

Hidrofobização e odorização de madeira para uso na construção civil por imersão em nanoemulsões de óleo essencial de melaleuca e copaíba

Hydrophobization and odorization of wood for use in civil construction by immersion in nanoemulsions of tea tree and copaiba essential oil

Giovanna de Lima Oliveira Paixão¹, Adhemar Watanuki Filho^{2,3}, Kely Silveira Bonfim²
Fauze Ahmad Aouada², Marcia Regina de Moura²

¹Departamento de Engenharia Civil, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Avenida Brasil, n.56, CEP: 15385-000, Ilha Solteira, São Paulo, Brasil.

²Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Avenida Brasil, n.56, CEP: 15385-000, Ilha Solteira, São Paulo, Brasil.

³Departamento de Construção Civil, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo - IFSP, Alameda Tucuui, n.164, Ilha Solteira, São Paulo, Brasil.

e-mail: gl.oliveira@unesp.br, watanuki@ifsp.edu.br, kely.bonfim@unesp.br, fauze.aouada@unesp.br, marcia.aouada@unesp.br

RESUMO

A madeira trata-se de uma matéria-prima de fonte renovável amplamente utilizada pelo setor da construção civil devido às suas características de fácil manuseio e processabilidade, boas propriedades mecânicas, sustentabilidade, entre outros. Por se tratar de um material de origem vegetal faz-se necessário a realização de um tratamento preservativo antes de sua aplicação na construção civil. Neste contexto, a busca de novas soluções como opção de tratamento superficial biodegradável para garantir melhoria das propriedades das madeiras é uma das necessidades a serem sanadas para que o material apresente um bom desempenho e amplie sua durabilidade. Assim, tratamentos por imersão em emulsões de óleos essenciais (OE) no material, como uma alternativa de mitigar a ocorrência de patologias comuns na madeira, demonstra-se ser uma opção potencialmente inovadora para o setor moveleiro e da construção civil. O presente estudo objetivou avaliar os efeitos dos tratamentos de hidrofobização e odorização da madeira após a inserção de óleos essenciais nas condições de nanoemulsão, emulsão e óleo puro. Para tanto, foram utilizadas amostras de madeira do tipo *Hymenaea sp* popularmente conhecida como Jatobá devido a suas características de alta resistência mecânica, odor forte e de comum aplicação na construção civil. Os óleos essenciais utilizados foram de melaleuca (*Melaleuca alternifolia*) e copaíba (*Copaifera Officinalis*), devido às suas propriedades antimicrobianas, antifúngicas, antissépticas e odor característico. A aplicação por imersão nas amostras de madeira foi realizada nas seguintes condições: emulsão 25% (m/m) de OE de melaleuca; emulsão 25% (m/m) de OE de copaíba; nanoemulsão 2% (m/V) de OE de melaleuca; nanoemulsão 2% (m/V) de OE de copaíba e a aplicação dos mesmos óleos puros. Os resultados demonstraram que a suspensão que apresentou maior retenção foi a nanoemulsão, sendo OE de copaíba 44,10% e OE de melaleuca 40,41% em relação a massa da amostra sem tratamento. As emulsões resultaram em 21,32% para OE de copaíba e 20,51% para OE de melaleuca e, na condição de óleo puro, a retenção observada foi de 15,11% para o OE de melaleuca e 23,82% para o OE de copaíba. Os resultados obtidos podem estar relacionados a característica hidrofílica da madeira, sendo que a suspensão mais aquosa foi a mais absorvida. Através do ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi possível identificar uma cobertura uniforme das amostras para o óleo puro, um aspecto rugoso de cobertura para a emulsão e uma superfície mais fendilhada e ressecada nas amostras com nanoemulsão. O ensaio de ângulo de contato não apresentou um aumento significativo na hidrofobicidade das amostras, com resultados positivos de $7^{\circ} \pm 9^{\circ}$ a $23^{\circ} \pm 15^{\circ}$, sendo que na condição de nanoemulsão diminuiu $12^{\circ} \pm 9^{\circ}$ em comparação com a amostra não tratada para o OE de copaíba e $16^{\circ} \pm 9^{\circ}$ para o OE de melaleuca, indicando uma maior permeabilidade de água.

Palavras-chave: Revestimentos, nanoemulsões, *Hymenaea courbaril*, óleo essencial.

ABSTRACT

Wood is a raw material from renewable source widely used by the construction industry due to its characteristics of easy handling and processability, good mechanical properties, sustainability, among others. Since it is a vegetal material, it is necessary to perform a preservative treatment before its application in civil construction. In this context, the search for new solutions as an option for biodegradable surface treatment to ensure the improvement of wood properties is one of the needs to be addressed so that the material performs well and increases its durability. Thus, treatments by immersion in emulsions of essential oils (EO) in the material, as an alternative to mitigate the occurrence of common pathologies in wood, proves to be a potentially innovative option for the furniture and construction industries. The present study aimed to evaluate the effects of hydrophobing and wood odorization treatments after the insertion of essential oils in nanoemulsion, emulsion, and pure oil conditions. The essential oils used were melaleuca (*Melaleuca alternifolia*) and copaiba (*Copaifera officinalis*), due to their antimicrobial, antifungal, antiseptic properties, and characteristic odor. The immersion application on the wood samples was conducted under the following conditions: 25% (w/w) melaleuca EO emulsion; 25% (w/w) copaiba EO emulsion; 2% (w/w) melaleuca EO nanoemulsion; 2% (w/w) copaiba EO nanoemulsion and the application of the same pure oils. The results showed that the suspension that presented the highest retention was the nanoemulsion, being OE of copaiba 44.10% and OE of melaleuca 40.41% in relation to the mass of the untreated sample. The emulsions resulted in 21.32% for OE copaiba and 20.51% for OE melaleuca, and in the pure oil condition, the observed retention was 15.11% for melaleuca OE and 23.82% for OE copaiba. The results obtained may be related to the hydrophilic characteristic of the wood, and the most aqueous suspension was the most absorbed. Through the Scanning Electron Microscopy (SEM) test it was possible to identify a uniform coverage of the samples for the pure oil, a rough aspect of coverage for the emulsion and a more cracked and dried surface in the samples with nanoemulsion. The contact angle test did not show a significant increase in hydrophobicity of the samples, with positive results from $7^{\circ} \pm 9^{\circ}$ to $23^{\circ} \pm 15^{\circ}$, and in the nanoemulsion condition it decreased $12^{\circ} \pm 9^{\circ}$ compared to the untreated sample for copaiba EO and $16^{\circ} \pm 9^{\circ}$ for melaleuca EO, indicating a higher water permeability.

