



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CAIO SILVESTRE LIMA SANSON

FASE AQUOSA DO BIO-ÓLEO DE PIRÓLISE RÁPIDA
INCORPORADA COM BENTONITA COMO AGENTE PROTETOR
CONTRA FUNGOS E PARA HIDROREPELÊNCIA DA MADEIRA

CURITIBA - PR

2021

CAIO SILVESTRE LIMA SANSON

FASE AQUOSA DO BIO-ÓLEO DE PIRÓLISE RÁPIDA
INCORPORADA COM BENTONITA COMO AGENTE PROTETOR
CONTRA FUNGOS E PARA HIDROREPELÊNCIA DA MADEIRA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Florestal.

Orientador: Prof. Dr Pedro Henrique Gonzalez de Cademartori

Coorientador(a): Prof^a. Dr^a. Cristiane Vieira Helm.
Coorientador: Prof. Dr. Washington Luiz Esteves Magalhães.

CURITIBA-PR

2021

Ficha catalográfica elaborada pela
Biblioteca de Ciências Florestais e da Madeira - UFPR

Sanson, Caio Silvestre Lima

Fase aquosa do bio-óleo de pirólise rápida incorporada com bentonita como agente protetor contra fungos e para hidrorrepelência da madeira / Caio Silvestre Lima Sanson. – Curitiba, 2021.

85 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Henrique Gonzalez de Cademartori

Coorientadores: Profa. Dra. Cristiane Vieira Helm

Prof. Dr. Washington Luiz Esteves Magalhães

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. Defesa: Curitiba, 27/08/2021.

Área de concentração: Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

1. Pirólise. 2. Fungos apodrecedores da madeira - Proteção. 3. Madeira - Conservação. 4. Madeira - Química. 5. Teses. I. Cademartori, Pedro Henrique Gonzalez de. II. Helm, Cristiane Vieira. III. Magalhães, Washington Luiz Esteves. IV. Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias. IV. Título.

CDD – 634.9

CDU – 634.0.867

Bibliotecária: Berenice Rodrigues Ferreira – CRB 9/1160



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA
FLORESTAL - 40001016015P0

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA FLORESTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **CAIO SILVESTRE LIMA SANSON** intitulada: **FASE AQUOSA DO BIO-ÓLEO DE PIRÓLISE RÁPIDA INCORPORADA COM BENTONITA COMO AGENTE PROTETOR CONTRA FUNGOS E PARA HIDRORREPELÊNCIA DA MADEIRA.**, sob orientação do Prof. Dr. PEDRO HENRIQUE GONZALEZ DE CADEMARTORI, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 27 de Agosto de 2021.

Assinatura Eletrônica

27/08/2021 15:52:13.0

PEDRO HENRIQUE GONZALEZ DE CADEMARTORI

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

27/08/2021 16:16:55.0

RAFAEL DE AVILA DELUCIS

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS)

Assinatura Eletrônica

27/08/2021 16:11:24.0

MÁRCIO PEREIRA DA ROCHA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Avenida Lothário Meissner, 632 - CURITIBA - Paraná - Brasil

CEP 80210-170 - Tel: (41) 3360-4212 - E-mail: pgfloresta@gmail.com

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 108822

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp> e insira o código 108822

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela proteção e por colocar pessoas boas no meu caminho, as quais me encorajam a progredir buscando o meu melhor.

Aos meus amados pais, Pedro e Regina, que nunca desistiram de me motivar e guiar pelo caminho do bem, me apoiando de diversas formas com muito amor e carinho. Sem vocês, nada seria possível, muito obrigado, vocês são os melhores. Aos meus irmãos Ananda e Pedro Hugo, por me apoiarem e acreditarem no meu potencial, amo muito vocês. Aos meus cunhados Maria Clara e Bruno Baeta, que nos momentos difíceis foram um apoio fundamental. A minha amada noiva e redatora Marina, que me apoiou, incentivou, nos bons e maus momentos. Aos amigos antigos e novos da pós-graduação, pelas conversas momentos de descontração.

Ao Prof. Dr. Pedro Henrique Gonzalez de Cademartori, que faz jus ao título de orientador. Foi peça chave para o direcionamento deste trabalho, exemplo de professor e pesquisador, uma pessoa que realmente contribui para a formação de um profissional.

Aos meus coorientadores Prof. Dr. Washigton Magalhães e Prof^a. Dr^a. Cristiane Helm, pelas conversas e direcionamentos.

Aos colegas de laboratório, Bruno, Ivana e Mailson e todos que contribuíram diretamente e indiretamente para realização deste estudo.

Ao programa de pós-Graduação em Engenharia Florestal (PPGEF) da Universidade Federal do Paraná (UFPR) por todo suporte acadêmico. À Embrapa Florestas e colaboradores, por abrirem as portas para realização deste trabalho e todo suporte técnico. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa. À Suzano Papel e Celulose, por cederem gentilmente o material utilizado neste estudo.

“A verdadeira motivação vem de realização, desenvolvimento pessoal,
satisfação no trabalho e reconhecimento”.

(Frederick Herzberg, 1959)

RESUMO

O estudo teve como principal objetivo desenvolver um agente protetor para madeira a ataques de fungos e aumentar a hidrorrepelência da superfície da madeira, através do fracionamento líquido-líquido do bio-óleo de pirólise rápida de *Eucalyptus* sp. e incorporação de nanoestruturas do argilomineral bentonita. A motivação do presente estudo foi produzir uma alternativa de origem renovável com caráter protetor para madeira com menor potencial danoso para o meio ambiente, em comparação por exemplo a produtos derivados do cromo, cobre e arsênio. O bio-óleo foi fracionado pelo método de separação física por agitação vigorosa utilizando água destilada como meio líquido. Ajustou-se a proporção água:óleo, para obter os melhores rendimentos da fração aquosa (WS) (em torno de 60%), optando-se pelas proporções 1:50 (WS₅₀) e 1:100 (WS₁₀₀). A bentonita foi esfoliada em meio aquoso via agitação vigorosa e magnética, formando a suspensão de nanoestruturas de bentonita (NB), e em seguida incorporada com as WS. Um total de cinco tratamentos contendo com as WS e/ou NB (WS₁₀₀+NB, WS₁₀₀, WS₅₀+NB, WS₅₀ e NB) foram caracterizados essas suspensões antes (na sua forma líquida e os sólidos de cada suspensão quando secos) e depois de quando impregnados na madeira de *Pinus taeda* quanto a morfologia, atividade antifúngica, resistência biológica, molhabilidade superficial, comportamento térmico por análise termogravimétrica e ensaios de lixiviação. Morfologicamente por MEV e MET foi utilizado para caracterização das nanoestruturas de bentonita dispersas em escala nanométrica, e quando impregnadas na madeira com ou sem a WS, formou um filme sob a superfície da madeira. Os sólidos das suspensões de WS incorporadas com NB, quando analisadas por termogravimetria, apresentaram maior estabilidade térmica, suponha-se que pelo fato da presença dos compostos inorgânicos. As madeiras tratadas com WS e NB aumentaram substancialmente a hidrorrepelência, apresentando maior estabilidade cinética do ângulo de contato. Os tratamentos WS₁₀₀, WS₅₀ e WS₅₀+NB inibiram totalmente o crescimento dos fungos *Trametes versicolor* e *Gloeophyllum trabeum* em ensaio de potencial antagonista por disco-difusão. Estas inibições foram confirmadas no teste de biodeterioração acelerada da madeira com os mesmos fungos. De maneira geral, os tratamentos com WS e NB resultaram em menor perda de massa se comparado a madeira não-tratada, ressaltando-se o tratamento com NB e WS₅₀+NB com os melhores resultados. Na lixiviação foi verificado a quantidade material de lixiviado para os materiais analisados. Portanto, ao serem analisados em caráter físico, químico e biológico, as suspensões provenientes do fracionamento do bio-óleo de pirólise rápida com ou sem as nanoestruturas de bentonita, demonstraram ser uma alternativa eficaz como agente protetor de materiais lignocelulósicos, e que a junção desses dois materiais resultou em uma sinergia positiva.

Palavras-chave: fração aquosa, conversão termoquímica, proteção da madeira, hidrorrepelência, atividade antifúngica, lixiviação.

ABSTRACT

This study was to develop a protective agent for wood, through the liquid-liquid fractionation of the fast pyrolysis bio-oil of *Eucalyptus* sp. and incorporation of bentonite clay mineral nanostructures. The motivation of this study was to produce an alternative with a protective character for wood with less harmful potential for the environment and adding value to materials of renewable origin. Bio-oil was fractionated by physical separation method by vigorous stirring using distilled water as liquid medium. The water:oil ratio was adjusted to obtain the best WS yields (around 60%), opting for the ratios 1:50 (WS₅₀) and 1:100 (WS₁₀₀). The bentonite was exfoliated in an aqueous medium via vigorous and magnetic stirring, forming a suspension of bentonite nanostructures (NB), and then incorporated with the WS. A total of five treatments containing WS and/or NB (WS₁₀₀+NB, WS₁₀₀, WS₅₀+NB, WS₅₀ and NB) were characterized before (in its liquid form and its solids when dry) and after impregnation in *Pinus taeda* wood as morphology, antifungal activity, biological resistance, surface wettability, thermal behavior by thermogravimetric analysis and leaching tests. Morphologically, by SEM and TEM, the nanostructures of bentonite dispersed at a nanometric scale were verified, and when impregnated in the wood with or without WS, it formed a film under the surface of the wood. The solids of WS suspensions incorporated with NB, when analyzed by thermogravimetry, showed greater thermal stability due to the presence of inorganic compounds. Woods treated with WS and NB substantially increased water repellency, showing greater kinetic stability of the contact angle. Treatments WS₁₀₀, WS₅₀ and WS₅₀+NB totally inhibited the growth of the fungi *Trametes versicolor* and *Gloeophyllum trabeum* in a disk-diffusion test of antagonist potential. These inhibitions were confirmed in the accelerated wood biodeterioration test with the same fungi. In general, the treatments with WS and NB resulted in less mass loss compared to untreated wood, highlighting the treatment with NB and WS₅₀+NB. And when analyzing the leaching of the wood impregnated with WS and/or NB suspensions, a low level of leaching was verified for both materials. Therefore, when analyzed on a physical, chemical, and biological basis, the suspensions from the fractionation of rapid pyrolysis bio-oil with or without bentonite nanostructures, proved to be an effective alternative as a protective agent for lignocellulosic materials, and that the combination of these two materials resulted in a positive synergy.

Keywords: aqueous fraction, thermochemical conversion, wood protection, water repellency, antifungal activity, leaching.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| FIGURA 1 - ROTAS DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DA BIOMASSA..... | 22 |
| FIGURA 2 – ILUSTRAÇÃO DO REGIME DE PIRÓLISE EM FUNÇÃO DA DENSIDADE E DO FLUXO DE CALOR. | 24 |
| FIGURA 3 – EXEMPLOS DE TECNOLOGIAS PARA PIRÓLISE RÁPIDA DE BIOMASSA: (a) ABLATIVO, CIRCULANTE LEITO FLUIDIZADO E TECNOLOGIAS DE VÁCUO, E (b) LEITO FLUIDIZADO DENSO, REATOR PARAFUSO (AUGER) E CONE ROTATIVO | 27 |
| FIGURA 4 – POTENCIAL USO PARA O BIO-ÓLEO DE PIRÓLISE RÁPIDA. | 28 |
| FIGURA 5 – ESQUEMA DE FRACIONAMENTO PARA ANÁLISE QUÍMICA DO BIO- ÓLEO. | 31 |
| FIGURA 6 – ALTERNATIVAS DE PROCESSOS TERMO-HIDRO E TERMOHIDROMECAÂNICO PARA PROTEÇÃO DA MADEIRA. | 36 |
| FIGURA 7 – SISTEMA À VÁCUO UTILIZADO PARA IMPREGNAÇÃO DA MADEIRA..... | 44 |
| FIGURA 8 – ILUSTRAÇÃO DO PROCEDIMENTO DE LIXIVIAÇÃO DAS AMOSTRAS DE MADEIRA IMPREGNADAS SOB AGITAÇÃO CONSTANTE DURANTE 16 DIAS. | 47 |
| FIGURA 9 – ASPECTO GERAL DA DIFERENÇA DE COLORAÇÃO DAS FASE AQUOSAS WS ₁₀₀ E WS ₅₀ E AS LIGNINAS PIROLÍTICAS APÓS FRACIONAMENTO..... | 49 |
| FIGURA 10 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS (TG) E SUAS RESPECTIVAS DERIVADAS (dTG) DOS SÓLIDOS DA FASE AQUOSA E BENTONITA NANOESTRUTURADA. | 53 |
| FIGURA 11 – MORFOLOGIA POR MET DA BENTONITA NANOESTRUTURADA E DAS FASES AQUOSAS INCORPORADAS COM BENTONITA NANOESTRUTURADA..... | 54 |
| FIGURA 12 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS SÓLIDOS DAS SUSPENSÕES WS E/OU NB..... | 57 |
| FIGURA 13 - CINÉTICA DE CRESCIMENTO MICELIAL EM FUNÇÃO DA EXPOSIÇÃO AOS FUNGOS <i>Trametes versicolor</i> (A) E <i>Gloeophyllum trabeum</i> (B). | 59 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 14 – SUPERFÍCIE DAS MADEIRAS DE <i>Pinus Taeda</i> IMPREGNADAS COM WS _{100+NB} , WS ₅₀ , WS _{50+NB} , NB E NÃO TRATADA. | 62 |
| FIGURA 15 – MOLHABILIDADE DA SUPERFÍCIE DA MADEIRA DE <i>Pinus Taeda</i> , IMPREGNADAS COM WS, SUSPENSÕES DE WS+NB E NB..... | 64 |
| FIGURA 16 – ILUSTRAÇÃO DA MADEIRA NÃO-TRATADA E TRATADA APÓS 5 E 12 SEMANAS DE EXPOSIÇÃO AOS FUNGOS <i>Trametes versicolor</i> e <i>Gloeophyllum trabeum</i> | 69 |
| FIGURA 17 – ÍNDICE DE LIXIVIAÇÃO RESULTANTE DO ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO DA MADEIRA IMPREGNADAS. | 70 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| TABELA 1 - RENDIMENTO DE PRODUTOS GERADOS ATRAVÉS DOS PROCESSOS DE PIRÓLISE RÁPIDA E PIRÓLISE LENTA. | 26 |
| TABELA 2 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO BIO-ÓLEO DE PIRÓLISE DA MADEIRA EM COMPARAÇÃO AO ÓLEO COMBUSTÍVEL (FÓSSIL). | 29 |
| TABELA 3 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% EM ÓXIDOS) DA BENTONITA SÓDICA EM SOLUÇÃO AQUOSA. | 32 |
| TABELA 4 - TRATAMENTOS DELINEADOS PARA O ENSAIO DE POTENCIAL ANTAGONISTA COM OS FUNGOS <i>Trametes versicolor</i> (PODRIDÃO-BRANCA) E <i>Gloeophyllum trabeum</i> (PODRIDÃO- PARDA). | 42 |
| TABELA 5 – DESCRIÇÃO DOS TRATAMENTOS REALIZADOS NO ENSAIO DE IMPREGNAÇÃO DA MADEIRA. | 43 |
| TABELA 6 - PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA FASE AQUOSA WS ₅₀ e WS ₁₀₀ | 48 |
| TABELA 7 - COMPOSTOS QUÍMICOS DA FASE AQUOSA DETECTADOS POR CG-EM. | 50 |
| TABELA 8 – MAPEAMENTO QUÍMICO POR EDS DA BENTONITA E FASE AQUOSA INCORPORADA COM BENTONITA. | 55 |
| TABELA 9 – GANHO PERCENTUAL DE MASSA (WPG) APÓS IMPREGNAÇÃO E DENSIDADE APARENTE DA MADEIRA TRATADA. | 61 |
| TABELA 10 - PERDA DE MASSA DOS CORPOS DE PROVA IMPREGNADOS COM AS FRAÇÕES EXPOSTOS AOS FUNGOS <i>Trametes versicolor</i> E <i>Gloeophyllum trabeum</i> DURANTE O PERÍODO DE 5 E 12 SEMANAS. | 66 |

