após a impregnação, os tratamentos lixiviaram cerca de 72,90, 44,30, 58,90 e 56,21% sendo PAS, CuO, ZnO e CuO/ZnO respectivamente.

O envelhecimento acelerado não causou modificações significativas nas propriedades mecânicas da madeira controle e nos tratamentos, apenas o CuO/ZnO sofreu alteração antes e após a exposição, sendo que a lixiviação das partículas ocasionou o aumento do MOE.

Antes do envelhecimento, a perda de massa (PM) pelos cupins foi semelhante para todos os tratamentos, apenas o PAS foi diferente do controle, obtendo a maior degradação da massa. Após o envelhecimento, todos os óxidos foram significativamente diferentes do controle e do PAS, sendo os menores valores. A perda de massa teve variação pequena, entre 5 e 9% para todos os tratamentos, porém visualmente apenas o controle e o PAS apresentam degradação pelos cupins, o restante dos tratamentos não possui sinais claros do ataque.

## Capítulo 6 – Resistência ao apodrecimento da madeira de pinus impregnada com CuO, ZnO e CuO/ZnO

### 1 Introdução

A madeira, por ser um material orgânico, formado por polissacarídeos como as celuloses e hemiceluloses, e polímeros de ácidos orgânicos como as ligninas, está suscetível a biodegradação por fungos, os quais são capazes de degradar os compostos da madeira para uso energético (MANTANIS et al., 2014). Este é um processo natural e faz parte dos ciclos biológicos, promovendo a devolução de carbono e outros elementos ao solo e ao ar (KEL et al., 1990).

Os fungos xilófagos, como são chamados os que causam o apodrecimento da madeira, são divididos em duas classes: a podridão branca e a podridão parda (PANSWIN E ZEEUW, 1980). A podridão branca é capaz de degradar os três principais componentes da parede celular da madeira, enquanto que a podridão parda degrada principalmente as celuloses e hemiceluloses (KIRK; FARRELL, 1987; OLIVEIRA et al., 2005). Segundo Panshin e Zeeuw (1980), denominou-se como branca ou parda, porque a madeira vai mudando sua coloração dependendo do componente que foi mais degradado, tornando mais clara pela degradação maior da lignina ou mais escura pela degradação das celuloses e hemiceluloses.

As principais responsáveis pela degradação dos componentes da parede celular da madeira são as enzimas extracelulares, produzidas pelos fungos, e que são excretadas pelas hifas diretamente no interior da madeira, também existem evidências da despolimerização da lignina através de mecanismos oxidativos (KIRK; FARRELL, 1987; PANSWIN E ZEEUW, 1980).

Esse processo causa perda de massa e em estado avançado a madeira se torna mole e esponjosa, sendo facilmente desintegrada, perdendo sua resistência mecânica o que afeta diretamente seu rendimento e qualidade (MANTANIS et al., 2014; ALEXOPOULOS et al., 1996).

Afim de evitar o apodrecimento, diversos produtos foram desenvolvidos para tratar a madeira e impedir a ação dos fungos. Estes podem ser utilizados em escala industrial, como o CCA (cobre-cromo-arsênico) e o CCB (cobre-cromo-boro), ou até nas residências como tintas e vernizes com aditivos antifúngicos (MONTANA QUÍMICA, 2022).

A depender da aplicação final da madeira, ou propriamente a validade do tratamento, certos produtos se tornam mais interessantes que outros. O CCB e o CCA, por exemplo, são os mais utilizados no Brasil, porém existe uma busca mundial pela diminuição do uso de cromo e arsênico devido a sua toxicidade (KARTAL et al., 2009), abrindo caminho para pesquisas e utilização de novos preservantes.

Os óxidos de cobre e zinco (CuO e ZnO) vem sendo amplamente estudados na preservação da madeira, estes possuem excelente ação contra fungos xilófagos, impedindo a perda de massa de madeiras impregnadas com partículas obtidas comercialmente e também sintetizadas em laboratório por métodos diversos (SHINY et al., 2021; MANTANIS et al., 2014; PERES et al., 2019).

Apesar dos excelentes resultados contra alguns fungos, existem ainda aqueles que são mais resistentes, principalmente os de podridão parda, os quais exigem maior atenção e tratamentos mais agressivos (MANTANIS et al., 2014; BAK e NÉMETH, 2018). Em razão disso, a utilização de um composto formado pelos dois óxidos (CuO/ZnO) poderia se aproveitar do efeito de sinergia entre os dois componentes e promover um tratamento mais eficaz.

Sendo assim, o objetivo deste estudo foi tratar a madeira de *Pinus elliotti* utilizando os dois óxidos, de cobre e zinco, e também um composto dos dois, visando a obtenção de um tratamento mais eficiente contra as duas classes de fungos.

## **2 Materiais e métodos**

### **2.1 Síntese verde de óxido de cobre, óxido de zinco e do composto (CuO/ZnO)**

O processo de síntese dos óxidos se deu conforme descrito no item 2.1 do Capítulo 4.

### **2.2 Confeção dos corpos de prova e obtenção dos óxidos**

Os corpos de prova foram confeccionados a partir de tábuas do lenho juvenil da madeira *Pinus elliottii* var. *elliottii* (idade aproximada de 25 anos). Foram cortados 50 corpos de prova (sendo 10 por tratamento), medindo 5 x 2,5 x 1,5 cm (radial x tangencial x longitudinal). Os mesmos foram levados a câmara climatizada nas condições de temperatura ( $20\pm 3$  °C) e umidade relativa ( $65\pm 3\%$ ) controladas.

Os óxidos foram obtidos via síntese verde utilizando extrato das folhas de *E. dunnii* conforme descrito no item 2.1 do Capítulo 4 (Síntese verde).

### 2.3 Impregnação

O tratamento de impregnação dos cps se deu da mesma forma já descrita no item 2.2 do Capítulo 4 (Tratamento da madeira), através do método de célula cheia (Bethell).

### 2.4 Ensaio de apodrecimento

A análise de biodegradação por fungos se deu por adaptação da norma BS EN 113 (1997). Os fungos utilizados foram: *Trametes versicolor* LPF-108 (podridão branca) e *Gloeophyllum trabeum* LPF-203 (podridão parda). Os micro-organismos foram doados pelo Setor de Biodegradação e Preservação da Madeira, do Laboratório de Produtos Florestais – LPF, do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA, de Brasília – DF.

A sequência de preparo do ensaio foi a seguinte: os frascos são inicialmente autoclavados (121 °C e 1,1 atm por 20 min) contendo 60 mL do meio de cultivo ágar malte (50g de extrato concentrado de malte e 25g de ágar bacteriológico em 1 L de água destilada). Após 5 dias em câmara BOD (75% de umidade e 23 °C) com ausência de crescimento de micro-organismos contaminantes, foram inoculados com os fungos xilófagos.

Antes de serem colocados nos vidros, o cps foram previamente secos (105 °C), pesados e esterilizados por duas vezes a 121 °C e 1,1 atm, a primeira por 20 minutos e a segunda após 24 h por mais 10 min. Os corpos de prova foram então colocados nos frascos depois que os fungos ocuparam toda a área do meio de cultivo.

Depois desse processo os cps ficaram em contato com os fungos por 16 semanas, e então foram retirados dos vidros, limpos, secos (105 °C) e pesados.

#### 2.4.1 Perda de massa

Após o ensaio de apodrecimento, calculou-se a perda de massa através da Equação 10.

$$PM(\%) = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100 \quad (10)$$

## 2.5 Análise estatística

Os dados obtidos no trabalho foram analisados quanto à normalidade pelo teste de Shapiro Wilk; à homocedasticidade pelo teste de Hartley; e, à independência dos resíduos por análise gráfica.

Posteriormente, por ter atendido a todos os pressupostos e se tratar de uma análise paramétrica, os resultados foram submetidos à análise de variância através do teste F ( $p \leq 0,05$ ). Em caso de significância estatística na análise de variância, as médias de cada variável foram comparadas através de testes de média. Os tratamentos foram comparados entre si, pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ) e individualmente com o controle, pelo teste de Dunnet ( $p \leq 0,05$ ), as médias para diferentes fungos foram comparadas pelo teste t ( $p \leq 0,05$ ).

## 3 Resultados e discussão

Em trabalho anterior (CRUZ, 2019), obteve bons resultados de atividade antifúngica com os óxidos CuO e ZnO sintetizados via síntese verde contra fungos de podridão branca, em que estes inibiram o crescimento dos fungos em ensaio inicial em placas de petri, sendo que o ZnO foi mais eficiente.

Shiny et al. (2019) observaram a eficácia de CuO NPs contra fungos de podridão branca e parda, a depender da concentração utilizada, sendo que a inibição do crescimento fúngico foi mais efetiva contra *Trametes hirsuta* (podridão branca) do que contra *Oligoporus placenta* (podridão parda), sendo de 100 e 34,44% respectivamente.

Outros autores já comprovaram a eficiência de diversos óxidos contra a perda de massa pelo ataque de fungos xilófagos, tais como ZnO, CuO, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MgO (HOLY et al., 2020; BAK e NÉMETH, 2018; GALLIO, 2020; KARTAL et al., 2009).