Keywords: Coatings, nanoemulsions, *Hymenaea courbaril*, essential oil.

1. INTRODUÇÃO

A madeira é um material econômico e sustentável, e devido as suas vantagens tais como alta resistência mecânica, fator estético e facilidade de processamento e manuseio é amplamente empregada na construção civil [1]. No entanto, existem fatores que podem inviabilizar a utilização deste tipo de material, sendo estes relacionados a sua característica hidrofílica, a liberação de odor desagradável, principalmente em ambientes úmidos, e a sua deterioração devido a ação deletéria de pragas, fungos e outros agentes externos [2]. Isto pelo fato de a madeira ser composta basicamente por água, celulose e alguns tipos de sais minerais que influenciam na sua vida útil quando aplicada [3, 4].

O que evidencia o interesse pela aplicação da madeira nas últimas décadas, além do interesse estético, é a popularização do conceito de construção biológica, onde a reaplicação da madeira como um recurso renovável é altamente contemporânea e viável, já que sua aplicação diminui em grande escala o consumo de energia, pois a madeira apresenta um melhor desempenho térmico do que outros materiais, como o aço por exemplo [5, 6]. Além disso, o material apresenta baixos custos de manutenção, apelo estético, facilidade de acesso e processamento relativamente simples que contribuem para a sua crescente aplicação [7].

No Brasil, a madeira é comumente aplicada na confecção de móveis, seja a madeira na sua forma bruta (madeira maciça), aglomerados de madeira e painéis de fibra de média densidade (MDF) [8], além de aplicações como elementos estruturais, coberturas, esquadrias, pisos e revestimentos [2]. No entanto, embora a aparência da madeira seja geralmente mais admirada em relação aos materiais sintéticos por ser uma matéria prima natural, sua natureza hidrofílica cria vários problemas práticos [9], ou seja, seu contato direto com a água gera instabilidade dimensional, incluindo variações volumétricas, deformações dimensionais, torção, rachaduras e a criação de condições favoráveis para o crescimento de fungos e outros agentes deletérios, sofrem também com intemperismo, termoplastização e solubilidade em solventes orgânicos fazendo com que a madeira reduza sua resistência e diminua sua durabilidade [10].

Nesse sentido, o desenvolvimento de novos tipos de tratamentos alternativos aos mais tradicionais, têm sido investigados, com o intuito de proporcionar variações positivas nas propriedades da madeira, que vão desde o aumento da resistência biológica até o incremento da estabilidade dimensional. Entre os estudos, destaca-se a polimerização *in situ* com monômeros [11, 12], termorreificação [13, 14] e impregnação com produtos naturais [15, 16]. Assim, a busca por novas soluções, como os tratamentos superficiais, faz-se necessário para garantir a melhoria das propriedades deste tipo de madeira, com intuito de inibir a ação de agentes externos de degradação, a fim de proporcionar um desempenho e durabilidade satisfatórios. Surgem então, as emulsões e nanoemulsões sintetizadas com óleos essenciais como uma alternativa para mitigar a ocorrência das patologias comuns as madeiras [17, 18].

Sendo que uma das alternativas proposta, trata-se da aplicação dessas emulsões e nanoemulsões na madeira a partir do método de imersão [19], para que o tratamento possa atingir camadas e fibras mais internas do material. Ressalta-se, que a diferença entre emulsão e nanoemulsão está no tamanho das partículas de óleo em suspensão. As nanoemulsões possuem notórias vantagens sobre as emulsões convencionais e suspensões devido ao tamanho nanométrico característico das gotículas que as compõem, ou seja, maior estabilidade cinética e termodinâmica, possibilidade de melhor incorporação e proteção tanto de moléculas hidrofílicas ou lipofílicas nas suas fases internas e maior facilidade de difusão e transporte de nanopartículas principalmente devido à maior superfície de contato [20]. Devido à essas vantagens, tratamentos comparando a melhor opção para ser aplicada na superfície de madeiras é algo inovador na área, que atualmente tem empregado tratamentos com impregnação de produtos de elevada toxicidade [21, 22].

Em suma, visto a importância desse material no contexto ecológico e a proposta de utilização de um tratamento inovador com alternativa de ampliar a vida útil do material e assim torná-lo ainda mais sustentável, estabeleceu-se como objetivo deste estudo, caracterizar e analisar as propriedades físicas, hidrofóbicas, organolépticas e morfológicas da madeira Jatobá (*Hymenaea courbaril*), mediante ao método de imersão em três tipos de preparo do óleo: óleo puro; emulsão e nanoemulsão dos óleos essenciais de melaleuca (*Melaleuca alternifolia*) e copaíba (*Copaifera officinalis*).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais.

Para o preparo das nanoemulsões e emulsões foram utilizados óleos essenciais de *Melaleuca alternifolia* (CAS n° 68647-73-4) (FERQUIMA®), *Copaifera officinalis*, (CAS n° 8013-97-6) (FERQUIMA®), Polisorbato 80 (CAS n° 9005-65-6) (Labsynth®). Amostras prismáticas (10 x 10 x 30 mm) de madeira Jatobá (*Hymenaea courbaril*) de Araçatuba, SP, Brasil.

2.2 Síntese das suspensões de óleos essenciais

Para o preparo das nanoemulsões (O/A) dos OEs de melaleuca e copaíba, utilizou-se o tensoativo Polisorbato 80 na razão mássica surfactante/óleo (RSO = 0,75) em um homogeneizador Ultra- Turrax (Marconi-MA102) a 15.000 RPM durante 5 minutos, conforme descrito na literatura [23]. A concentração de OE utilizada foi de 2% (m/V). Todas as sínteses foram padronizadas com 100 mL de solução por síntese, a fim de garantir o tamanho da partícula e permanecerem estáveis e homogêneas durante todo o tratamento.