SUMÁRIO

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 1. | INTRODUÇÃO | 16 |
| 1.1 | OBJETIVOS | 19 |
| 1.1.1 | Objetivo Geral | 19 |
| 1.1.2 | Objetivos específicos | 19 |
| 2 | REVISÃO DE LITERATURA | 19 |
| 2.1 | BIOMASSA | 19 |
| 2.2 | PROCESSOS TERMOQUÍMICOS DE CONVERSÃO DA BIOMASSA | 21 |
| 2.2.1 | Pirólise lenta/Carbonização | 24 |
| 2.2.2 | Pirólise rápida | 25 |
| 2.3 | BIO-ÓLEO DE PIRÓLISE RÁPIDA | 28 |
| 2.4 | FRACIONAMENTO DO BIO-ÓLEO DE PIRÓLISE RÁPIDA | 29 |
| 2.5 | BENTONITA E SUAS APLICAÇÕES | 31 |
| 2.6 | MÉTODOS E PROCESSOS PARA PROTEÇÃO DA MADEIRA | 33 |
| 3 | MATERIAL E MÉTODOS | 37 |
| 3.1 | PREPARO DO MATERIAL | 37 |
| 3.2 | FRACIONAMENTO DO BIO-ÓLEO | 37 |
| 3.2.1 | Determinação do rendimento | 38 |
| 3.2.2 | Caracterização físico-química da fase aquosa | 38 |
| 3.3 | COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA FASE AQUOSA POR CG-EM | 38 |
| 3.4 | PROCESSO DE ESFOLIAÇÃO E DISPERSÃO DA BENTONITA | 39 |
| 3.5 | INCORPORAÇÃO DA SUSPENSÃO DE BENTONITA NANOESTRUTURADA NA FASE AQUOSA DE BIO-ÓLEO (WS) | 40 |
| 3.6 | ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) | 40 |
| 3.7 | MORFOLOGIA E MAPEAMENTO QUÍMICO DA FASE AQUOSA E BENTONITA NANOESTRUTURADA | 41 |
| 3.8 | POTENCIAL ANTAGONISTA DOS AGENTES IMPREGNANTES PARA FUNGOS DE PODRIDÃO-PARDA E PODRIDÃO-BRANCA | 41 |
| 3.9 | IMPREGNAÇÃO DA MADEIRA COM FASE AQUOSA INCORPORADA COM BENTONITA NANOESTRUTURADA | 43 |
| 3.10 | MORFOLOGIA E MAPEAMENTO QUÍMICO DA MADEIRA TRATADA | 45 |
| 3.11 | DETERMINAÇÃO DA MOLHABILIDADE SUPERFICIAL DA MADEIRA | 45 |
| 3.12 | ENSAIO DE APODRECIMENTO ACELERADO DA MADEIRA | 46 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| 3.13 | ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO DAS AMOSTRAS DE MADEIRA TRATADAS..... | 46 |
| 3.14 | ANÁLISE DOS DADOS | 47 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 48 |
| 4.1 | RENDIMENTO E PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA FASE AQUOSA 48 | |
| 4.2 | COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA FASE AQUOSA POR CG-EM | 49 |
| 4.3 | ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)..... | 52 |
| 4.4 | MORFOLOGIA E MAPEAMENTO QUÍMICO DA FASE AQUOSA E BENTONITA NANOESTRUTURADA APÓS ESFOLIAÇÃO | 54 |
| 4.5 | POTENCIAL ANTAGONISTA DA FASE AQUOSA E SUAS MISTURAS BICOMPONENTES..... | 57 |
| 4.6 | DENSIDADE APARENTE E GANHO PERCENTUAL DE MASSA DA MADEIRA TRATADA | 60 |
| 4.7 | MOLHABILIDADE SUPERFICIAL DA MADEIRA..... | 63 |
| 4.8 | RESISTÊNCIA DA MADEIRA A FUNGOS APODRECEDORES | 65 |
| 4.9 | ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO DA MADEIRA IMPREGNADA | 70 |
| 5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS | 71 |
| 5.1 | RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 72 |
| 6 | REFERÊNCIAS..... | 73 |

1. INTRODUÇÃO

A busca por aumentar o valor agregado de materiais lignocelulósicos e rejeitos da produção de biomassa florestal inclui a criação de novos produtos e o aprimoramento de suas propriedades físicas e químicas, fatores que estão relacionados aos conceitos de bioeconomia. O bio-óleo de pirólise rápida é um exemplo de valorização e potencialização de materiais lignocelulósicos por se tratar de um combustível líquido de origem renovável com uma vasta gama de aplicações, desde a sua utilização como fonte para geração de energia, resinas, adesivos, aglutinantes para pellets e briquetes, preservativos de madeira, e até como matéria-prima para extração de diversos produtos químicos (LU; RALPH., 2002; GOYAL et al., 2008; ARAÚJO, 2018), estes comumente produzidos a partir de materiais de origem fóssil. No caso de um sistema de biorrefinarias para geração de bio-óleo oriundo de materiais lignocelulósicos e seus outros produtos, o impacto ambiental atrelado a este processo é comprovadamente menor em relação aos de origem petrolífero.

Quimicamente, o bio-óleo é uma mistura complexa de compostos que contém alcenos, aromáticos, fenólicos, guaiacóis, furanos, ésteres, aldeídos, cetonas, álcoois, açúcares e ácidos, gerados das reações de degradação térmica da hemicelulose, celulose e lignina, com 35-40% de oxigênio na sua composição elementar (ZHANG et al., 2007; MULLEN et al., 2009; JACOBSON et al., 2013). A utilização do bio-óleo de pirólise rápida como agente protetor de madeira já foi investigada por Lourençon et al. (2016), que alcançaram resultados promissores do bio-óleo como protetor contra fungos e no aumento da hidrorrepelência da superfície da madeira. No entanto, os autores observaram um possível limitante, referente a exsudação e/ou lixiviação do bio-óleo quando impregnado na madeira. Outra característica de alto grau de interesse no bio-óleo é a sua capacidade antioxidante. Hassan et al. (2016), em um estudo com bio-óleo de pirólise rápida oriundo de diversas biomassas, mensuraram a quantidade de componentes fenólicos que dão características antioxidantes, sendo os principais que exercem essa atividade o guaiacol e seus derivados (4-metilguaiacol, 4-etilguaiacol e 4-propilguaiacol), além de outros compostos fenólicos como fenol, 3-metilfenol, 2,3-dimetilfenol, 3-etilfenol e eugenol que também apresentam essa característica antioxidante.

Uma das maneiras de gerar produtos de maior valor agregado a partir do bio-óleo é por meio do seu fracionamento físico ou químico, seja com solventes orgânicos

(GARCIA-PEREZ et al., 2007) ou água sob agitação (ZHANG; WU, 2019), esta última que pode dar origem a duas frações: fração insolúvel em água (lignina pirolítica) e fração solúvel em água. Estas duas frações apresentam uma composição distinta em função da solubilidade de cada composto presente no bio-óleo. A lignina pirolítica (LP), que é a fração que se precipita em meio aquoso e com amplo espectro de aplicações, é basicamente formada na sua estrutura por três unidades fenólicas de repetição, incluindo guaiacil, hidroxifenil e siringil, sendo principalmente utilizada comercialmente como aditivo em adesivos de painéis de madeira (JIANG et al., 2010). Por outro lado, a fase aquosa (WS) obtida pós-fracionamento físico ou químico ainda é pouco explorada, visto que as investigações a respeito do seu potencial são limitadas, e ainda precisam de novas frentes de pesquisa, para melhor compreensão da sua utilização. Por exemplo: no fracionamento do bio-óleo utilizando a água como meio líquido (proporção 1:1, água:bio-óleo) e o clorofórmio (proporção 1:1, clorofórmio:bio-óleo) observou-se 85,7% em peso do total de fenóis e guaiacol presentes na WS (WEI et al., 2014; MA; AGBLEVOR 2014).

Especificamente, o fracionamento físico utilizando a água como meio líquido, além de ser um processo ecologicamente de menor dano e economicamente sustentável, apresenta potencial por permitir a dissolução efetiva de componentes polares, alguns destes de interesse da indústria de química fina. Entre estes diversos compostos que permanecem na WS após o fracionamento, destaca-se a levoglicosana, catecol, ácido acético e vanilina como potenciais compostos que podem auxiliar na proteção biológica de materiais lignocelulósicos.

Em escala industrial, essa fração solúvel em água, após um processo de destilação, também chamada de fumaça líquida que pode vir de um processo de fracionamento ou dos gases condensáveis da pirólise lenta ou rápida, é utilizada para proporcionar um aroma de defumado, e como conservante, principalmente em embutidos, o que retrata esta ação antimicrobiana e antioxidante (SUÑEN et al., 2001; MILLY et al., 2005). Os compostos químicos que dão esse caráter são aldeídos, ácidos carboxílicos e fenóis (LEROI; JOFFRAUD 2000; RØRVIK, 2000). A vanilina já é utilizada como um conservante em alimentos por ter um caráter antimicrobiano (KAMAT et al., 2000). Entretanto, é uma utilização de pouco valor agregado, visto que essa fração solúvel em água é rica em diversos compostos que podem ser explorados pela indústria química, como por exemplo a de preservativos de madeira, pois cada vez mais o consumidor final vem solicitando que os biocidas utilizados pela indústria

sejam de baixo impacto ambiental e à saúde humana (BORGES et al., 2000; ZHANG et al., 2016; BROCCO et al., 2017). Em um estudo de análise de ciclo de vida, Spekrijse et al. (2019) demonstraram que a WS possui menor toxicidade quando comparada ao creosoto, chegando a 7,4 vezes menor em relação à saúde humana, 1,7 vezes menor em relação a escassez de recursos e redução de 82% dos gases de efeito estufa para sua confecção.

Nesse contexto, a utilização de nanoestruturas em sistemas bicomponentes com a fase aquosa do bio-óleo de pirólise rápida pode colaborar com um incremento no potencial de proteção física, química e biológica de materiais lignocelulósicos. Por exemplo: visando uma possível limitação da lixiviação da WS quando impregnada na madeira, a incorporação conjunta de nanoestruturas inorgânicas de bentonita pode reduzir esse limitante e, simultaneamente, contribuir para uma maior ação protetora.

A bentonita é uma argilomineral que consiste principalmente em montmorilonita, um filossilicato no qual uma folha de alumina octaédrica é ensanduichada entre duas folhas de sílica tetraédrica. São usadas na indústria por exemplo, produtos farmacêuticos, impermeabilização do solo, como agentes clarificantes nas indústrias alimentícias, como carga para perfuração de lama em poços de petróleo ou para alterar propriedades reológicas de materiais de revestimento (ASSELMAN; GARNIER 2000). A bentonita sódica tem como seu composto majoritário a sílica (SiO_2), em torno de 45-60%, dando a esse material uma característica de alta capacidade de absorção e antifúngica. Ghorbani et al. (2018), em um estudo com nanosílica, concluíram que esse material desempenhou melhorias na resistência à decomposição contra fungos de podridão-branca. Levando em consideração que o potencial da fase aquosa pós-fracionamento ainda não totalmente explorado e da bentonita como um material nanoestruturado, a utilização de ambos conjuntamente em um sistema bicomponente pode formar um produto com alto caráter protetor contra ação de agentes xilófagos, além de conferir outras melhorias quanto ao aspecto físico e químico da madeira.

Este estudo teve como objetivo investigar o caráter protetor da fase aquosa oriunda do fracionamento do bio-óleo de pirólise rápida incorporada com bentonita nanoestruturada quando impregnada à madeira. As melhores condições de incorporação da bentonita na fase aquosa, e a interação entre os materiais foram investigadas por meio de aspectos morfológicos, físicos e químicos. A ação antifúngica das melhores proporções de WS:bentonita, bem como o quanto a

bentonita somou a este caráter protetor foi determinada por meio de ensaios de disco-difusão (potencial antagonista) e apodrecimento acelerado da madeira impregnada com os fungos filamentosos *Trametes versicolor* (podridão-branca) e *Gloeophyllum trabeum* (podridão-parda).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Investigar o caráter protetor da fase aquosa oriunda do fracionamento mecânico sob agitação com diferentes proporções de água:bio-óleo, do bio-óleo de pirólise rápida quando incorporada com bentonita nanoestruturada e impregnada à madeira.

1.1.2 Objetivos específicos

Averiguar as melhores condições de fracionamento e incorporação de bentonita para a impregnação da madeira.

Avaliar se a incorporação de bentonita nanoestruturada aprimora a performance da fase aquosa como agente protetor de madeira.

Investigar a eficiência dos tratamentos da madeira quanto as propriedades físicas, biológicas, químicas e de superfície.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 BIOMASSA

Segundo a definição da Agência Internacional de Energia (IEA, 2010, p. irregular), *“a biomassa é qualquer matéria orgânica, seja, em decomposição, derivada de plantas ou de animais disponíveis numa base renovável. Incluindo culturas da madeira e agrícolas, culturas energéticas herbáceas e lenhosas, resíduos orgânicos de cidades, bem como estrume”*.

A demanda energética global deve crescer 71%, entre os anos de 2003 e 2030, podendo chegar a taxa média anual de 2%, com os combustíveis fósseis ainda

suprindo e dominando a indústria de energia (UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY, 2006). Essa média deverá ser maior em países como China, Índia, alguns da América do Sul e Central, África e no Oriente Médio (ORGANIZATION FOR ECONOMIC COOPERATION AND DEVELOPMENT, 2006). Nesse caso, pode-se estratificar as demandas por energia em: petróleo (34,9%) carvão mineral (23,5%), GLP (21,2%), nuclear (6,8%), hidráulica (2,2%), outros (0,5%) e somente 10,9% representado pela biomassa (BEN, 2007), mostrando que esse mercado ainda necessita ser explorado e uma maior aplicação de tecnologias para sua expansão.

Com o crescimento e desenvolvimento mais acelerado da população após a segunda guerra mundial na década de 40, houve também aumento no consumo de energia e no estudo do uso de energias renováveis, em especial estudos do uso da biomassa, priorizando locais onde a mesma é encontrada de forma abundante e com baixo custo (GOLDEMBERG, 1998; LOPES, 2000; PATUSCO, 2003). O Brasil é um exemplo já conhecido por apresentar características como: condições geográficas, radiação solar intensa, clima, solos e grandes áreas abertas extremamente favoráveis para produção da mesma (MMA, 2014).

A biomassa é a terceira fonte de energia usada no Brasil, e em ordem de utilização estão o bagaço de cana-de-açúcar, casca de arroz, cavaco de madeira e capim-elefante (BORGES, 2017). Conforme citado pela Câmara Setorial da Cadeia Produtiva de Florestas Plantadas (2017): *“A biomassa de madeira como fonte de energia contribuirá com a regularização de geração e distribuição de energia no país, com produção dedicada e não sazonal, a custos competitivos e destaca-se, principalmente, por seus aspectos de sustentabilidade, respeito ambiental, geração de emprego, dispersão geográfica e garantia de geração sem intermitências”*.

Com relação a biomassa oriunda de madeira, esta é chamada de biomassa lignocelulósica por apresentar como um de seus componentes principais (entre 40 a 80% de acordo com a espécie) o polímero cristalino linear denominado celulose, com fórmula empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$ e grau de polimerização de 1000. O segundo componente presente na biomassa é um polímero amorfo denominado hemicelulose ou poliose, que pode compor de 15 a 40% da estrutura química da madeira. Quando unidos, celulose e hemicelulose formam a holocelulose. Apresenta grau de polimerização e peso molecular inferior à celulose (HUBER et al., 2006; MOHAN et al., 2006).

Com uma de suas principais funções ser um ligante entre celulose e polioses para proteger a madeira de ataques de microrganismos, a lignina é o terceiro

composto químico em proporção na estrutura química da madeira, variando de 10 a 30%. A lignina apresenta em sua composição unidades de fenil-propano (monômeros que contêm estruturas de cumaril, guaiacil e siringil) que são trocadas com radicais metoxi ou hidroxilas. É classificada como uma substância polifenólica com estrutura tridimensional com ramificações (HUBER et al., 2006; MOHAN et al., 2006).