Sabe-se que inibir o crescimento de fungos em meio de cultivo com exposição direta ao agente antifúngico é diferente de impedir a perda de massa de madeiras tratadas pelo ataque dos fungos. Shiny et al. (2021) que haviam obtido inibição de 100% do crescimento do fungo *T. hirsuta* em meio de cultivo utilizando CuO NPs,

expuseram madeiras impregnadas com as mesmas partículas contra o mesmo fungo e estas tiveram perda de massa de 15,01%, o mesmo comportamento foi observado para o fungo *O. placenta*, as CuO NPs inibiram 34,44% do crescimento, porém a perda de massa da madeira tratada foi de 23,12%.

O compósito CuO/ZnO foi efetivo em inibir o crescimento do fungo *Trichoderma* sp. em placas de petri, sendo mais eficiente que o CuO e o ZnO sozinhos. A atividade antioxidante do compósito também foi superior aos óxidos separados (PHIWDANG et al., 2013; ADEYEMI et al., 2022). Como visto, a sinergia dos óxidos CuO e ZnO pode ser explorada em diversas aplicações. Os óxidos sozinhos parecem ser mais eficientes contra fungos de podridão branca, enquanto que os fungos de podridão parda têm se mostrado mais resistentes e causando maiores danos a madeira (SHINY et al., 2021; BAK e NÉMETH, 2018; MANTANIS et al., 2014).

O ensaio de apodrecimento foi realizado em vidros, em que cada vidro continha um cp do grupo controle e um cp tratado, dessa forma é possível atestar que o fungo está com metabolismo ativo e é capaz de consumir os compostos da madeira de forma eficiente.

O resultado da perda de massa para os dois fungos se encontra na Tabela 15. O PAS e o ZnO não apresentaram diferença significativa do controle para nenhum dos fungos, ou seja, não foram eficientes na prevenção da perda de massa. Este fato corrobora com a observação feita anteriormente sobre a diferença de ação dos óxidos após a impregnação da madeira, pois o ZnO sintetizado em trabalho anterior da autora (CRUZ, 2019) havia sido mais efetivo que o CuO na inibição do crescimento do *T. versicolor*, já no presente estudo se mostrou ineficiente na proteção da madeira.

Tabela 15 - Perda de massa pelo apodrecimento por fungos de podridão branca e parda.

| Tratamento | Perda de massa (%)             |                               |
|------------|--------------------------------|-------------------------------|
|            | <i>T. versicolor</i>           | <i>G. trabeum</i>             |
| Controle   | 21,28 (1,11)                   | 22,93 (3,30)                  |
| PAS        | 17,20 (11,25) Aa <sup>ns</sup> | 18,14 (4,71) Aa <sup>ns</sup> |
| CuO        | 1,16 (1,03) Bb <sup>*</sup>    | 7,99 (5,86) Ab <sup>*</sup>   |
| ZnO        | 11,86 (7,72) Bab <sup>ns</sup> | 22,07 (3,92) Aa <sup>ns</sup> |
| CuO/ZnO    | 5,24 (2,27) Ab <sup>*</sup>    | 1,13 (1,60) Bb <sup>*</sup>   |
| CV (%)     | 54,83                          | 28,60                         |

Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na linha não diferem entre si, comparando as médias com e sem, dentro de cada tratamento, pelo teste t ( $p \leq 0,05$ ).

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna não diferem entre si, comparando as médias dos tratamentos, dentro de cada condição de intemperismo, pelo teste Tukey ( $p \leq 0,05$ ).

\* ou <sup>ns</sup>: significativo ou não significativo, comparando as médias de cada tratamento com o controle, individualmente, pelo teste de Dunnet ( $p \leq 0,05$ ).

Além disso, corroborando com resultados de outros autores, as madeiras expostas ao fungo de podridão parda tiveram perda de massa superior nos tratamentos controle, PAS, CuO e ZnO, demonstrando que o *G. trabeum* foi mais agressivo que o *T. versicolor*.

O CuO foi significativamente diferente do controle contra os dois fungos, porém foi mais eficiente contra a podridão branca, em que a perda de massa foi de 1,16%, já pela podridão parda foi de quase 8%.

O compósito teve efeito contrário ao CuO, sendo mais eficiente contra a podridão parda em que a perda de massa foi de apenas 1,13%, já na podridão branca foi de 5,24%. O CuO/ZnO foi o tratamento que apresentou melhor eficiência geral, ou seja, foi capaz de conferir proteção a madeira contra os dois fungos testados.

Os resultados obtidos pelo compósito contra o *G. trabeum* podem indicar que o efeito dos óxidos é aumentado quando utilizado juntos, ou seja, existe um efeito de sinergia que confere ao compósito maior capacidade antifúngica.

Afim de tornar os resultados mais visuais, plotou-se o gráfico da perda de massa para os dois fungos (Figura 18). No gráfico fica mais evidente que os tratamentos CuO e CuO/ZnO apresentaram as menores perdas de massa, além de que o compósito obteve o melhor resultado pois foi eficiente ao conferir proteção a madeira inibindo a perda de massa pelos dois fungos.

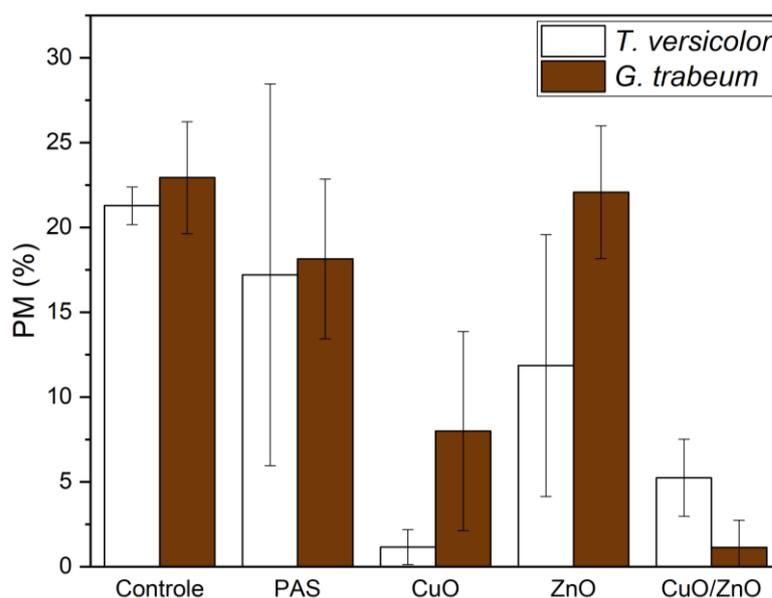


Figura 18 - Gráfico de barras para a perda de massa por fungos de podridão branca (*Trametes versicolor*) e parda (*Gloeophyllum trabeum*).

Fonte: Autor, 2022.

A maior perda de massa da madeira não trata atacada pelo *T. versicolor* foi de 32,91% e contra o *G. trabeum* foi de 51,02%, estes resultados sozinhos classificariam a madeira de *Pinus* como moderadamente resistente e não resistente, respectivamente.

Ao final das 16 semanas em que os cps permaneceram em contato com o fungo, a maioria deles havia sido totalmente coberto pelo crescimento dos mesmos (Figura 19), fotografias individuais podem ser vistas nos Apêndices B e C. Na podridão parda nenhum tratamento foi capaz de impedir completamente o crescimento do fungo ao redor da madeira, porém para a podridão branca o composto inibiu o crescimento do fungo que acabou tomando apenas na extremidade inferior do cp (Figura 20D).