As emulsões foram produzidas com os óleos essenciais na concentração de 25% (m/m) em água deionizada na concentração de 50% (m/m) e Polisorbato 80 na concentração de 25% (m/m), em um agitador magnético a 5.000 RPM durante aproximadamente 22 minutos até que se reestabelecesse a temperatura ambiente de 25 +2°C. Inicialmente, foram aquecidos a água, o Polisorbato e o óleo a uma temperatura de 60 + 2°C, após atingir essa temperatura o sistema foi agitado até que se reestabelecesse a temperatura ambiente de 25 +2°C.

Foram estudadas três formas de revestimento das amostras, óleo puro, nanoemulsão e emulsão. Para o óleo não houve modificação, apenas foi disposto em recipiente hermeticamente fechado material suficiente para imergir uma face da amostra.

2.2 Preparo das amostras e aplicação das suspensões de tratamento.

Os revestimentos foram aplicados a superfície por um processo de imersão. As amostras prismáticas de madeira (10 x 10 x 30 mm) foram previamente secas em estufa (Quimis Q317M52) a 100 + 5°C, por 18 horas, até que fosse obtido a constância de massa com auxílio de uma balança semi-analítica (Shimadzu BL-3200H), ou seja, variação de massa em intervalos de 6 horas menor que 0,50%, conforme descrito na NBR7190 [24] e apresentaram uma perda de massa média de 8,82% em relação ao peso inicial delas. Posteriormente as amostras foram completamente imersas nas soluções de tratamentos propostas em recipientes hermeticamente fechados com 100ml de cada solução nas condições propostas por um período de 48 horas, nas nanoemulsões, em óleo e em emulsão, adaptando os procedimentos descrito pela NBR 9778 [25]. As amostras foram invertidas depois de 24 horas de ensaio, posteriormente foram secas em recipiente fechado.

2.3 Determinação do índice de absorção (IA).

A retenção trata-se de um importante fator para se avaliar a eficiência de um tratamento para preservação superficial. De modo geral, as retenções mínimas de tratamentos hidrossolúveis devem ser de 5 a 16 kg/m³ de madeira tratada [26]. Assim, devido a estrutura das madeiras em geral apresentarem poros, após a secagem natural, um dado interessante para comparação e caracterização da solução de tratamento é o índice de absor-

ção, processo pelo qual a solução que a amostra está imersa é conduzida e tende a ocupar os poros permeáveis de um corpo sólido poroso. Desta maneira, foram ensaiadas 21 amostras prismáticas (10x10x30 mm) em triplicatas, imersas em água deionizada, óleo puro, emulsão com concentração de 25% de óleo e nanoemulsão com concentração de 2% de óleo, de OE de melaleuca e copaíba. As amostras foram secas em estufa (Quimis Q317M52) ($100^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$) por um período médio de 18 horas, de modo a obter as suas massas secas (M_i), posteriormente elas foram imersas nas soluções propostas e mantidas por 48 horas em temperatura ambiente de 25°C , onde foram realizadas medidas no intervalo de 24 horas. A determinação de absorção foi realizada pela relação entre a diferença de massa saturada e massa seca, pela massa seca da amostra, indicando assim a porcentagem de absorção de água pelo material.

$$IA(\%) = \left[\frac{(M_e - M_i)}{M_e} \right] * 100 \quad (1)$$

onde:

M_e é a massa média das amostras após 48 horas de imersão, em gramas;

M_i é a massa média das amostras secas, em gramas.

2.4 Ângulo de contato

A influência do tratamento de inserção de óleo essencial na molhabilidade das amostras de madeira foi investigada por meio da técnica de ângulo de contato (método gota sésil) em um goniômetro Krüss DSA25, na Embrapa Instrumentação em São Carlos.

Para esse ensaio foram utilizadas amostras secas e tratadas conforme procedimentos descritos no item 2.2, com dimensões de 10x10x30 mm sendo a base quadrada na direção paralela as fibras e o comprimento na direção longitudinal. Após tratadas, as amostras foram dispostas em um recipiente hermeticamente fechado por 48 horas antes do ensaio.

Três gotas (5 μl) de água deionizada foram depositadas na superfície das amostras no sentido paralelo às fibras. As medições foram feitas 30 s após a gota atingir a superfície das amostras. O ângulo de contato (AC) característico de cada superfície foi dado pela média aritmética do ângulo obtido pelas três gotas.

2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises da morfologia das amostras de madeira foram obtidas usando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) - ZEISS modelo EVO LS15, da Unesp de Ilha solteira. O equipamento foi operado a 12 kV e as micrografias foram obtidas com aumento de 5000x. As amostras para esse ensaio foram retiradas da parte superficial da madeira já tratada com auxílio de uma serra de marcenaria, fixadas em uma fita de carbono dupla face e metalizados por um Sputter Coater (metalizador) da marca Quorum, modelo Q150 T, durante dois minutos e meio para que houvesse a deposição de uma fina camada de carbono sobre elas. Para essa análise, as amostras foram secas e acondicionadas em um dessecador com sílica durante 48 horas antes do ensaio, para que não houvesse contato com umidade, preservando assim a solução de tratamento.

2.6 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras foram preparadas, em formato de pastilhas prensadas, compostas por 0,50 mg de pó seco proveniente da superfície das madeiras tratadas com óleo puro e 100 mg de Brometo de potássio (KBr). Foram realizadas 128 varreduras entre as regiões espectrais de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} . As análises foram feitas no espectrofotômetro Nicolet-NEXUS 670, Nicolet Instrument Corporation.

3. RESULTADOS

3.1 Síntese e estabilidade das soluções de tratamento.

Para o desenvolvimento do estudo foram utilizados quatro tipos de suspensões de tratamentos, sendo elas: nanoemulsão de copaíba, nanoemulsão de melaleuca, emulsão com concentração de 25% (m/m) de óleo de copaíba e emulsão com concentração de 25% (m/m) de óleo de melaleuca, cujo aspecto visual após seus preparos pode ser observado na Figura 1.