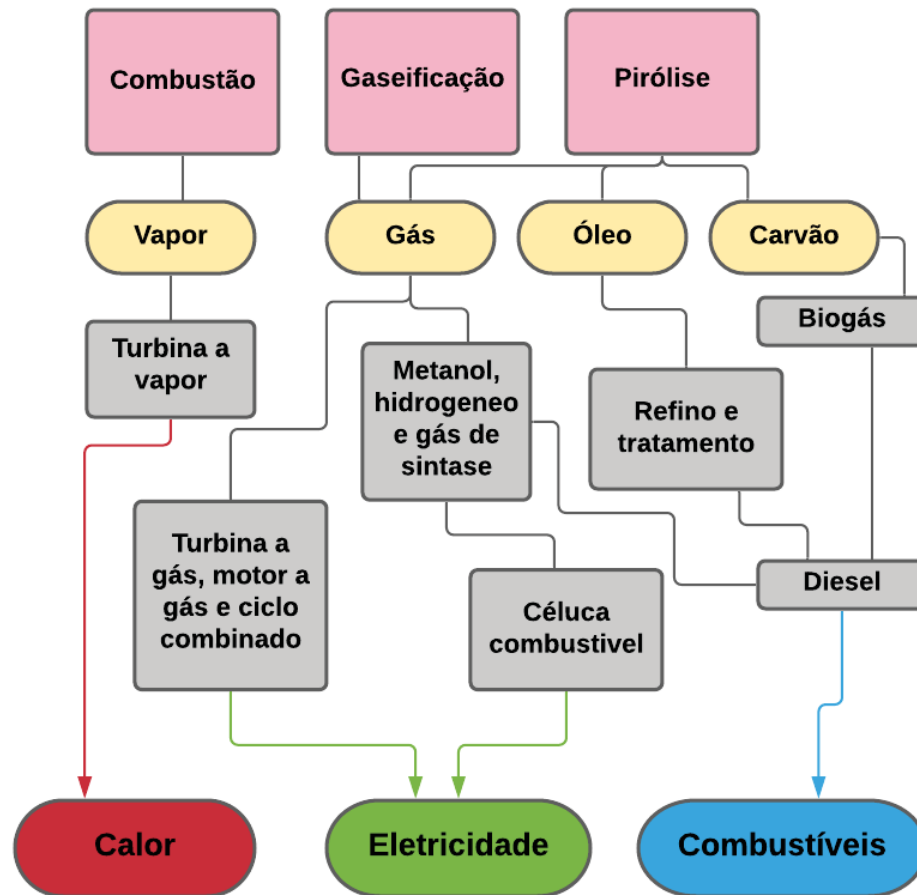
A biomassa de madeira ainda é composta também por extrativos, como terpenos, compostos fenólicos, carboidratos, alcaloides, óleos essenciais, entre outros, e podem ser extraídos utilizando-se solventes polares e apolares como água, etanol, hexano e tolueno (MOHAN et al., 2006). Além disso, ainda apresenta material inorgânico em baixa quantidade (0,3 a 1%) na forma de cinzas após degradação térmica, como Si, Ca, K, Fe, P, Al, Na e Mg (ROCHA, 1987).

2.2 PROCESSOS TERMOQUÍMICOS DE CONVERSÃO DA BIOMASSA

A transformação da biomassa da madeira em energia pode ser feita através de três processos: químicos, termoquímicos e biológicos (COUTO et al., 2004). Como vantagem, as biorrefinarias podem produzir diversos produtos primários, por exemplo através do fracionamento, o que gera um maior aproveitamento da biomassa e rentabilidade da produção (NREL, 2008; DEMIRBAS, 2009)

Os processos termoquímicos (FIGURA 1) apresentam vantagens em relação aos demais processos por não demandarem procedimentos longos de reação nem a necessidade de purificações extras, sendo uma tecnologia em ascensão (GUIMARÃES et al., 2020). Dentre os processos de conversão termoquímica em que são aplicados diversos tratamentos térmicos, são citados a liquefação, combustão, gaseificação e pirólise. Estes processos geram biocombustíveis renováveis e produtos químicos formados por bio-óleos ou gás de síntese (DEMIRBRAS, 2009; MARTIN, 2013).

FIGURA 1 - ROTAS DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DA BIOMASSA.



FONTE: Adaptado de MME:EPE, 2007.

A combustão de materiais lignocelulósicos pode ser dividida em quatro etapas, aquecimento do material, evaporação da umidade (até 100-120 °C), desvolatilização (em torno de 160 °C) e oxidação de voláteis e formação do carvão (400 – 500 °C), sendo essa última a principal etapa, onde o carbono da biomassa é oxidado e fixado nos sólidos (carvão). Os produtos da combustão completa são os dióxidos de carbono (CO₂), água (H₂O), nitrogênio e enxofre (óxidos SO₂ e SO₃) (KOPPEJAN, 2012; WILLIAMS et al., 2012)

A pirólise obtém destaque por gerar, além de energia, produtos com maior valor agregado, visto que esse processo origina materiais líquidos, sólidos e gasosos, que podem elaborar outros produtos e combustíveis (PEDROZA, 2011). Couto (2004), define que combustão e pirólise são um só processo, que basicamente é o aquecimento da biomassa em temperaturas elevadas e controle na quantidade de oxigênio. De acordo com Pedroza (2010), é denominado pirólise o processo de

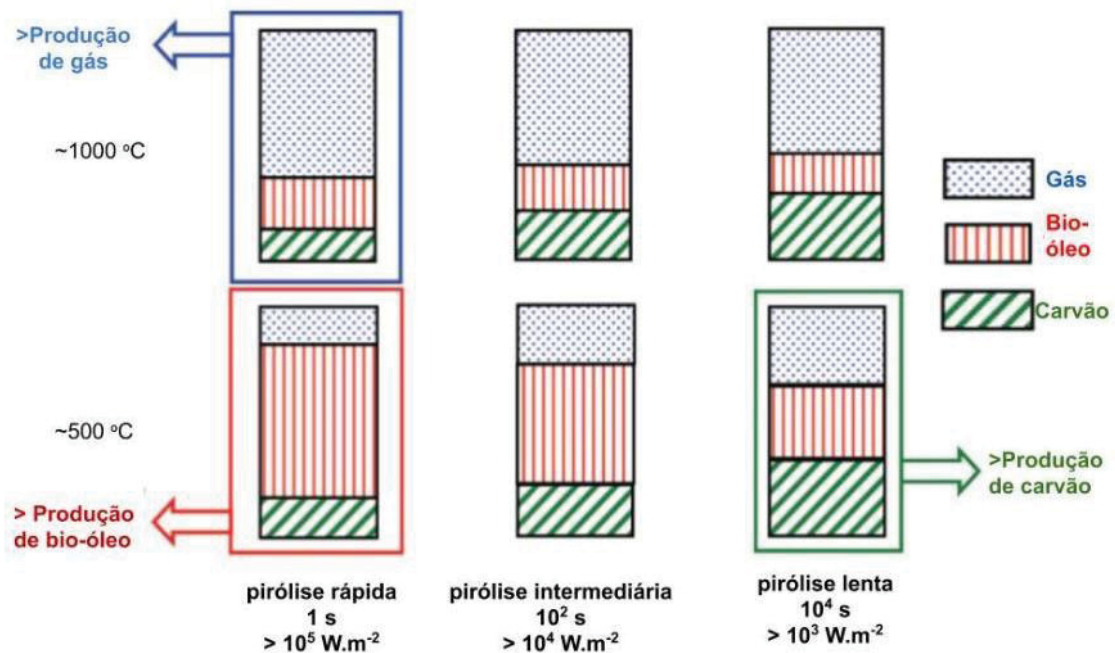
degradação térmica de um material orgânico, na inexistência limitada ou total de um agente oxidante, ou mesmo em um meio com ocorrência de oxigênio capaz de impossibilitar a gaseificação do material orgânico.

O processo de pirólise se inicia com a degradação da hemicelulose em temperatura entre 200 °C a 260 °C e produz ácido acético, furfural e furano. Na sequência, em temperatura de 240 °C a 350 °C ocorre a degradação da celulose que produz principalmente formaldeído, hidroxiacetaldeído, acetol, levoglicosana e 5 – hidroximetilfurfural. Na faixa de 280 °C e 500 °C ocorre a degradação do último componente, a lignina, que gera fenóis monoméricos como catecol, resorcinol, hidroquinona, guaiacol, vanilina, eugenol, siringol, cresol, dimetil fenol e trimetil fenol, e fenóis oligoméricos como naftaleno, antraceno e bifenilo e constituem a fração mais pesada do bio-óleo (PARADELA, 2012).

Dos processos termoquímicos, a combustão e a pirólise são os processos mais amplamente utilizados no Brasil para geração de energia primária, pois trata-se de tecnologias mais difundidas (GARCIA, et al., 2019). Conforme Vieira (2004), a pirólise não é um processo único e pode ser lenta, ou rápida, e apresenta variantes que definem os sub processos, como: taxa de aquecimento, temperatura, tempo de residência das fases sólida/gasosa e os produtos almejados. Já Gómez (2002) define as variantes em tempo de residência, temperatura do processo e produto atingido, e divide a pirólise em oito sub processos, sendo eles: Carbonização convencional, rápida, flash-líquido, flash-gás, ultra, vácuo, metano-pirólise e hidropirólise.

De acordo com Dufour (2016), os processos de pirólise rápida e lenta geram carvão, gás e bio-óleo em diferentes proporções de acordo com a temperatura, pressão e densidade do fluxo de calor (W / m^2) aplicado em cada processo, conforme ilustrado na FIGURA 2.

FIGURA 2 – ILUSTRAÇÃO DO REGIME DE PIRÓLISE EM FUNÇÃO DA DENSIDADE E DO FLUXO DE CALOR.



FONTE: Adaptado de Déglise (1982).

2.2.1 Pirólise lenta/Carbonização

O ato de se carbonizar (queimar) materiais lignocelulósicos é o processo mais utilizado mundialmente, seja para geração de energia ou para cozimento de alimentos. Couto (2004) define que a carbonização é o processo de pirólise lenta que objetiva gerar principalmente carvão vegetal, mas também produtos químicos e combustíveis líquidos e gasosos. Como principais objetivos da carbonização, cita-se a eliminação da maior parte do oxigênio e hidrogênio contidos na madeira pela ação do calor, e com isso aumentar a concentração de carbono na fração sólida, o carvão vegetal (VALE; GENTIL, 2008). A produção de carvão vegetal ocorre em ambientes fechados e com controle de entrada de oxigênio, sob madeira é aplicado calor destilando-a, e os materiais da sua constituição quando desdobrados geram gases (monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, entre outros), líquidos (alcatrões, ácido acético, álcool metílico, entre outros) e o sólido (carvão) (REZENDE, 2006).

Outro objetivo desse processo que pode ser chamado destilação seca é quando possui o propósito de obter resíduos líquidos intitulado de pirolenhos (COUTO et al., 2004). O licor pirolenhoso é resultado da decomposição térmica da

celulose, que são compostos hidrossolúveis (MESA PÉREZ, 2004), os principais gases gerados dessa degradação da celulose são os monóxidos de carbono (CO) e o dióxido de carbono (CO₂), se considerar a temperatura máxima de 500 °C (YANG et al., 2007).

Os rendimentos da carbonização estão ligados diretamente às condições da matéria-prima utilizada e da tecnologia de conversão (OLIVEIRA, 2012). Sendo o processo de decomposição térmica físico-química da madeira um processo inconvertível, resumido em duas etapas, sendo elas, secagem da matéria-prima com a saída da água livre e a água de adesão; que precede o processo de pirólise que produz gases condensáveis e não-condensáveis, além do carvão vegetal (VALE e GENTIL, 2008). Pode-se dividir os produtos gerados pela degradação térmica os produtos orgânicos, onde se inclui aldeídos, derivados fenólicos, ácido acético, metanol, compostos aromáticos e breu ou piche; e em gases não condensáveis, metano (CH₄), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), hidrogênio (H₂) e os hidrocarbonetos; água (H₂O) e o carvão vegetal (BRITO, 1990).

Segundo Elyounssi et al. (2010), o processo de carbonização se divide em duas fases. A primeira ocorre em baixas temperaturas (100 até 200 °C), onde a perda de massa varia de 50-60%, exigindo pouca energia para a degradação da maior parte da celulose e hemiceluloses. Já a segunda fase é até 600 °C, onde a lignina é decomposta. Nessa fase gera-se o carbono fixo em torno de 350 °C atingindo 60-75%. A tecnologia empregada na produção de carvão mesmo com avanços com o passar dos anos, aqui no Brasil é feita em fornos de alvenaria rudimentares. Sendo os mais utilizados: 20% fornos retangulares, 10% fornos de superfície, 10% outras tecnologias e a maior parte 60% da produção utiliza fornos do tipo “rabo-quente”, e essa produção de carvão vegetal está basicamente nas mãos dos pequenos e médios produtores (80%), que optam por fornos de baixa capacidade volumétrica, isso está atrelado aos valores dos maquinários e o maior investimento inicial nas construções dos fornos com maiores capacidade de produção (BRITO, 2010).

2.2.2 Pirólise rápida

O processo de pirólise rápida difere principalmente do processo de pirólise lenta no objetivo do que se deseja produzir. Na pirólise rápida objetiva-se o bio-óleo, composto de alcatrões solúveis e insolúveis, ácido pirolenhoso que contém ácido

acético, metanol e acetona. Porém, esse processo também gera carvão e gás com um menor rendimento de produção (TABELA 1) e apresenta facilidade da aplicação do processo em escala industrial (PANNIRSELVAM et al., 2005).

TABELA 1 - RENDIMENTO DE PRODUTOS GERADOS ATRAVÉS DOS PROCESSOS DE PIRÓLISE RÁPIDA E PIRÓLISE LENTA.

| | Líquidos (%) | Sólidos (%) | Gases (%) |
|-----------------|--------------|-------------|-----------|
| Pirólise rápida | 75 | 12 | 13 |
| Pirólise lenta | 30 | 35 | 35 |

FONTE: Adaptado de Paradela (2012).

A decomposição da biomassa na pirólise rápida é quase instantânea, gerando aerossóis e vapores e uma pequena fração de carvão e gás. Depois de resfriar e condensar, ocorre a formação do líquido homogêneo marrom escuro. De maneira geral, não importando o tipo de biomassa, o processo de pirólise rápida tem um alto rendimento de líquido (bio-óleo) com baixo teor de cinzas (DUFOUR, 2016). O bio-óleo apresenta como vantagem quando comparado ao petróleo, ser um combustível renovável e utilizado na produção de diversos compostos químicos (GUEDES et al., 2010; WANG et al., 2011).

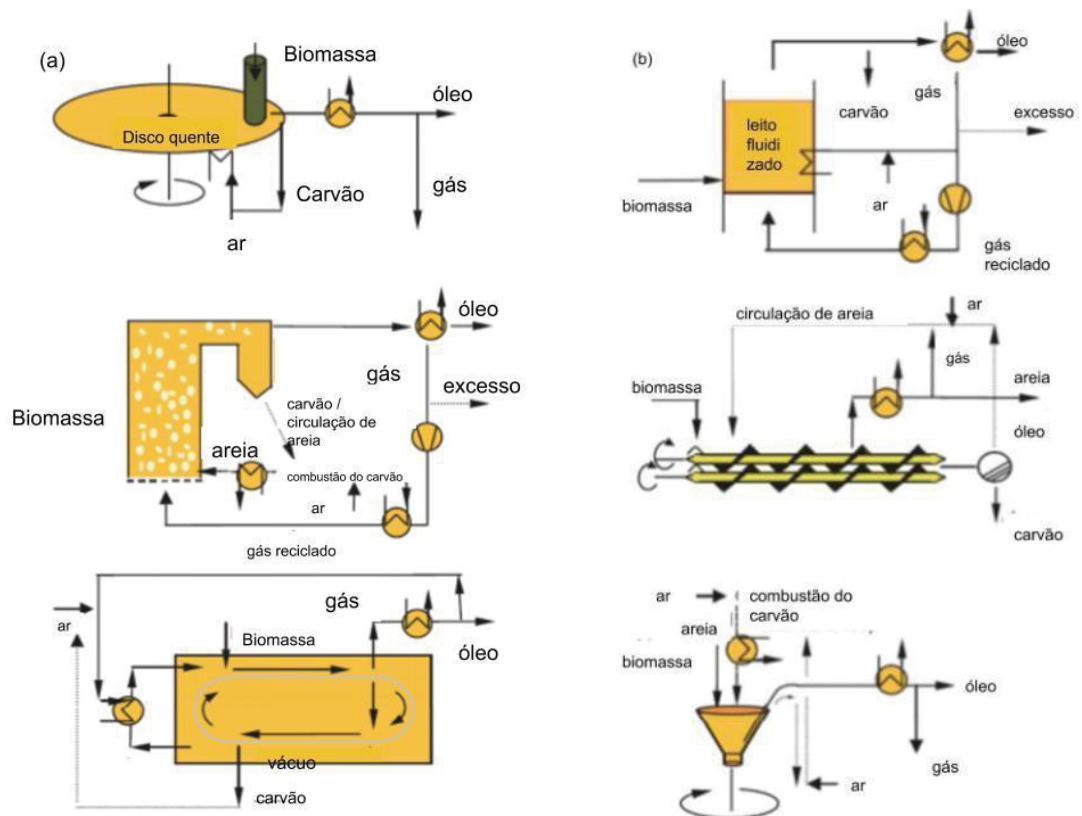
Alguns atributos devem ser levados em consideração para produção do bio-óleo a partir de materiais lignocelulósicos: Altíssimas taxas de aquecimento e de transferência de calor na interface de reação na partícula da biomassa, devido à baixa condutividade térmica da biomassa; o material tem que estar moído no tamanho de 3 mm, dependendo do tipo de reator; para maximizar os rendimentos líquidos, a temperatura de reação tem que ser cuidadosamente controlada em cerca de 500 °C, para a maioria das biomassas; Para conter reações secundárias, o tempo de residência do vapor quente normalmente é de 2 s, podendo chegar até 5 s; Para minimizar a quebra de vapores é necessário a remoção rápida do carvão do produto; e o produto bio-óleo depende diretamente do resfriamento rápido dos vapores de pirólise (DUFOUR, 2016).