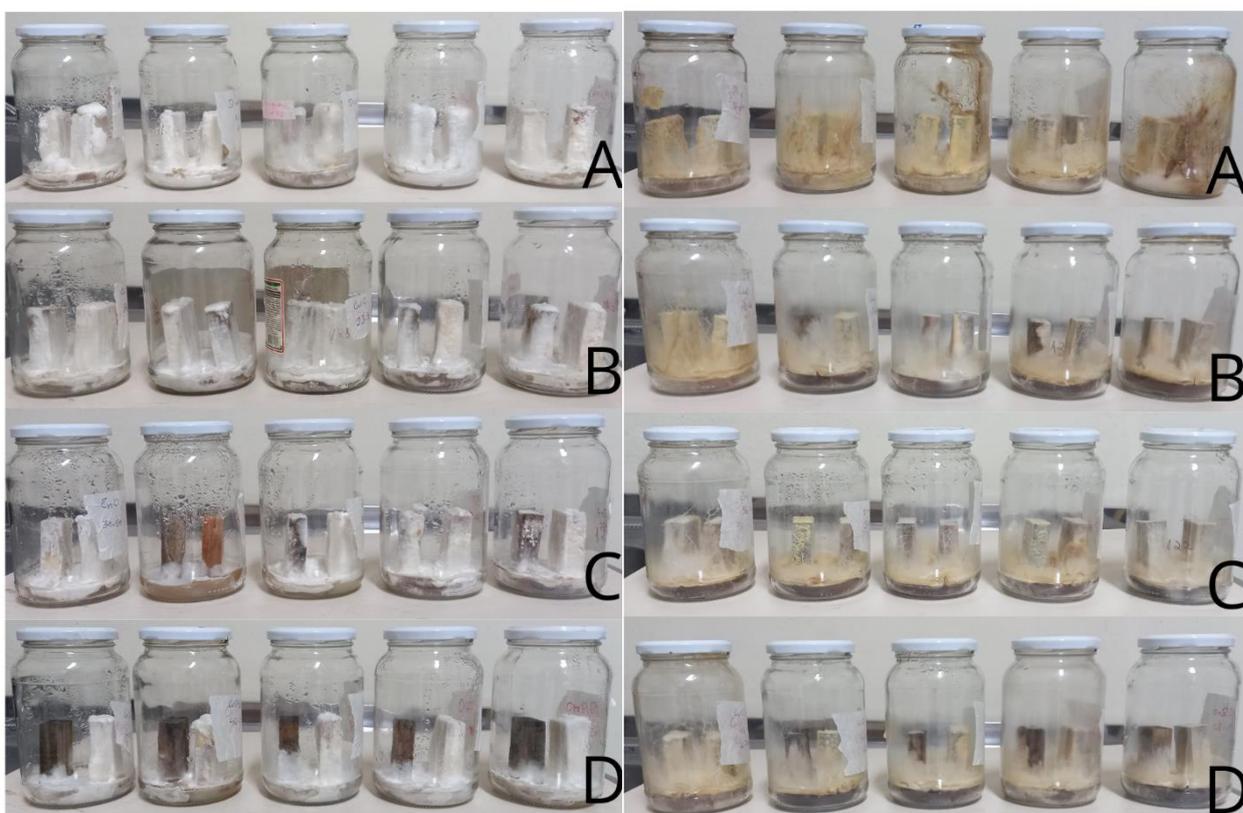


Figura 19 - Vidros contendo os corpos de prova em contato com os fungos *Trametes versicolor* a esquerda e *Gloeophyllum trabeum* a direita, sendo controle (A), PAS (B), CuO (C), ZnO (D) e CuO/ZnO (E).

Fonte: Autor, 2022.

Após serem limpos e secos muitos cp's estavam visivelmente degradados pelos fungos (Figura 20), além de ter ocorrido uma mudança de coloração característica e que exemplifica o porquê dos nomes das podridões "branca" (Figura

20 a esquerda) e “parda” (Figura 20 a direita). Madeiras que se encontravam dentro do mesmo vidro estão lado a lado nas fotografias.

Observando as fotografias fica ainda mais evidente o quão o PAS (Figura 20A) e o ZnO (Figura 20C) foram mais suscetíveis a ação dos fungos, principalmente na podridão parda (a direita). O CuO também foi visivelmente afetado na podridão parda (Figura 20B a direita), sendo que um dos cp's ficou com aspecto muito deteriorado. Já o CuO/ZnO não apresentou visualmente degradação, apenas manchas mais escuras nas extremidades que ficaram para baixo na podridão parda (Figura 2D a direita).

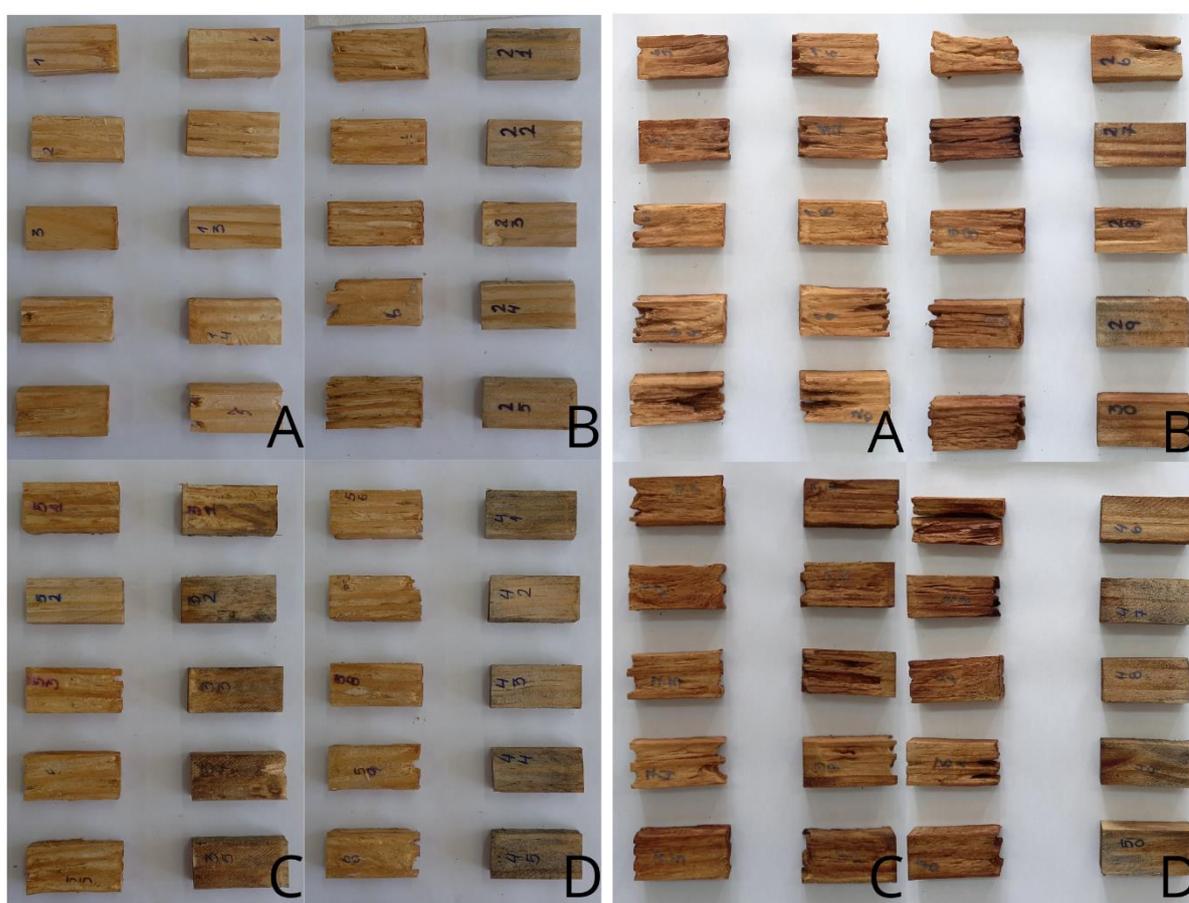


Figura 20 - Corpos de prova deteriorados após exposição ao apodrecimento pelos fungos *Trametes versicolor* (esquerda) e *Gloeophyllum trabeum* (direita), em que controle (A), PAS (B), CuO (C), ZnO (D) e CuO/ZnO (E).

Fonte: Autor, 2022.

A resistência ao apodrecimento contra podridão branca obtida neste trabalho foi diferente do observado por outros autores. Mantanis et al. (2014) obtiveram menos de 5% de perda de massa utilizando ZnO (*T. versicolor*), Bak e Németh (2018) observaram perda de massa insignificante com ZnO e em torno de 5% para o Cu (*Coriolus versicolor*). No presente estudo o CuO foi eficiente, enquanto o ZnO não

conferiu proteção, semelhante ao observado por Terzi et al. (2016) com o fungo *C. versicolor*.

Para a resistência a podridão parda também se observou algumas diferenças, no estudo de Bak e Németh (2013), o Cu não foi eficaz, enquanto que o ZnO teve perda de massa insignificante para o fungo *Coniophora puteana*, Holy et al. (2020) relataram 2,76% de perda de massa utilizando ZnO para o mesmo fungo. Shiny et al. (2021) observaram que CuO NPs foram mais eficazes contra o *O. placenta* (parda) do que contra o *T. hirsuta* (branca). Mantanis et al. (2014) relataram que nenhum dos óxidos foi eficaz para o *Tyromyces palustris* (parda). Diferente da podridão branca, os resultados de Terzi et al. (2016) não corroboraram com os deste trabalho, os autores obtiveram êxito na proteção da madeira contra o *G. trabeum* com os dois óxidos.

Os trabalhos citados para comparar os resultados utilizam óxidos provenientes de diferentes fontes, alguns autores obtiveram comercialmente (TERZI et al., 2016; MANTANIS et al., 2014; HOLY et al., 2020), outros sintetizaram via química verde (SHINY et al., 2021) e também síntese por redução química (BAK e NÉMETH, 2013). Em razão disso, as partículas utilizadas tinham diferentes tamanhos, formas e provavelmente diferentes estabilidades e reatividades, ocasionando essas inconformidades nos resultados.

Nenhum dos trabalhos encontrados utilizou os dois óxidos juntos ou em forma de compósito, portanto não foi realizada a comparação dos resultados para o tratamento com CuO/ZnO com outros autores.

O compósito é um promissor agente de proteção da madeira contra fungos de apodrecimento, necessitando de estudo com outras espécies para determinar se sua ação se mantém excelente ou se há fungos resistentes a ele.

#### **4 Conclusão**

O CuO foi eficiente ao inibir a perda de massa pelos dois fungos, porém foi apresentou melhor resultado contra o *Trametes versicolor* (podridão branca) obtendo perda de massa (PM) média de 1,16%, enquanto que contra o *Gloeophyllum trabeum* (podridão parda) a PM foi de 7,99%. O ZnO não foi eficiente contra nenhum dos fungos, porém teve PM superior na podridão parda do que na branca, as quais foram de 22,07 e 11,86% respectivamente.

O compósito CuO/ZnO foi o tratamento que obteve os melhores resultados, sendo que foi o mais eficiente contra a podridão parda, a qual se mostrou mais agressiva neste estudo. A PM foi de 5,24 e 1,13% para a podridão branca e parda respectivamente.