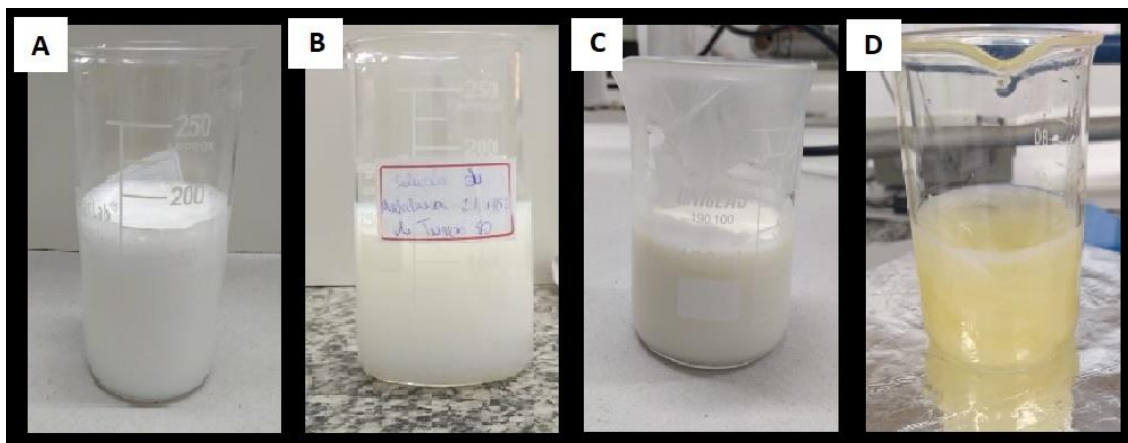


Figura 1: Aspecto visual das suspensões de tratamento propostas: (a) Nanoemulsão copaíba, (b) Nanoemulsão melaleuca, (c) Emulsão de 25% de concentração de óleo copaíba, (d) Emulsão de 25% de concentração de óleo melaleuca.

A partir de estudos previamente realizados pelo grupo de pesquisa [23], observou-se que o tamanho médio das nanopartículas em solução utilizando os mesmos reagentes e método de preparo, são de 97,50 e 66,90 nm para os óleos de copaíba e melaleuca, respectivamente. As nanoemulsões para todos os tipos de OE utilizados demonstraram-se visualmente estáveis, conforme observado na Figura 1, visto que não ocorreu a formação de precipitado e nem separação de fase após serem produzidas, e visualmente demonstraram-se homogêneas. Já a suspensão do óleo de melaleuca demonstrou-se visualmente mais translúcida quando comparada a solução de copaíba, isso porque quanto maior o tamanho da partícula de nanoemulsão, mais opaca será a solução, dada a dificuldade da passagem de luz na mesma [28], o que indica que as partículas de óleo possivelmente encontram-se no tamanho indicado por PIRES *et al.* [23].

Já as emulsões apresentaram um aspecto de visual de cremeação, com maior consistência, diferenciando-se das outras condições que foram trabalhadas. Além disso, outra característica observada foi a presença intensa do aroma dos óleos neste tipo de preparo.

3.2. Índice de Absorção

A Figura 2 apresenta a variação de massa média das amostras com cada uma das suspensões propostas na madeira Jatobá.

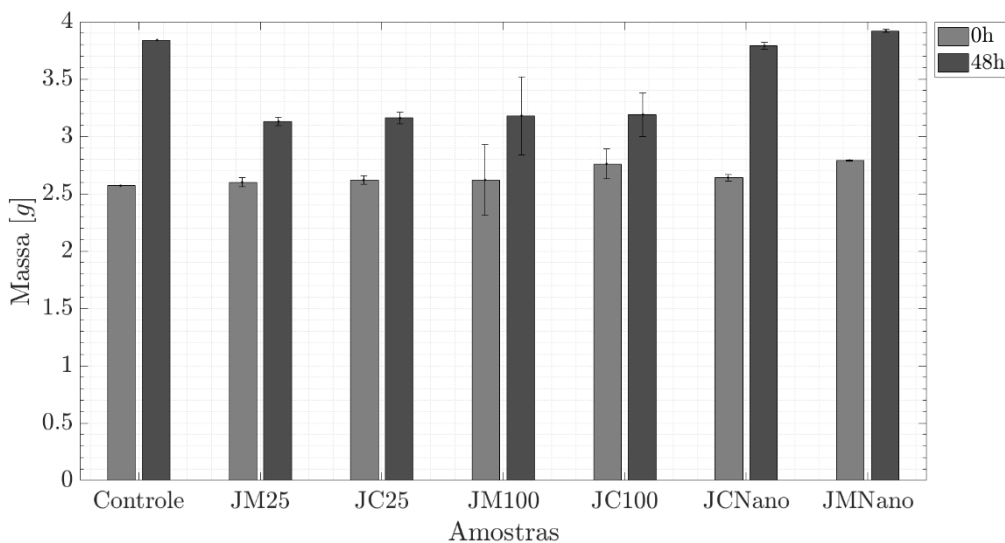


Figura 2: Dados de massa devido a absorção das soluções para a madeira Jatobá. Fonte: Próprio autor

As amostras que apresentaram maior retenção das suspensões foram as tratadas com as nanoemulsões de copaíba, com acréscimo de massa em relação a mesma amostra seca de 44,10% para copaíba e 40,41% para melaleuca. As amostras imersas nas emulsões apresentaram acréscimos de 21,32% para o óleo de copaí-

ba e 20,51% para o óleo de melaleuca, também em comparação com as mesmas madeiras secas e, para as imersas em óleo puro, os acréscimos foram de 15,11% e 23,82% em melaleuca e copaíba, respectivamente.

Foi possível observar que a absorção de água foi maior do que a absorção das outras soluções, isso se deve ao caráter hidrofílico da madeira [29]. Outro atenuante pode ter sido o processo de secagem em estufa, que pode ter facilitado a absorção de água, ocupando assim os poros da água livre da madeira, devido a um gradiente de pressão estabelecido pelo contato com a água, assim como a viscosidade da água que permite maior facilidade condução [30]. As nanoemulsões também apresentaram altos níveis de absorção, isto se deve a composição da nanoemulsão, em uma base aquosa, com uma concentração de 2% (m/V) de óleo, que se encontra suspenso em nanopartículas, exercendo assim menor influência repulsiva com a madeira.

