

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS**  
**CENTRO DE ENGENHARIAS**  
**CURSO DE ENGENHARIA INDUSTRIAL MADEIREIRA**



**Trabalho de Conclusão de Curso**

**Avaliação da madeira de *Pinus elliottii* tratada com dióxido de titânio comercial  
quando submetida ao apodrecimento e envelhecimento acelerado**

**Taline Rodrigues Mattoso**

**Pelotas, 2017**

**Taline Rodrigues Mattoso**

**Avaliação da madeira de *Pinus elliottii* tratada com dióxido de titânio comercial quando submetida ao apodrecimento e envelhecimento acelerado**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Engenharia Industrial Madeireira da Universidade Federal de Pelotas como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia Industrial Madeireira.

Orientador (a): Rafael Beltrame

Co-orientador (a): Paula Zanatta

Pelotas, 2017

Dados de catalogação na fonte:

A large, empty rectangular box with a thin black border, intended for entering cataloging data from the source.

**Taline Rodrigues Mattoso**

**Avaliação da madeira de *Pinus elliottii* tratada com dióxido de titânio comercial quando submetida ao apodrecimento e envelhecimento acelerado**

Trabalho de conclusão de curso aprovado, como requisito parcial, para obtenção do grau de bacharel em **Engenharia Industrial Madeireira**, Universidade Federal de Pelotas.

**BANCA EXAMINADORA:**

Data da defesa: 31/07/2017

---

Rafael Beltrame, Prof. Dr.(Orientador)

---

Maríndia de Almeida Borba (Engenharia Industrial Madeireira)

---

Ezequiel Gallio, M.Sc (Ciência e Engenharia de Materiais)

Dedico este trabalho aos meus pais, Jadir e Sandra,  
e à minha irmã Bianca.

## **Agradecimentos**

À Deus, por todas as oportunidades a mim concedidas.

Aos meus pais, pelo grande incentivo e motivação nos momentos mais angustiantes desta jornada.

Ao meu namorado Rafael, pelo amor, paciência e compreensão durante todos os momentos.

À minha família, pelo carinho e compreensão.

Aos professores, que durante minha trajetória estudantil mostraram-se comprometidos com o seu dever.

Ao professor Rafael Beltrame, por me orientar neste e em vários outros trabalhos.

Ao professor Darci Alberto Gatto, pela oportunidade de ingressar na pesquisa.

Aos colegas de graduação, pelo auxílio em várias tarefas.

Aos doutorandos e mestrandos do Laboratório de Propriedades da Madeira, em especial a Paula Zanatta por todo o auxílio e dedicação em me auxiliar nas atividades de pesquisa científica e na elaboração deste trabalho.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste.

Obrigada.

## Resumo

MATTOSO, Taline Rodrigues. **Avaliação da madeira de *Pinus elliottii* tratada com dióxido de titânio comercial quando submetida ao apodrecimento e envelhecimento acelerado.** 2017. 56f. Trabalho de Conclusão de Curso – Centro de Engenharias, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

O objetivo deste trabalho foi impregnar dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) comercial na madeira de *Pinus elliottii*, visando aumentar a durabilidade desta ao ataque do fungo de podridão parda *Postia placenta* e a deterioração por luz ultravioleta. Os corpos de prova utilizados apresentavam dimensões de 1,0 x 1,0 x 0,9cm (radial x tangencial x longitudinal) para o ensaio de apodrecimento acelerado desenvolvido de acordo com adaptações das normas ASTM D2017 e a UNE 56412, e dimensões de 1,0 x 1,0 x 2,5cm (radial x tangencial x longitudinal) para o envelhecimento acelerado. Todos os corpos de prova foram condicionados em câmara climatizada até atingir teor de umidade de 12% e impregnados por pressão com soluções de  $\text{TiO}_2$  a 0,5%, 0,25%, 0,125% e 0% (testemunha). Para o ensaio de apodrecimento acelerado foi avaliada a perda de massa após 16 semanas de exposição ao fungo e para o envelhecimento acelerado foi verificada a variação colorimétrica. Estatisticamente os tratamentos não diferiram-se para perda de massa, apenas entre madeira tratada e não tratada. A massa residual da madeira durante o ensaio de apodrecimento acelerado apresentou redução, com queda expressiva nos primeiros 15 dias de exposição ao fungo *Postia placenta*. Com alta massa residual, entre 95-100% para todos os tratamentos com  $\text{TiO}_2$  e baixa para a testemunha, de 85-65%. Foi constatando que a concentração de apenas 0,125% do dióxido é suficiente para a proteção da madeira contra o ataque do fungo testado, com perda de massa em média de 3,66%, enquanto para a testemunha é de 39,55%. Quanto ao envelhecimento acelerado, confirma-se que a madeira de *Pinus elliottii* apresentou uma cor clara e com a fotodegradação da lignina e outros componentes como os extrativos esta sofre escurecimento mais acentuado nas primeiras 50 horas para a testemunha. Os parâmetros de coloração  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$ ,  $h$  e  $\Delta E$  comportaram-se semelhantemente ao encontrado por outros autores, porém com retardo na degradação para a madeira tratada com  $\text{TiO}_2$ . Com isso, concluiu-se que o

tratamento da madeira de *Pinus elliottii* com  $\text{TiO}_2$  se mostrou eficiente contra o fungo *Postia placenta* e à radiação UV devido sua ação fotocatalítica e a barreira física imposta pela cerâmica, sendo um produto promissor na área de preservação da madeira por apresentar ação protetora e baixa toxidez.

**Palavras chave:** Tratamento da madeira,  $\text{TiO}_2$ , fungos, radiação ultravioleta.

## Abstract

MATTOSO, Taline Rodrigues. **Evaluation of *Pinus elliottii* wood treated with commercial titanium dioxide when subjected to decay and accelerated aging.** 2017. 56f. Completion of course work – Engineering center, Federal University of Pelotas, Pelotas.

The objective of this work was to impregnate commercial titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) in *Pinus elliottii* wood, aiming to increase its durability to the attack of the brown rot fungus *Postia placenta* and the deterioration by ultraviolet light. The specimens used were 1.0 x 1.0 x 0.9cm (radial x tangential x longitudinal) dimensions for the accelerated rotting test developed according to ASTM D2017 and UNE 56412 standards, and dimensions of 1,0 x 1,0 x 2,5cm (radial x tangential x longitudinal) for accelerated aging. All specimens were conditioned in an air-conditioned chamber to a moisture content of 12% and impregnated by pressure with 0.5%, 0.25%, 0.125%, and 0% (control) solutions of TiO<sub>2</sub>. For the accelerated rotting test the mass loss after 16 weeks of exposure to the fungus was evaluated and for the accelerated aging the colorimetric variation was verified. Statistically the treatments did not differ for mass loss, only between treated and untreated wood. The residual mass of the wood during the accelerated rotting test presented reduction, with a significant drop in the first 15 days of exposure to the fungus *Postia placenta*. With high residual mass, between 95-100% for all treatments with TiO<sub>2</sub> and low for the control, of 85-65%. It was observed that the concentration of only 0.125% of the dioxide is sufficient to protect the wood against the attack of the fungus tested, with a mass loss of 3.66%, whereas for the control it is 39.55%. As for the accelerated aging, it is confirmed that the *Pinus elliottii* wood presented a light color and with the photodegradation of the lignin and other components as the extractives this one undergoes more darkening in the first 50 hours for the witness. The color parameters L\*, a\*, b\*, C\*, h and ΔE were similar to those found by other authors, but with degradation delay for TiO<sub>2</sub> treated wood. It was concluded that the treatment of *Pinus elliottii* with TiO<sub>2</sub> was efficient against *Postia placenta* fungus and UV radiation due to its photocatalytic action and the physical barrier imposed by ceramics, being a

promising product in the area of wood preservation For presenting protective action and low toxicity.

**Keywords:** Wood treatment, TiO<sub>2</sub>, fungi, ultraviolet radiation.

## Lista de Figuras

Figura 1	Fases cristalinas do dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ).....	27
Figura 2	Foto dos corpos de prova da madeira de <i>Pinus elliottii</i> utilizados para ensaio de apodrecimento e envelhecimento acelerado.....	32
Figura 3	Autoclave utilizada para realização dos tratamentos da madeira de <i>Pinus elliottii</i> .....	33
Figura 4	Corpos de prova da madeira de <i>Pinus elliottii</i> durante o ensaio de resistência da madeira ao fungo <i>Postia placenta</i> .....	35
Figura 5	Caixa preta utilizada para o ensaio de envelhecimento acelerado com radiação ultravioleta.....	36
Figura 6	Comportamento da madeira de <i>Pinus elliottii</i> durante o ensaio de apodrecimento acelerado.....	39
Figura 7	Gráficos dos parâmetros colorimétricos L*, a*, b* e ΔE, respectivamente, durante a exposição à radiação UV.....	44

## Lista de Tabelas

Tabela 1	Formulações dos diferentes tipos de CCA.....	24
Tabela 2	Diferentes tratamentos para o ensaio de apodrecimento acelerado em laboratório para a espécie <i>Pinus elliottii</i> expostos ao fungo <i>Postia placenta</i> .....	34
Tabela 3	Valores médios percentuais de perda de massa da madeira de <i>Pinus elliottii</i> .....	38
Tabela 4	Valores médios dos parâmetros colorimétricos da madeira de <i>Pinus elliottii</i> .....	43

## Sumário

1. Introdução .....	14
2. Objetivos .....	17
2.1 Objetivo Geral .....	17
2.2 Objetivos Específicos .....	17
3. Revisão de literatura .....	18
3.1 Ciência da madeira .....	18
3.2 Degradação da madeira .....	20
3.3 Preservação da madeira .....	22
3.4 Dióxido de titânio .....	26
3.5 Dióxido de titânio na madeira .....	29
4. Material e métodos .....	32
4.1 Confeção dos corpos de prova.....	32
4.2 Preparo da solução impregnante e tratamento dos corpos de prova ..	33
4.3 Caracterização dos corpos de prova .....	34
4.3.1 Ensaio de apodrecimento acelerado .....	34
4.3.2 Envelhecimento acelerado .....	35
4.4 Análise estatística .....	37
5. Resultados e discussão .....	38
5.1 Ensaio de apodrecimento acelerado .....	38
5.2 Envelhecimento acelerado .....	42
6. Conclusões .....	47
Referências .....	48

## 1 Introdução

A madeira é considerada um dos materiais mais abundantes e utilizados pelo homem devido a sua disponibilidade na natureza. Desde a sua descoberta vem sendo explorada e utilizada principalmente para a produção de painéis reconstituídos, celulose e papel, fonte de energia, matéria-prima para construções em geral, estruturas decorativas, laminados, compensados, bem como, madeira serrada e madeira tratada (CARPANEZZI et al, 1988; EMBRAPA, 2011).

De acordo com Vidal et al. (2015), a madeira é um material renovável cujas propriedades físico-mecânicas e anatômicas a tornam versátil. Em relação a outros materiais, como o concreto, plástico, aço e alumínio, a madeira apresenta diversas vantagens. Dentre estas, destaca-se beleza, alta resistência mecânica em relação à massa, baixo consumo energético para o seu processamento, bom isolamento térmico e fácil trabalhabilidade. Entretanto, segundo os mesmos autores, suas desvantagens incluem ser um material combustível quando exposto a fonte de calor, afinidade com a água, que a leva a rachaduras e empenamentos e suscetibilidade à agentes xilófagos e intempéries.

A intensa exploração da madeira e a crescente preocupação com questões ambientais, fez com que o uso do material passasse por determinadas restrições. E, como alternativa para atender a demanda por produtos florestais e madeireiros, os plantios homogêneos com espécies exóticas, como o pinus e eucalipto, demonstraram ser viáveis pelo seu rápido crescimento e pelas propriedades da madeira (PAES et al., 2005). Geralmente, estas espécies exóticas apresentam durabilidade natural inferior às nativas tradicionalmente utilizadas, necessitando de tratamentos preservativos que melhorem esta propriedade, aproximando a qualidade das espécies exóticas às nativas (SILVA, 2012).