## Considerações finais

Os óxidos de cobre (CuO), zinco (ZnO) e o composto (CuO/ZnO) foram satisfatoriamente obtidos de forma pura e cristalina com a síntese verde e o processo de calcinação a 300 °C. O processo de impregnação por vácuo-pressão não produziu um tratamento homogêneo, de forma que as partículas se mantiveram majoritariamente na superfície da madeira, uma menor parte, provavelmente aquelas de menores dimensões, foi capaz de penetrar como pode ser observado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Os óxidos não alteram significativamente as propriedades físicas e mecânicas da madeira tratada, apenas o composto acarretou na diminuição da resistência a flexão estática e o CuO numa diminuição da dureza Janka. Quanto a estabilidade térmica, esta foi diminuída em todos os tratamentos, os quais fizeram com que a madeira iniciasse a perda de massa em temperaturas um pouco menores, porém aumentaram a massa residual após a queima até 600 °C. A análise se TGA não é suficiente para determinar aumento na inflamabilidade, já que outros autores observaram o mesmo comportamento na estabilidade térmica, porém com ótimos resultados no retardamento de chamas.

A variação de cor das madeiras tratadas demonstrou a não homogeneidade dos tratamentos, tendo alto desvio padrão, e não apresentando diferença estatística, sendo que os óxidos causaram o escurecimento da madeira. A exposição ao envelhecimento acelerado causou perda de massa nas madeiras tratadas, o que indica que o tratamento foi suscetível a lixiviação, fato este que ficou comprovado através da variação da cor e da luminosidade. O ZnO foi o tratamento com menor variação de cor e o que manteve a aparência semelhante antes e após a exposição, os demais tratamentos tiveram a camada superficial de partículas visivelmente retirada.

A perda de massa pelo ataque dos cupins não foi alta em ensaio de alimentação preferencial. Houve perda de massa semelhante entre os tratamentos que não passaram pelo envelhecimento e o controle, porém estes visivelmente mudaram de coloração, o que pode indicar que uma parte da massa perdida foi pela ação da água (utilizada na umidificação do ambiente), e não pelos insetos. Nos tratamentos que passaram previamente pelo envelhecimento, houve perda de massa menor que o

controle, com diferença estatística, o que indica que apesar de haver a retirada das partículas pela água, essa não é completa e o tratamento mantém alguma eficácia.

No ensaio de apodrecimento com fungos de podridão branca (*Trametes versicolor*) e parda (*Gloeophyllum trabeum*) os óxidos apresentam resultados diferentes. O CuO foi eficiente contra os dois fungos, sendo que a perda de massa foi de 1,16 (TV) e 7,99% (GT), já o ZnO não demonstrou eficácia contra nenhum dos fungos testados. O compósito foi o tratamento mais eficiente de forma geral, pois apresentou perda de massa de 5,24 (TV) e 1,13% (GT), sendo mais eficiente contra o fungo de podridão parda, a qual tem se apresentado mais resistente.

Sendo assim, conclui-se que a utilização do compósito CuO/ZnO pode ser uma alternativa promissora no tratamento da madeira, principalmente na prevenção da biodegradação. Porém, este necessita de mais estudos acerca de melhorar a impregnação e evitar a lixiviação do material.

## Referências

- ABINAYA, S.; KAVITHA, H. P.; PRAKASH, M.; MUTHUKRISHNARAJ, A. Green synthesis of magnesium oxide nanoparticles and its applications: A review. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 19, 2021.
- ABREU, L. B.; LIMA, J. T.; RABELO, G. F.; GOMES, F. C.; TRUGILHO, P.F.; ELOY, F. S. Avaliação não destrutiva de estruturas de madeiras em edifício histórico de tiradentes, MG. **Cerne**, v. 19, n. 3, p. 481–487, 2013.
- ACOSTA, A. P.; BELTRAME, R.; MISSIO A. L.; DELUCIS, R. A.; GATTO, D. A. Juvenile and mature woods from pine subjected to in situ polymerization with furfuryl alcohol. **Wood Material Science & Engineering**, v. 16, 2020b.
- ACOSTA, A. P.; GALLIO, E.; ZANATTA, P.; SCHULZ, H. R.; DELUCIS, R. A.; GATTO, D. A. Juvenile and Mature Pinewoods Treated by in situ Polymerization with Poly(vinyl acetate). **Fibers and Polymers**, v. 22, n. 3, p. 745-750, 2021b.
- ACOSTA, A. P.; LABIDI, J.; BARBOSA, K. T.; CRUZ, N. D.; DELUCIS, R. A.; GATTO, D. A. Termite Resistance of a Fast-Growing Pine Wood Treated by In Situ Polymerization of Three Different Precursors. **Forests**, v. 11, n. 8, p. 1-12, 2020a.
- ACOSTA, A. P.; LABIDI, J.; SCHULZ, H. R.; GALLIO, E.; BARBOSA, K. T.; BELTRAME, R.; DELUCIS, R. A.; GATTO, D. A. Thermochemical and Mechanical Properties of Pine Wood Treated by In Situ Polymerization of Methyl Methacrylate (MMA). **Forests**, v. 11, n. 7, 2020c.
- ACOSTA, A. P.; SCHULZ, H. R.; BARBOSA, K. T.; ZANOL, G. S.; GALLIO, E.; DELUCIS, R. A.; GATTO, D. A. Dimensional stability and colour responses of *Pinus Elliottii* WOOD subjected to furfurylation treatments. **Maderas. Ciencia y tecnologia**, v. 22, n. 3, p. 303-310, 2020d.
- ACOSTA, A. P.; ZANATTA, P.; GALLIO, E.; FREIRE, N.; LAZAROTTO, M.; JARDIM, P. L. G.; GATTO, D. A.; MOREIRA, M. L. TiO<sub>2</sub>-modified *Pinus elliotii*: a pine wood presenting increased resistance to water and ultraviolet radiation. **Maderas: Ciencia y Tecnologia**, v. 23, n. 38, p. 1-12, 2021a.
- ADEYEMI, J. O.; ONWUDIWE, D. C.; OYEDEJI, A. O. Biogenic Synthesis of CuO, ZnO, and CuO–ZnO Nanoparticles Using Leaf Extracts of *Dovyalis caffra* and Their Biological Properties. **Molecules**, v. 27, n. 3206, 2022.
- AGUAYO, M. C.; OVIEDO, C.; REYES, L.; NAVARRETE, J.; GÓMEZ, L.; TORRES, H.; GAVIÑO, G.; TROLLUND, E. Radiata Pine Wood Treated with Copper Nanoparticles: Leaching Analysis and Fungal Degradation. **Forests**, v. 12, n. 11, 2021.
- AKHTARI, M.; GHORBANI-KOKANDEH, M.; TAGHIYARI, H. R. Mechanical properties of *Paulownia fortunei* wood impregnated with silver, copper and zinc oxide nanoparticles. **Journal of Tropical Forest Science**, v. 24, n. 4, p. 507-511, 2012.

ALEXOPOULOS, C. J.; MIMS, C. W.; BLACKWELL, M. **Introductory mycology**. New York: John Wiley & Sons, 1996. 869 p.

ALFIERI, P. V.; MAHAMED, C.; CANOSA, G. Nano/silane impregnation system for wood protection from biotic and abiotic factors. **International Journal of Conservation Science**, v. 12, n. 3, p. 849-868, 2021.

ALI, K.; AHMED, B.; DWIVEDI, S.; SAQUIB, Q.; AL-KHEDHAIRY, A. A.; MUSARRAT, J. Microwave accelerated green synthesis of stable silver nanoparticles with *Eucalyptus globulus* leaf extract and their antibacterial and antibiofilm activity on clinical isolates. **PLoS ONE**, v. 10, n. 7, p. 1–20, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard method for accelerated laboratory test of natural decay resistance of woods. **ASTM D 2017 – 05**. Philadelphia, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard practice for operating fluorescent light apparatus for UV exposure of nonmetallic materials. **ASTM G 154 – 06**. West Conshohocken, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard test methods for density and specific gravity (relative density) of wood and wood-based materials. **ASTM D 2395 – 17**. West Conshohocken, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard test methods for small clear specimens of timber. **ASTM D 143 – 94**. Philadelphia, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard test method for laboratory evaluation of Wood and other cellulosic materials for resistance to termites. **ASTM D 3345 – 74**. West Conshohocken, 2008.

ANDRADE, L. N. T.; NUNES, M. U. C. **Produtos alternativos para controle de doenças e pragas em agricultura orgânica**. Documento 28. Aracaju: EMBRAPA Tabuleiros Costeiros, 2001. 20p.

ÁNGEL, M. H.; GONZÁLEZ, E. A. P. Plantas que contienen polifenoles. Antioxidantes dentro del estilo de vida. **Revista cubana de investigaciones biomédicas**, v. 18, n. 1, p. 12-14, 1999.

ANTUNES, F. S.; DAL'ACQUA, N.; BERGMANN, C. P.; GIOVANOLA, M. Síntese, caracterização e aplicação de nanopartículas de prata como agentes antimicrobianos. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, v. 9, n. 1, p. 20–26, 2013.

APRILE, F. M.; DELITTI, W. B. C.; BIANCHINI JÚNIOR, L. Aspectos cinéticos da degradação de laminados de madeira em ambientes aquático e terrestre. *Revista Brasileira de Biologia*, v.59, n.3, p.485-492, 1999.

ARANTES, V.; MILAGRES, A. M. F. Relevância de compostos de baixa massa molar produzidos por fungos e envolvidos na biodegradação da madeira. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1586–1595, 2009.