Os resultados obtidos foram satisfatórios, já que todas as suspensões foram retidas nas amostras. As diferenças percentuais de retenção para os óleos puros e para as emulsões se deve a característica hidrofílica da madeira, com exceção da emulsão de copaíba que apresentou menor absorção que a condição de óleo puro para o mesmo óleo, o que é explicado pelo aspecto reológico da emulsão.

3.3 Ângulo de contato

A figura 3 mostra os ângulos de contato estático com a água de amostras de madeira jatobá submetida as diferentes soluções de tratamento. Os ângulos médios obtidos para a condição de óleo puro foram $92^{\circ} \pm 13^{\circ}$ para OE de copaíba (JC100) e $82^{\circ} \pm 13^{\circ}$ para OE de melaleuca (JM100), para a condição de emulsão foram $86^{\circ} \pm 6^{\circ}$ para o OE de copaíba (JC25) e $76^{\circ} \pm 1^{\circ}$ para OE de melaleuca (JM25) e para a condição de nanoemulsão foram $57^{\circ} \pm 2^{\circ}$ para OE de copaíba (JCNano) e $53^{\circ} \pm 1^{\circ}$ para OE de melaleuca (JMNano) e para a madeira de jatobá não revestida foi calculado um ângulo médio de $69^{\circ} \pm 9^{\circ}$ o que é típico para madeiras preparadas dessa espécie [27].

A diferença obtida entre as amostras corrobora com o resultado obtido no índice de absorção, sendo que as nanoemulsões correspondem aos menores ângulos, seguido das emulsões e óleos puros, visto que a polaridade do óleo impede a interação com a gota de água, dificultando a absorção na superfície da amostra.

Isso aconteceu pois as nanoemulsões foram preparadas com o tensoativo Polisorbato 80 que exerce interação com o óleo e a água, podendo permitir a absorção facilitada da água. Outra observação acerca das amostras tratadas com nanoemulsão foi o aspecto de ressecamento das peças, causando pequenas fendas na superfície das amostras, o que também foi um atenuante para a interação com a água.

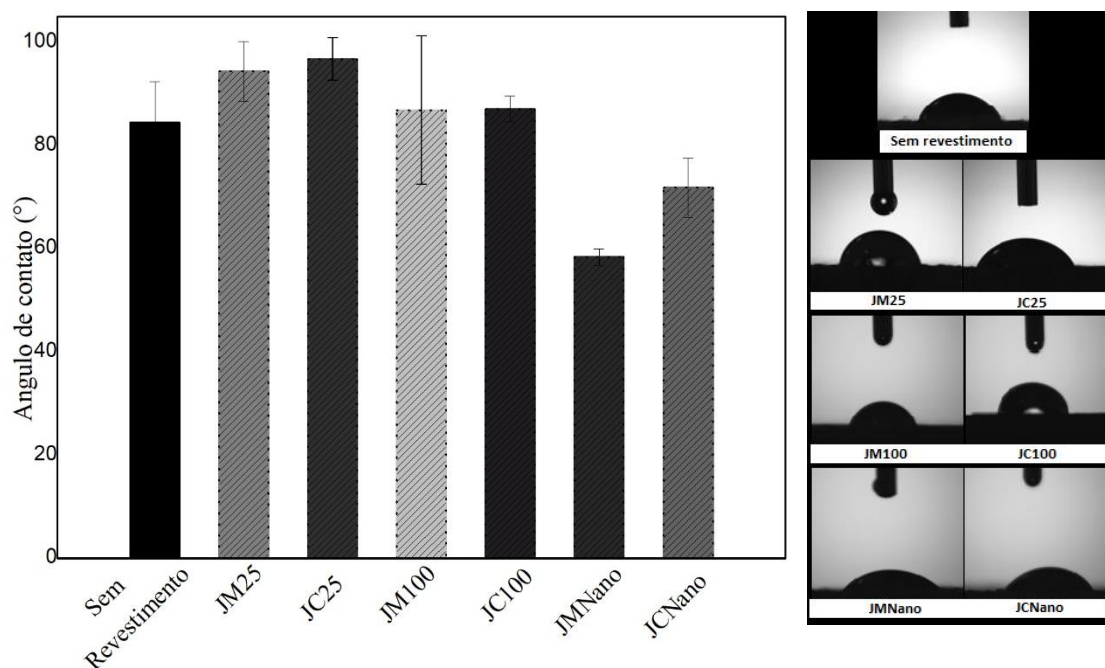


Figura 3: Ângulos de contato obtidos para amostras da madeira Jatobá sem tratamento e tratada com os dois óleos e todas as concentrações. Fonte: Próprio autor

3.4 FT-IR

Os espectros referente a madeira jatobá, madeira jatobá com tratamento de óleo de copaíba e madeira jatobá com tratamento de óleo de melaleuca são representados pela figura 4.