De acordo com Cardoso (2009), a pirólise rápida como o próprio nome já diz, necessita de baixo tempo de residência de biomassa nos reatores, que são considerados complexos e de alto custo, porém através do uso de sais alcalinos como catalisadores das macromoléculas, alta pressão e temperaturas entre 400-500 °C,

apresenta rendimento médio de 50% de bio-óleo. Neste sistema, o balanço energético e ecológico é sempre positivo, pois produz mais energia do que consome (FEAM, 2012; VIEIRA, et al., 2014). Existem no mercado vários tipos de reatores de pirólise rápida, mas de maneira geral os princípios para formação do produto principal, o bio-óleo, são os mesmos (DUFOUR, 2016).

A FIGURA 3 ilustra os dois principais reatores utilizados em escala industrial e de bancada laboratorial.

FIGURA 3 – EXEMPLOS DE TECNOLOGIAS PARA PIRÓLISE RÁPIDA DE BIOMASSA: (a) ABLATIVO, CIRCULANTE LEITO FLUIDIZADO E TECNOLOGIAS DE VÁCUO, E (b) LEITO FLUIDIZADO DENSO, REATOR PARAFUSO (AUGER) E CONE ROTATIVO



FONTE: Adaptado de Venderbosch e Prins (2010).

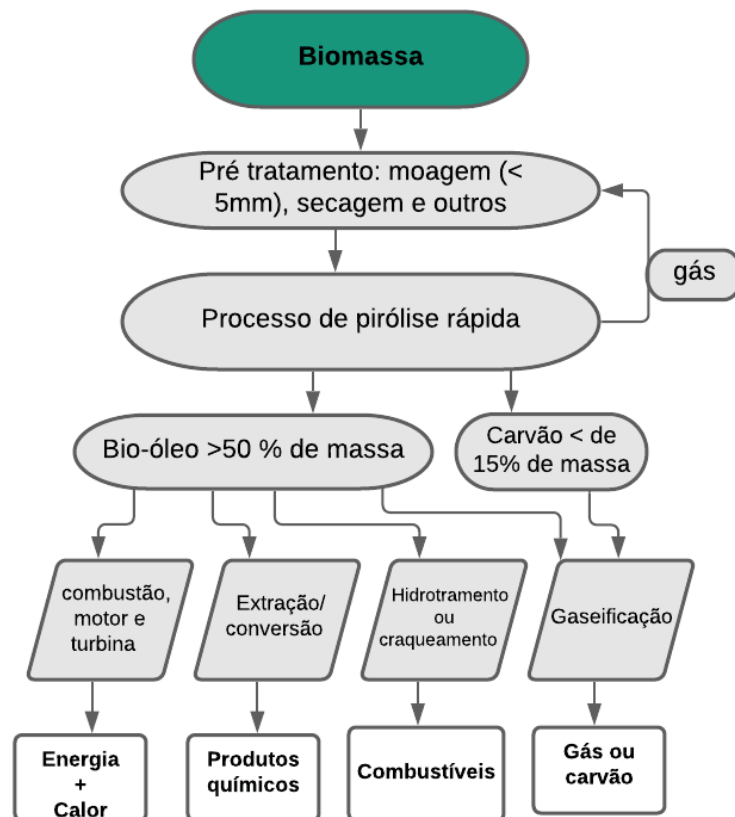
Esses exemplos de reatores a biomassa são aquecidos por um transportador de calor sólido (leito fluidizado, disco ou cone quente e areia em um transportador de calor líquido). O contato entre a biomassa e os transportadores de calor sólidos ou líquidos devem apresentar boa condução, a transferência de calor entre reator, leito e superfície da partícula (biomassa) deve ser otimizada e aumentada com a taxa de aquecimento. Os fatores que afetam a eficiência desses reatores giram em torno da separação de vapores primários do carvão formado (por exemplo, por ciclones) e,

seguido, pela diminuição da eficiência (por purificadores) de vapores na produção do bio-óleo (DUFOUR, 2016).

2.3 BIO-ÓLEO DE PIRÓLISE RÁPIDA

O bio-óleo é uma mistura complexa formada da degradação térmica dos componentes da matéria-prima utilizada na sua produção. No caso de materiais lignocelulósicos existe a formação de ácidos, álcoois, aldeídos, açúcares, fenóis (guaiacol, cresóis e siringol) e componentes aromáticos derivados da lignina que dão origem a resinas adesivas, compostos com ação antimicrobiana e fármacos (MANTILLA et al., 2015; DUFOUR, 2016). A FIGURA 4 ilustra os diversos produtos gerados dessa reação, sendo esses de interesse da indústria química, pois são produtos de alto valor agregado, que podem e/ou são ainda produzidos a partir de materiais de origem fóssil.

FIGURA 4 – POTENCIAL USO PARA O BIO-ÓLEO DE PIRÓLISE RÁPIDA.



FONTE: Adaptado de Dufour (2016).

As principais diferenças entre o bio-óleo de pirólise rápida em relação ao combustível derivado do petróleo (diesel) são diversas (TABELA 2). Por exemplo, o alto teor de oxigênio, que resulta em uma oxidação do bio-óleo quando armazenado ou na sua manipulação separando em fases. Também possíveis partículas resultantes do processo de pirólise. Por isso, vêm sendo feitos diversos estudos para contornar essas problemáticas (DUFOUR, 2016).

TABELA 2 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO BIO-ÓLEO DE PIRÓLISE DA MADEIRA EM COMPARAÇÃO AO ÓLEO COMBUSTÍVEL (FÓSSIL).

| | Bio-óleo | Óleo combustível (fóssil) | Observação |
|-------------------------------|-------------|---------------------------|------------------------------------|
| Quantidade de água (wt %) | 15-30 | 0,1 | |
| pH | 2,5 | | Ácido |
| Densidade | 1,2 | 0,94 | |
| Composição (wt%) | | | |
| C | 54-58 | 85 | |
| H | 5,5-7,0 | 11 | |
| O | 35-40 | 1,0 | Não miscível em hidrocarbonetos |
| N | 0-0,2 | 0,3 | |
| S | <0,05 | 2,5 | |
| Inorgânicos | 0-0,2 | 0,03 | Desativação de catalisadores |
| HHV (MJ/kg) | 16-19 | 40 | |
| Partículas sólidas (wt. %) | 0,2-1,0 | 1 | Erosão do injetor |
| Resíduo da destilação (wt. %) | Acima de 50 | 1 | Instabilidade e separação de fases |

FONTE: Adaptado de Czernik e Bridgwater (2004)

2.4 FRACIONAMENTO DO BIO-ÓLEO DE PIRÓLISE RÁPIDA

Diversos esforços vêm sendo feitos para usar a biomassa de uma forma mais eficiente, reduzindo os possíveis danos ambientais e assim obter produtos químicos com valor agregado. Esses esforços giram em torno da conversão de diversas biomassas em combustíveis líquidos (bio-óleo), que foram agravados pela crise do petróleo da década de 1970 (MOHAN et al., 2006; TSAI et al., 2006). Para Bridgwater (1996), Huber (2005) e Wang, (2014) isso fez com que desse um destaque para esse combustível líquido, o qual tem um alto potencial para produção de produtos químicos, e para Mohan et al., (2006) e Bridgwater (2000) tem um promissor e potencial para rota de combustíveis líquidos. Para Zhang et al. (2007), devido a suas particularidades negativas no seu manuseio e uso (acidez, baixo valor de aquecimento, alto teor de

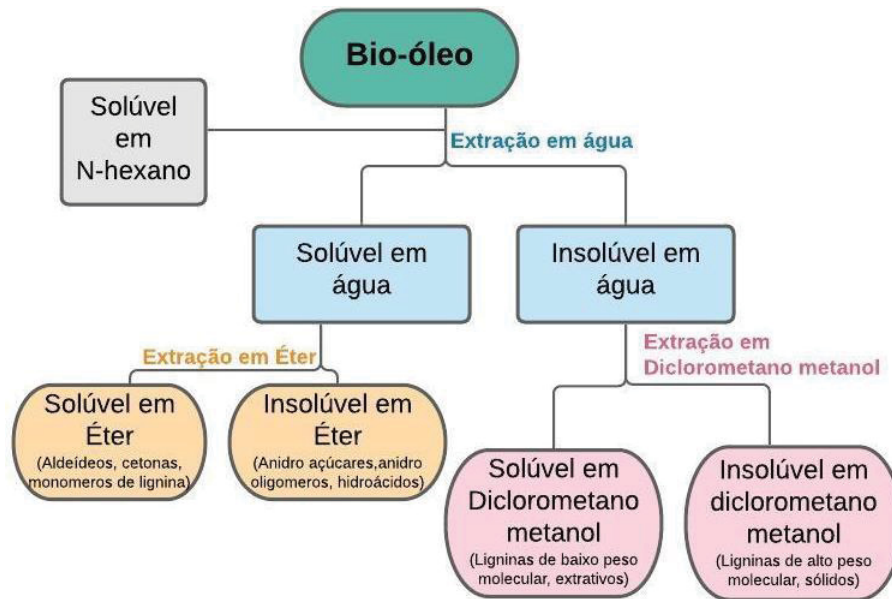
oxigênio alta viscosidade, instabilidade térmica, corrosividade e instabilidade química); procedimentos como pré-tratamentos e fracionamento são um caminho para ampliar sua utilização.

Através de pré-tratamentos na biomassa pode-se aumentar a formação de determinados componentes gerados na pirólise, em que a levoglicosana é um exemplo (WU et al.; 2020). A levoglicosana, além de ser um agente antimicrobiano, também é utilizado na fermentação biológica da biomassa (BENNETT, 2006; VAMBE et al., 2020). A biomassa pode ser tratada por impregnação ou lavagem ácida com a intenção de diminuir de remover metais alcalinos e alcalinos terrosos. A lavagem ácida diminui a formação de minerais (cinzas), e conseqüentemente a formação de carvão no processo de pirólise rápida, aumentando o rendimento de levoglicosana (PECHA et al., 2015).

Técnicas para essa modificação no bio-óleo são de grande interesse, visto seu potencial para uma fonte de produtos químicos e combustíveis. As técnicas de separação de fases do bio-óleo vão desde a separação espontânea (OASMAA; KUOPPALA 2003), de acordo com a sua volatilidade a partir da destilação a vácuo (IBRAHIM et al., 2017), ou pela sua polaridade via extração por solventes (NAIK et al., 2017), adicionando sais (ZHENG et al., 2006; SONG et al., 2009; CHEN et al., 2011), e o fracionamento adicionando água, este considerado o mais econômico e ambientalmente correto (BRIDWATER et al., 1999; VITASARI et al., 2011; ISLAM et al., 2017).

Pode-se dividir os compostos químicos entre componentes extraíveis em solventes apolares e polares (extraíveis em água) sendo subdivididos em solúveis em água e insolúveis em água. A FIGURA 5 ilustra um processo de fracionamento de bio-óleo.

FIGURA 5 – ESQUEMA DE FRACIONAMENTO PARA ANÁLISE QUÍMICA DO BIO-ÓLEO.



Fonte: Adaptado de Oasmaa e Kuoppala (2003).

Dessa forma, é possível constatar que o bio-óleo é um produto com uma vasta gama de aplicações, e diversos processos são utilizados para separar os componentes de interesse, contudo os processos que fazem uso de solventes apolares como por exemplo acetona, éter, mesmo que se consiga recuperar novamente o solvente utilizado, são processos mais onerosos quando se comparado com solventes polares com a água, o qual é possível separar a LP através de um fracionamento simples utilizando agitação, separando os componentes polares dos apolares. Essa fração é comumente utilizada na indústria de alimentos para produção de fumaça líquida, defumados e embutidos, que além de conferir sabor também é um conservante com caráter antimicrobiano (SUÑEN et al., 2001; MILLY et al., 2005).

2.5 BENTONITA E SUAS APLICAÇÕES

Bentonita é uma argila composta principalmente por montmorilonita, com traços de sílica, quartzo e outras argilas. Por ser formada principalmente por montmorilonita, têm uma alta carga e área superficial quando dispersa em água (MURCHIE, 1964). São largamente utilizadas em muitos setores das indústrias, sendo incluídas na classe dos minerais de interesse da indústria (MURRAY, 2000; AMORIM

et al., 2005). De acordo com dos Santos et al. (2002), a composição da bentonita pode ser discriminada como na TABELA 3.

TABELA 3 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% EM ÓXIDOS) DA BENTONITA SÓDICA EM SOLUÇÃO AQUOSA.

| Óxidos | Bentonita Sódica (%) |
|--------|----------------------|
| Si | 59,74 |
| Al | 17,72 |
| Fe | 5,2 |
| Mg | 2,1 |
| Na | 1,81 |
| Ca | 0,61 |
| K | 0,46 |
| Ti | 0,38 |
| Ni | 0,06 |
| Mn | 0,05 |

FONTE: Adaptado de dos Santos et al. (2002)

O que se faz mais uso das bentonitas é como fluidos de perfuração, que são definidos como fluidos de circulação usados em perfurações rotativas para desenvolver funções requeridas durante a operação de perfuração de poços de petróleo (LUMMUS, 1986). Esses fluidos de perfuração são essenciais para a atividade por serem responsáveis por funções como remoção e suspensão dos detritos gerados no processo de perfuração, lubrificação, resfriamento e limpeza da broca de perfuração, controle de pressão e estabilização das formações (AMORIM et al., 2005).

Quando se dispersa sólidos como a bentonita em meio líquido, em geral são gerados fluidos não newtonianos, sobretudo quando esses sólidos são suspensos tendem a interagir, inchando, solvatação (fenômeno que ocorre quando um composto iônico ou polar se dissolve em uma substância polar, sem formar uma nova substância) com a fase líquida. Um exemplo de fluido não newtoniano é essa interação entre suspensões de argila em água (MACHADO, 1983).

Processos de dispersão em meio líquido e argilas montmorilonita já foram analisados por diversos autores. Na grande maioria, se utiliza esse tipo de argila como reforço com a intenção de fazer filmes de materiais compósitos, em que para diminuir a dimensão e romper os aglomerados da argila utilizam-se processos de dispersão via agitação mecânica e magnética, como agitadores ultrassônicos (TRAN; JAMES, 2012), Ultra-turrax e/ou agitador magnético (CHEN; ZHANG 2006; HEDENQVIST et al., 2006; TUNC et al., 2007; CAO et al., 2010)

Em detrimento de ter essas características distintas, é altamente versátil, principalmente por conter majoritariamente na sua composição sílica. Esta que desempenha um papel antimicrobiano e antifúngico, podendo abrir um leque para novas pesquisas na formulação de materiais compósitos. Ghorbani et al. (2018) identificaram ao estudar o apodrecimento acelerado da madeira exposta ao fungo *Trametes Versicolor*, uma melhora na resistência da madeira quando tratada com nanosílica, devido a redução da umidade e bloqueios nos componentes da estrutura da parede celular.