ASMATHUNISHA, N.; KATHIRESAN, K. A review on biosynthesis of nanoparticles by marine organisms. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 103, p. 283–287, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10.004: resíduos sólidos – classificação**. Rio de Janeiro, 2004. 71p.

AUCLAIR, N.; RIEDL, B.; BLANCHARD, V.; BLANCHET, P. Improvement of photoprotection of wood coatings by using inorganic nanoparticles as ultraviolet absorbers. **Forests Products Journal**, v. 61, n. 1, p. 20-27, 2011.

AYDEMIR, D.; CIVI, B.; ALSAN, M.; CAN, A.; SIVRIKAYA, H.; GUNDUZ, G.; WANG, A. mechanical, morphological and thermal properties of nano-boron nitride treated wood materials. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 18, n. 1, p. 19-32, 2016. DOI: 10.4067/S0718-221X2016005000003.

BAK, M.; NÉMETH, R. Effect of different nanoparticle treatments on the decay resistance of wood. **BioResources**, v. 13, n. 4, p. 7886–7899, 2018.

BORGES, Cilene Cristina. **Performance of zinc oxide and titanium dioxide nanoparticles on wood protection**. 2019. 65 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2019.

BOULOGNE, I.; CONSTANTINO, R.; AMUSANT, N.; FALKOWSKI, M.; RODRIGUES, A. M. S.; HOUËL, E. Ecology of termites from the genus *Nasutitermes* (Termitidae: Nasutitermitinae) and potential for science-based development of sustainable pest management programs. **Journal of Pest Science**, v. 90, n. 1, p. 19-37, 2017.

BRAND, M. A.; ANZALDO, J.; MORESCHI, J. C. Novos produtos para o tratamento preservante da madeira. “Perspectivas da pesquisa e utilização”. **Floresta**, v. 36, n. 1, p. 129–138, 2006.

CALLISTER JR., William. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CASADO SANZ, M. M.; SILVA CASTRO, I.; PONCE HERRERO, L.; MARTÍN RAMOS, P.; MARTÍN GIL, J.; ACUÑA RELLO, L. White-Rot Fungi Control on *Populus* spp. Wood by Pressure Treatments with Silver Nanoparticles, Chitosan Oligomers and Propolis. **Forests**, v. 10, n. 10, 2019.

CHANDRA, H.; KUMARI, P.; BONTEMPI, E.; YADAV, S. Medicinal plants: Treasure trove for green synthesis of metallic nanoparticles and their biomedical applications. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 24, 2020.

CHOUDHARY, M. A.; AHMAD, Z.; HASSAN, A.; KHAN, Y.; ASLAM, M. Synthesis and characterization of ZnO/CuO nanocomposites on porous 3d Ni substrate and its photoelectric behavior. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry**, v. 46, n. 11, p. 1618–1621, 2016.

CIVARDI, C.; SCHLAGENHAUF, L.; KAISER, J. P.; HIRSCH, C.; MUCCHINO, C.; WICHSER, A.; WICK, P.; SCHAWARZE, F. W. M. R. Release of copper-amended particles from micronized copper-pressure-treated wood during mechanical abrasion. **Journal of Nanobiotechnology**, v. 14, n. 77, p. 1-10, 2016.

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

CONSTANTINO, R. The pest termites of South America: taxonomy, distribution and status. **Journal of Applied Entomology**, v. 126, n. 7–8, p. 355-365, 2002.

COSTA, A. F.; PIMENTEL, P. M.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; AQUINO, F. M. Síntese e caracterização de espinélios à base de ferritas com gelatina como agente direcionador. **Cerâmica**, v. 57, n. 343, p. 352-355, 2011. DOI: dx.doi.org/10.1590/S0366-69132011000300015.

CRUZ, N. D.; GATTO, D. A. Biossíntese de partículas de CuC/ZnO utilizando extrato etanólico de folhas de eucalipto. In: XXI ENCONTRO DE PÓS-GRADUAÇÃO – SEMANA INTEGRADA, 5. 2019, Pelotas. **Anais eletrônicos [...]**. Pelotas: UFPEL, 2019. Disponível em: < <https://wp.ufpel.edu.br/enpos/anais/anais-2019/>>. Acesso em: 17 jun. 2022.

CRUZ, Nidria Dias. **Biossíntese e caracterização de nanopartículas de óxido de cobre (CuO) e óxido de zinco (ZnO) mediada por extratos foliares de *Eucalyptus* sp.** 2019. 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2019.

CUVELIER, M.-E.; RICHARD, H.; BERSET, C. Comparison of the Antioxidative Activity of Some Acid-phenols: Structure-Activity Relationship. **Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry**, v. 56, n. 2, p. 324–325, 12 jan. 1992.

DAS, S.; SRIVASTAVA, V. C. An overview of the synthesis of CuO-ZnO nanocomposite for environmental and Other applications. **Nanotechnology Reviews**, v. 7, n. 3, p. 267-282, 2018.

DOBRUCKA, R.; DŁUGASZEWSKA, J. Biosynthesis and antibacterial activity of ZnO nanoparticles using *Trifolium pratense* flower extract. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 23, n. 4, p. 517–523, 2016.

DONG, Y.; YAN, Y.; MA, H.; ZHANG, S.; LI, J.; XIA, C.; SHI, S. Q.; CAI, L. In-situ chemosynthesis of ZnO nanoparticles to endow wood with antibacterial and UV-resistance properties. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 33, n. 3, p. 266–270, 2017.

ECKENWALDER, J. E. **Conifers of the world**. Timber Press Inc., v.1. 2009. 720 p.

ELUMALAI, K.; VELMURUGAN, S. Green synthesis, characterization and antimicrobial activities of zinc oxide nanoparticles from the leaf extract of *Azadirachta indica* (L.). **Applied Surface Science**, v. 345, p. 329–336, 2015.

EVANS, P.; MATSUNAGA, H.; KIGUCHI, M. Large-scale application of nanotechnology for wood protection. **Nature Nanotechnology**, v. 3, n. 10, p. 577–577, 2008.

FAVARIM, H. R.; LEITE, L. O. Performance of ZnO nanoparticles for fire retardant and UV protection of pine wood. **BioResources**, v. 13, n. 3, p. 6963–6969, 2018.

FEIST, William C.; HON, David N. S. **Chemistry of Weathering and Protection**. In: ROWELL, Roger. The Chemistry of solid wood. Washington: American Chemical Society, 1984. p. 401-451.

FERRARINI, S. F.; DOS SANTOS, H. S.; MIRANDA, L. G.; AZEVEDO, C. M. N.; PIRES, M. J. R. Classificação de resíduos de madeira tratada com preservativos à base de arseniato de cobre cromatado e de boro/flúor. **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1767–1771, 2012.

FLORIANO, E. P.; SCHNEIDER, P. R.; FINGER, C. A. G.; FLEIG, F. D. Análise econômica da produção de *Pinus elliottii* na Serra do Sudeste, Rio Grande do Sul. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 19, n. 4, p. 393-406, 2009.

FONTES, L. R.; MILANO, S. Termites as an urban problem in South America. **Sociobiology**, v. 40, n. 1, p. 103–151, 2002.

FOUDA, A.; SALEM, S. S.; WASSEL, A. R.; HAMZA, M. F.; SHAHEEN, T. I. Optimization of green biosynthesized visible light active CuO/ZnO nano-photocatalysts for the degradation of organic methylene blue dye. **Heliyon**, v. 6, 2020.

FREITAS, Dione Mendes Teixeira Alves. **Análise filogenética de espécies americanas de Pinus e construção de um mapa genético de alta densidade para *Pinus taeda* L. com base em marcadores DArT (Diversity Arrays Technology)**. 2013. 224 f. Tese (Doutorado em Biologia Molecular) – Departamento de Biologia Celular, Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Brasília, Brasília, 2013.

FREITAS, Viviane de Paula. **Variações na retenção de CCA-a em estacas de pinus após 21 anos de exposição em campo de apodrecimento**. 2002. Dissertação (Mestrado em Recursos Naturais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2002.

GALLIO, E.; ACOSTA, A. P.; DELUCIS, R. A.; SANTOS, P. S. B.; GATTO, D. A. Flammability of a softwood impregnated with alumina nanoparticles. **Journal of the Indian Academy of Wood Science**, v. 18, p. 75-82, 2021.

GALLIO, E.; ZANATTA, P.; CRUZ, N. D.; ZANOL, G. S.; SCHULZ, H. R.; GATTO, D. A. Influência dos tratamentos de termorreificação e furfurilação em propriedades tecnológicas de uma conífera. **Matéria**, v. 24, n. 3, 2019.

GALLIO, Ezequiel. **Síntese e aplicação de partículas de óxido de alumínio visando a proteção da madeira**. 2020. 164 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de

Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2020.

GNANASANGEETHA, D.; SARALATHAMBAVANI, D. One Pot Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles via Chemical and Green Method. **Research Journal of Material Sciences**, v. 1, n. 7, p. 2320–6055, 2013.

GNANASANGEETHA, D.; SARALATHAMBAVANI, D. One pot synthesis of zinc oxide nanoparticles via chemical and green method. **Research Journal of Materials Science**, v. 1, n. 7, p. 1-8, 2013.

GOEDERT, Henrique. **Você sabe o que é pinus autoclavado?**. [s.l.]. 2019. Disponível em: <<https://lucroflorestal.com.br/voce-sabe-o-que-e-pinus-autoclavado/>>. Acesso em: 10 jun. 2022.