Segundo Vivian (2011), devido a madeira ser de origem orgânica, está propensa a deterioração por agentes degradadores de madeira, como insetos, brocas, bactérias e fungos. Os fungos são os agentes biodegradadores mais preocupantes, pois degradam rapidamente a madeira, e dependendo da classe, podem decompô-la totalmente ou apenas causar danos superficiais (ROCHA, 2001; TREVISAN et al, 2008). Isto acaba limitando a utilização da madeira, quando

ausente de tratamentos de natureza físico-químico induzindo a substituição da madeira por outro material.

Os tratamentos da madeira mais utilizados na indústria são realizados com CCB (borato de cobre cromatado) e CCA (arsênio de cobre cromatado). Estes são eficientes em proteger a madeira contra os agentes xilófagos, proporcionando uma vida útil superior a 30 anos à madeira tratada, enquanto que a madeira sem tratamento duraria no máximo dois anos (BARILLARI, 2002). Porém, por suas composições apresentarem elementos considerados tóxicos aos seres humanos e ao meio ambiente, e o descarte dos resíduos do produto demandar cuidado adequado, estes métodos passaram por determinadas restrições (HAKKOU et al, 2006). Por isso, os estudos na área de tecnologia da madeira devem focar em desenvolver métodos de tratamento de madeira que vise utilizar produtos ou metodologias que causem menor potencial de danos ambiental (BRAND et al, 2006).

O tratamento térmico ou a termorreificação é uma técnica bastante difundida cientificamente e até no âmbito industrial para tratamento da madeira. Este tratamento é eficiente contra o ataque de agentes biológicos, porém afeta negativamente as propriedades mecânicas da madeira o que pode causar o seu desuso dependendo da finalidade (WEILAND E GUYONNET, 2003; LAZAROTTO et al, 2016).

Dentre os métodos de tratamento da madeira que vêm ganhando espaço nessa área de preservação estão os óxidos metálicos que atuam como agentes fungicidas e protetores contra raios ultravioletas aumentando a durabilidade da madeira. Dentre estes, o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) se apresenta como um produto promissor para a finalidade, pois apresenta caráter fungicida, bactericida, fotocatalisador, além de ser economicamente acessível (FRADE et al, 2012; FILPO et al, 2013). Filpo et al. (2013) enfatiza que o dióxido de titânio impede o crescimento do fungo, além de considerar este fato decorrente da impregnação profunda que ocorre devido a utilização de nanopartículas.

De acordo com Zanatta (2015), ao estudar o desempenho do tratamento da madeira com nanopartículas verificou que pequenas quantidades impregnadas de  $TiO_2$  são suficientes para proteger a madeira contra o ataque de fungos, igualando-se aos resultados obtidos com o tratamento com CCB. Conferindo, ainda, que o

tratamento mantém as características naturais da madeira, isto é, não altera a resistência física e mecânica do material.

O grande diferencial do tratamento com  $\text{TiO}_2$  em relação aos produtos tradicionais mais utilizados na indústria é sua baixa ou nula toxidez. Isto beneficiaria as empresas de preservação da madeira, contribuindo para as adequações relacionadas às exigências ambientais e, conseqüentemente agregando valor ao material. Este óxido, por suas inúmeras características é de suma importância no âmbito científico e industrial, e muito utilizado em diferentes áreas, o que o torna promissor para ser difundido na área de tecnologia da madeira, podendo se tornar um tratamento alternativo aos já existentes (BALTAR et al, 2008; BRANDÃO, 2008; ZANATTA, 2015).

## 2 Objetivos

### 2.1 Objetivo Geral

O presente estudo teve como objetivo impregnar dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) comercial na madeira de *Pinus elliottii*, visando aumentar a durabilidade desta ao ataque do fungo de podridão parda *Postia placenta* e a deterioração por luz ultravioleta.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Verificar a concentração necessária de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) comercial para proteger a madeira contra o agente degradador e a radiação UV;
- Avaliar o efeito das partículas de  $\text{TiO}_2$  na resistência biológica da madeira de *Pinus elliottii* através de ensaio de apodrecimento em laboratório;
- Avaliar o efeito das partículas de  $\text{TiO}_2$  e a resistência da madeira de *Pinus elliottii* à radiação ultravioleta por meio da colorimetria;
- Comparar o efeito do tratamento estudado com outros tratamentos vistos em outras literaturas.

### **3 Revisão de literatura**

#### **3.1 Ciência da madeira**

A madeira é um material heterogêneo, que apresenta diversos tipos de células com funções diferentes (FONSECA, 2016). Essa heterogeneidade, segundo Browning (1963) não ocorre somente anatomicamente, mas também física, mecânica e quimicamente. Além da variação dentro da madeira há a variabilidade na espécie e entre as espécies. Por vezes, isso pode dificultar o uso da madeira, porém essa diferenciação pode fazer com que a madeira seja considerada um material nobre em muitos usos (TRUGILHO, 2015).

A organização dos elementos anatômicos da madeira faz com que a madeira seja anisotrópica, causando variação nas suas propriedades nos diferentes planos anatômicos. A anisotropia é maior no sentido tangencial, e depois no radial, já na direção axial é praticamente insignificante. Quanto maior tal característica, mais difícil sua trabalhabilidade o que pode ocasionar defeitos, evitados se a anisotropia for controlada com uso adequado da madeira (MACHADO, 2012; MORESCHI, 2014).

Outra propriedade inerente a madeira é sua higroscopicidade, isto é, a capacidade de absorver a umidade do ambiente ou liberar a água presente em suas células para alcançar o equilíbrio com a umidade relativa do ar onde está inserida (BATISTA, 2009). A adsorção e dessorção de água acarretam em modificações nas dimensões da madeira, ou seja, esta incha ou contrai, ocasionando uma instabilidade dimensional que, contribui efetivamente para o aparecimento de defeitos, como rachaduras e empenamentos (BURGER E RICHTER, 1991). Na madeira há distinção de três tipos de água, a água livre, a água higroscópica e a de constituição. A água livre é aquela que fica nos espaços vazios da madeira, a água higroscópica fica retida na parede celular por pontes de hidrogênio abaixo do ponto de saturação das fibras, chamado PSF, entre 28-30% para todas as espécies, e a de constituição faz parte da formação da madeira, constitui a estrutura molecular das células e só é retirada da madeira na sua carbonização (GONZAGA, 2006).

A variação nas dimensões da madeira só ocorre abaixo do ponto de saturação das fibras, pois o aumento na quantidade de água livre só modifica o seu

peso, não o volume devido esta água estar contida nos espaços vazios (MACHADO, 2012). Este fenômeno ocorre pela natureza polimérica da madeira (celulose, hemicelulose e lignina). A hemicelulose é o principal constituinte causador desta afinidade com a água, pois é a mais hidrofílica, em relação aos demais. (BORGES E QUIRINO, 2004).

Conforme Moreschi (2014), a hemicelulose é também a principal responsável pela influência da adsorção e do inchamento sobre a secagem forçada, industrialização do papel e de painéis, dentre outros processos. Ainda conforme o autor, esta, também conhecida como poliose, é um grupo de polissacarídeos que acompanha a celulose, constituída de diversos açúcares em conjunto com grupos carboxílicos, acetílicos e metoxílicos. As cadeias que formam a hemicelulose são bem curtas se comparadas as da celulose, havendo em alguns momentos ramificações e grupos laterais (KLOCK et al, 2005). Segundo Gonzaga (2006), este polímero tem baixa polimerização, solúvel em álcalis, sofre alto ataque dos ácidos, possui apenas regiões amorfas, portanto é degradada às temperaturas mais baixas e não é capaz de produzir fibras. As proporções de hemicelulose segundo Klock et al (2005) não são as mesmas em coníferas e folhosas, tendo porcentagem de  $30\pm 5\%$  e  $27\pm 2\%$ , respectivamente.

A celulose é composta por uma série de unidades de glicose, que formam uma cadeia linear de comprimento variável (MORESCHI, 2014). Estas cadeias são muito estáveis e podem ser compostas de até 10.000 unidades. Elas são unidas lateralmente por pontes de hidrogênio entre as hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) (GONZAGA, 2006). A celulose é o componente em maior proporção na madeira, conhecido como o elemento majoritário nas espécies, ocupando praticamente a metade da madeira tanto de folhosas como de coníferas. De alto grau de polimerização a celulose é capaz de produzir fibras e pode possuir regiões amorfas ou também cristalinas (BRITZ E NOGUEIRA, 2006). As regiões cristalinas barram a adsorção de água, mas nas regiões amorfas este fenômeno é retomado, como ocorre com a hemicelulose, e, por isso, não é um composto totalmente hidrofílico.

A lignina é um polímero tridimensional, considerada um composto aromático de grupos fenólicos com alto peso molecular. Esta é conhecida como o componente responsável por unir os três polímeros que formam a parede celular da madeira. Possui apenas regiões amorfas e tem baixa afinidade com a água, ou seja, é

hidrofóbica, não contribuindo com a adsorção de água e auxiliando para a estabilidade dimensional de uma peça de madeira (GONZAGA, 2006; MORESCHI, 2014). Este composto está presente em proporções semelhantes a hemicelulose, mas desta vez em maior porcentagem nas coníferas, com  $28\pm 2\%$  e  $20\pm 4\%$  nas folhosas (KLOCK et al, 2005). A lignina é um composto muito importante pois proporciona a madeira propriedades indispensáveis como rigidez, dureza e estabilidade térmica. Estas características passam às paredes das células envolvidas por esta e conferem à madeira maior coesão. Além disso, muitas outras propriedades físicas e mecânicas da madeira estão amarradas a este elemento (BRITTEZ E NOGUEIRA, 2006).

Além dos três polímeros, os extrativos são compostos orgânicos de baixo grau molecular, geralmente associados a espécies específicas, em tipo e quantidade, presentes em baixas proporções (KLOCK et al, 2005). Nas coníferas predomina a presença de terebentinas, substâncias voláteis e o Breu, não volátil. Já nas folhosas há mais tipos de substâncias, algumas são taninos, outros compostos nitrogenados ou carboidratos (GONZAGA, 2006). Os extrativos têm responsabilidade direta sobre a durabilidade natural da madeira, o que pode interferir no seu uso final (VALETTE et al, 2017).

Sendo assim a madeira é considerada um material compósito natural de origem polimérica, onde sua composição é formada por fibras de celulose emaranhadas em uma matriz de hemicelulose, com o componente ligante e rígido que é a lignina (CALLISTER, 2000).

### **3.2 Degradação da madeira**

A madeira, por ser um material natural, é suscetível a deterioração biótica e abiótica, decorrente do ataque de fungos, bactérias, insetos e micro-organismos marinhos, por agentes físicos, químicos, mecânicos e climáticos (GONZAGA, 2006; MENDES, 2014). Por vezes, isso pode causar características indesejáveis à madeira, descoloração e perda de resistência mecânica. Tal deterioração ocorre de

diversas maneiras, portanto é importante conhecer como agem os agentes degradadores e identificar suas causas, para assim, designar o uso da madeira.

Há aspectos inerentes a madeira e ao local de uso que influenciam na degradação, como a umidade da madeira e do ambiente, peça com alburno ou cerne, temperatura, técnicas de construção e contato com solo ou água (MILANI e KRIPKA, 2012; BAHIA, 2015).

Dentre os agentes bióticos os fungos, principalmente os apodrecedores pela ação enzimática, são os mais agressivos. Estes agem penetrando as hifas fúngicas através do lúmen das fibras da madeira e para se estabelecer, causam uma intensa secreção de enzimas, que levam à conversão dos polímeros da parede celular, em moléculas menores, as quais podem ser transportadas através de sua membrana plasmática e penetrar no metabolismo intracelular do fungo (CARVALHO, 2009).

Os fungos apodrecedores só se desenvolvem em ambientes favoráveis, onde tiver oxigênio e temperaturas entre 20 e 40°C, pH entre 5-6 e umidade acima de 20% (KLOCK et al, 2005). Diversas regiões do Brasil têm clima quente e alta umidade, o que faz com haja, principalmente nestes locais, altos índices de ataque fúngico (CALIL JR. et al 2006).