Ainda, Silva e Ferreira (2008) complementam que as argilas bentoníticas possuem mais utilizações para usos industriais quando comparadas com todas as outras argilas utilizadas na indústria juntas, devido principalmente a sua extrema versatilidade, que a torna adequada para aplicação em inúmeros processos, desde em absorvente higiênico para animais, argamassa, bactericida, impermeabilizante, e até clarificante de cerveja e vinho.

2.6 MÉTODOS E PROCESSOS PARA PROTEÇÃO DA MADEIRA

A aplicação de compostos com intuito de preservar a madeira de agentes biológicos, físicos e químicos visa prolongar sua vida útil, adicionando maior resistência, não devendo prejudicar o meio ambiente nem os seres vivos. Estes compostos preservativos podem ser classificados em hidrossolúveis, que utilizavam água como veículo, e óleossolúveis que utilizam óleo como veículo. Para definir qual preservativo, quantidade e tratamento que será empregado são levados em consideração características da espécie, finalidade, entre outros (LEPAGE, 1986; JANKOWSKY, 2004).

Com isso, busca-se constantemente novos elementos químicos ou orgânicos como agentes preservativos. Espécies do gênero *Eucalyptus* e *Pinus* que são de rápido crescimento e suprem a demanda por madeira para múltiplos usos sofrem com esses tipos de ataques de xilófagos, pois possuem moderada ou baixa resistência (PAES et al., 2005). A resistência natural da madeira existe principalmente contra a ação de decomposição causada por insetos, só que essas madeiras de maneira geral não conseguem suprir a demanda do mercado, por ter um crescimento lento (CLAUSEN, 2010), quando comparado com pinus e eucalipto (espécies de maior volume no mercado e de rápido crescimento). Essa resistência natural tem relação

com os extrativos presentes no cerne da árvore, que além de dar essa proteção também são responsáveis pela coloração do cerne que dá a característica para a árvore e pela durabilidade da madeira (LEPAGE et al., 2017).

Entre os métodos industriais de aplicação de tratamentos, Santini (1988) cita o método de célula cheia que utiliza vácuo inicial seguido de pressão, e o método de célula vazia, que apenas utiliza a injeção do preservativo por compressão do ar. Dos métodos não industriais ainda utilizados, Costa (2003) cita o método de banho quente/frio que consiste na imersão da madeira em solução preservativo a base de água em temperatura elevada. Ainda existe o tratamento preservativo através do pincelamento com solvente orgânico dissolvido em água, aplicado de forma superficial (SILVA, 2008). O processo de substituição de seiva constitui-se em substituir a seiva da madeira por preservativo, porém deve ser realizado em no máximo 24 horas após o corte da árvore, apresenta baixo custo e praticidade (FARIAS, 2003; MAGALHÃES, 2003). Métodos de imersão de tempo curto e longo são executados com a imersão da madeira em solução preservativa, em tempo curto ou longo respectivamente (COSTA, 2003). Os métodos de pulverização e aspersão utilizam um preservativo através de um pulverizador com borrifação ou pulverização de maneira superficial na madeira (SANTINI, 1988; SILVA, 2008).

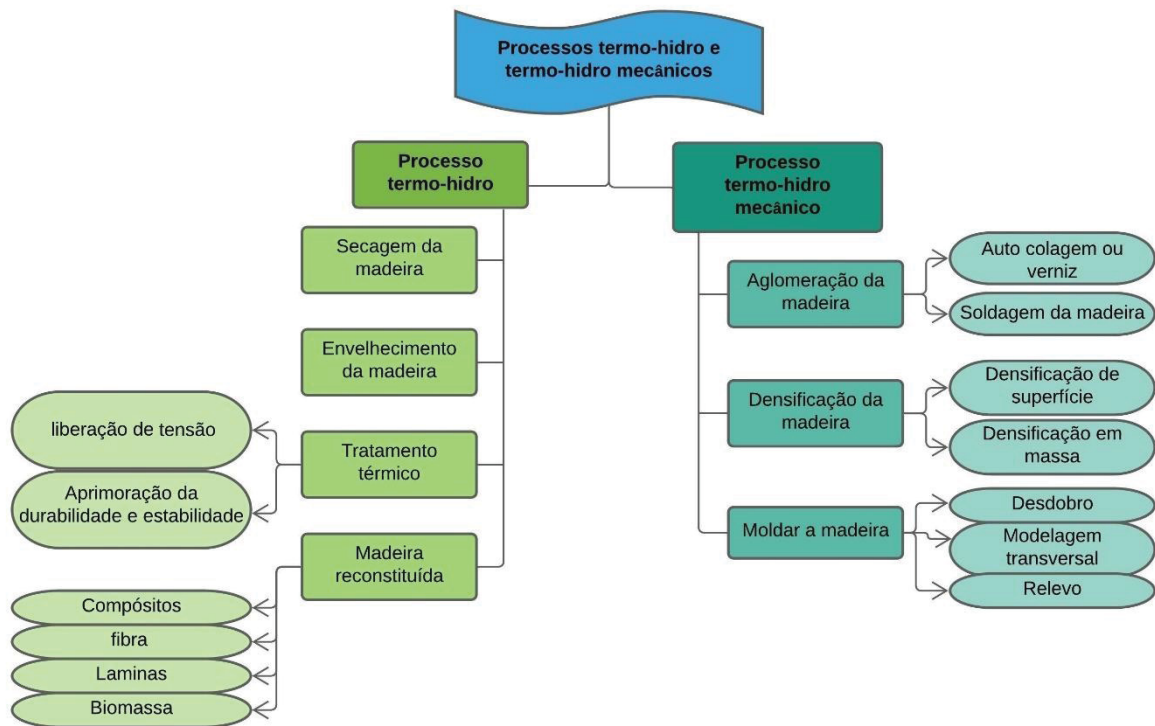
Os compostos químicos mais utilizados, especialmente no Brasil, para preservação, tais como borato de cobre cromatado (CCB) e arseniato de cobre cromado (CCA), tem alta eficácia como preservativo da madeira, porém são altamente contaminantes para o meio ambiente, animais e seres humanos (VENMALAR, 2017). O arsênio presente na composição do CCA faz com que a madeira tratada com esse preservativo tenha consequências ambientais e restrições comerciais, principalmente no exterior, o que abre caminho para o desenvolvimento de novas tecnologias de preservativos com maior apelo ambiental (SANTOS et al., 2012).

Uma iniciativa promissora é a utilização de bio-óleo proveniente de pirólise rápida como agente preservativo, onde Lourençon et al., (2016) realizaram diversos testes para avaliar o bio-óleo oriundo do processo de pirólise rápida de finos de eucaliptos, obtendo um resultado positivo para aumentar a resistência ao apodrecimento de madeira de *Pinus taeda*. Um estudo semelhante de Shiny e Remadevi (2014) também utilizaram o bio-óleo de pirólise rápida como um agente antifúngico contra os fungos *Tyromyces palustris* e *Trametes versicolor*, onde observaram que componentes do bio-óleo (fenólicos derivados de polímeros da

lignina) aglomeraram na parte interna da madeira, podendo ser essa reação que atua contra o crescimento dos fungos. Oramahi e Yoshimura (2013) analisaram a utilização do vinagre da madeira (líquido da carbonização) como agente antifúngico, com inibição total para o fungo *Trametes versicolor*. Nami Kartal et al. (2011) testaram o óleo de alcatrão recuperado da pirólise lenta da casca de nozes de macadâmia contra vários cupins xilófagos, e mesmo após o processo de lixiviação o bio-óleo foi capaz de proteger a madeira. Esta alternativa, bem como outras na mesma linha de trabalho, possuem a vantagem de aprimorar as propriedades de resistência biológica atrelada a melhoria de outras propriedades dos materiais lignocelulósicos, tais como molhabilidade superficial (LOURENÇON et al., 2016). Propriedades inibitórias dos compostos fenólicos foi relatada por Mourant et al. (2005), que quando testaram através de um fracionamento do bio-óleo com acetato de etila, a concentração de 0,2 g/mL do extrato no fungo *Gloeophyllum trabeum* aumentou a efetividade inibitória. Mohan et al. (2008), apontaram que, considerando novas formulações de biocidas orgânicos, as frações do bio-óleo ricas em ligninas têm grande potencial para aumentar a atividade sinérgica antifúngica.

Outros métodos de tratamento da madeira que utilizam o meio líquido com ou sem altas temperaturas e/ou processos mecânicos são descritos na FIGURA 6.

FIGURA 6 – ALTERNATIVAS DE PROCESSOS TERMO-HIDRO E TERMOHIDROME CÂNICO PARA PROTEÇÃO DA MADEIRA.



FONTE: Adaptado de Sandberg et al., (2017)

O maior obstáculo dos pesquisadores que tentam desenvolver produtos preservativos para madeira é produzir algo com baixa toxicidade para o meio ambiente, que apresente viabilidade econômica e não modifique substancialmente a cor do material tratado. O emprego da nanotecnologia vem sendo uma solução possível dessa problemática, da mesma forma que são desenvolvidos biocidas nanoestruturados para agricultura. Diversos autores (CLAUSEN et al., 2009; KARTAL et al., 2009 e MANTANIS et al., 2014) relataram maior resistência da madeira tratada com a utilização de nanopartículas em relação à degradação por térmitas. Kaiser (2013) cita nanopartículas metálicas, fotoativas e nanossilica com propriedades de repelência a água, antimicrobianas, que agrega maior durabilidade aos materiais em que são incorporados.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 PREPARO DO MATERIAL

Para a consecução da fase aquosa, utilizou-se bio-óleo elaborado a partir de cavacos de *Eucalyptus spp.* que não foram selecionados pela classificação granulométrica de uma linha de celulose Kraft. O bio-óleo foi produzido em uma planta-piloto de pirólise rápida de leito fluidizado em escala piloto com finos de madeira de *Eucalyptus sp.* (~ 1 mm, à 10% de umidade), fornecendo 20 kg/h de biomassa, com atmosfera inerte de nitrogênio, em temperatura de 500 °C por 5 s, pressão estática de 100 mm H₂O. O bio-óleo foi caracterizado com a densidade de 1,15 g/cm³, pH 3,3 ± 0,1 e ponto de fulgor de -24 ± 0,7 °C (LOURENÇON et al., 2016; MATOS et al., 2020).

A bentonita sódica foi adquirida comercialmente por meio da empresa *Sigma-Aldrich*[®] (Saint Louis, USA) na sua forma em pó (CAS Number 1302-78-9), a qual possui pH 7,0-10,5 e *Loss on Drying* ≤ 8%, com uma coloração de branca acinzentada.

3.2 FRACIONAMENTO DO BIO-ÓLEO

Realizou-se o fracionamento do bio-óleo por meio de um método de separação física sob dispersão vigorosa em um equipamento Ultra-Turrax[®] T25 Digital (IKA Werke GmbH & Co. KG, Alemanha). Para aperfeiçoar e limitar os métodos de separação, foram executados experimentos preliminares para determinar as condições de fracionamento, com diferentes proporções de água:bio-óleo e variações de velocidade de agitação, onde foi priorizado o maior rendimento fase aquosa. A obtenção da fase aquosa (WS) através do fracionamento do bio-óleo foi elaborada com duas proporções de bio-óleo:água (1:50 e 1:100) que foram selecionadas em detrimento da característica do bio-óleo utilizado, que é um material de alta viscosidade, e duas velocidades de agitação (8.500 e 17.000 rpm). Após os primeiros experimentos, foi fixada a velocidade de 17.000 rpm. Definiu-se dois tratamentos denominados WS₅₀ a partir da proporção 1:50 e WS₁₀₀ a partir da proporção 1:100 de bio-óleo:água.

Com utilização de seringa descartável, o bio-óleo foi adicionado por gotejamento em recipiente com água destilada fria (1-5 °C) e exposto em banho maria

invertido com o mesmo intervalo de temperatura, sob agitação ultra vigorosa (17.000 rpm) durante 10 min. Após o tempo de adição, o material foi mantido em agitação ultra vigorosa por 15 min. Ao término da agitação, o material apresentou-se em um sistema bifásico, sendo a fração precipitada composta de materiais insolúveis em água (WI), também denominada de LP, e a fase aquosa (dissolvida em meio líquido) composta de materiais solúveis em água, denominada de fase aquosa (WS).

O material foi filtrado a vácuo em funil de Büchner para separar as fases, e isolar a WS, retendo a WI no papel filtro com porosidade de 14 µm. O material retido no papel filtro foi seco em estufa a 90 °C, enquanto a WS foi armazenada em refrigerador.

3.2.1 Determinação do rendimento

O rendimento da WS foi determinado após a secagem do filtro com a lignina pirolítica (WI), utilizando a Equação (1) (ZHANG et al., 2019).

$$R_{ws} = \frac{Z_i}{M_f} \times 100\% \quad \text{Equação 1}$$

(adaptada)

Onde: R_{ws} = Porcentagem de massa (rendimento) da WS; Z_i = massa do filtro seco contendo material sólido; M_f = Massa do bio-óleo adicionado na solução.

3.2.2 Caracterização físico-química da fase aquosa

Analisou-se as frações aquosas nas suas diferentes proporções quanto a densidade e concentração de sólidos. A densidade foi determinada conforme a norma ASTM D4052 - 18a e aspecto físico (ABNT NBR 14954: 2011 PEA 05) no Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LACAUT) da UFPR. A concentração de sólidos foi mensurada pelo método gravimétrico, em um equipamento concentrador de amostras *SpeedVac*, onde 2 mL de cada WS foi seco a 30 °C sob centrifugação e vácuo constante por 12 horas. A concentração final de cada WS foi calculada (g/L) em razão da diferença entre o volume úmido e a massa seca da WS aplicada.

3.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA FASE AQUOSA POR CG-EM

Os principais componentes da WS foram identificados através de análises por cromatografia gasosa (CG) acoplada à espectrometria de massa (EM). As análises cromatográficas foram realizadas junto com o Grupo de Cromatografia e Técnicas de Microextração (CroMe-UFPR), em um cromatógrafo a gás Shimadzu® (modelo GCMS2010 Plus) acoplado a um espectrômetro de massas tipo Tandem (modelo TQ8040) com autoamostrador (modelo AC 5000). Hélio (analítico 5.0) foi utilizado como gás de arraste. As análises foram realizadas com a coluna cromatográfica DB-5MS – 30m x 0,25 mm x 0,25 µm com vazão de 1,0 mL min⁻¹. As temperaturas do injetor e fonte de íons foram mantidas em 250 °C, enquanto a temperatura da interface foi de 300 °C. A temperatura inicial do forno de CG, de 50 °C, foi mantida por 4 min, aumentando 10 °C min⁻¹ até a temperatura de 280 °C, mantida por 3 min, totalizando o tempo de corrida cromatográfica de 30 min.

O programa *GCMS Solution*® foi utilizado para as determinações no modo *full scan* no intervalo de razão massa/carga (m/z) de 60 a 400. O volume de amostra injetado foi de 1 µl e o modo de injeção *split* foi aplicado na razão de 1:10. 200 µL da fase aquosa foram transferidos para *inserts* em *vials* cromatográficos e deixados em concentrador de amostras sob vácuo na temperatura de 40°C durante 90 min para completa secagem.

Cada amostra foi reconstituída em 200 µl de acetona grau HPLC e agitada em vórtex. Para evitar a injeção de sólidos no sistema cromatográfico, apenas 150 µl da amostra foram coletados e transferidos para outro *vial* com *insert*. Os compostos de picos mais intensos foram refinados no mesmo programa para posterior correlação dos resultados obtidos.

3.4 PROCESSO DE ESFOLIAÇÃO E DISPERSÃO DA BENTONITA

Foi selecionada a bentonita sódica por apresentar características interessantes para serem incorporadas na WS, onde além de somar positivamente com seus materiais inorgânicos, que tem a capacidade antimicrobiana (Si e Al) também foi capaz após ser incorporada na WS, fez com que parasse a polimerização da WS.