GOMBAC, V.; FORNASIERO, P.; LEBEDEV, O.; TURNER, S.; TENDELOO, G. V. Vertically oriented CuO/ZnO nanorod arrays: from plasma-assisted synthesis to photocatalytic H<sub>2</sub> production. **Journals of Materials Chemistry**, v. 23, p. 11739–11747, 2012.

GUIMARÃES, M. L.; AMARANTE, J. F.; OLIVEIRA, H. P. A importância dos óleos essenciais na síntese verde de nanopartículas metálicas. **Matéria**, v. 26, n. 3, 2021.

HAYOZ, P.; PETER, W.; ROGEZ, D. A new innovative stabilization method for the protection of natural wood. **Progress in Organic Coatings**, v. 48, n. 2-4, p. 297-309, 2003.

HOLY, S.; TEMIZ, A.; DEMIREL, G. K.; ASLA, M.; AMINI, M. H. M. Physical properties, thermal and fungal resistance of Scots pine wood treated with nano-clay and several metal-oxides nanoparticles. **Wood Material Science & Engineering**, v. 17, n. 3, p. 176-185, 2020.

HON, D. N. S.; SHIRAIISHI, N. Weathering and photochemistry of wood. In: **Wood and cellulosic chemistry**, 2 ed. New York: Marcel Dekker, 2001. p. 512–546.

IJAZ, F.; SHAHID, S.; KHAN, S. A.; AHMAD, W.; ZAMAN, S. Green synthesis of copper oxide nanoparticles using *Abutilon indicum* leaf extract: Antimicrobial, antioxidant and photocatalytic dye degradation activities. **Tropical Journal of Pharmaceutical Research**, v. 16, n. 4, p. 743, 4 maio 2017.

Indústria Brasileira de Árvores, IBÁ. **As árvores cultivadas e a madeira na construção civil**. [s.l.; s.n.], 2022. Disponível em: <<https://www.iba.org/datafiles/e-mail-marketing/livre/info-madeira-construcao.pdf>>. Acesso em: 10 jun. 2022.

Indústria Brasileira de Árvores, IBÁ. **Relatório Anual IBÁ 2021**. São Paulo: Café Art, 2021. Disponível em: <<https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorioiba2021-compactado.pdf>>. Acesso em: 10 jun. 2022.

Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. IBAMA. **Certificado de Registro nº 4420568/2019-CCONP/CGASQ/DIQUA**. 2019. Disponível em: <[http://www.ibama.gov.br/phocadownload/qualidadeambiental/preservativos\\_de\\_madeira/2019/2019-04-23-OSMOSE-K33C60-SITE.pdf](http://www.ibama.gov.br/phocadownload/qualidadeambiental/preservativos_de_madeira/2019/2019-04-23-OSMOSE-K33C60-SITE.pdf)>. Acesso em: 16 jun. 2022.

JESUS, C. A. G. **Balanco Mineral Brasileiro: Zinco**. 2001. 15p. Disponível em: <[JIN, L.; WALCHESKI, P.; PRESTON, A. Laboratory studies on copper availability in wood treated with soluble amine copper and micronized copper systems. In: \*\*IRG AMERICAS REGIONAL MEETING\*\*, 2008. Anais... Guanacaste, Costa Rica.](https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/dnprm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-zinco#:~:text=Gon%C3%A7alves%20de%20Jesus-,O%20zinco%20%C3%A9%20um%20metal%20de%20cor%20branco%2Dazulada%2C%20forma,de%20ebuli%C3%A7%C3%A3o%3A%20920%C2%B0C.></a>>. Acesso em: 16 jun. 2022.</p>
</div>
<div data-bbox=)

KAR, S.; PAL, B. N.; CHAUDHURI, S.; CHAKRAVORTY, D. One-Dimensional ZnO Nanostructure Arrays: Synthesis and Characterization. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 10, p. 4605–4611, mar. 2006.

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

KEL, E.; BLANCHETTE, R. A.; ANDER, P. Microbial and enzymatic degradation of wood and wood components. **Berlin: Germany**. 1990.

KIM, J. H.; EHRMAN, S. H.; GERMER, T. A. Influence of particle oxide coating on light scattering by submicron metal particles on silicon wafers. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 8, p. 1278–1280, 23 fev. 2004.

KIRK, T. K.; FARRELL, R. L. Enzymatic" combustion": the microbial degradation of lignin. **Annual Reviews in Microbiology**, v. 41, n. 1, p. 465–501, 1987.

KLOCK, U.; BOLZON de MUÑIZ, C. I.; HERNANDEZ, J. A.; SULATO de ANDRADE, A. Química da Madeira. Curitiba: [s.n.], 3 ed. 2005. Disponível em: <<http://marioloureiro.net/ciencia/biomass/quimicadamadeira.pdf>>.

KLUG, A. H. L. **X-Ray Powder Procedures**. New York: Wiley, New York, 1962.

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

KUMAR, A. P.; DEPAN, D.; TOMER, N. S.; SINGH, R. P. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization – Trends and future perspectives. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 479-515, 2009.

LALENA, J. N.; CLEARY, D. A. **Principles of Inorganic Materials Design**. New Jersey: John Wiley and Sons, 2010.

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

LIMA, F. C. C.; SARTORI, M. S.; SEVERO, E. T. D.; CALONEGO, F. W. Tratamento de seis espécies de *Eucalyptus* spp., utilizando arseniato de cobre cromatado (CCA-C) em método industrial com autoclave. **Revista Científica Eletrônica de Engenharia Florestal**, v. 23, n. 1, p. 71–80, 2014.

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

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

MAGALHÃES, Whashington Luiz Esteves; SHIMIZU, Jarbas Yukio. **Tecnologia para Agregação de Valor à Madeira de *Pinus***. In: SHIMIZU, Jarbas Yukio. *Pinus na Silvicultura Brasileira*. 1. ed. Colombo: Embrapa Florestas, 2008. p. 17-47.

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

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

MILLER, C. N. Early evolution in the Pinaceae. **Review of Palaeobotany and Palynology**, v.21, p.101-117. 1976.

MIN, X.; FENGZHU, L.; JIAHE, W.; JIAN, L. Study on antibacterial properties of poplar wood treated with CuO - ZnO nanocomposite preservative. **Journal of Southwest Forestry University**, v. 34, n. 1, p. 87-92, 2014.

MISSIO, A. L.; CADEMARTORI, P. H. G.; MATTOS, B. D.; WEILER, M.; GATTO, D. A. Propriedades mecânicas da madeira resinada de *Pinus elliottii*. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 45, n. 8, p. 1432-1438, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/0103-8478cr20130475>.

MO, Y.; TANG, Y.; WANG, S.; LING, J.; ZHANG, H. Green synthesis of silver nanoparticles using eucalyptus leaf extract. **Materials Letters**, v. 144, p. 165–167, 2015.

MONTANA QUÍMICA. **Osmose K33 C**. 2022. Disponível em: <<https://www.montana.com.br/linha-industrial/osmose-k33-c/>>. Acesso em: 13 jun. 2022.

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. Análise da madeira de *Pinus oocarpa* parte I – estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v. 29, n. 3, p. 461-470, 2005. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-67622005000300014>.

MORESCHI, J. C. **Biodegradação e Preservação da Madeira**. 4 ed. Curitiba: Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal da UFPR, v. 1, 2013. 49 p.

MORIARTY, P. Nanostructured materials. **Reports on Progress in Physics**, v. 64, n. 3, p. 297–381, 1 mar. 2001.

MORKOÇ, H. & ÖZGÜR, Ü. **Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology**. Germany: Wiley - VCH, 2009.

MURALI, M.; MAHENDRA, C.; NAGABHUSHAN, N.; RAJASHEKAR, M. S.; SUDARSHANA, M. S.; RAVEESHA, K. A.; AMRUTHESH, K. N. Antibacterial and antioxidant properties of biosynthesized zinc oxide nanoparticles from *Ceropegia candelabrum* L. – An endemic species. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 179, n. 15, p. 104-109, 2017.

NETTO, Humberto Tufolo. **Benefícios do uso da madeira de reflorestamento tratada para a construção civil**. 2010. 47 f. Monografia (Especialização em Gestão Empresarial) – Instituto Nacional de Pós-Graduação, São Paulo, 2010.

OLIVEIRA, J. T. S.; SOUZA, L. C.; LUCIA, R. M. D.; JÚNIOR, W. P. S. Influência dos extrativos na resistência ao apodrecimento de seis espécies de madeira. **Revista Árvore**, v. 29, n. 5, p. 819–826, 2005.

OLIVEIRA, M. C.; FONSECA, V. S.; ANDRADE NETO, N. F.; RIBEIRO, R. A. P.; LONGO, E.; LAZARO, S. R.; MOTTA, F. V.; BOMIO, M. R. D. Connecting theory with experiment to understand the photocatalytic activity of CuO–ZnO heterostructure. **Ceramics International**, v. 46, n. 7, p. 9446-9454, 2020.

PACIFIC NANOTECH. **SurfaPore W**. Disponível em: <https://www.pacificnanotech.co.nz/catalog/surfapore-range/surfapore-w>. Acesso em: 08 de julho de 2022.

PANSHIN, A. J.; ZEEUW, C. de. **Textbook of wood technology**. 4. ed. [s.l.] McGraw-Hill Book Co., 1980.