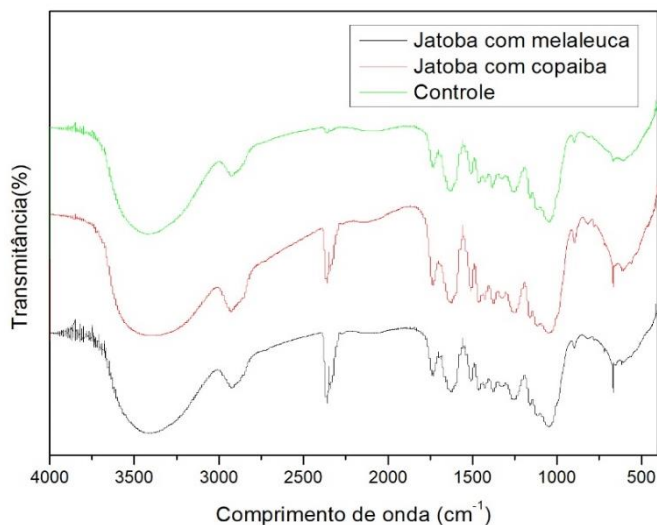


Figura 4: FT-IR da Madeira Jatobá. Fonte: Próprio autor

Não foi possível observar resultado significativo em relação a modificação nos espectros. No entanto foi observada uma diferença na banda próximo a 2300 cm^{-1} que está relacionada a presença de excesso de CO_2 , logo essa alteração se deve ao excesso de dióxido de carbono, devido a respiração dos pesquisadores, e não a inserção de óleo. Todas as amostras apresentam uma banda larga até 3300 cm^{-1} correspondente a ligação O-H, estiramentos das vibrações de água, celulose, hemicelulose e lignina, dois picos mais curtos próximos a 2850 cm^{-1} atribuídos às vibrações de C-H de polissacarídeos (glucomanos e arabinogalactanos) e lignina [31]. Foi observado também, picos na faixa de 1550 cm^{-1} a 1330 cm^{-1} que correspondem a faixa de comprimento de onda do composto *syringil*, facilmente detectados em espectros de madeira dura, como a *Hymenaea courbaril* (Jatobá), devido a composição polimérica desse grupo ser principalmente por *Syringil* e *Guaiacyl* com uma pequena quantidade de *p-hidroxifenil* [32].

Uma observação importante é que não ocorreu modificação química na estrutura da madeira, pois os espectros são bem similares. Sendo assim, este método pode ser classificado como de modificação por impregnação, um método passivo no qual a substância de tratamento não reage com a madeira [12].

3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das amostras de madeira de controle e tratadas com emulsões, nanoemulsões e óleo puro podem ser observadas nas Figuras 5 e 6.

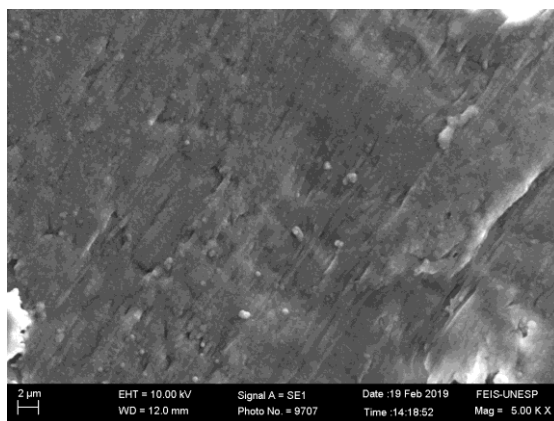
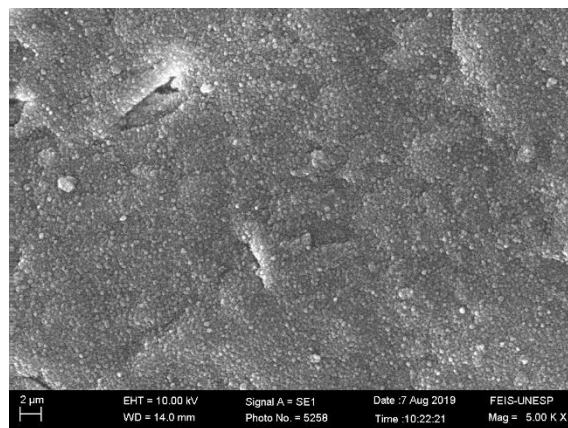
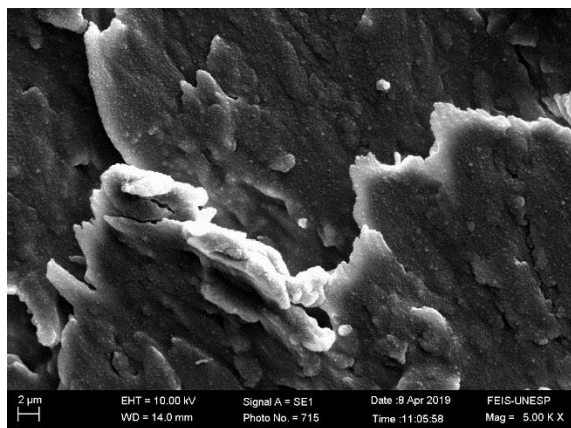
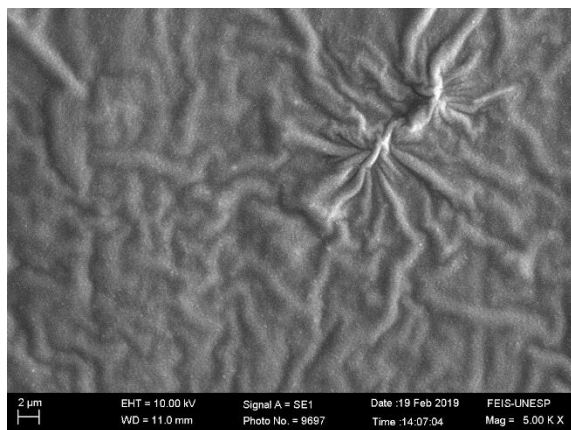


Figura 5: Micrografia da madeira controle Jatobá sem tratamento. Fonte: Próprio auto



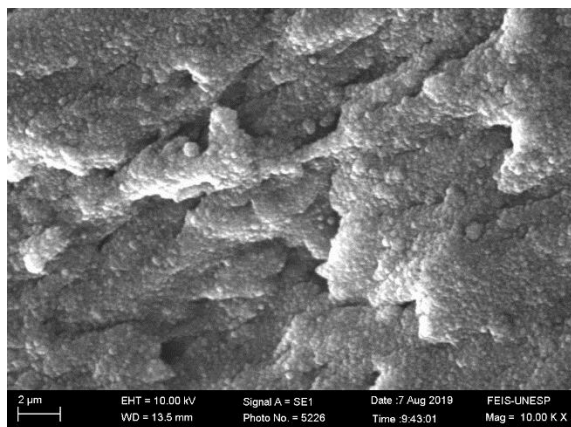
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)



(f)

Figura 6: Micrografias das amostras de Jatobá tratada. (a) Emulsão de 25% de concentração de óleo Copaíba, (b) Emulsão de 25% de concentração de óleo Melaleuca, (c) Óleo essencial puro Copaíba, (d) Óleo essencial puro Melaleuca, (e) Nanoemulsão Copaíba, (f) Nanoemulsão Melaleuca.