De acordo com Bahia (2015), os fungos são divididos em categorias conforme a alteração feita na madeira, já que existem muitos tipos. Os apodrecedores são subdivididos em: i) Podridão branca: a madeira sofre alteração de cor ficando com uma aparência esbranquiçada, além disso, uma perda na resistência e gradualmente no peso devido à remoção do hidrato de carbono e da lignina, e destruição da celulose e da hemicelulose. ii) Podridão parda: a madeira deteriorada por esse tipo de fungo fica com manchas escuras, devido ao ataque à celulose restando apenas a lignina, substância de cor marrom. Algumas rachaduras perpendiculares surgem ao longo da direção das fibras o que vem a diminuir a resistência da madeira atacada, e ocorre uma diminuição gradual do peso. iii) Podridão mole: neste caso, ocorre apenas a deterioração superficial da madeira, com no máximo uma região de 2cm de profundidade. Essa camada é escura e somente na parte externa da peça, portanto é de fácil remoção, principalmente quando umedecida.

Os agentes bióticos são os mais relevantes quando se pensa na durabilidade da madeira. Contudo, há fatores abióticos que contribuem significativamente para tal

deterioração, destacando-se a ação das chuvas, dos ventos e da radiação solar (TREVISAN et al, 2007).

A luz ultravioleta (luz UV) é a intempérie mais prejudicial ao uso da madeira, oriunda dos raios solares, ataca severamente a madeira e vai até a última camada externa de tecidos causando uma modificação colorimétrica e das propriedades mecânicas, além de iniciar uma modificação química dos principais polímeros da madeira (SILVA E PASTORE, 2004; GONÇALEZ et al 2010). A lignina é o primeiro polímero atacado pela radiação UV, este composto fenólico absorve a energia formando radicais livres que reagem com o oxigênio e produzem grupos carbonílicos e carboxílicos cromóforos que causam variação de cor da madeira, geralmente a madeira sofre escurecimento e depois clareamento acinzentado (PANDEY, 1999; AYADI et al, 2003).

Além disso, é possível notar a abertura de fendas que permitem a entrada de deterioradores bióticos, umidade e o próprio raio UV em regiões mais profundas. Outro dano causado é o aquecimento e a evaporação da umidade e de alguns extrativos, o que faz com que ocorra o colapso na superfície da madeira (GONZAGA, 2006).

### **3.3 Preservação da madeira**

O tratamento preservativo, segundo a NBR 7190 (2011), é necessário se a espécie escolhida para um uso não tem durabilidade natural para a categoria deste e/ou se a madeira é de alburno ou tem alguma porção naturalmente suscetível ao ataque de organismos xilófagos.

Para preservar a madeira desde muito cedo o homem começou a utilizar produtos preservantes. Antigamente utilizou-se Betume, petróleo natural que brota da superfície terrestre no Oriente Médio, para proteger cascos de embarcações, protegendo a madeira de teredos e outros xilófagos marinhos. Assim como o Betume outras alternativas naturais sempre foram usadas, como a água do mar por substituição de seiva, carbonização apenas da superfície, a cera de abelha e de

carnaúba solubilizadas, óleo de linhaça e alguns cuidados como a época do corte (GONZAGA, 2006).

Atualmente existem inúmeras espécies que necessitam de tratamento preservante para o aumento de sua vida útil frente ao ataque constante de agentes deterioradores bióticos e abióticos. O uso destes produtos nem sempre é feito de maneira correta o que acarreta negativamente sua função (MORESCHI, 2014).

Os produtos químicos, segundo Nahuz (2000), são os mais utilizados e conhecidos em questão de tecnologia da madeira para preservação. Esta técnica baseia-se em aplicar estes produtos em qualquer peça de madeira, visando o retardo ou prevenção do ataque de organismos xilófagos. Classificados conforme sua natureza física podem ser oleosos, oleossolúveis e hidrossolúveis. Os preservantes hidrossolúveis são aqueles formados principalmente de sais metálicos e flúor. Há poucas formulações testadas adequadamente e estas são reconhecidas como padrões em todo o mundo, incluindo compostos de arsênio, cromo, cobre, zinco, boro e flúor (MORESCHI, 2014).

O preservante usado deve ser quimicamente estável sem perigos de evaporação e lixiviação, com o mínimo de alterações nas propriedades físicas e mecânicas da madeira, ou que estas mudem positivamente, o custo deve ser razoável, para que haja competitividade da madeira preservada com outros materiais. Porém, a preservação química não pode ser considerada um custo adicional, e sim um investimento, com benefícios, como maior durabilidade da madeira (PINHEIRO & LAHR, 2000). Segundo Leightley (2003), raramente um preservante irá conter todas as características desejáveis. Portanto a escolha do produto, deve ser feita levando em consideração o maior número de requisitos alcançados e o local de uso final. Um preservativo que atende à maioria desses requisitos é o CCA, competente no tratamento da madeira, este produto combina ações contra fungos e insetos (LEIGHTLEY, 2003).

O arseniato de cobre cromatado (CCA) é o preservativo hidrossolúvel mais utilizado em todo o mundo devido sua eficiência. Pode ser empregado em três formulações diferentes (A, B e C), conforme tabela 1, onde todas contêm cerca de 19% de óxido de cobre (CuO) (LEPAGE e ROY 1986; MORESCHI, 2014). Contudo, em alguns países desenvolvidos, há restrições quanto ao uso do CCA, pois à presença de arsênio na sua formulação é um perigo para a saúde humana e dos

seres vivos. Segundo Vidal et al (2015), até 2011, no Brasil, não havia nenhuma restrição para o uso deste.

Tabela 1: Formulações dos diferentes tipos de CCA.

COMPONENTE	TIPO A	TIPO B	TIPO C
Cromo como CrO <sub>3</sub>	65,5	35,3	47,5
Cobre como CuO	18,1	19,6	18,5
Arsênio como As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	16,4	45,1	34,0

Fonte: Moreschi (2014).

De acordo com Brazolin et al. (2007), o uso de CCA tipo C, CCB, ciflutrina, cipermetrina, deltametrina, fipronil, IPBC, creosoto, tanino, tribromofenol, quinolinolato de cobre-8, cardendazin, prochloraz, boratos, fluor, cobre e azole, são liberados no Brasil pelo IBAMA. Estes tratamentos são economicamente viáveis, pois aumentam significativamente a vida útil da madeira tratada em relação à madeira usada sem tratamento (RODRIGUES E BRITO, 2011).

O CCB, Borato de Cobre Cromatado surgiu em resposta à preocupação quanto à periculosidade do componente arsênio do CCA. Mesmo que diversas pesquisas afirmem não haver perigo a saúde humana e do ambiente, pois não haveria liberação deste componente cancerígeno, outras afirmam ser extremamente perigoso devido sua lixiviação contaminar o solo quando em uso ou quando descartado e a volatilização a atmosfera. Moreschi (2014) exemplifica o uso de um produto tratado com CCA em locais fechados, com uso de ar condicionado, onde há volatilização do produto, que fica retido neste ambiente, devido à pouca circulação de ar.

Então o CCB, em sua constituição, substitui o Arsênio pelo Boro. Este preservante, além de diferente na composição, é pouco resistente à lixiviação e não tem eficiência na proteção contra insetos, quando comparado ao CCA, principalmente se o tempo de exposição às condições externas da madeira for a longo prazo (LEPAGE e ROY 1986; MORESCHI, 2014). Valle et al (2013) em estudo sobre penetração e retenção do CCA tipo C na madeira de primeira e segunda rotação de *Eucalyptus urophylla* S.T. Blake, encontrou valores de retenção satisfatórios, ou seja, acima do valor mínimo recomendado pela NBR 9480 (ABNT,

1986), de 6,5kg i.a./m<sup>3</sup>. Quanto à penetração, foi verificado que houve regularidade na distribuição do preservativo em toda madeira e a penetração foi profunda e regular. Paes et al (2012) ao analisar a qualidade de mourões de Eucalipto tratados com CCA e comercializados em diferentes estabelecimentos, encontrou valores que variaram de 11,52 a 2,39kg i.a./m<sup>3</sup> para retenção e de 27,72 a 14,52 mm para penetração. Podendo notar uma grande variação nos valores estudados, onde alguns estabelecimentos comercializavam madeira tratada com baixa eficiência de acordo com a normativa e conseqüente proteção insatisfatória. Em estudo sobre o uso do CCB na preservação de mourões, Guiotoku et al (2006) encontrou valores para retenção em 20 dias de 11,77 para o *Eucalyptus dunnii* e 14,44 para o *Eucalyptus benthamii* além de estudar outros períodos, em ambos os testes encontrou valores satisfatórios, superiores ao mínimo requerido pela NBR 9480 (ABNT, 1986), de 6,5kg i.a./m<sup>3</sup>.

Os principais artigos de madeira tratados, em 2011, foram mourões, estacas, postes, dormentes e madeiras roliças e serradas. Demonstrando assim, que há muitas vantagens e potencial para maior consumo destes artigos tratados, principalmente na construção rural e civil (NETTO 2010). Há outros usos potenciais da madeira tratada, como: pergolados, móveis rústicos, deques, e playgrounds ou destinado ao setor de paisagismo (VIDAL et al, 2015).

O tratamento da madeira é feito de diversas formas e dentre estas, as mais conhecidas são pincelamento, substituição de seiva, imersão, imersão à vácuo e autoclavagem com pressão. (MODES et. al., 2012; BRITO, 2014). Industrialmente os processos em autoclave dominam o mercado devido o controle e efetividade do tratamento (MENDES E ALVES, 1988; VIVIAN, 2011). A efetividade do tratamento é vista se houver alta retenção e penetração do preservante. A retenção é a quantidade de preservante retido na madeira, expressa em kg/ m<sup>3</sup> (quilogramas por metro cúbico). A penetração é a profundidade atingida pelo preservante na madeira, geralmente avaliada por reações colorimétricas (SIAU, 1984).

O Brasil é um país com alto potencial de atingir novos mercados, com novos produtos de madeira tratada, principalmente com a utilização de espécies do gênero de *Eucalyptus* e *Pinus*. Ainda, não há evidências sobre o uso de produtos alternativos ao CCA e ao CCB, em escala comercial, para o tratamento industrial da madeira, a curto prazo (VIDAL et al, 2015).

De acordo com Moreschi (2012), estes produtos usados a décadas, eficazes, mas tóxicos, devem ser substituídos por outros, com tal eficiência, mas toxicidade reduzida. O problema de tratar a madeira com produtos novos é o conhecimento sobre seu desempenho, portanto os estudos científicos visando o desenvolvimento de processos e produtos é de suma importância.

Métodos inovadores que melhorem propriedades indesejáveis da madeira estão sempre em desenvolvimento. Estudos sobre modificação da madeira como a termorreificação ou impregnação com materiais inorgânicos como alumínio, sílica, zinco e dióxido de titânio vêm crescendo nos últimos anos.

A termorreificação ou tratamento térmico da madeira consiste em modificá-la por meio do aquecimento a temperaturas que não excedam a 280°C, permitindo que a hemicelulose seja degradada sem que a madeira sofra combustão. Esta técnica permite maior hidrofobicidade, reduzindo a instabilidade dimensional e o ataque de agentes biodegradadores. Este método ainda causa escurecimento da madeira, que por vezes faz com que madeiras claras de pouco valor assemelhem-se com madeiras nobres. Por ser pouco poluente e de baixo investimento este método pode ser um ótimo preservante de madeira, porém este causa modificações indesejáveis, como a redução da sua resistência mecânica (WEILAND E GUYONNET, 2003; AZEVEDO et al, 2016).

O dióxido de titânio  $TiO_2$  é uma das cerâmicas mais promissoras nesta área, devido sua fotoatividade, baixa ou nula toxidez, resistividade a fotocorrosão, à umidade e ao fogo (BODSON et al, 2010; BURGER, 2011). Este material causa uma série de benefícios quando usado na madeira, como ação antifúngica e antibacteriana, resistência ao fogo, hidrofobicidade e estabilidade dimensional, sem afetar negativamente suas propriedades físicas e mecânicas. (HUBERT et al 2010; SUN et al, 2011; FILPO et al, 2013; MAHR et al, 2013; ZANATTA, 2015; ZHENG et al, 2015; PORI et al, 2016).