O processo de esfoliação da bentonita é necessário para que as camadas lamelares presentes na sua estrutura se inchem, aumentando o seu volume inicial e o distanciamento interplanar, diminuindo a interação entre os íons sódicos e facilitando

a dispersão em meio líquido (SANTOS, 1989). Assim, seguindo a metodologia descrita por Huang et al. (2019) que aperfeiçoaram esse procedimento, a suspensão de bentonita nanoestruturada foi obtida misturando-se 500 mL de água destilada e 30 g de bentonita (concentração nominal de 3%). Agitou-se a solução durante 12 h em agitador magnético para dispersão e inchamento do argilomineral. Em seguida, a solução foi submetida por 30 min a agitação ultra vigorosa a 20.000 rpm para esfoliação. Posteriormente, o material foi mantido em repouso por 12 h. Este processo foi repetido cinco vezes, e posteriormente repousou por mais 7 dias a temperatura ambiente (± 20 °C). Ao término do período de repouso de 7 dias, o material foi centrifugado duas vezes a 4.000 rpm durante 15 min para remoção das partículas não dispersas na suspensão de bentonita nanoestruturada. A concentração final da suspensão de nanobentonita (NB) após remoção das partículas não dispersas foi de 2,3%.

3.5 INCORPORAÇÃO DA SUSPENSÃO DE BENTONITA NANOESTRUTURADA NA FASE AQUOSA DE BIO-ÓLEO (WS)

A incorporação da suspensão de NB na WS foi inicialmente testada para quatro proporções WS:NB. Selecionou-se uma proporção em função da melhor característica de homogeneização e dispersão (2,5:1), onde nessa proporção a NB ficou dispersa no meio aquoso sem decantar. Para a etapa de incorporação, ambos os materiais na proporção previamente definida foram submetidos a agitação constante por 3 h em agitador magnético. Após a agitação, os materiais permaneceram em repouso por 24 h para avaliar a estabilidade da suspensão por meio da ocorrência de decantação.

3.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

O comportamento térmico da WS, bentonita e os produtos oriundos da incorporação da bentonita na WS, foi observado por análise termogravimétrica (TGA) em um equipamento DTG-60H (Shimadzu, Japão).

As frações líquidas da WS e NB juntamente e separadamente foram previamente secas em estufa a 100 °C para obtenção de um material em pó. Entre 4 e 8 mg dos materiais obtidos após secagem em estufa foram submetidas aos ensaios

termogravimétricos em atmosfera inerte de nitrogênio (N₂) para controle interno das reações de degradação térmica, e aplicação de uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e faixa de temperatura de exposição entre 30 a 800 °C para os sólidos da WS e bentonita, e material bicomponente.

3.7 MORFOLOGIA E MAPEAMENTO QUÍMICO DA FASE AQUOSA E BENTONITA NANOESTRUTURADA

A morfologia da WS e os produtos oriundos da incorporação da bentonita na WS foram investigadas por meio de ensaios de MET em um Microscópio Eletrônico de Transmissão (JEOL JEM 1200EX-II) no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná. Os materiais líquidos foram previamente dispersos em um suporte (*grid*) com subsequente secagem em temperatura ambiente (em torno de 20 °C) durante 24 h. Os principais aspectos avaliados nestes ensaios foram a respeito da eficiência do processo de esfoliação da bentonita, bem como uma possível interação da bentonita com as partículas presentes na WS. Imagens de alta resolução foram obtidas em magnificações de 10.000x e 30.000x. De forma complementar, a morfologia também foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um equipamento TESCAN VEGA3 sob alto vácuo e 10-15 kV. As amostras de WS, NB e suas misturas bicomponentes foram previamente secas em estufa a 80 °C para obtenção de um material em pó.

O mapeamento químico da WS, NB e suas misturas bicomponentes foi determinado por espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS) acoplado ao MEV para identificação dos principais elementos químicos presentes nos materiais.

3.8 POTENCIAL ANTAGONISTA DOS AGENTES IMPREGNANTES PARA FUNGOS DE PODRIDÃO-PARDA E PODRIDÃO-BRANCA

O potencial antagonista da WS, bentonita e dos produtos oriundos da incorporação da bentonita na WS foi investigado pelo método de “*poisoned food*” disco-difusão (BALOUIRI et al., 2016). O principal objetivo deste ensaio *in vitro* foi observar quais as proporções de WS e suspensão de bentonita a 2,3% seriam mais adequadas para potencializar a inibição de fungos de podridão-branca e podridão-parda que degradam a madeira.

O ensaio de potencial antagonista foi realizado no Laboratório de Tecnologia de Produtos Não Madeiráveis da Embrapa Florestas (Colombo, Paraná). Realizou-se a padronização dos inóculos dos fungos *Trametes versicolor* (podridão-branca) e *Gloeophyllum trabeum* (podridão-parda) em placas de Petri com o meio de cultura Ágar Batata Dextrose (BDA), marca KASVI, por 18 dias levados à incubadora (31 ± 1 °C e $70 \pm 5\%$ de umidade relativa) sob condições ideais para o crescimento deles, sendo estes, os tratamentos testemunha (sem a presença de WS e/ou bentonita). Em seguida, para testar a eficácia de inibição de crescimento dos fungos, preparou-se previamente suspensões contendo WS e bentonita a 2,3% (com proporção de 2,5:1 de WS₁₀₀ e WS₅₀ com NB 2,3%), somente WS e somente a nanobentonita (NB), como segue: T1 – 200 mL da suspensão com WS₁₀₀ e NB a 2,3% (WS₁₀₀+NB); T2 - 200 mL de WS₁₀₀; T3 - 200 mL da suspensão WS₅₀ e NB a 2,3% (WS₅₀+NB); T4 – contendo 200 mL de WS₅₀; T5 – contendo 100 mL de NB a 2,3% + 100 mL de água destilada (NB); T6 – contendo 200 mL de água (controle) (TABELA 4). Adicionou-se a cada 100 mL de meio líquido 2,7 g de meio de cultura (Ágar Batata Dextrose, marca KASVI), e transferiu-se inóculos de 5,0 mm de diâmetro para placas de Petri (dimensões: Ø 90mm x 15mm) contendo a WS, bentonita incorporada em WS, além de apenas bentonita. Após a solubilização do meio de cultura, transferiu-se os materiais para esterilização em autoclave sob temperatura de 121 °C por 15 min., a 1 atm.

TABELA 4 - TRATAMENTOS DELINEADOS PARA O ENSAIO DE POTENCIAL ANTAGONISTA COM OS FUNGOS *Trametes versicolor* (PODRIDÃO-BRANCA) E *Gloeophyllum trabeum* (PODRIDÃO-PARDA).

| Tratamento | Descrição |
|----------------------------|--|
| T1 - WS ₁₀₀ +NB | Com proporção 2,5:1 (WS ₁₀₀ :NB), se preparou 200 mL da suspensão de WS ₁₀₀ + NB + 5,4g de BDA |
| T2 – WS ₁₀₀ | 200 mL de WS ₁₀₀ + 5,4g de BDA |
| T3 – WS ₅₀ +NB | Com proporção 2,5:1 (WS ₅₀ :NB), se preparou 200 mL da suspensão de WS ₅₀ + NB + 5,4g de BDA |
| T4 – WS ₅₀ | 200 mL de WS ₅₀ + 5,4g de BDA |
| T5 – NB | Com proporção 1:1 (NB + água destilada) 100 mL de NB + 100 mL de água destilada + 5,4g de BDA |
| T6 – Controle | 200 mL de água destilada + 5,4g de BDA |

FONTE: O autor (2021).

Totalizando 60 placas para cada fungo avaliado, ou seja, 10 repetições por tratamento. As placas foram mantidas nas mesmas condições que os tratamentos testemunhas. O crescimento dos micélios foi acompanhado até 19 dias e feito até 18 medições referentes ao crescimento de cada tratamento. Todas as operações de manipulação de fungos (repicagem, inoculação, fragmentação do micélio, inoculação nos tratamentos) foram realizadas sob condições assépticas, no interior de capela de fluxo laminar.

A avaliação de crescimento do fungo se deu a partir do micélio inoculado no centro das placas de Petri, mensurando seu crescimento com paquímetro (marca MTX, modelo digital) em quatro direções (raios) a partir do centro do micélio inoculado.

3.9 IMPREGNAÇÃO DA MADEIRA COM FASE AQUOSA INCORPORADA COM BENTONITA NANOESTRUTURADA

As amostras de madeira de *Pinus taeda* L. foram confeccionadas a partir de tábuas com 350 mm x 145 mm X 390 mm, advindas de um reflorestamento em Santa Catarina. A usinagem dos corpos-de-prova foi realizada no Laboratório de Usinagem da Madeira da UFPR. As dimensões finais das amostras produzidas foram 25 mm x 25 mm x 9 mm (comprimento x largura x espessura).

Para a etapa de impregnação, 140 amostras de madeira de *Pinus taeda* L. foram distribuídas em 6 tratamentos, baseado nos resultados prévios do potencial antagonista. Os tratamentos foram: WS₁₀₀ e WS₅₀, nanobentonita (NB) separadamente e juntamente sendo os tratamentos avaliados: T1 - de WS₁₀₀ + NB a 2,3% (WS₁₀₀+NB); T2 - WS₁₀₀; T3 - WS₅₀ + NB a 2,3% (WS₅₀+NB); T4 -WS₅₀; T5 - Nanobentonita a 2,3% (NB) (TABELA 5).

TABELA 5 – DESCRIÇÃO DOS TRATAMENTOS REALIZADOS NO ENSAIO DE IMPREGNAÇÃO DA MADEIRA.

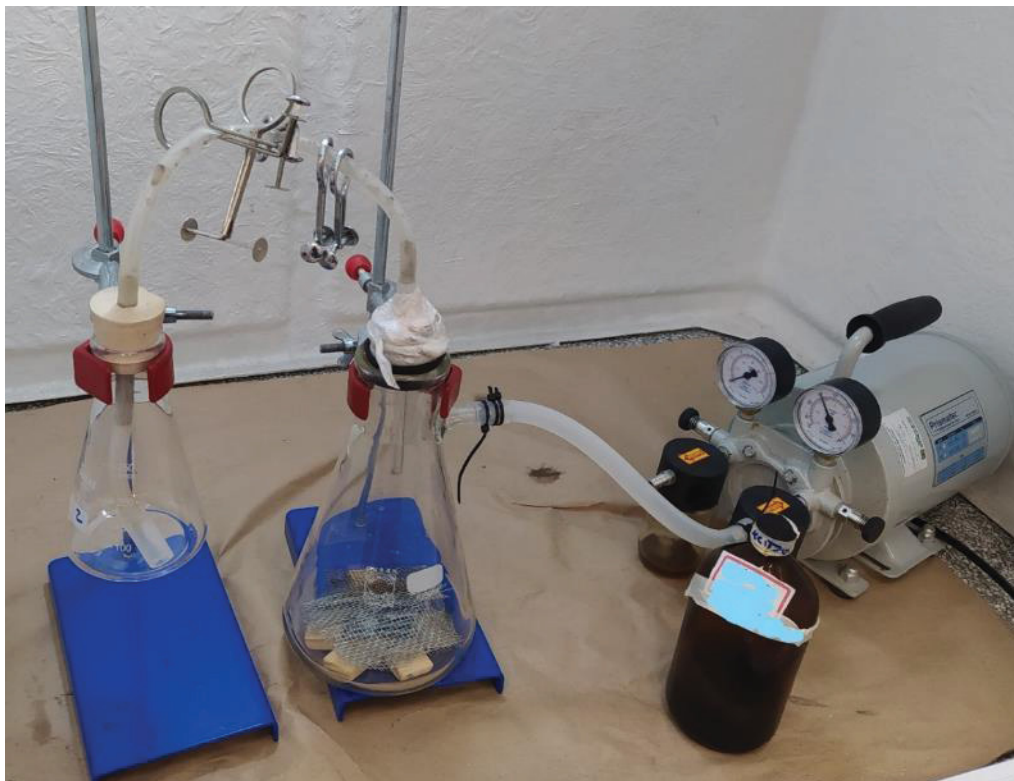
| Tratamento | Descrição |
|----------------------------|--|
| T1 - WS ₁₀₀ +NB | Utilização de proporção 2,5:1 para fase aquosa pura WS ₁₀₀ e suspensão de NB. |
| T2 – WS ₁₀₀ | Utilização da fase aquosa pura WS ₁₀₀ . |
| T3 – WS ₅₀ +NB | Utilização de proporção 2,5:1 para fase aquosa pura WS ₅₀ e suspensão de NB. |

| | |
|---------------------------|---|
| T4 – WS ₅₀ | Utilização da fase aquosa pura WS ₅₀ . |
| T5 – NB | Utilização da suspensão de NB pura, sem diluição em outro meio líquido. |
| T6 – Controle/não tratada | Madeira não tratada, na forma <i>in natura</i> . |

FONTE: O autor (2021).

Previamente à impregnação, as amostras de madeira foram secas a 80 °C em estufa convencional sem circulação forçada de ar até a obtenção de massa constante. Para cada 7 amostras de madeira, utilizou-se 150 mL de agente impregnante. Montou-se um sistema de tratamento à vácuo (FIGURA 7) com as seguintes etapas: 1) inserção das amostras em recipiente kitassato com a proteção de telas de aço galvanizado para evitar flutuação das peças durante a impregnação; 2) retirada do ar do interior da madeira com o auxílio de vácuo por 15 min; 3) liberação do agente impregnante na presença de vácuo para a etapa de impregnação propriamente dita sob pressão negativa de 650 mmHg durante 45 min; 4) retirada das amostras de madeira impregnadas do sistema à vácuo.

FIGURA 7 – SISTEMA À VÁCUO UTILIZADO PARA IMPREGNAÇÃO DA MADEIRA.



FONTE: O autor (2021).

Posteriormente a cada tratamento, as amostras de madeira foram secas em estufa a 100°C por 24 horas para determinação da carga das suspensões retida na sua estrutura, isto é, o ganho percentual de massa da madeira após impregnação (WPG). A determinação do WPG foi realizada por diferença de massa seca da madeira antes e após a etapa de impregnação. Para a determinação da densidade aparente antes e depois da impregnação utilizou-se a NBR 7190/1997 da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (EQUAÇÃO 2).

$$D_{ap} = \frac{M_{0\%}}{V_{0\%}} \quad \text{Equação 2}$$

Onde: D_{ap} =Densidade aparente; $M_{0\%}$ = Massa da madeira a 0% de umidade, em g; $V_{0\%}$ = Volume da madeira a 0% de umidade, em cm^3 .

3.10 MORFOLOGIA E MAPEAMENTO QUÍMICO DA MADEIRA TRATADA

Alterações na morfologia da madeira não-tratada e tratada com WS foram investigadas por MEV em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) TESCAN VEGA3. O material foi previamente revestido com uma fina camada de ouro em um equipamento de metalização (via *sputtering*). Imagens de alta resolução foram obtidas em diferentes magnificações, 500, 1.000 e 2.000 x foram adquiridas sob alto vácuo a 10-15 kV. Simultaneamente, a composição química da superfície da madeira não-tratada e tratada foi determinada por espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS) acoplado ao MEV, onde foi escolhido pontos na micrografia, para caracterização do material.

3.11 DETERMINAÇÃO DA MOLHABILIDADE SUPERFICIAL DA MADEIRA

O grau de molhabilidade da superfície dos corpos-de-prova não-tratados e tratados com WS e bentonita foi investigado pela técnica de ângulo de contato em um goniômetro Krüss DSA25 (Krüss GmbH, Alemanha) com o método de gota séssil. Para cada tratamento, cinco amostras foram selecionadas aleatoriamente para o ensaio. Gotículas de água destilada (tensão superficial de $72,8 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$) com volume de 5 μl foram depositadas na superfície das amostras de madeira nos planos radial,

tangencial e transversal. A cinética de comportamento das gotículas de água foi investigada por meio da determinação do ângulo de contato aparente (WCA) em um intervalo de 70 segundos.