A partir da figura 5 é possível observar que a superfície da madeira Jatobá sem tratamento é mais homogênea que as demais, contudo é possível notar um aspecto de camadas característicos deste tipo de material.

Pelas micrografias do material tratado com emulsão (Figuras 6a e 6b) observou-se que a emulsão de copaíba (figura 6a) tem o aspecto de escamas, porém mais aveludado que a madeira natural, o que demonstra a presença do óleo na superfície do material. Já as madeiras tratadas com emulsão de melaleuca (figura 6b), foi possível observar uma camada menos espessa que o de copaíba, isso pode ser atribuído ao caráter volátil desse óleo, pois essa característica se repetiu para as outras soluções propostas [33]. Entretanto, a cobertura

também foi homogênea e uniforme, essa característica proporcionou um aumento no grau de hidrofobicidade da madeira, que foi confirmada com a técnica de ângulo de contato.

Nas amostras tratadas com óleo puro (figuras 6c e 6d) as imagens evidenciam a presença do óleo, devido a sua rugosidade na superfície do material, o que indica que o óleo revestiu a superfície, corroborando com os resultados do ensaio de ângulo de contato, que também foi maior para esta concentração.

A presença das nanopartículas de óleo nas amostras (figuras 6e e 6f) foi identificada, embora com uma maior dificuldade, justamente pelo tamanho das partículas da ordem de 60 nm. Constatou-se através da imagem que ocorreu a formação de uma camada de revestimento menos espessa em relação as outras concentrações, pois os aspectos visuais estão similares ao controle, isso pode ter ocorrido, em função da viscosidade e tamanho de partículas na solução.

4. CONCLUSÕES

Este estudo se propôs a avaliar os efeitos dos tratamentos de hidrofobização e odorização da madeira *Hymenaea courbaril* (Jatobá) após a inserção de óleos essenciais nas condições de nanoemulsão, emulsão e óleo puro. Neste caso, os principais resultados e considerações seguem listados a seguir:

-O tratamento na condição de nanoemulsão proporcionou a maior absorção, na ordem de 40%, e foi possível observar a presença das nanopartículas na superfície da amostra, que apresentou um aspecto aveludado e uma fina camada de revestimento, houve também uma redução em $12^{\circ} \pm 9^{\circ}$ para as amostras JCNano e $16^{\circ} \pm 9^{\circ}$ para as amostras JMNano do ângulo de contato entre a água e a superfície da amostra, em comparação com a amostra não tratada, o que permitiu concluir que essa condição, não se mostrou eficaz na hidrofobização da madeira.

-Na condição de emulsão houve um ligeiro aumento de $7^{\circ} \pm 9^{\circ}$ para as amostras JM25 e $17^{\circ} \pm 10^{\circ}$ para as amostras JC25 no ângulo de contato da água com a superfície, em comparação com a madeira sem revestimento, e a absorção da solução pela madeira foi 21,32% para o óleo de copaíba e de 20,51% para o óleo de melaleuca, que é menor em comparação com a absorção da mesma madeira em nanoemulsão ou em água. Para essa condição a presença do óleo na amostra foi claramente observada pelo ensaio de micrografia com um aspecto de placas sobrepostas em veludo, que é explicada pelo aspecto da emulsão sintetizada, um aspecto visual de cremação. O melhor recobrimento da amostra nessa condição confirmou um maior ângulo de contato. A condição de óleo puro resultou no melhor recobrimento das amostras, as micrografias revelaram um revestimento característica da presença de óleo, o aspecto rugado e contínuo, que resultou em um aumento de $13^{\circ} \pm 15^{\circ}$ para o OE de melaleuca e $23^{\circ} \pm 15^{\circ}$ para o OE de copaíba, o que evidencia a eficácia do tratamento. Também não foi observada nenhuma interação química entre o óleo e a madeira com a caracterização FT-IR, que não apresentou nenhuma modificação significativa entre os espectros de controle e de madeira tratada. A absorção nessa condição também foi menor, devido a viscosidade dos óleos e o caráter hidrofílico da madeira.

Em suma, o desenvolvimento de revestimentos de madeiras com a aplicação de óleos essenciais e de nanoemulsão em madeiras é promissor por se tratar de um método passivo, que evidencia as qualidades da madeira para o tipo de uso comum no Brasil, deixando a madeira aromatizada e com maior resistência a moabilidade em relação a madeira in natura, mantendo as características mecânicas, visto que o tratamento não exerceu interação química com as amostras.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a PROPE / UNESP, IFSP, FAPESP e CNPq. Este estudo foi financiado em parte pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - "Código Financeiro 001". M.R. de Moura agradece a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) Proc. 2019/06170-1 e 2013/07296-2 e ao CNPq Proc. 312530/2018.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] RAMAGE, M. H., *et al.* The wood from the trees: The use of timber in construction Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 68, p. 333-359, 2017.
- [2] OLIVEIRA, G. L.. Cross Laminated Timber (CLT) no Brasil: processo construtivo e desempenho. Recomendações para o processo do projeto arquitetônico. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2018.
- [3] ZENID, G. J. Madeira: uso sustentável na construção civil. 2. ed. São Paulo: IPT, 2009. 99p. (IPT Publicação 3010).