### **3.4 Dióxido de titânio**

O elemento químico titânio é o nono elemento mais encontrado na terra, um metal pouco reativo a temperatura ambiente, mas que se aquecido pode formar compostos estáveis, duros e refratários. De número atômico 22, tem densidade de  $4,5\text{g/cm}^3$  e propriedades excepcionais que o fazem um dos materiais mais utilizados no mundo (BALTAR et al, 2005; SILVA, 2012).

Já o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é o composto de titânio mais conhecido, chamado de titânia, encontrado na forma de um pó branco ultrafino, é um mineral biologicamente e quimicamente inerte, não solubiliza em água, possui ponto de fusão de aproximadamente  $1855^\circ\text{C}$  e, por isso elevada estabilidade térmica. Em seu estado natural pode ser encontrado em três fases cristalinas (Figura 1): rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e broquita (ortorrômbico) (AUSTIN E LIM, 2008; REDDY et al, 2003).

A fase rutilo é a mais estável e conhecida das fases, enquanto as outras são metaestáveis. As diferenças entre sua estrutura e arranjo fazem com que se tenham diferentes propriedades em cada fase (COSTA et al, 2006). A fase anatase inicia a mudança para fase rutilo quando aquecida a altas temperaturas entre  $800^\circ\text{C}$  e  $1200^\circ\text{C}$ , dependendo do método, sendo que esta transformação é irreversível (COSTA et al, 2006; FELTRIN et al, 2013).

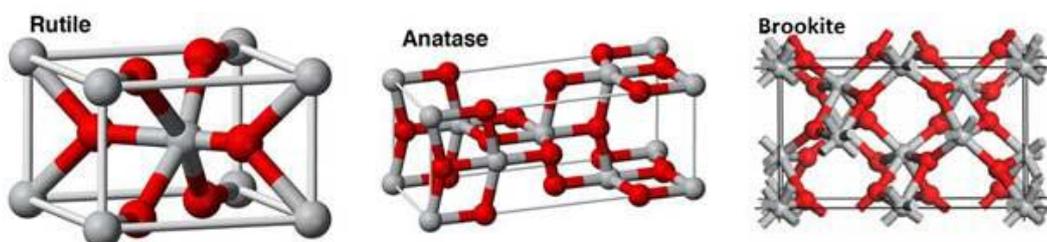


Figura 1: Fases cristalinas do dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ).

Fonte: Adaptado de Austin e Lim, 2008 e Woodley e Catlow, 2009.

O  $\text{TiO}_2$  é comumente empregado em diversas aplicações devido suas intrínsecas propriedades como leveza, resistência à corrosão, opacidade, inércia química, baixa toxidez, alvura, e alta capacidade de dispersão. Este é utilizado como pigmento na fabricação de tintas e vernizes para melhorar a qualidade, dar alvura, durabilidade, brilho, opacidade e alto poder de cobertura. E depois na indústria de

papel, indústrias de plásticos, borrachas, pneus, revestimentos de paredes e fibras de vidros (MAIA, 2003; POLITO, 2006).

Na indústria de celulose e papel o  $\text{TiO}_2$  é utilizado como aditivo da polpa celulósica. Este material é considerado uma carga mineral, como o talco ou caulim, que melhoram algumas propriedades importantes na fabricação do papel como opacidade, lisura, maciez e alvura (CASTRO, 2009). Ainda pode ser usado para tratar os efluentes de indústrias têxteis, na remoção de corantes e de indústrias de biocombustíveis, como enfatizado por Silva et al (2016) em estudo sobre a utilização do dióxido de titânio em processo de fotocatalise heterogênea para remover da cor do corante sintético azul de metileno e tratar efluentes líquidos da indústria de biodiesel.

Na área da saúde, o titânio possui propriedades adequadas a tais aplicações, por isso vêm sendo bastante estudado e utilizado na produção de próteses ortopédicas, implantes dentários, bem como em aplicações cardíacas e cardiovasculares, já que este material tem boa resistência à corrosão e pode ser biocompatível devido a formação de um óxido estável, como uma capa protetora em torno do implante, facilitando o aceite do organismo (LIU et al., 2004). De acordo com Nasu e Otsubo (2007), este material pode ser empregado em cosméticos e produtos de beleza, não só com fins estéticos e sim para beneficiar estes produtos dispersando os raios UVA e UVB.

O uso de  $\text{TiO}_2$  tem se destacado também na tecnologia de células de combustível. Neste contexto, quando esse mineral é usado em células de combustível há o aumento do seu desempenho, além de se ter maior economia com o uso deste material em comparação com um catalisador amplamente usado como o de platina, mais caro, o que influencia no preço final da célula de combustível (ABDULLAH e CAMARUDIN, 2015).

Segundo Gao et al (2016), com tamanha exigência dos consumidores sobre os produtos de alto valor agregado adquiridos, a madeira deve ser um produto multifunções, com hidrofobicidade, autolimpeza e com ação fungicida e bactericida. Para isso, deve-se tratá-la com materiais com propriedades superficiais específicas, como o  $\text{TiO}_2$ . Há diversas pesquisas sobre o uso de nano e micro partículas cerâmicas aplicadas a madeira como revestimento ou impregnação, as quais impedem efetivamente a deterioração causada pelas radiação ultravioleta (UV) e

micro-organismos xilófagos, bem como aumenta a resistência do material original ao fogo e a água. (COLMENARES et al, 2009; SALLA et al, 2012; FUFA et al 2013).

### 3.5 Dióxido de titânio na madeira

O  $\text{TiO}_2$  vem sendo estudado como preservante de madeira, desde 1985 com Matsunaga et al (1985), que estudou o efeito das reações fotocatalíticas desta cerâmica sobre bactérias e obteve sucesso. Huang et al (2000), em estudo sobre a ação bactericida do  $\text{TiO}_2$  em processos de purificação do ar e da água, também creditou ao material grande potencial de deterioração destes agentes patológicos. Segundo o mesmo autor, este mineral pode impedir o desenvolvimento de bactérias, causando uma lesão na membrana citoplasmática e nos componentes intracelulares. Carré et al (2014), estudou o comportamento do  $\text{TiO}_2$  na desinfecção de bactérias e avaliou os danos da sua fotocatalise nos lipídios e proteínas das células concluindo que há a destruição celular por parte da fotocatalise do  $\text{TiO}_2$ .

Devido a isso, há pesquisas em diversos campos sobre a ação de fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$ , inclusive sobre outros organismos como vírus, fungos, algas e células cancerígenas (CARDOSO, 2016).

Este óxido metálico tem ampla aplicação na tecnologia da madeira, podendo conceder-lhe característica hidrofóbica e retardo no ataque de fogo. Segundo Zheng et al (2015), o  $\text{TiO}_2$  permite a madeira maior ângulo de contato d'água e tempo de inchamento, após imersão, superior quatro vezes a madeira não tratada. Tais dados revelam que este mineral aumenta a resistência a absorção de água e aumenta o tempo de inchamento, como também foi descrito por Sun et al (2011), que chamou a madeira tratada com  $\text{TiO}_2$  de superhidrofóbica, graças as ligações químicas existentes entre o mineral e a madeira.

Sun et al (2010), ao estudar o efeito do revestimento com  $\text{TiO}_2$  na combustão da madeira, concluiu que este mineral não só prolonga a combustão em duas vezes comparado a madeira não tratada, mas também reduz a emissão de  $\text{CO}_2$  durante a queima, evitando que gases nocivos sejam espalhados ao ambiente. Em outro estudo, Sun et al (2012), avaliando o retardo do fogo em madeira tratada com  $\text{TiO}_2$  e

ZnO, foi possível constatar que houve um tempo de ignição do fogo cerca de quatro vezes superior a madeira não tratada e a emissão de fumaça foi praticamente zero, enfatizando o potencial de inibição de fogo do TiO<sub>2</sub> na madeira.

De acordo com Filpo et al (2013), em estudo sobre as propriedades do TiO<sub>2</sub> sobre o desenvolvimento de duas espécies fúngicas, de podridão parda e de podridão branca, em diversas espécies de madeira, há forte ação antifúngica do dióxido de titânio devido sua ação fotocatalítica e pela penetração profunda decorrente das pequenas partículas na porosidade da madeira.

Zanatta (2015), ao estudar o tratamento da madeira com dióxido de titânio, descreveu que este é um ótimo material para preservar a madeira sem interferir em suas propriedades físicas e mecânicas, e mesmo que impregnadas em pequenas concentrações. Ainda que, seja um tratamento inovador, sem uso industrial, este tratamento pode ser o substituto dos preservantes mais utilizados comercialmente, adequando as empresas às questões socioambientais, já que este é um material de baixíssima ou nula toxidez, diferentemente dos frequentemente utilizados.

Mahr et al (2013), enfatizam o efeito positivo de alcoóxidos de titânio diluídos em propanol e etanol frente ao combate de fungos de podridão parda. Neste estudo, houve influência da quantidade de material aplicado. Tal resistência fúngica ocorreu devido à deposição da camada de titânia sobre e dentro da superfície de madeira, o que modificou a sua estrutura e suas propriedades de absorção de água diminuindo o ataque destes micro-organismos. Em estudo sobre a lixiviação e degradação da madeira de *Populus deltoides* tratada com TiO<sub>2</sub> nanoparticulado, Marzbani e Mohammadnia-Afruz (2014) obtiveram efeitos positivos em seus resultados, confirmando o efeito fungicida do TiO<sub>2</sub>, além da proteção contra lixiviação em ambiente externo.

Pori et al (2016), estudou o comportamento da madeira de *Picea abis* tratada com TiO<sub>2</sub>. Neste estudo os autores afirmam que foi possível conferir a madeira tratada maior propriedade hidrofóbica, ou seja, ajudou a impedir a entrada de água na madeira, o que melhorou a estabilidade dimensional desta, e, por vez, pode restringir o ataque de organismos xilófagos.

Em investigação sobre as propriedades da madeira tratada com TiO<sub>2</sub>, Hubert et al (2010), estudaram a variação de massa e volume devido a absorção de umidade, assim como suas propriedades térmicas. Neste estudo verificou-se que

toda a madeira foi envolvida por um filme de  $\text{TiO}_2$  que penetra também nos lúmens e no interior da parede celular. Isso ocasionou um revestimento inorgânico na madeira que diminui a adsorção e inchamento da madeira, aprimorando a estabilidade dimensional e conseqüentemente redução da propagação biológica. O tamanho da partícula de impregnação influenciou na penetração do material e na formação do filme de  $\text{TiO}_2$ , bem como retardou a combustão da madeira.

## 4 Material e métodos

### 4.1 Confeção dos corpos de prova

Foram selecionadas árvores da espécie *Pinus elliottii*, com aspecto fitossanitário satisfatório, fuste retilíneo e diâmetro a altura do peito (DAP) no mínimo com 30 centímetros.

Os corpos de prova (Figura 2) foram confeccionados com dimensões adaptadas de 1,0 x 1,0 x 0,9cm (radial x tangencial x longitudinal) para o ensaio de apodrecimento acelerado totalizando 158 corpos de prova e 1,0 x 1,0 x 2,5cm (radial x tangencial x longitudinal) para o envelhecimento acelerado, tendo este apenas 24 corpos de prova. Estes foram dispostos em uma câmara climatizada com condições controladas de temperatura e umidade do ar (20°C e 65% de umidade relativa) até atingir o teor e umidade de equilíbrio de 12%, pertencente ao Laboratório de Propriedade Físicas da Madeira do curso de Engenharia Industrial Madeireira da Universidade Federal de Pelotas.



Figura 2: Foto dos corpos de prova da madeira de *Pinus elliottii* utilizados para ensaio de apodrecimento e envelhecimento acelerado.

#### 4.2 Preparo da solução impregnante e tratamento dos corpos de prova

Foram preparadas soluções em três concentrações de  $\text{TiO}_2$  comercial da marca Sigma Aldrich (99% de pureza) em água destilada. As concentrações utilizadas como tratamento, foram: 0,125%, 0,5% e 0,25% de  $\text{TiO}_2$  em 1000 ml de água. Os corpos de prova foram tratados dentro de uma autoclave, onde receberam vácuo inicial de 600 a 700 mmHg por 30 minutos, pressão de 8 kgf/cm<sup>2</sup> com a solução impregnante de  $\text{TiO}_2$  por 3 horas e vácuo final de 15 minutos conhecido como método de célula cheia (Figura 3).