PANTANO, D.; NEUBAUER, N.; NAVRATILOVA, J.; SCIFO, L.; CIVARDI, C.; STONE, V.; VON DER KAMMER, F.; MÜLLER, P.; SOBRIDO, M. S.; ANGELETTI, B.; ROSE, J.; WOHLLEBEN, W. Transformations of Nanoenabled Copper Formulations Govern Release, Antifungal Effectiveness, and Sustainability throughout the Wood Protection Lifecycle. **Environmental Science & Technology**, v. 52, n. 3, p. 1128-1138, 2018.

PAPADOPOULOS, A. N.; BIKIARIS, D. N.; MITROPOULOS, A. C. KYZAS, G. Z. Nanomaterials and Chemical Modifications for Enhanced Key Wood Properties: A Review. **Nanomaterials**, v. 9, n. 4, 2019.

PASCARIU, P.; HOMOCIANU, M. ZnO-based ceramic nanofibers: Preparation, properties and applications. **Ceramics International**, v. 45, n. 9, 11158-11173, 2019.

PASTORE, T. C. M.; SANTOS, K. O.; RUBIM, J. C. A spectrophotometric study on the effect of ultraviolet irradiation of four tropical hardwoods. **Bioresource Technology**, v. 93, n. 1, p. 37–42, 2004.

PERES, M. L.; DELUCIS, R. A.; AMICO, S. C.; GATTO, D. A. Zinc oxide nanoparticles from microwave-assisted solvothermal process: Photocatalytic performance and use for wood protection against xylophagous fungus. **Nanomaterials and Nanotechnology**, v. 9, p. 1-8, 2019.

PERTUZZATTI, A.; MISSIO, A. L.; CONTE, B.; SOUZA, S. C.; SANTINI, E. J.; HASELEIN, C. R. Propriedades físicas da madeira de *Pinus elliottii* var. *elliottii* termorretrificada sob diferentes atmosferas. **Ciência da Madeira**, v. 7, n. 1, p. 7-15, 2016.

PHIWDANG, K.; PHENSAIJAI, M.; PECHARAPA, W. Study of Antifungal Activities of CuO/ZnO Nanocomposites Synthesized by Co-precipitation Method. **Advanced Materials Research**, v. 802, p. 89-93, 2013.

PLOMION, C.; BOUSQUET, J.; KOLE, C. **Genetics, Genomics and Breeding of Conifers**. Jersey, British Isles Enfield, New Hampshire: Science Publishers, 2011.

POINERN, G. E. **A laboratory course in nanoscience and nanotechnology**. New York: CRC Press, 2015.

POUBEL, D. S.; GARCIA, R. A.; LELIS, R. C. C.; RIEDL, B. Effect of ZnO nanoparticles on UV resistance of the heat-treated pine wood. **Scientia Forestalis**, v. 45, n. 113, p. 49-62, 2017.

PRZYBYSZ, M.; MACHADO, G. O.; CHRISTOFORO, A. L.; SILVA, M. R.; JUNIOR, C. C. Resistência biológica a fungos xilófagos da madeira de *Pinus oocarpa* termorretrificada. *Madeira: Arquitetura e Engenharia*, v. 14, n. 35, p. 25-32, 2013.

RAMSDEN, J. **Essentials of Nanotechnology**. [s.l.] Ventus Publishing ApS, 2009.

RANGEL, Wellington Marques. **Desenvolvimento de materiais têxteis inteligentes por inserção de óxidos metálicos nanoestruturados e ciclodextrinas com aplicação em proteção UV**. 2020. 193 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2020.

REDDY, S. B.; MANDAL, B. K. Facile green synthesis of zinc oxide nanoparticles by *Eucalyptus globulus* and their photocatalytic and antioxidant activity. **Advanced Powder Technology**, v. 28, n. 3, p. 785–797, 2017.

ROCHA, R. R. **Química Verde: Síntese De Nanopartículas De Prata Utilizando Extratos Vegetais**. 2010. 186 f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.

ROWELL, R. M.; PETTERSEN, R.; HAN, J. S.; ROWELL, J. S.; TSHABALALA, M. A. Cell wall chemistry. In:\_\_\_\_\_. **Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites**. Boca Raton, CRC Press LLC, 2005. p. 35-74.

SALAM, H. A.; SIVARAJ, R.; VENCKATESH, R. Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles from *Ocimum basilicum* L. var. purpurascens Benth.-Lamiaceae leaf extract. **Materials Letters**, v. 131, p. 16–18, 2014.

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VILOSO, D. Ligninas – métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 31, n. 5, p. 917-928, 2001. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-84782001000500031>.  
SANTOS, J. P. T.; MIRANDA, L. G.; FERRARINI, S. F.; MAIA, S. M.; PIRES, M. J. R. Classificação de resíduos de madeira tratada com arseniato de cobre cromatado (CCA) segundo ensaios de lixiviação. In: XII SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA – PUCRS, 2011. **Anais eletrônicos** [...]. Porto Alegre, 2011. Disponível em: < <https://ebooks.pucrs.br/edipucrs/anais/SIC/XII/XII/5/5/3/1/1.pdf>>. Acesso em: 13 jun. 2022.

SARAVANAN, R.; KARTHIKEYAN, S.; GUPTA, V. K.; SEKARAN, G.; NARAYANAN, V.; STEPHEN, A. Enhanced photocatalytic activity of ZnO/CuO nanocomposite for the degradation of textile dye on visible light illumination. **Materials Science and Engineering: C**, v. 33, n. 1, p. 91–98, 2013.

SARKAR, J.; CHAKRABORTY, N.; CHATTERJEE A.; BHATTACHARJEE, A.; DASGUPTA, D.; ACHARYA, K. Green Synthesized Copper Oxide Nanoparticles Ameliorate Defence and Antioxidant Enzymes in *Lens culinaris*. **Nanomaterials**, v. 10, n. 312, 2020.

SATHISHKUMAR, P.; SWEENA, R.; WU, J. J.; ANANDAN, S. Synthesis of CuO-ZnO nanophotocatalyst for visible light assisted degradation of a textile dye in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 136-140, 2011.

SCHULZ, H. R.; ACOSTA, A. P.; BARBOSA, K. T.; GALLIO, E.; BELTRAME, R.; GATTO, D. A. Efeito do tratamento térmico da madeira de *Pinus elliottii* nos parâmetros físico-mecânicos e colorimétricos. **BIOFIX Scientific Journal**, v. 5, n. 1, p. 86-93, 2020.

SCHULZ, H. R.; GALLIO, E.; ACOSTA, A. P.; BARBOSA, K. T.; GATTO, D. A. Efeito da furfurilação em propriedades físicas e mecânicas da madeira de *Pinus elliottii*. **Matéria**, v. 24, n. 3, 2019.

SHIMIZU, Jarbas Yukio; SEBBEN, Alexandre Magno. **Espécies de Pinus na Silvicultura Brasileira**. In: SHIMIZU, Jarbas Yukio. *Pinus na Silvicultura Brasileira*. 1. ed. Colombo: Embrapa Florestas, 2008. p. 49-74.

SHINY, K. S.; NAIR, S.; MAMATHA, N.; SUNDARARAJ, R. Decay resistance of wood treated with copper oxide nanoparticles synthesised using leaf extracts of *Lantana camara* L. and *Nerium oleander* L.. **Wood Material Science & Engineering**, 2021.

SHINY, K. S.; SUNDARARAJ, R. Biologically synthesised copper oxide and zinc oxide nanoparticles formulation as an environmentally friendly wood protectant for the management of wood borer, *Lyctus africanus*. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 23, n. 47, p. 1–12, 2021.

SHINY, K. S.; SUNDARARAJ, R.; LINGAPPA, B. A new approach to wood protection: preliminary study of biologically synthesized copper oxide nanoparticle formulation as an environmental friendly wood protectant against decay fungi and termites. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 21, n. 3, p. 347–356, 2019.

SIDDIQI, K. S. S.; HUSEN, A. Current status of plant metabolite-based fabrication of copper/copper oxide nanoparticles and their applications: a review. **Biomaterials Research**, v. 24, n. 11, 2020.

SILVA, Gisleine Aparecida Da. **A lixiviação de cobre, cromo, arsênio e boro em madeira recém tratada com preservativos hidrossolúveis, segundo procedimentos da NBR 10005:2004**. 2008. 90 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo, 2008.

SILVA, T. P.; RAUBACH, C. W.; ULLMANN, M. A.; CARREÑO, N. L. V.; CAVA, S.; GONÇALVES, M. R. F.; NUNES, M. R. Desenvolvimento e caracterização de partículas nanorecobertas à base de nanoargilas de haloisita. **Cerâmica**, v. 57, n. 341, p. 115-121, 2011. DOI: [dx.doi.org/10.1590/S0366-69132011000100015](https://doi.org/10.1590/S0366-69132011000100015).

SIMON, Q.; BARRECA, D.; GASPAROTTO, A.; MACCATO, C.; MONTINI, T.; SINGH, J.; DUTTA, T.; KIM, K.; RAWAT, M.; SAMDDAR, P.; KUMAR, P. 'Green' synthesis of metals and their oxide nanoparticles: applications for environmental remediation, v. 16, n. 84, 2018.