- [4] BARRICHELO, L.E.G., BRITTO, J.O. - Química da Madeira - Manual Didático - Centro Acadêmico “Luiz de Queiróz”. USP - Piracicaba. 1989.
- [5] JIANG, F., *et al.* Wood-based nanotechnologies toward sustainability. *Advanced Materials*, v. 30, n. 1, p. 1703453, 2018.
- [6] COELHO, A. C., *et al.* Comparative Life-cycle assessment of a single-family house: light steel frame and timber frame. *Towards forest products and processes with lower environmental impact*, p. 31, 2014.
- [7] Jones, D., C. B. Performance of bio-based building materials. Woodhead Publishing, 2017.
- [8] CÔRREA, G. R. Desenvolvimento, produção e caracterização de compósitos de madeira-plásticos para aplicação na indústria moveleira. 2004. 111f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2004.
- [9] COGULET, A., BLANCHET, P., LANDRY, V. The multifactorial aspect of wood weathering: a review based on a holistic approach of wood degradation protected by clear coating. 2017.
- [10] ZABEL, R. A.; MORRELL, J. J. Wood microbiology: decay and its prevention. Academic press, 2012.
- [11] ACOSTA, A. P., BARBOSA K. T., AMICO, S. C., *et al.* “Improvement in mechanical, physical and biological properties of eucalyptus and pine woods by raw pine resin in situ polymerization”, *Industrial Crops and Products*, v.166, n. 11349, sem paginação. Ago. 2021.
- [12] ACOSTA, A. P., BELTRAME, R., MISSIO, A. L., *et al.* “Juvenile and mature woods from pine subjected to in situ polymerization with furfuryl alcohol”, *Wood Material Science & Engineering*, [S.L.], p. 1-6, 22 ago. 2020.
- [13] GALLIO, Z, ZANATTA, P., CRUZ, N. D., *et al.* "Influência dos tratamentos de termorreificação e furfuração em propriedades tecnológicas de uma conífera" *Revista Matéria*, v. 24, n. 3, sem paginação . Nov. 2019.
- [14] KROLOW, A, S., CADERMATORI, P. H. G., EVTYUGIN, D. V. E., *et al.* "Eficiência do tratamento combinado de impregnação e termorreificação nas propriedades da madeira de pinus." *Revista Matéria*, v. 23, n. 4, sem paginação. Fev. 2018.
- [15] CROITORU, C., PATACHIA, S., LUNGULEASA, A. “A mild method of wood impregnation with biopolymers and resins using 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride as carrier”, *Chemical Engineering Research and Materials*, 2015.
- [16] LIU, M., LYU, S., CAI, L., *et al.* “Performance improvement of radiata pine wood by combining impregnation of furfuryl alcohol resin and densification for making fretboard materials”. *Industrial Crops And Products*, [S.L.], v. 172, p. 114029, nov. 2021.
- [17] TEACA, Carmen Alice *et al.* Natural bio-based products for wood coating and protection against degradation: A review. *BioResources*, v. 14, n. 2, p. 4873-4901, 2019.
- [18] JANESCH, J., *et al.* Superhydrophobic coatings on wood made of plant oil and natural wax. *Progress In Organic Coatings*, [S.L.], v. 148, n. 105891, nov. 2020.
- [19] HILL, Callum AS. Wood modification: chemical, thermal and other processes. John Wiley & Sons, 2007.
- [20] HUANG, Q., YU, H., RU, Q. Bioavailability and delivery of nutraceuticals using nanotechnology. *Journal of Food Science*, v. 75, n. 1, 2010.
- [21] GALVÃO, A. P. M., MAGALHÃES, W. L. E., MATTOS, P. P. Processos práticos para preservar a madeira. Embrapa Florestas-Documents (INFOTECA-E), 2004.
- [22] DOMINGOS, D. M., SCUSSEL, R., CANEVER, S. B., *et al.*, "Toxicity of fly ash effluent from the combustion of (chromated copper arsenate)-treated wood", *Cleaner Materials*, v. 3, n. 100051, sem paginação. Fev. 2022.
- [23] PIRES, V. G. A., MOURA, M. R. Preparação de novos filmes poliméricos contendo nanoemulsões do óleo de melaleuca, copaíba e limão para aplicação como biomaterial. *Química Nova*, v.40, p. 1-5, 2017
- [24] ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas. "NBR 7190: Projeto de estruturas de madeira." ABNT (1997).
- [25] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. "Argamassa e concreto endurecidos-Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica." NBR 9778 (2009).
- [26] HUNT, G. M., *et al.* Wood preservation. *Wood preservation.*, n. 3rd ed. 433 p., 1967.
- [27] RODRIGUEZ-VALVERDE, M. A., *et al.* Contact angle measurements on two (wood and stone) non-ideal surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 206, n. 1-3, p. 485-495, 2002.
- [28] FANI, A. A., TRUJILLO, L. S., GRAÜ, M. A. R., *et al.* Edible films from essential-oil-loaded nanoemulsions: Physicochemical characterization and antimicrobial properties. *Food Hydrocolloids*, Oxford, v. 47, p. 168-177, 2015.
- [29] KLOCK, U. *et al.* QUÍMICA DA MADEIRA. 3. ed. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2005. 86 p.
- [30] MUNIZ, G. I. B. Caracterização e Desenvolvimento de Modelos para Estimar as Propriedades e o Comportamento na Secagem da Madeira de *Pinus elliottii* Engelm. e *Pinus taeda* L. 1993. 252 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1993.
- [31] TRAORÉ, M., KAAL, J., CORTIZAS, A. M. Differentiation between pine woods according to species and growing location using FTIR-ATR. *Wood Science And Technology*, [S.L.], v. 52, n. 2, p. 487-504, 4 nov. 2017.
- [32] TOSCANO, G., MACERATESI, V., LEONI, E., *et al.* FTIR spectroscopy for determination of the raw materials used in wood pellet production. *Fuel*, [S.L.], v. 313, p. 123017, fev. 2022.

[33] PIERI, F. A., MUSSI, M. C., MOREIRA, M. A. S. Óleo de copaíba (*Copaifera* sp.): histórico, extração, aplicações industriais e propriedades medicinais. *Revista Brasileira de Plantas Mediciniais*, v. 11, p. 465-472, 2009.

ORCID

Giovanna de Lima Oliveira

<https://orcid.org/0000-0001-5961-9068>

Adhemar Watanuki Filho

<https://orcid.org/0000-0001-5112-2356>

Kely Silveira Bonfim

<https://orcid.org/0000-0002-6263-2316>

Marcia Regina de Moura

<https://orcid.org/0000-0002-2534-5553>

Fauze Ahmad Aouada

<https://orcid.org/0000-0002-6870-6961>