Figura 3: Autoclave utilizada para realização dos tratamentos da madeira de *Pinus elliottii*.

Para o ensaio de apodrecimento acelerado foram utilizados 38 corpos de prova para cada tratamento, inclusive testemunha, com 6 corpos de prova destinados ao controle. Para o envelhecimento acelerado foram utilizados 6 corpos de prova de cada tratamento, inclusive testemunha.

Para melhor visualização do experimento a Tabela 2 abaixo representa os tratamentos que serão testados em diferentes condições.

Tabela 2 - Diferentes tratamentos para o ensaio de apodrecimento acelerado em laboratório para as espécies *Pinus elliottii* expostos ao fungo *Postia placenta*.

TRATAMENTO	CONCENTRAÇÃO
T1	0,5%
T2	0,25%
T3	0,125%
T4	0% (Testemunha)
T5	Correção (sem fungo e sem tratamento)

### 4.3 Caracterização dos corpos de prova

#### 4.3.1 Ensaio de apodrecimento acelerado

Foi testada a resistência das madeiras tratadas e não tratadas ao ataque de um fungo causador de podridão parda denominado *Postia placenta*, crescido em meio ágar batata dextrose (BDA) por cerca de 21 dias, sob incubação com temperatura a  $25\pm 3^{\circ}\text{C}$  e fotoperíodo de 12 horas em câmara do tipo Biological Oxygen Demand (B.O.D). Os isolados dos fungos foram cedidos pelo Setor de Biodegradação e Preservação da Madeira – Laboratório de Produtos Florestais (LPF) do Serviço Florestal Brasileiro - Ministério do Meio Ambiente em Brasília – DF.

O ensaio de resistência da madeira à fungos foi conduzido com base em adaptações nas normas americana ASTM D2017 (ASTM, 2005) e europeia UNE 56412 (UNE, 1986). Ainda, de acordo com ensaios vistos em artigos publicados em revistas conceituadas da área, outros métodos como o visual são eficazes para realizar este tipo de avaliação. Assim, com o intuito de verificar o efeito do tratamento e compará-los com a testemunha, um disco de 5mm da colônia do fungo foi transferido para uma placa de petri com ágar, juntamente com os corpos de prova, os quais permaneceram nesta condição por 16 semanas com fotoperíodo de 12 horas (Figura 4). Estes foram esterilizados em autoclave e secos em estufa a

temperatura de 50°C para obtenção da massa inicial para o cálculo de perda de massa.

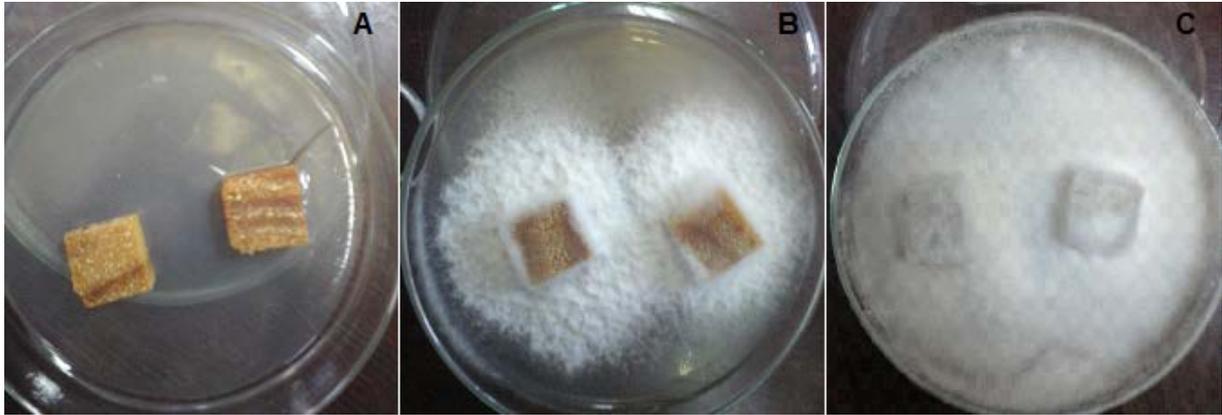


Figura 4: Corpos de prova da madeira de *Pinus elliottii* durante o ensaio de resistência da madeira ao fungo *Postia placenta*. (A) momento inicial do ensaio; (B) final do ensaio para madeira tratada com 0,125%; (C) final do ensaio para testemunha.

A cada 15 dias os corpos de prova foram retirados das placas para remoção dos micélios, e novamente postos a secar em estufa a mesma temperatura para obtenção de suas massas finais. O grau de resistência de cada corpo-de-prova foi avaliado em função da sua perda de massa, sendo essa calculada por meio da equação 1, resultante do ataque do fungo.

$$PM = \left( \frac{Mi - Mf}{Mf} \right) \times 100 \quad (1)$$

Em que: PM= perda de massa; Mi= massa inicial; Mf= massa final.

#### 4.3.2 Envelhecimento acelerado

Os corpos de prova tratados e não tratados foram submetidas ao envelhecimento acelerado por um período de 400 horas. Este experimento foi conduzido em uma caixa preta acoplada em lâmpada ultravioleta (OSRAM - UVA -

60Hz/9W/220V) como fonte de radiação na faixa de comprimento de onda de 315-400 nm e interior totalmente na cor preta confeccionada no próprio laboratório (Figura 5).

Fez-se análise de variância da cor a cada 24 horas até completar aproximadamente 100 horas, e depois deste período a cada 100 horas a variável cor foi mensurada.



Figura 5: Caixa preta utilizada para o ensaio de envelhecimento acelerado com radiação ultravioleta.

A variação colorimétrica desenvolvida durante os testes foi analisada com o auxílio de um colorímetro portátil Konica Minolta, modelo CR-400. O aparelho foi configurado para o uso de fonte de luz D65 e ângulo de observação de  $10^\circ$  no padrão descrito pela Comissão International de L'Eclairage (CIE-L\*a\*b\*) (CIELab, 1976).

Foi realizada duas verificações sob o plano tangencial, aonde teve incidência direta de radiação UV. As propriedades colorimétricas  $L^*$  (claridade), coordenadas  $a^*$  (coordenada cromática vermelho - verde),  $b^*$  (coordenada cromática amarelo - azul),  $C^*$  (saturação),  $h^*$  (ângulo de tinta), saturação de cor ( $C^*$ ), ângulo de tinta ( $h$ ) e variação de cor ( $\Delta E$ ), foram mensurados por meio das Equações 2, 3 e 4, respectivamente.

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (\text{Equação 2})$$

$$h = \text{tang}^{-1} (b^* / a^*) \quad (\text{Equação 3})$$

$$\Delta E = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2} \quad (\text{Equação 4})$$

Em que:  $\Delta E$  = diferença de coloração dos corpos de prova;  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  e  $\Delta b^*$  = variação dos parâmetros de claridade, coordenada cromática vermelho-verde e coordenada cromática amarelo-azul entre os corpos de prova com e sem tratamento;  $C^*$  = saturação de cor;  $h$  = ângulo de tinta;  $a^*$  = coordenada cromática vermelho – verde;  $b^*$  = coordenada cromática amarelo – azul.

#### 4.4 Análise estatística

Os dados foram analisados em programa de análise estatística Statgraphics, e os tratamentos avaliados por análise de variância a 95% de confiabilidade, com posterior comparação de média pelo teste de Tukey, em nível de 5% de probabilidade de erro. O programa Origin foi utilizado para o desenvolvimento dos gráficos.

## 5 Resultados e discussão

### 5.1 Apodrecimento acelerado

A perda de massa obtida no ensaio de apodrecimento acelerado ao fungo *Postia placenta* está apresentada na Tabela 3. Estatisticamente não houve diferença entre os tratamentos com TiO<sub>2</sub>, apenas entre as madeiras tratadas e a testemunha (não tratada). Este resultado demonstra que todas as concentrações aplicadas reduzem significativamente a perda de massa da madeira e ainda, que a menor porcentagem de TiO<sub>2</sub> aplicada (0,125%) é considerada suficiente para tal redução, igualando-se às demais. Os corpos de prova destinados a correção não obtiveram perda de massa, demonstrando que não houve influência dos métodos utilizados para o ensaio, nem do ambiente.

Tabela 3: Valores médios percentuais de perda de massa da madeira de *Pinus elliottii*.

TRATAMENTOS	P.M. (%)	DP	CV
T1	4,29 a*	0,50	13,72
T2	3,71 a	1,13	30,38
T3	3,66 a	0,29	6,79
T4	39,55 b	3,73	9,42
F	<b>328,37</b>		

Em que: T1-tratamento a 0,5% de TiO<sub>2</sub>, t2- com 0,25%, t3- a 0,125%, T4- testemunha, CV-coeficiente de variação, DP- desvio padrão e F calculado na análise de variância. \*Letras iguais não diferem significativamente a um nível de 5% de probabilidade de erro, segundo o teste Tukey;

Nota-se que a perda de massa para a menor porcentagem de TiO<sub>2</sub> é inferior a maior porcentagem, mesmo sem diferença estatística. A explicação para o melhor desempenho da menor porcentagem pode estar relacionada a viscosidade do tratamento. Pois uma maior quantidade de mineral dissolvida em água reduz a viscosidade e prejudica a penetração deste produto nos poros da madeira, sem propiciar a proteção adequada à superfície o que acarreta negativamente em uma menor resistência biológica.

De acordo com o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (2015) o *Pinus elliottii* é uma espécie de baixa densidade básica ( $400\text{kg/m}^3$ ) e altamente suscetível ao ataque de agentes xilófagos, inclusive os fungos apodrecedores. Tais características elucidam tamanha deterioração de 39,55% de sua massa total quando ausente de tratamento e demonstram a necessidade deste. Carvalho et al (2015) encontraram uma perda de massa de 54,61% para madeira de *Pinus sp.* ao submeter ao apodrecimento acelerado com o fungo de podridão parda *Gloeophyllum trabeum*.

Os tratamentos estudados neste trabalho elevaram a resistência da madeira de *Pinus elliottii* ao fungo *Postia placenta* cerca de 10 vezes. Isto propõe que o tratamento com  $\text{TiO}_2$  é eficiente e aumenta a resistência da madeira ao fungo testado. Este comportamento é semelhante ao visto por Zanatta (2015), que encontrou aumento na resistência da madeira de *Pinus Elliottii* tratada sob pressão com  $\text{TiO}_2$ .

A massa residual, verificada periodicamente pode ser visualizada na Figura 6. Notou-se um declínio na massa residual dos corpos de prova ao decorrer do ensaio de apodrecimento acelerado. Este parâmetro é inversamente proporcional a perda de massa, portanto, quanto maior este valor, mais eficiente é o tratamento preservativo.

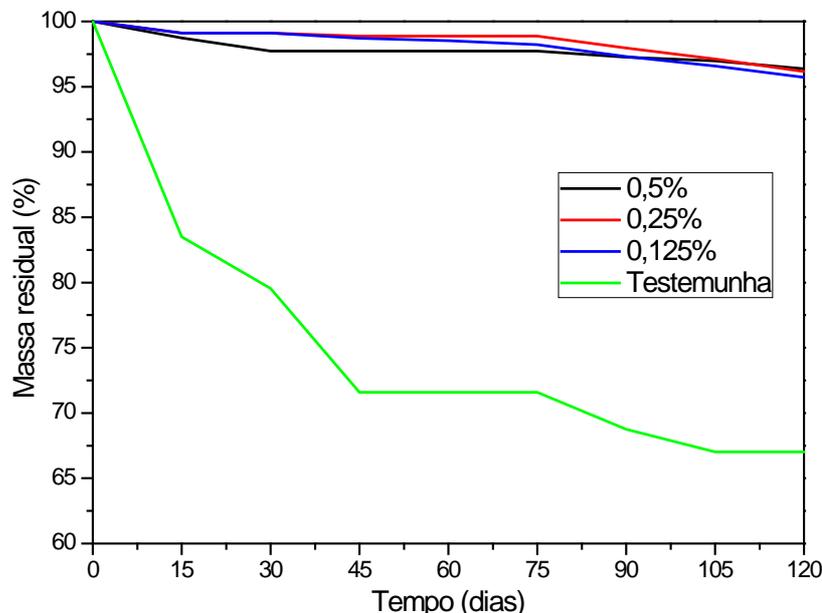


Figura 6: Comportamento da madeira de *Pinus elliottii* durante o ensaio de apodrecimento acelerado.