SIVARAJ, R.; RAHMAN, P. K. S. M.; RAJIV, P.; NARENDHRAN, S.; VENCKATESH, R. Biosynthesis and characterization of *Acalypha indica* mediated copper oxide nanoparticles and evaluation of its antimicrobial and anticancer activity. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 129, p. 255–258, ago. 2014a.

SIVARAJ, R.; RAHMAN, P. K. S. M.; RAJIV, P.; SALAM, H. A.; VENCKATESH, R. Biogenic copper oxide nanoparticles synthesis using *Tabernaemontana divaricate* leaf extract and its antibacterial activity against urinary tract pathogen. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 133, p. 178–181, dez. 2014b.

SKREDE, I.; SOLBAKKEN, M. H.; HESS, J.; FOSSDAL, C. G.; HEGNAR, O.; ALFREDSEN, G. Wood Modification by Furfuryl Alcohol Resulted in a Delayed Decomposition Response in *Rhodonia (Postia) placenta*. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 85, n. 14, 2019.

SOARES, Viviane Farias. **Dispersão e estabilização de partículas submicrométricas de óxido de alumínio em sistemas líquidos destinados à produção de materiais refratários**. 2009. 138 f. Dissertação (Mestrado em Química

– Físico-Química) – Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

SOLTANI, M.; NAJAFI, A.; YOUSEFIAN, S.; NAJI, H. R.; BAKAR, E. S. Water Repellent Effect and Dimension Stability of Beech Wood Impregnated with Nano-Zinc Oxide. **BioResources**, v. 8, n. 4, p. 6280-6287, 2013.

SUASSUNA, J. A cultura do pinus: uma perspectiva e uma preocupação. **Brasil Florestal**, n. 29. 1977. Disponível em: < <https://antigo.fundaj.gov.br/index.php/artigos-joao-suassuna/9658-a-cultura-do-pinus-uma-perspectiva-e-uma-preocupacao>>.

SUBRAMANIYAN, A. L.; THIRUPPATHI, S.; SATHATH, M. M.; KANNAN, M. Investigation on Thermal Properties of CuO–ZnO Nanocomposites. **National Academy Science Letters**, v. 42, p. 81-85, 2019.

SUKUMAR, S.; RUDRASENAN, A.; NAMBIAR, D. P. Green-Synthesized Rice-Shaped Copper Oxide Nanoparticles Using *Caesalpinia bonducella* Seed Extract and Their Applications. **ACS Omega**, v. 4, p. 1040-1051, 2020.

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

TUOTO, Marco; HOEFLICH, Vitor Afonso. **A Indústria Florestal Brasileira Baseada em Madeira de Pinus: Limitações e Desafios**. In: SHIMIZU, Jarbas Yukio. Pinus na Silvicultura Brasileira. 1. ed. Colombo: Embrapa Florestas, 2008. p. 17-47.

TWBRASIL. **Pinus tratado**. Paraná, 2022. Disponível em: < <https://www.twbrazil.com.br/arquivos/catalogo/pinus-tratado>>. Acesso em: 10 jun. 2022.

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

VIEIRA, Paulo Victor Coutinho. **Deposição e caracterização de filmes de óxidos de cobre por spray pirólise**. 2014. 82 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2014.

VIJAYALAKSHMI, K.; KARTHICK, K. High quality ZnO/CuO nanocomposites synthesized by microwave assisted reaction. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 25, p. 832–836, 2014.

WANG, Z. L. Nanostructures of zinc oxide. **Materials Today**, v. 7, n. 6, p. 26–33, 2004.

WIDIARTI, N.; SAE, J. K.; WAHYUNI, S. Synthesis CuO-ZnO nanocomposite and its application as an antibacterial agente. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 172, 2017.

WOLD, A.; DWIGHT, K. **Solid state chemistry: synthesis, structure, and properties of selected oxides and sulfides**. [S.l.]: Springer, 1993.

YANASE, A.; KOMIYAMA, H. In situ observation of oxidation and reduction of small supported copper particles using optical absorption and X-ray diffraction. **Surface Science**, v. 248, n. 1–2, p. 11–19, maio 1991.

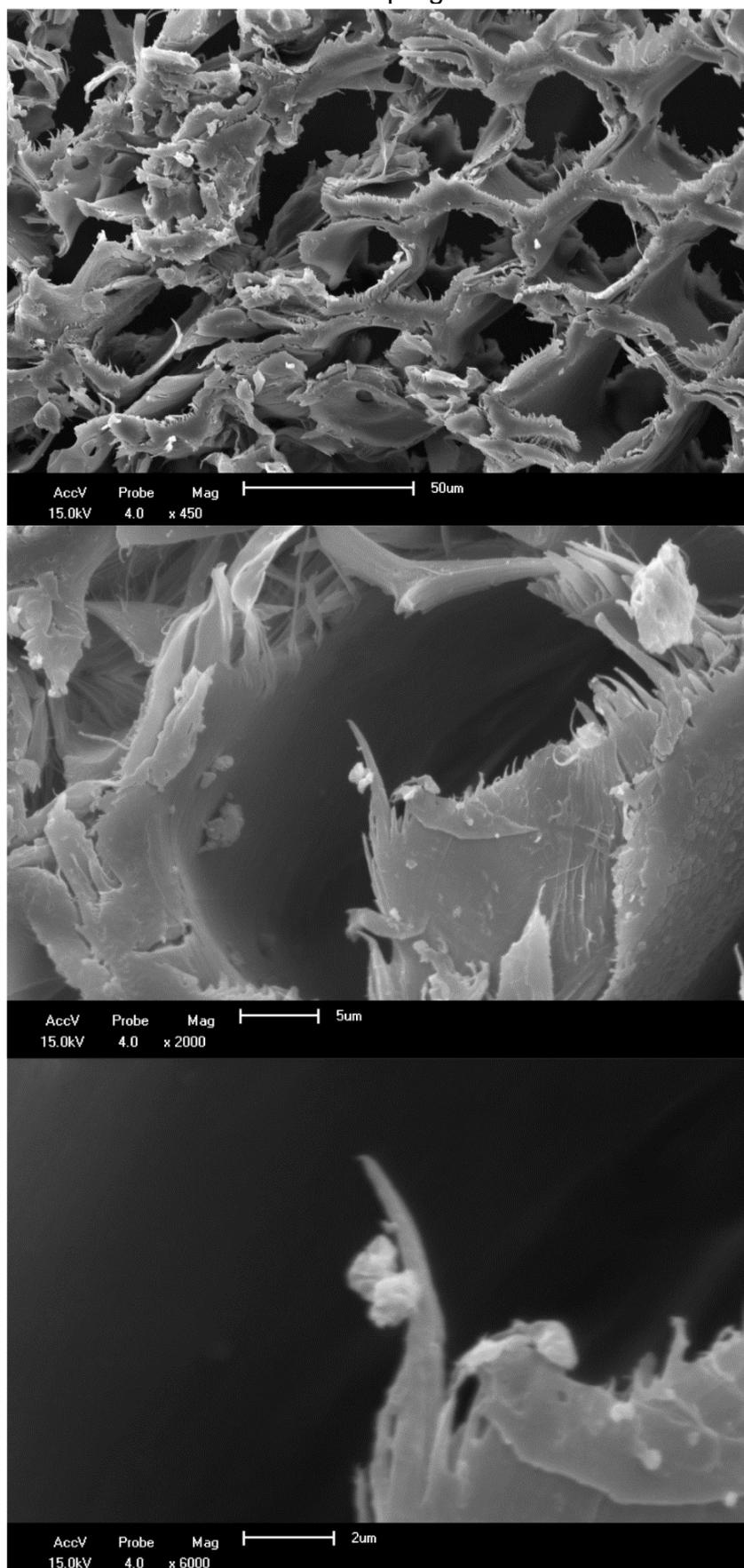
ZANATTA, P.; DOS SANTOS, P. S. B.; MATTOSO, T.; LAZAROTTO, M.; MOREIRA, M. L.; BELTRAME, R.; GATTO, D. A. Resistance of TiO<sub>2</sub>-treated *Eucalyptus botryoides* Wood to the Fungus *Ganoderma applanatum*. **Floresta e Meio Ambiente**, v. 25, n. 3, 2018c.

ZANATTA, P.; MISSIO, A. L.; LAZAROTTO, M.; CAVA, S. S.; JARDIM, P. L. G.; GATTO, D. A.; MOREIRA, M. L. Microwave-assisted solvothermal: An efficient and new method to obtain hydrophobic wood surfaces. **Maderas: Ciencia y Tecnologia**, v. 20, n. 4, p. 611–620, 2018b.

ZANATTA, P.; PERES, M. L.; GALLIO, E.; RIBES, D. D.; LAZAROTTO, M.; GATTO, D. A.; MOREIRA, M. L. Redução da inflamabilidade da madeira de *Pinus elliottii* modificada com partículas de TiO<sub>2</sub>. **Matéria**, v. 23, n. 1. 2018a.

## Apêndices

**Apêndice A** – Micrografias obtidas por microscópio eletrônico de varredura (MEV) da amostra de madeira impregnada com CuO/ZnO.



**Apêndice B** – Fotografias dos frascos de vidro do ensaio de apodrecimento com fungo de podridão branca, em que PAS (A), CuO (B), ZnO (C) e CuO/ZnO (D).



**Apêndice C** – Fotografias dos frascos de vidro do ensaio de apodrecimento com fungo de podridão parda, em que PAS (A), CuO (B), ZnO (C) e CuO/ZnO (D).