3.12 ENSAIO DE APODRECIMENTO ACELERADO DA MADEIRA

Para avaliar um possível aprimoramento na resistência biológica da madeira impregnada com as WS e NB, realizou-se o ensaio de apodrecimento acelerado em laboratório. Seguindo o mesmo direcionamento do ensaio de potencial antagonista (item 3.8), utilizou-se os fungos apodrecedores de madeira *Trametes versicolor* e *Gloeophyllum trabeum*. Os fungos foram gentilmente fornecidos da coleção da Embrapa Florestas (Colombo, Paraná). O ensaio de apodrecimento acelerado baseou-se na norma europeia EN15033, considerando 6 tratamentos distintos para cada fungo apodrecedor, conforme previamente exposto no item 3.8. As amostras de madeira foram colocadas em duplicata em cada placa de petri, contendo meio de cultura (Caldo de Batata Dextrose, marca KASVI) e dois inóculos dos fungos em questão. As placas de petri foram vedadas e permaneceram em uma incubadora a 23-25 °C com umidade de 65-68% durante 12 semanas. De maneira a observar o comportamento de degradação biológica em períodos distintos, fez-se duas retiradas, na 5ª semana e na 12ª semana após o início do período de incubação. A perda de massa da madeira devido a biodegradação foi determinada pela diferença de massa seca em estufa (100 °C) antes e após o ensaio.

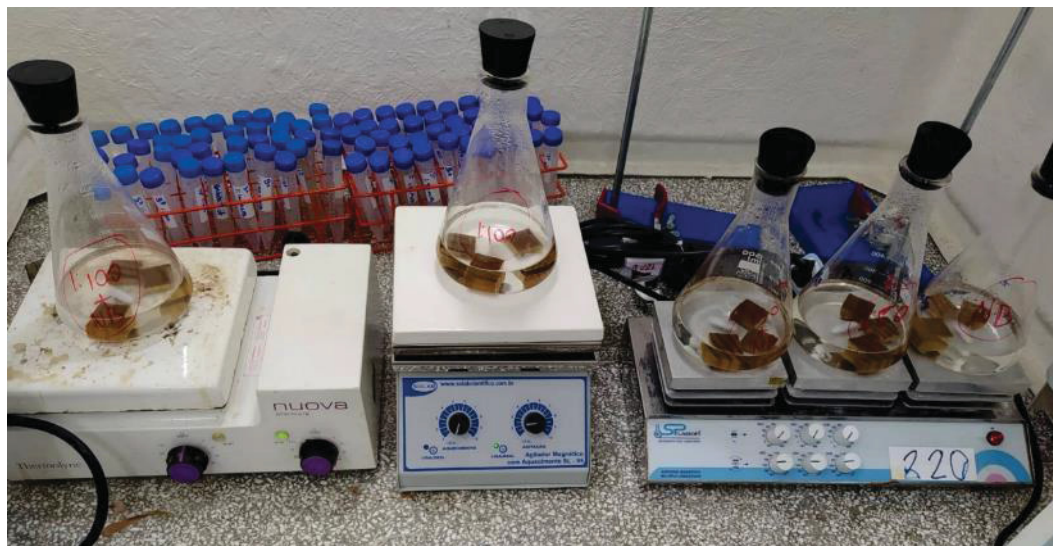
A biodeterioração da madeira não-tratada e impregnada também foi avaliada de forma visual e qualitativa por meio de um estereomicroscópio ZEISS (Carl Zeiss, Göttingen, Alemanha) com uma câmera focal modelo Discovery V12 acoplada. As imagens adquiridas foram tratadas no *software* Axiovision, versão R4.7.

3.13 ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO DAS AMOSTRAS DE MADEIRA TRATADAS

O ensaio de lixiviação das madeiras controle (*Pinus taeda*) e das impregnadas com WS e/ou bentonita nanoestruturada seguiu o método 12 (*BlockStir*) da norma E11 da AWWA (*American Wood Protection Association*). Adotou-se as seguintes etapas, conforme descrito: 1) as amostras já previamente impregnadas de cada tratamento e o tratamento controle (*Pinus taeda*) foram levadas para estufa e secas a temperatura

torno de 80 °C para obtenção da massa seca; 2) as amostras foram saturadas em água por 30 min sob vácuo (650 mmHg); 3) após a saturação, a água destilada foi substituída considerando uma alíquota de 50 mL por amostra; 4) as amostras em contato com a água foram colocadas sob agitação magnética em temperatura ambiente; 5) a água destilada foi substituída por alíquotas novas em diferentes períodos, após 0,25 (6 h), 1, 2, 4, 7, 9, 11, 14 e 16 dias, mantendo as amostras sob agitação constante; 5) após o período total de 16 dias, as amostras de madeira foram secas em estufa a 80 °C para obtenção da massa seca. A perda de massa das amostras de madeira foi determinada pela diferença de massa seca antes e após o ensaio de lixiviação (FIGURA 8).

FIGURA 8 – ILUSTRAÇÃO DO PROCEDIMENTO DE LIXIVIAÇÃO DAS AMOSTRAS DE MADEIRA IMPREGNADAS SOB AGITAÇÃO CONSTANTE DURANTE 16 DIAS.



FONTE: O autor (2021).

3.14 ANÁLISE DOS DADOS

Os dados coletados neste estudo foram pré-processados e analisados no *Microsoft Excel*[®] do pacote *Office360* forma eletrônica. As análises estatísticas foram realizadas no programa estatístico *Assistat*, versão 7.7en.

Todos os dados submetidos à análise estatística foram submetidos à análise de variância (ANOVA, 5% de probabilidade de erro) seguido pelo teste de comparação das médias Tukey, em um nível de confiança de 95%. Os parâmetros que foram submetidos a análises estatísticas foram: densidade antes e depois da impregnação,

diferença de massa após impregnação (WPG), ensaio de lixiviação, perda de massa no ensaio de apodrecimento acelerado na 5ª e 12ª semana. Especificamente, para a perda de massa na 5ª semana avaliada, o conjunto de dados do fungo *Gloeophyllum trabeum* referente à variável resposta perda de massa foi transformada para $\sqrt{PM^2}$ para atender os pressupostos na análise de variância.

Para o conjunto de dados, densidade aparente antes e depois da impregnação realizou-se o teste t de Student a fim de identificar possível significância estatística dentro de cada tratamento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 RENDIMENTO E PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA FASE AQUOSA

O fracionamento com maior teor de água na proporção bio-óleo:água (WS_{100}) influenciou positivamente o rendimento, que resultou em valor médio de 62%. Similarmente, o fracionamento WS_{50} obteve 60% de rendimento (TABELA 6). Estes resultados não corroboram com o encontrado por Zhang et al. (2019) em estudo que objetivava a extração de LP sob condições de fracionamento em temperatura de 20 °C e proporção de 1:20 (bio-óleo:água), em que obtiveram 37% de rendimento da WS. Esta discrepância com outros estudos tem relação com as condições operacionais de cada fracionamento (proporção água:bio-óleo, velocidade de agitação, as baixas temperaturas da água utilizada para o fracionamento), bem como da matéria-prima utilizada, o que resulta em um bio-óleo com características distintas e, conseqüentemente, influenciando no rendimento do fracionamento (ALVAREZ-CHAVEZ, 2019). A WS apresentou densidade similar à água na temperatura de 20 °C.

TABELA 6 - PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA FASE AQUOSA WS_{50} e WS_{100} .

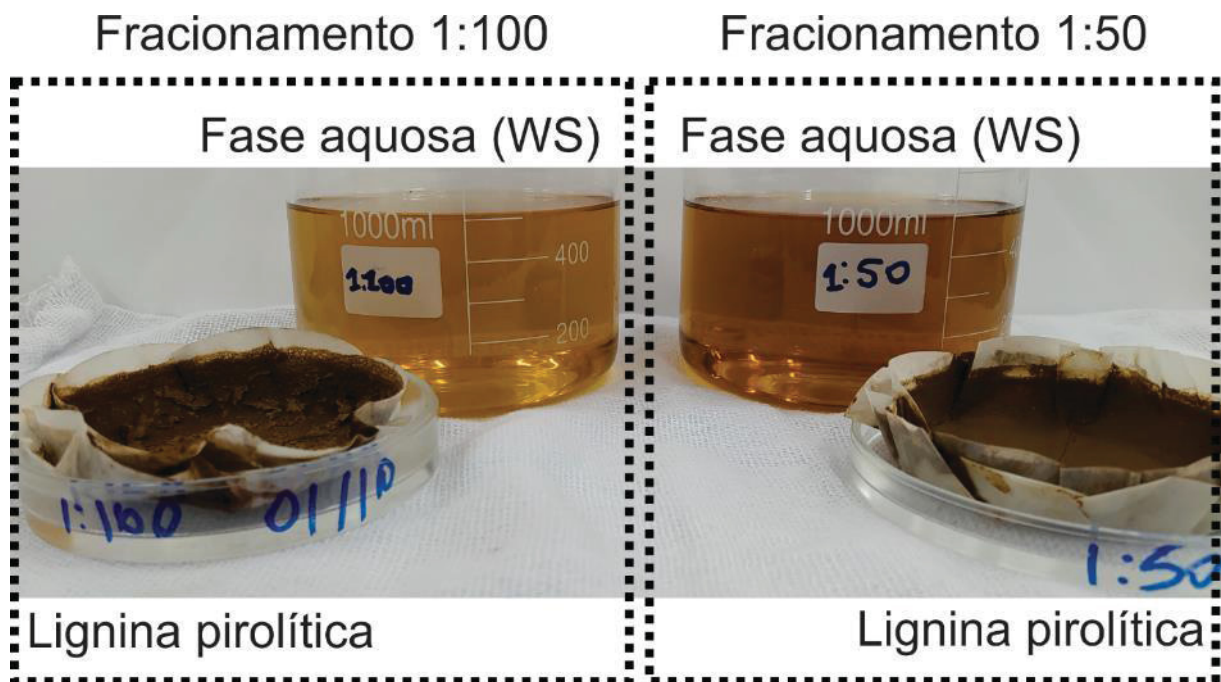
| Propriedade | (WS) | |
|---|---------------------|---------------------|
| | WS_{50} | WS_{100} |
| Rendimento (R_{ws}) (%) | 60 (0,74) | 62,85(0,49) |
| Concentração (g/L) | 8,69 (0,12) | 4,20 (0,16) |
| Massa específica a 20 °C (g/cm ³) | 1,0011 (0,0016) | 0,9996 (0,0011) |
| Aspecto | Turvo com impurezas | Turvo com impurezas |

Valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão.

FONTE: O autor (2021).

A massa específica para ambas WS apresentou valores próximos a da água (1 g/cm^3), o que está amplamente relacionado à substancial proporção de água em relação ao bio-óleo utilizado no fracionamento. A concentração da WS₅₀ apresentou valor em torno de 2 vezes superior à concentração da WS₁₀₀ (8,69 e 4,20 g/L, respectivamente). Sugere-se que isto esteja relacionado ao próprio fracionamento da WS₁₀₀ que utiliza o dobro de água destilada se comparada a WS₅₀, o que acarreta numa maior diluição do bio-óleo e uma menor concentração de sólidos na fase aquosa resultante, ou seja, que o solvente (água) extraiu o máximo de WS do bio-óleo. Já o aspecto característico de turbidez e a diferença na coloração entre a WS₅₀ e WS₁₀₀ pode ser observado na FIGURA 9.

FIGURA 9 – ASPECTO GERAL DA DIFERENÇA DE COLORAÇÃO DAS FASE AQUOSAS WS₁₀₀ E WS₅₀ E AS LIGNINAS PIROLÍTICAS APÓS FRACIONAMENTO.



FONTE: O autor (2021).

4.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA FASE AQUOSA POR CG-EM

A análise de CG-EM (TABELA 7) mostrou que a WS apresenta em sua composição compostos químicos identificados com potencial e características antifúngicas. Observa-se que estes compostos químicos derivam principalmente da degradação térmica dos carboidratos e da lignina presentes na composição química macromolecular da madeira. O composto majoritário (até 30% em área relativa) trata-se da levoglicosana, pertencente ao grupo de anidro açúcares, corroborando com o

estudo de Vitasari, Meindersma e Haan (2011). Catecol e vanilina, ambos classificados como compostos fenólicos, também foram identificados, porém em menor proporção. Mattos et al. (2019) constataram que o bio-óleo, mesma matéria-prima de origem da WS utilizada neste estudo, é rico em compostos químicos que tem caráter antimicrobiano como compostos contendo grupos carbonílicos, derivados fenólicos e ácidos orgânicos, principalmente ácido acético. Essas substâncias citadas pelos autores também, em geral, fazem-se presentes na WS em estudo. Isto ressalta o potencial de aplicação da fase aquosa como uma alternativa de proteção biológica e superficial contra líquidos polares de materiais lignocelulósicos.

Ainda se ressalta a presença substancial de compostos químicos da classe de ésteres oriundos da degradação térmica da lignina, e a classe de cetonas formadas a partir da degradação térmica da celulose e das hemiceluloses (SHEN et al., 2015). Identificou-se a presença de compostos oxigenados pertencentes a classe de aldeídos, especialmente o furfural. Mesmo em quantidades relativamente pequenas em área relativa na WS, o desaspidinol e o furfural são compostos químicos com atividade antimicrobiana previamente comprovada (BOSMAN et al., 2004; CHAI et al., 2013), o que pode ser positivo para a aplicação direcionada da WS como agente protetor de materiais lignocelulósicos. Estes compostos químicos supracitados, a saber levoglicosana e furfural, por exemplo, além de ácidos orgânicos e álcoois apresentam um alta afinidade com a água (VITASARI; MEINDERSMA; HAAN, 2011).

TABELA 7 - COMPOSTOS QUÍMICOS DA FASE AQUOSA DETECTADOS POR CG-EM.

| COMPOSTO | tr (WS ₅₀) | Área% (WS ₅₀) | tr (WS ₁₀₀) | Área % (WS ₁₀₀) |
|---|------------------------|---------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| Furfural | 5,006 | 0,23 | 4,985 | 0,40 |
| 2,2-diethyl-3-methyl-Oxazolidine | 8,752 | 0,19 | 8,729 | 0,29 |
| 3-methoxy-1,2-Benzenediol | 13,152 | 0,81 | 13,119 | 1,54 |
| 4-methyl-1,2-Benzenediol | 13,590 | 0,67 | 13,552 | 0,70 |
| 2-methyl-1,4-Benzenediol | 14,398 | 0,38 | 13,552 | 0,70 |
| 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) Propanone | -2- 16,849 | 0,83 | 16,824 | 1,25 |
| 2,3-Anhydro-d-mannosan | 12,769 | 0,43 | 12,740 | 0,74 |
| 3,5-Dimethoxy-4-hydroxycinnamaldehyde | 21,830 | 0,48 | 21,811 | 0,62 |
| 3,5-Dimethoxy-4-hydroxytoluene | 15,773 | 3,11 | 15,750 | 5,71 |
| 4-Ethylcatechol | 14,843 | 0,55 | 14,876 | 1,36 |
| 4-Acetoxybenzaldehyde | 14,488 | 0,77 | 14,590 | 1,52 |
| 1-methylpropyl ester-Butanoic acid | 13,250 | 0,23 | 13,220 | 0,24 |
| Catechol | 12,157 | 2,31 | 12,116 | 3,18 |