Nos primeiros 15 dias de exposição ao fungo a madeira apresentou queda expressiva de sua massa, correspondente a maior taxa de degradação. Com os

tratamentos é possível verificar que tal efeito foi minimizado, e isso repetiu-se em todas as outras retiradas. Para todos os tratamentos com  $\text{TiO}_2$  notou-se alta massa residual, entre 95-100% em todas as retiradas, enquanto que para a testemunha foi de 85-65%. Estes fatores indicam que o  $\text{TiO}_2$  aumentou a resistência da madeira de *Pinus elliottii* ao fungo testado.

A proteção ocorrida na madeira pode ser atribuída devido uma barreira física causada pelo mineral, impedindo a ação das hifas fúngicas, ou mesmo pela fotoatividade deste, o que impede o desenvolvimento de fungos quando a madeira está exposta a radiação UV, já que houve fotoperíodo durante os testes. Este comportamento também foi visto por Zanatta (2015) em estudo sobre as propriedades tecnológicas da madeira de *Pinus elliottii* tratada com  $\text{TiO}_2$  sintetizado pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas. O autor ainda encontrou resultados semelhantes a este trabalho, porém com uma diferença inferior entre as madeiras tratadas (12,216%) e a testemunha (26,532%).

Em estudo similar a este, Mahr et al (2013), encontraram resultados satisfatórios sobre o efeito do óxido de titânio sobre fungos de podridão parda (*Coniophora puteana* e *Poria placenta*) na madeira de *Pinus sylvestris*. Para a madeira tratada foram encontrados valores médios de perda de massa de até 5%, enquanto para a testemunha esta perda foi de 38% a 50%. A eficiência do tratamento, segundo o autor, pode ser atribuída a característica hidrofóbica ocorrida na superfície da madeira pelo material cerâmico, o que acarreta um efeito negativo para o desenvolvimento fúngico, pois este necessita de umidade para se desenvolver.

Então neste estudo nota-se que o  $\text{TiO}_2$  tem ação antifúngica, assim como de acordo com Filpo et al (2013) em um estudo sobre o desenvolvimento de fungos sobre madeira tratada com este óxido. Visualmente os autores notaram que houve menor desenvolvimento fúngico na madeira tratada do que na madeira não tratadas ou seja, o tratamento impediu essa ação. Os autores ainda enfatizaram que a fotoatividade do  $\text{TiO}_2$  é suficientemente alta mesmo sob luz do dia, pois nestas condições já existe radiação UV que permite a prevenção da atividade fúngica na madeira.

Industrialmente, o emprego do CCB para o tratamento da madeira é muito utilizado e com extrema eficiência. Este confere a madeira de durabilidade natural

inferior a dois anos, uma vida útil superior a trinta anos de acordo com Barillari (2002). Zanatta (2015), ao comparar a perda de massa da madeira tratada de *Pinus elliottii* com  $\text{TiO}_2$  e com CCB, encontrou valores que não diferiram estatisticamente, ou seja, o  $\text{TiO}_2$  teve eficiência igual ao CCB, tratamento amplamente difundido. Mattoso et al (2016), também verificaram tal situação ao comparar ambos os tratamentos em madeira de eucalipto. Métodos alternativos ao CCB devem ser desenvolvidos, visando reduzir os impactos ambientais causador por este, além disso, o tratamento com este preservativo causa mudança na coloração da madeira que para muitos usos é indesejável.

Outro tratamento que vem sendo difundido no âmbito acadêmico e até industrial é o tratamento térmico. Lazarotto et al (2016) ao tratar termicamente a madeira de *Pinus elliottii* em diferentes temperaturas, encontraram valores de perda de massa entre 0 e 3,48% quando exposta a fungos de podridão branca (*Trametes versicolor* e *Ganoderma applanatum*). Neste caso, pode-se notar que tal tratamento demonstra eficiência semelhante ao trabalho atual, onde a madeira tratada obteve perda de massa média de 4,29; 3,71 e 3,66%.

Em outros estudos, verifica-se que há modificações químicas da madeira que reduzem a resistência mecânica, além disso, outras propriedades físico-mecânicas são afetadas (CADEMARTORI et al, 2012), o que limita a utilização deste tratamento para determinadas aplicações que exigem resistência mecânica. Przybysz et al (2014), encontraram perdas de massa da madeira de *Pinus oocarpa* tratada termicamente superiores a 9,7%, sendo esta a mais eficiente em seu trabalho.

Cientificamente, o dióxido de titânio vem sendo empregado na madeira para aumentar a sua durabilidade natural. Quanto a isso, há outros óxidos metálicos como óxido de zinco, de silício e de alumínio que desempenham função semelhante.

Jia et al (2016) avaliaram o comportamento da madeira de Abeto Chinês tratada com nanosílicas ( $\text{SiO}_2$ ). Neste estudo foi possível verificar que esta nanopartícula causou hidrofobicidade à madeira e conseqüente redução na instabilidade dimensional, além de apresentar boa resistência mecânica. E ainda, com a aplicação deste material, houve a formação de uma microestrutura dura na superfície do substrato madeira.

Mattos e Magalhães (2017) avaliaram a madeira de *Pinus* sp. tratada com óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) exposta aos fungos de podridão branca *Trametes versicolor* e de podridão parda *Gloeophyllum trabeum*. Os autores encontraram resistência da madeira de de 10 vezes e 20 vezes, respectivamente, se comparada a madeira não tratada. Este efeito, foi obtido devido a fotoatividade deste material e pela formação de uma área de superfície biologicamente ativa contra fungos.

Peres (2017), ao avaliar a resistência da madeira de *Pinus elliottii* ao fungo *Ganoderma applanatum* após tratamento com nanopartículas de óxido zinco (ZnO), encontrou perda de massa de 11,9, 9,3 e 8,7% para concentrações de 1, 2,5 e 5%, enquanto para testemunha esta foi de 25,8%. O autor enfatiza que a característica fotocatalítica desta cerâmica é a principal resposta à ação antifúngica.

No âmbito científico deve-se procurar desenvolver produtos novos e alternativos aos já existentes, já que os mais utilizados e comercializados apresentam limitação, devido aos princípios ativos tóxicos que os compõem. Estes novos produtos devem ter eficiência em preservar a madeira e diferentemente dos tratamentos utilizados, não deve ser nocivo ao homem e ao meio ambiente (MORESCHI, 2009), o que demonstra a importância deste estudo.

## 5.2 Envelhecimento acelerado

Na Tabela 4 estão apresentados os valores médios dos parâmetros colorimétricos  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$  e  $h^\circ$  para a madeira de *Pinus elliottii*, tratada e não tratada, antes e depois de 400 horas de exposição à radiação UV, que demonstrou diferença estatística entre os tratamentos.

Tabela 4: Valores médios dos parâmetros colorimétricos da madeira de *Pinus elliottii*.

Tratamento		L*	A*	B*	C*	H
T1	Inicial	80,75b*	5,02a	21,13a	21,20a	76,25a
		(2,24)	(0,70)	(3,06)	(3,12)	(1,07)
	Final	77,55BC	6,36A	21,37A	22,29A	73,43A
		(1,89)	(0,57)	(1,59)	(1,66)	(0,75)
T2	Inicial	77,93a	5,94b	26,00c	26,65c	77,44ab
		(2,84)	(2,25)	(3,39)	(3,74)	(3,59)
	Final	73,34A	8,17B	26,18B	27,48C	72,9A
		(3,60)	(2,61)	(2,97)	(3,53)	(3,69)
T3	Inicial	83,34c	3,79ab	23,98b	23,76b	80,91c
		(2,67)	(1,13)	(2,70)	(2,79)	(2,10)
	Final	79,00C	5,52A	24,33B	24,96B	77,3B
		(2,50)	(1,18)	(2,70)	(2,85)	(1,71)
T4	Inicial	81,44bc	4,90ab	24,77bc	25,11bc	79,01bc
		(3,98)	(2,20)	(2,07)	(2,44)	(3,98)
	Final	76,32BC	6,72A	26,03B	26,92BC	75,6B
		(3,90)	(1,78)	(1,49)	(1,81)	(3,05)

Em que: T1 - madeira tratada com 0,5% de TiO<sub>2</sub>; T2 - 0,25%; T3 - 0,125%, T4 – testemunha; L\* - claridade; a\* - coordenada cromática vermelho-verde; b\* - coordenada cromática amarelo-azul; C\* - saturação, h° - ângulo de tinta e valores entre parêntese desvio padrão. \*Letras iguais na mesma coluna não diferem significativamente a um nível de 5% de probabilidade de erro, segundo o teste Tukey, sendo as letras minúsculas para a comparação dos corpos de prova iniciais e letras maiúsculas para os finais.

A madeira de *Pinus elliottii* é considerada de cor branca amarelada, de acordo com a descrição da espécie feita pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (2017). Para Camargos (1999) o gênero pinus é classificado como de cor clara, pois apresenta valores de L\* superiores a 54. Neste trabalho, notou-se que de maneira geral todos os tratamentos superaram este, e então confirmam esta classificação.

Na Figura 7 estão representados os gráficos correspondentes aos parâmetros colorimétricos L\*, a\*, b\* e ΔE, respectivamente, em diferentes períodos.

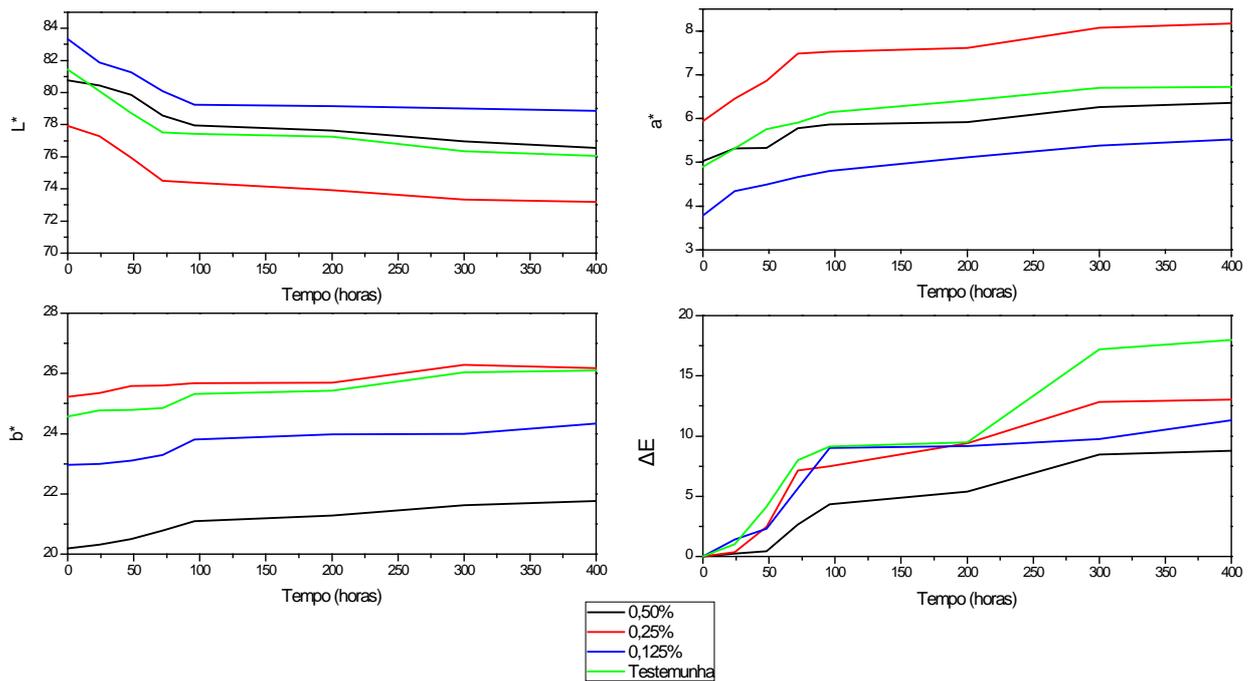


Figura 7: Gráficos dos parâmetros colorimétricos  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  e  $\Delta E$ , respectivamente, durante a exposição à radiação UV.

A coordenada  $L^*$  representa a claridade da madeira, e seu comportamento decrescente corresponde ao seu escurecimento. A madeira quando sofre ação de intempéries, como a radiação UV, pode se tornar acinzentada, esbranquiçada, amarelada, vermelho laranja ou marrom (KANDEM E GRELIER, 2002). Em relação a este parâmetro, notou-se uma tendência decrescente no gráfico de  $L^*$  da Figura 7.

Nas primeiras 50 horas de exposição à radiação UV, o decréscimo dos valores de  $L^*$  foi mais acentuado, principalmente para a testemunha. Para os corpos de prova tratados com  $TiO_2$  este decréscimo foi menos acentuado com estabilidade apenas em cerca de 100 horas, exceto para a concentração de 0,25% que não teve diferença da testemunha. Essa indiferença em relação a testemunha pode ter ocorrido pela impregnação feita ser heterogênea devido a decantação do pó de  $TiO_2$  na autoclave durante as 3 horas de tratamento.

A fotodegradação, segundo Ayadi et al (2003) e George et al (2005), é devido a degradação da lignina, composto fenólico que possui grupos cromóforos que são oxidados e pela absorção dos raios ultravioletas. As coníferas, por terem maior presença de lignina em sua estrutura do que as folhosas têm variação colorimétrica

mais rápida, tendendo a cor amarela ou marrom já nas primeiras horas de exposição (Poubel, 2014).

Para  $a^*$  (coordenada vermelho-verde) os valores mostraram-se crescentes com tendência em estabilizar-se após cerca de 48 horas de exposição. Este comportamento foi visto por Martins et al (2011), que avaliou a fotodegradação da cor superficial de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* e de *Eucalyptus benthamii*, à radiação ultravioleta. Poubel (2014) encontrou uma correlação positiva significativa entre o teor de extrativos e esta coordenada, indicando que quanto maior o teor de extrativos da madeira, mais aumenta a coordenada cromática  $a^*$  tendendo mais a cor vermelha.

Em relação à testemunha, no gráfico da coordenada  $a^*$  na Figura 7, nota-se que para o tratamento com 0,125% de  $TiO_2$  a estabilização de sua cor iniciou antes das 50 horas com redução no período de modificação colorimétrica brusca vista para a testemunha neste mesmo intervalo de tempo.

Os valores de  $b^*$  (coordenada azul-amarelo) aumentaram durante o período inicial de exposição à radiação UV, mostrando que há predomínio da cor amarela. Esta predominância é característica da madeira de Pinus e relaciona-se diretamente com a fotoquímica dos componentes da madeira, principalmente da lignina (Gierlinger et al., 2004; Pincelli et al., 2012). Isso explica o comportamento da testemunha que aumenta em maior grau seus valores, se comparada aos corpos de prova tratados com  $TiO_2$  que tiveram tal variação reduzida pela aplicação do óxido.

Quanto ao  $c^*$  (saturação) houve um aumento nos valores caracterizando uma maior saturação da cor, enquanto para  $h^0$  (ângulo de tinta) os valores apresentaram comportamento decrescente. O parâmetro  $h$ , em geral, teve uma redução do valor médio durante a exposição à radiação UV, demonstrando que houve o escurecimento da madeira como visto por Cademartori et al, 2012 em estudo sobre a influência do tratamento térmico da madeira de *Eucalyptus grandis*. Conforme Pincelli et al. (2012), a diminuição do  $h$  implica na homogeneização da cor da madeira, no caso do autor após a termorreificação, neste trabalho após a exposição à radiação UV com tratamento com  $TiO_2$ .

Nota-se, pelo gráfico de  $\Delta E$  (variação de cor) na Figura 7, que a variação colorimétrica total para a testemunha é superior a madeira tratada em qualquer concentração testada, sendo o dobro de variação ocorrida no tratamento a 0,5% de

TiO<sub>2</sub>. Pode-se verificar também que a testemunha tem enorme variação nas primeiras 50 horas de exposição a radiação UV, o que não é tão acentuado para os corpos de prova tratados.

Segundo Tolvaj e Faix (1995) a variação colorimétrica ( $\Delta E$ ) ocorre com maior intensidade nas primeiras 50 horas de exposição UV e neste período a variação ocorrida corresponde a 70% da variação total colorimétrica que acontece durante todo tempo de exposição, o que explica o comportamento, principalmente da testemunha, durante o experimento.

Quanto à diferença de variação total de cor para as madeiras tratadas e a testemunha, Poubel (2014), explica que devido à forte capacidade de blindagem dos raios UV por parte das nanopartículas metálicas, estas tem grande impacto sobre a fotoproteção da madeira, diminuindo assim os valores de variação total de cor ( $\Delta E$ ).

Comparando com tratamentos existentes, o tratamento térmico é bastante utilizado para modificar a cor da madeira deixando-a semelhante a madeiras escuras de grande valia (WEILAND E GUYONNET, 2003). Porém este tipo de tratamento afeta algumas propriedades da madeira como físicas e mecânicas devido às temperaturas elevadas, o que não ocorre neste tratamento.

Segundo Blanchard e Blanchet (2011) a radiação ultravioleta, em geral, tende a escurecer a madeira. Mas, em seu estudo ao impregnar óxido de zinco, os autores constataram que este protege a parede celular da deterioração pela radiação UV e reduz o este escurecimento.

Poubel (2014), ao impregnar nanopartículas de óxido de zinco na madeira de *Pinus* sp. e avaliar sua resistência a radiação UV encontrou valores semelhantes à este trabalho para todas as coordenadas colorimétricas e caracterizou o óxido como bom preservante para esta finalidade. Cai (2007) notou que a durabilidade de uma madeira de uso externo foi aumentada após a aplicação de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. Estes resultados demonstram que o TiO<sub>2</sub> protege a madeira contra a deterioração causada pela radiação UV.

Dessa forma, observa-se a necessidade de estudos que visam obter produtos preservantes da madeira que impeçam também a degradação dos seus componentes celulares pela radiação ultravioleta, sendo o tratamento com TiO<sub>2</sub> uma alternativa promissora, frente a proteção atingida com este e sua baixa toxidez.

## 6 Conclusões

- O tratamento da madeira com partículas de  $\text{TiO}_2$  demonstrou ser eficiente para proteger a madeira ao ataque do fungo de podridão parda *Postia placenta*.
- Ao avaliar diferentes concentrações, constatou-se que apenas 0,125% de dióxido de titânio é suficiente para proteger a madeira de *Pinus elliottii* do fungo *Postia placenta*, mas que maiores concentrações, como a de 0,5% são mais eficientes contra a radiação ultravioleta.
- Comparado a outros tratamentos, o dióxido de titânio iguala-se à proteção atingida por estes.
- Frente a procura por desenvolvimento de novos produtos de menor impacto ambiental o  $\text{TiO}_2$  é um produto promissor na área de tecnologia da madeira, sendo aplicado como preservante tem baixa toxidez com ação protetora contra fungos e raios UV.

## Referências bibliográficas

ABDULLAH, N.; KAMARUDIN, S. K. Titanium dioxide in fuel cell technology: An overview. **Journal of Power Sources**, v. 278, p. 109-118, 2015.

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

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. **NBR 9480: peças roliças preservadas de eucalipto para construções rurais - Requisitos**. Rio de Janeiro: ABNT; p. 12, 1986, revisada em 2009.

AUSTIN, R. H.; LIM, S. The Sackler Colloquium on promises and perils in nanotechnology for medicine. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 105, n. 45, p. 17217-17221, 2008.

AYADI, N. et al. Color stability of heat-treated wood during artificial weathering. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 61, n. 3, p. 221-226, 2003.

Azevedo, Patricia Silva; Marques, Artur Jose Silva; Silva, Marcos Anderson Machado; Barros, Rubenio dos Santos; "TERMORRETIFICAÇÃO DA MADEIRA: PROCESSO PARA SUSTENTABILIDADE EM PRODUTOS DE DESIGN", p. 4471-4480 . In: **Anais do 12º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Design [= Blucher Design Proceedings, v. 9, n. 2]**. São Paulo: Blucher, 2016.

BAHIA, M. S. **Biodeterioração e a durabilidade da madeira: Estudo de aspectos construtivos em campo mourão-PR**. Monografia (Bacharel em Engenharia Civil). Departamento Acadêmico de Construção Civil - da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, 2015.

BALTAR, C. A. M. et al. **Minerais de titânio**. Rio de Janeiro: CETEM, p. 655-76, 2005.

BARILLARI, C. T. **Durabilidade da madeira do gênero Pinus tratada com preservantes: avaliação em campo de apodrecimento**. Dissertação (Mestrado). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Piracicaba, São Paulo, 2002.

BATISTA, D. C. **Qualidade da secagem convencional conjunta da madeira de nove clones do gênero Eucalyptus**. Dissertação (Mestrado). Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2009.

BLANCHARD, V.; BLANCHET, P. Color stability for wood products during use: effects of inorganic nanoparticles. **Bioresources**, v. 6, n. 2, p. 1219-1229, 2011.

BODSON, C. J. et al. Effects of additives and solvents on the gel formation rate and on the texture of P-and Si-doped TiO<sub>2</sub> materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 134, n. 1, p. 157-164, 2010.

BORGES, L. M.; QUIRINO, W. F. Higroscopicidade da madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* tratado termicamente. **Revista Biomassa & Energia**, v. 1, n. 2, p. 173-182, 2004.

BRAND, M. A. et al. Novos Produtos Para o Tratamento Preservante da Madeira. Perspectivas da Pesquisa e Utilização. **Floresta**, v. 36, 2006.

BRANDÃO, D. F. **Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO<sub>2</sub>**. Dissertação (Mestrado). Curso de Pós Graduação em Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

BRAZOLIN, S. et al. Preservação de madeiras-sistema de classe de risco-revisão da NBR 7190–Anexo D. **ENCONTRO NACIONAL ABPM**, v. 7, 2007.

BRITZ, C. A.; NOGUEIRA, V. **Inter-relação entre as propriedades e a microestrutura das madeiras**. Departamento de Engenharia de Construção Civil–Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.

BRITO, L.D. **Patologia em estruturas de madeira: metodologia de inspeção e técnicas de reabilitação**. Tese (Doutorado). Departamento de Engenharia de Estruturas, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

BROWNING, B.L. **The chemistry of Wood**. New York: John Wiley & Sons, 689p.1963.

BURGER, L. M.; RICHTER, H. G. **Anatomia da madeira**. São Paulo: Nobel, p. 154, 1991.

BÜRGER, T. S. **Desenvolvimento de filmes de ZnO para aplicação em fotocatalise**. Dissertação (Mestrado), Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

CADEMARTORI, P. H. G. **Propriedades tecnológicas da madeira termorretrificada de três espécies de Eucalyptus**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2012.

CAI, X. **Wood modification for valued-added application using nanotechnology based approaches**. Tese (Doutorado) Ciência da Madeira. Université Laval, Québec, 259 f. 2007.

CALIL Jr, C. et al. **Manual de projeto e construção de pontes de madeira**. São Carlos: Suprema, 2006.

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

CAMARGOS, J. A. A. **Colorimetria aplicada na elaboração de uma tabela de cores para madeiras tropicais**. Dissertação (Mestrado), Ciências Florestais, Universidade de Brasília, Brasília, 1999.

CARDOSO, R. da S. **Preparação, caracterização e atividade fotocatalítica de vidros autolimpantes**. Dissertação (Mestrado), Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2016.

CARPANEZZI, A. et al. **Zoneamento ecológico para plantios florestais no estado de Santa Catarina**. EMBRAPA: Centro Nacional de Pesquisa de Florestas, Curitiba, 1988.

CARRÉ, G. H. E. et al. **TiO<sub>2</sub> photocatalysis damages lipids and proteins in Escherichia coli**. *Applied and environmental microbiology*, v. 80, n. 8, p. 2573-2581, 2014.

CARVALHO, D. E. et al. Resistência natural de quatro espécies florestais submetidas a ensaio com fungos apodrecedores. **Floresta e Ambiente**, p. 271-276, 2015.

CARVALHO, W. et al. Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 1-5, 2009.

CASTRO, H. F. de. **Processos químicos industriais II: Papel e celulose**. 2009.

COLMENARES, J. C. et al. Nanostructured photocatalysts and their applications in the photocatalytic transformation of lignocellulosic biomass: an overview. **Materials**, v. 2, n. 4, p. 2228-2258, 2009.

COSTA, A. C. F. M. et al. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. **Cerâmica**. v.52, 2006.

EMBRAPA. **Programa de melhoramento de pinus da Embrapa Florestas**. Colombo, PR, 2011.

FELTRIN, J. et al. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**, v. 59, p. 620-632, 2013.

FILPO, G. De. Et al. Preventing fungal growth in wood by titanium dioxide nanoparticles. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v. 85, p. 217-222, 2013.

FONSECA, M. A. da. **Análise do processo de lixamento na madeira de *Pinus elliotii* e *Eucalyptus saligna***. Dissertação (Mestrado), Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, 2016.



KANDEM, D. P.; GRELIER, S. Surface roughness and color change of copper amine and uv absorber-treated red maple (*Acer rubrum*) exposed to artificial ultraviolet light. **Holzforschung**, v. 56, p. 473–478, 2002.

KLOCK, U. et al. **Química da madeira**. Curitiba: UFPR, v. 3, 2005.

LAZAROTTO, M. et al. Biological resistance and colorimetry of heat treated wood of two eucalyptus species. **Revista Árvore**, v. 40, n. 1, p. 135-145, 2016.

LEIGHTLEY, L. E. Protection of wood using combinations of biocides. **Wood Deterioration and Preservation**. v. 24, p. 390–398, 2003.

LEPAGE, G.; ROY, C. C. Direct transesterification of all classes of lipids in a one-step reaction. **Journal of lipid research**, v. 27, n. 1, p. 114-120, 1986.

LIU, X. et al. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v.47, n.24, p.49-121, 2004.

MACHADO, N. C. de C. M. et al. **Varição dimensional da madeira devida ao seu comportamento higroscópico**. Dissertação (Mestrado). Construção de Edifícios, Universidade do Porto, 2012.

MAHR, M. S. et al. Decay protection of wood against brown-rot fungi by titanium alkoxide impregnations. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 77, 2013.

MAIA, A. **Titânio. Balanço Mineral Brasileiro**, v. 1, p. 1-23, 2003.

MARTINS, S. A. et al. Envelhecimento artificial acelerado por radiação ultravioleta de madeiras de *Eucalyptus benthamii* e *Pinus caribaea* var. *hondurensis*. **FLORESTA**, Curitiba, PR, v. 41, n. 1, p. 87-96, jan./mar. 2011.

MARZBANI, P.; MOHAMMADNIA-AFROUZI, Younes. Investigation on leaching and decay resistance of wood treated with nano-titanium dioxide. **Advances in Environmental Biology**, p. 974-979, 2014.

MATSUNAGA, T. et al. Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. **FEMS Microbiology letters**, v. 29, n. 1-2, p. 211-214, 1985.

MATTOS, B. D.; MAGALHÃES, W. L. E. Design and preparation of carbendazim-loaded alumina nanoparticles as a controlled-release biocide for wood protection. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 123, p. 174-181, 2017.

MENDES, A. S.& ALVES, M. V. S. **A degradação da madeira e sua preservação**. Brasília, Ministério da Agricultura. 69p. 1988.

MENDES, R. F. et al. RESISTÊNCIA DE PAINÉIS COMPENSADOS DE *Pinus Taeda* TRATADOS COM PRESERVANTES AO ATAQUE DE FUNGOS XILÓFAGOS. **CERNE**, v. 20, n. 1, 2014.

MILANI, C. J.; KRIPKA, M. A Identificação de Patologias em Pontes de Madeira: Diagnóstico Realizado no Sistema Viário do Município de Pato Branco–Paraná. **REEC-Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 4, n. 1, 2012.

MODES, K. S. et al. Resistência natural das madeiras de sete espécies florestais ao fungo *Pycnoporus sanguineus* causador da podridão-branca. **CERNE**. vol.18, n.3, p.407-411, 2012.

MORESCHI, J. C. **Relação água madeira e sua secagem**. Curitiba. Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal da UFPR, Setor de Ciências Agrárias, Apostila, 2ª edição, 2014.

MORESCHI, J.C.; **Biodegradação e Preservação da Madeira**, 4ª edição: Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal da UFPR, 2012. Disponível em: <<http://www.madeira.ufpr.br/disciplinasmoreschi/BPM-VOL2.pdf>>. Acesso em: 21 de julho de 2017.

MORESCHI, João Carlos. Produtos preservantes de madeira. Universidade Federal do Paraná. Curso de Pós graduação em Engenharia Florestal. Curitiba. 31p, 2009.

NAHUZ, M. A. R. IPT – **Contribuição tecnológica**. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE MADEIRA E DE ESTRUTURAS DE MADEIRA, 7. São Carlos, São Paulo, Brasil, 2000.

NASU, A.; OTSUBO, Y. Rheology and UV-protecting properties of complex suspensions of titanium dioxides and zinc oxides. **Journal of colloid and interface science**, v. 310, n. 2, p. 617-623, 2007.

NETTO, H. T. **Benefícios do uso da madeira de reflorestamento tratada para a construção civil**. Monografia (Especialização em Gestão Empresarial). Instituto Nacional de Pós Graduação, São Paulo, 47 p., 2010.

PAES, J. B. et al. **Qualidade de moirões de eucalipto tratados comercializados em três municípios do Espírito Santo**. Floresta e Ambiente. v.19, n.4, p.475-482. 2012.

PAES, J. B.; MORESCHI, J. C.; LELLES, J. G. Avaliação do tratamento preservativo de moirões de *Eucalyptus viminalis* lab. e de bracatinga (*Mimosa scabrella* benth.) pelo método de substituição da seiva. **Ciência Florestal**, v. 15, n. 1, 2005.

PANDEY, K. K. A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, n. 12, p. 1969-1975, 1999.

PERES, M. L. de. **EFEITO FOTOCATALÍTICO DO ZnO NANOPARTICULADO E APLICAÇÃO NA MADEIRA.** Tese (Doutorado). Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal de Pelotas, 2017.

PINCELLI, A. L. P. S. M. et al. Effect of thermal rectification on colors of *Eucalyptus saligna* and *Pinus caribaea* woods. **Maderas. Ciencia y tecnología**, Concepcion, v. 14, n. 2, p.239 - 249, 2012.

PINHEIRO, R. V.; LAHR F. A. R. Influência da preservação contra a demanda biológica em propriedades de resistência e de elasticidade da madeira. In: **ENCONTRO BRASILEIRO DE MADEIRA E DE ESTRUTURAS DE MADEIRA.** São Carlos, São Paulo, Brasil, 2000.

POLITO, G. **Principais sistemas de pintura e suas patologias.** Material didático. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, Março, 2006.

PORI, P. et al. Structural studies of TiO<sub>2</sub>/wood coatings prepared by hydrothermal deposition of rutile particles from TiCl<sub>4</sub> aqueous solutions on spruce (*Picea abies*) wood. **Applied Surface Science**, v. 372, p. 125-138, 2016.

POUBEL, D. S. da et al. **Efeito de nanopartículas de ZnO na resistência da madeira de pinus tratada termicamente à radiação UV Effect of ZnO nanoparticles on UV resistance of the heat-treated pine wood.** Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais. Seropédica, RJ. 2014.

PRZYBYSZ, M. et al. Resistência biológica a fungos xilófagos da madeira de *Pinus oocarpa* termoretificada. **Madeira: arquitetura e engenharia**, v. 14, n. 35, p. 25-32, 2014.

REDDY. et al. Ramachandra. Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, n. 1, p. 239-245, 2003.

ROCHA, M. P. **Biodegradação e preservação da madeira.** 5. ed. Curitiba: Fundação de Pesquisas Florestais do Paraná, pág. 94, 2001.

RODRIGUES, R. B.; BRITO, E. O. Resistência natural de *Eucalyptus urophylla* e *Corymbia citriodora* À *Coptotermes gestroi* (Isoptera; Rhinotermitidae) em laboratório. **Floresta e Ambiente**, Rio de Janeiro, n. 18, p. 9-15, 2011.

SALLA, J. et al. Improvement of UV resistance of wood surfaces by using ZnO nanoparticles. **Polymer degradation and stability**, v. 97, n. 4, p. 592-596, 2012.

SIAU, J. F. **Transport processes in wood.** Berlim; Heidelberg; New York: Springer-verlag, 245 p. 1984.

SILVA, E. S. da et al. **Utilização da fotocatalise solar heterogênea no tratamento de efluentes industriais.** Dissertação (Mestrado). Energias Renováveis, Universidade Federal da Paraíba, 2016.

SILVA, J. O.; PASTORE, T. C. M. Fotodecomposição e proteção de madeiras tropicais. **Floresta e Ambiente**, v. 11, n. 2, p. 7-13, 2004.

SILVA, M. R. **Efeito do tratamento térmico nas propriedades químicas, físicas e mecânicas em elementos estruturais de *Eucalypto citriodora* e *Pinus taeda***. Tese (doutorado). Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2012.

SUN, Q. et al. Growth of hydrophobic TiO<sub>2</sub> on wood surface using a hydrothermal method. **Journal of materials science**, v. 46, n. 24, p. 7706-7712, 2011.

SUN, Q. et al. Prolonging the combustion duration of wood by TiO<sub>2</sub> coating synthesized using cosolvent-controlled hydrothermal method. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 24, p. 6661-6667, 2010.

SUN, Q. F. et al. Flame retardancy of wood treated by TiO<sub>2</sub>/ZnO coating. **Surface Engineering**, v. 28, n. 8, p. 555-559, 2012.

TOLVAJ, L.; FAIX, O. Artificial ageing of wood monitored by DRIFT spectroscopy and CIE L\*a\*b\* color measurements. 1. Effect of UV light. **Holzforschung**, v. 49, n. 5, p. 397-404, 1995.

TREVISAN, H. et al. Avaliação de propriedades físicas e mecânicas da madeira de cinco espécies florestais em função da deterioração em dois ambientes. **Revista Árvore**, v. 31, n. 1, 2007.

TREVISAN, H.; MARQUES, F. M. T.; CARVALHO, A. G. Degradação natural de toras de cinco espécies florestais em dois ambientes. **Revista Floresta**, Curitiba, PR, v. 38, n. 1, jan./mar. 2008.

TRUGILHO, P. F. et al. Características de crescimento, composição química, física e estimativa de massa seca de madeira em clones e espécies de *Eucalyptus* jovens. **Ciência Rural**. Santa Maria, v. 4, p. 661-666. 2015.

UNE 56412. **Protectores de la madera. Determinacion del umbral de eficacia contra los hongos basidiomicetos xilofagos cultivados en medio agar**. 1986.

VALETTE, N. et al. Antifungal activities of wood extractives. **Fungal Biology Reviews**, 2017.

VALLE, M. L. A. et al. Retenção e penetração de CCA em madeira de primeira e segunda rotação de *Eucalyptus urophylla* ST Blake. **Ciência Florestal**, v. 23, n. 2, 2013.

VIDAL, J. M. et al. Preservação de madeiras no Brasil: Histórico, cenário atual e tendências. **Ciência Florestal**, v. 25, n. 1, 2015.

VIVIAN, M. A. **Resistência biológica da madeira tratada de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana* em ensaios de laboratório e campo.** Dissertação (Mestrado), Tecnologia de Produtos Florestais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011.

WEILAND, J. J.; GUYONNET, R. Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified Wood using DRIFT spectroscopy, **Holz als Rohund Werkstoff.** v. 61, 2003.

WOODLEY S.; CATLOW, C. Structure prediction of titania phases: Implementation of Darwinian versus Lamarckian concepts in an Evolutionary Algorithm, **Computational Materials Science**, vol. 45, no. 1, pp. 84-95, 2009.

ZANATTA, P. **Propriedades tecnológicas da madeira de *Pinus elliottii* Engelm. tratada com nanopartículas de Dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>).** Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas. 2015.

ZHENG, R. et al. Construction of hydrophobic wood surfaces by room temperature deposition of rutile (TiO<sub>2</sub>) nanostructures. **Applied Surface Science**, v. 328, p. 453-458, 2015.