| | | | | |
|--|--------|-------|--------|-------|
| Desaspidinol | 19,576 | 1,63 | 19,556 | 3,03 |
| Hydroquinone | 13,298 | 0,51 | 13,286 | 1,07 |
| 2,6-dimethoxy-Phenol | 14,500 | 4,61 | 14,473 | 7,05 |
| 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-Phenol | 17,664 | 1,24 | 17,674 | 0,04 |
| Vanillin | 15,198 | 0,98 | 15,173 | 2,04 |
| but-3-yn-2-yl ethyl ester Succinic acid | 12,867 | 0,19 | 12,842 | 0,24 |
| 4-O-beta-alpha-D-galactopyranosyl-D-Glucopyranose | 17,047 | 1,17 | 17,009 | 0,98 |
| 1,6-anhydro-beta.-D-Glucopyranose (levoglucosan) | 16,685 | 17,01 | 16,553 | 26,11 |
| 4-hydroxy-3,5-dimethoxy-Benzaldehyde | 18,393 | 1,74 | 18,370 | 2,72 |
| Apocynin | 16,332 | 0,79 | 16,311 | 1,91 |
| (E)-2,6-Dimethoxy-4-(prop-1-en-1-yl)phenol | 18,888 | 0,68 | 18,867 | 1,64 |
| 5-Hydroxymethyldihydrofuran-2-one | 20,889 | 0,37 | 20,872 | 0,66 |
| 5-Hydroxymethylfurfural | 12,667 | 0,23 | 12,038 | 0,47 |
| 5-(3-Hydroxypropyl)-2,3-dimethoxyphenol | 20,889 | 0,26 | 20,880 | 0,44 |
| 1-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-Ethanone | 14,010 | 0,49 | 13,465 | 0,31 |
| 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-Ethanone | 19,211 | 2,95 | 19,188 | 2,79 |
| Coniferyl aldehyde | 19,290 | 0,92 | 19,268 | 1,07 |
| 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-Phenol | 17,695 | 2,36 | 17,674 | 2,29 |
| 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-Propanone | 17,517 | 1,56 | 17,525 | 0,31 |
| trans-Isoeugenol | 15,887 | 0,62 | 15,866 | 0,46 |
| 4-(1-Hydroxyallyl)-2-methoxyphenol | 16,764 | 2,36 | 16,780 | 0,21 |
| 4-hydroxy-Benzaldehyde | 14,629 | 1,44 | 14,618 | 0,19 |
| 1-(3-hydroxyphenyl)-Ethanone Methyl | 15,111 | 0,67 | 15,085 | 0,41 |
| 4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzoate | 19,625 | 0,39 | 19,605 | 0,38 |
| 3-methyl-1,2-Cyclopentanedione | - | - | 9,189 | 0,44 |
| 1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose | - | - | 12,510 | 1,05 |
| 2-(tert-Butyl)-4-methoxyphenyl acetate | - | - | 17,252 | 0,34 |
| 2-Propenoic acid, 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-, methyl ester | - | - | 20,378 | 0,11 |
| 3-Methoxyacetophenone | - | - | 13,990 | 0,78 |
| 5-tert-Butylpyrogallol | - | - | 16,742 | 1,76 |
| (E)-9-Octadecenoic acid | - | - | 23,287 | 1,87 |
| 2,3-dihydro-Benzofuran | - | - | 12,536 | 0,92 |
| oxime-Cyclopentadecanone | - | - | 13,625 | 0,38 |
| 2-hydroxy-3-methyl-2-Cyclopenten-1-one | 9,221 | 0,60 | - | - |
| 1,3-Pentanediamine | 9,630 | 0,20 | - | - |
| 1,6-Anhydro-.beta.-d-talopyranose | 14,985 | 0,20 | - | - |
| 2,3-5,6-Bis(1,5-octanediy)-2,5-dibora-1,4-dioxane | 26,634 | 0,37 | - | - |
| 4-Hydroxy-2-methoxycinnamaldehyde | 19,290 | 0,43 | - | - |
| Butyrovaniillone | 17,538 | 0,28 | - | - |

| | | | | | |
|-----------------------------|-----------------------|--------|------|---|---|
| Methyl octadecatrienoate | 3-cis,9-cis,12-cis- | 26,164 | 7,19 | - | - |
| n-Propyl | 9,12-octadecadienoate | 27,947 | 4,22 | - | - |
| 2-(1-methylethyl)-Phenol | | 15,693 | 0,59 | - | - |

Em que: tr = tempo de retenção.

FONTE: O autor (2021).

A TABELA 7 mostra a presença de uma grande quantidade de compostos fenólicos que na literatura são classificados como antioxidantes e antimicrobianos, tais como 3-methyl-1,2-Benzenediol, 4-Ethylcatechol, 2,3-dimethoxyphenol-5-(3-Hydroxypropyl) e 2-methoxy-6-(1-propenyl) -Phenol, que são resultantes da pirólise da madeira, e oriundos principalmente da lignina. Esses e outros compostos fenólicos presentes na WS são parcialmente responsáveis por exercer uma possível atividade antifúngica (KIM et al., 2012; HASSAN et al., 2016).

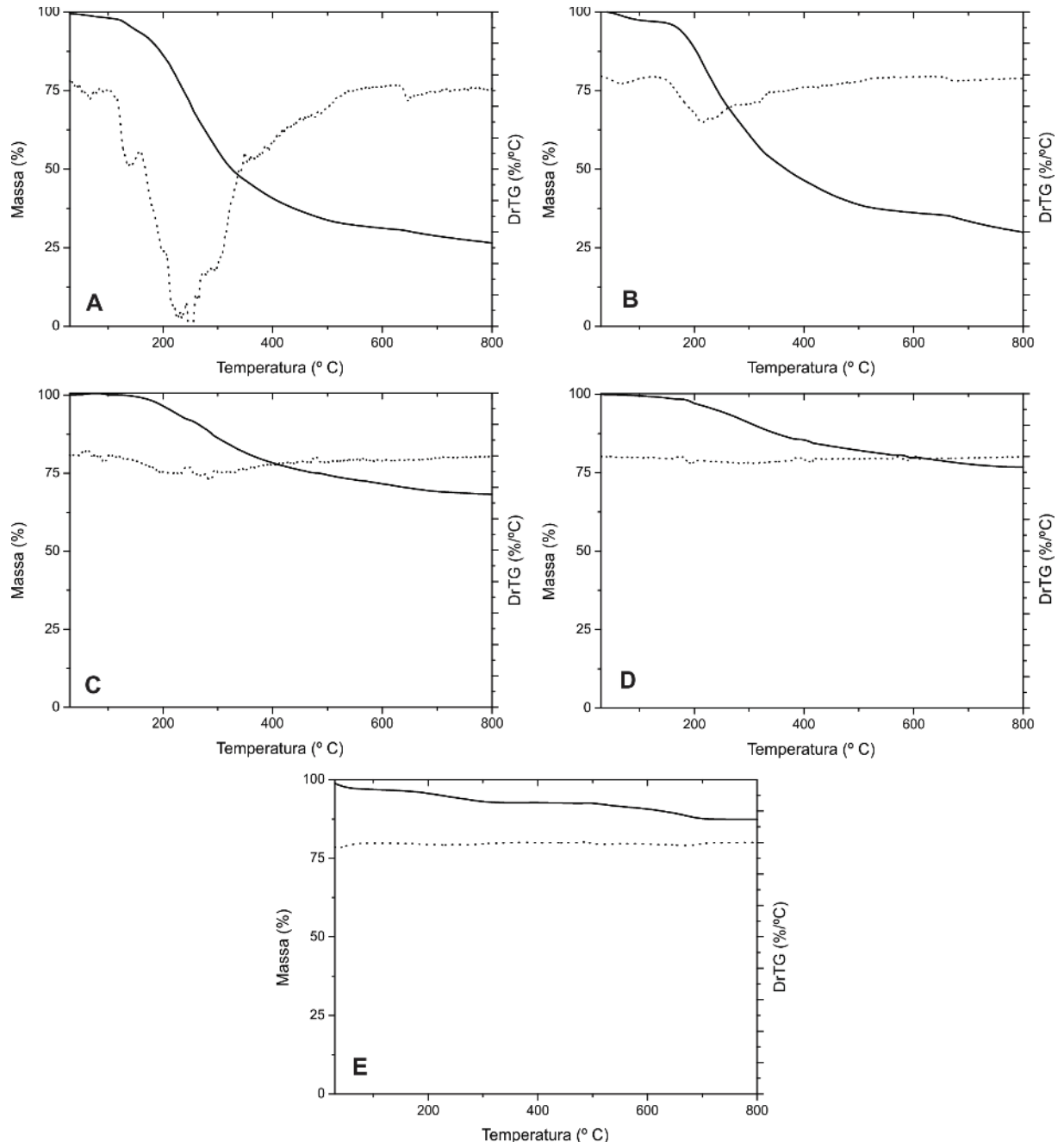
4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica dos sólidos da WS e/ou NB foi realizada a fim de investigar o comportamento de degradação térmica. Nos termogramas dos sólidos das misturas bicomponentes e da WS (FIGURA 10) observa-se que a perda de massa mais intensa ocorre na faixa de temperatura entre 150 e 320 °C. Isso se dá pelo fato que as WS são ricas em compostos como os anidro-açúcares (levoglicosana) e compostos fenólicos por exemplo, o catecol e vanilina, que foram previamente descritos na TABELA 7, os quais se degradam com maior intensidade nesse intervalo de temperatura.

Nota-se que a incorporação da nanobentonita em ambas as fases aquosas aumentou a estabilidade térmica. Esses eventos que remetem a uma maior estabilidade térmica podem ser notados para ambas as proporções de WS incorporadas com NB (FIGURA 10 C-D). Enquanto o pico de degradação máxima para WS₅₀ e WS₁₀₀ ocorre em torno de 220 °C, a presença de NB resulta em uma certa estabilidade na degradação térmica do material, já que a massa residual da NB foi 87%. Conseqüentemente, sugere-se esta relação quando a NB é incorporada a WS. Observa-se que os componentes inorgânicos presentes na NB, especialmente Si e Al, influenciaram substancialmente, visto que a massa residual da WS_{50+NB} foi 68,3% e da WS_{100+NB} foi 76,8%. Por outro lado, a WS apresentou alta taxa de degradação

térmica devido ao seu caráter orgânico e presença de compostos advindos principalmente da celulose, hemicelulose e lignina. Especificamente, a massa residual foi 26,5% para WS₅₀ e 30% para a WS₁₀₀.

FIGURA 10 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS (TG) E SUAS RESPECTIVAS DERIVADAS (dTG) DOS SÓLIDOS DA FASE AQUOSA E BENTONITA NANOESTRUTURADA.



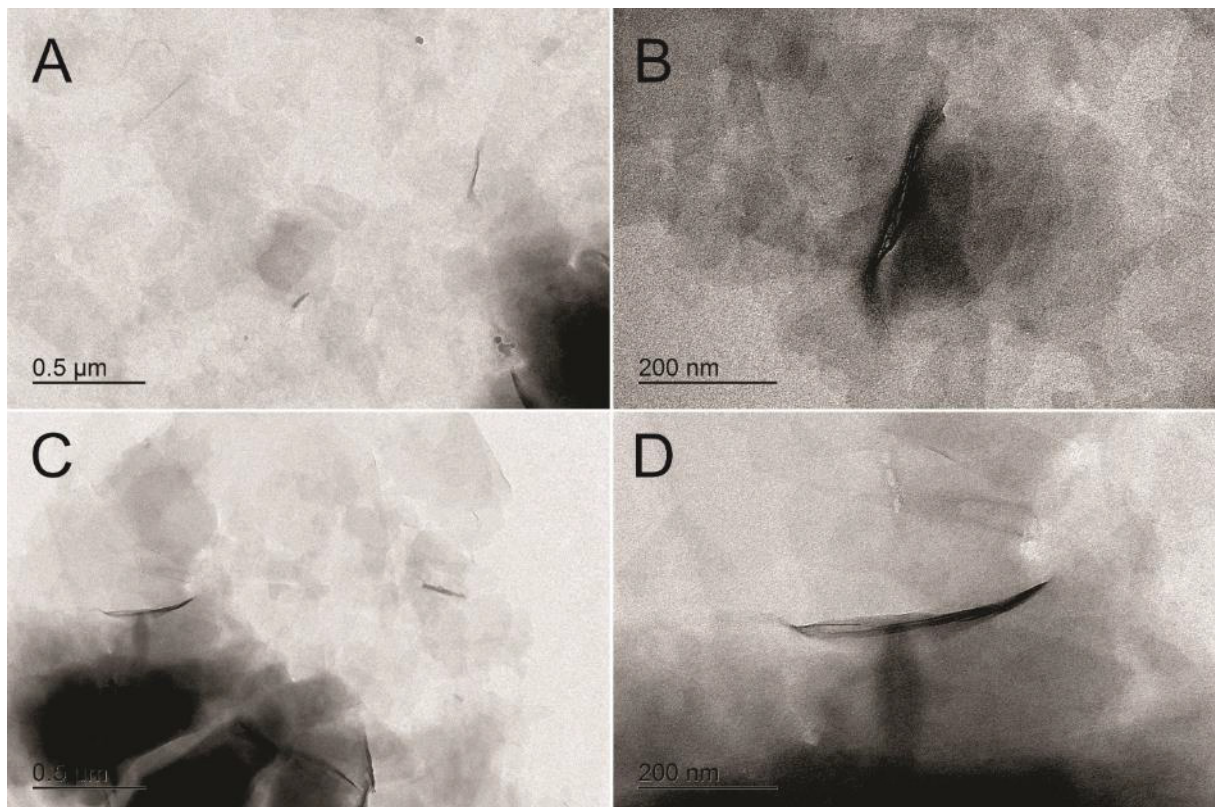
Onde: A= Sólidos da WS₅₀; B= Sólidos da WS₁₀₀; C= Sólidos da WS₅₀+NB; D= Sólidos da WS₁₀₀+NB; E= Sólidos da NB.

FONTE: O autor (2021)

4.4 MORFOLOGIA E MAPEAMENTO QUÍMICO DA FASE AQUOSA E BENTONITA NANOESTRUTURADA APÓS ESFOLIAÇÃO

A FIGURA 11 apresenta a morfologia por MET da bentonita nanoestruturada formada após etapa de esfoliação. Visualiza-se na FIGURA 11A e 11B as lamelas alinhadas de uma forma geral com uma estruturada similar a plaquetas (*platelet like structure*), tal como previamente observado por Bandara et al. (2017).

FIGURA 11 – MORFOLOGIA POR MET DA BENTONITA NANOESTRUTURADA E DAS FASES AQUOSAS INCORPORADAS COM BENTONITA NANOESTRUTURADA.



Em que: A= NB (10Kx); B= NB (30Kx); C= WS+NB (10Kx); WS+NB (30Kx).

FONTE: O autor (2021)

Além disso, observa-se a presença de aglomerados. Este comportamento se repete nas FIGURAS 11C e 11D para a bentonita incorporada na WS. A presença de finas lamelas é um indicativo da obtenção da bentonita em escala nanométrica. De acordo com Laaraibi et al. (2018), quando lamelas da argila apresentam o aspecto não ordenado, isto refere-se a um alto nível de intercalação. Isso pode ser justificado pela técnica empregada no esfoliamento das argilas. Ressalta-se que a bentonita

incorporada na WS não mostrou indícios de uma maior aglomeração das lamelas diante da incorporação na WS, sugerindo uma possível interação entre os dois materiais.

O mapeamento químico por EDS denota semi-quantitativamente a composição química da WS e da NB e suas misturas bicomponentes (TABELA 8). A composição básica mostrou uma quantidade substancial de silício (Si) e alumínio (Al) na NB, além de traços de outros óxidos comumente encontrados neste tipo de material. A presença de Na confirma que a NB em estudo se trata de bentonita do tipo sódica. Uma das vantagens da bentonita sódica em comparação a bentonita cálcica, é que quando em contato com a água seus átomos e moléculas se dissolvem, e íons com carga negativa causam uma repelência mútua, gerando um inchaço dentro da sua estrutura. Isso facilita a esfoliação desse material, principalmente porque o Na⁺ presente na sua composição permite que várias moléculas de água sejam absorvidas. Para as cálcicas, a quantidade de água absorvida é limitada e as suas partículas continuam unidas umas às outras devido a maior interação entre elas (AMORIM et al., 2006; LAARAIBI et al., 2018). Outra vantagem das bentonitas sódicas descrita por Amorim et al. (2006) é que quando imersas em meio aquoso, agitadas e repousadas, normalmente permanecem dispersas homoganeamente e defloculadas. Já as bentonitas cálcicas, tendem a apresentar maior processo de decantação. Essa característica vantajosa da bentonita sódica foi confirmada durante o seu processo de esfoliação no presente estudo.

TABELA 8 – MAPEAMENTO QUÍMICO POR EDS DA BENTONITA E FASE AQUOSA INCORPORADA COM BENTONITA.

| Elementos químicos em % (m/m) | Material | | |
|----------------------------------|----------------------|---------------------|--------------|
| | WS _{100+NB} | WS _{50+NB} | NB |
| C | 16,02 (0,53) | 25,26 (1,13) | 6,37 (0,35) |
| O | 45,75 (4,93) | 46,2 (0,69) | 52,56 (0,12) |
| Na | 1,03 (0,04) | 1,14 (0,04) | 1,66 (0,04) |
| Mg | 1,14 (0,07) | 0,95 (0,31) | 1,3 (0,03) |
| Al | 8,79 (0,94) | 6,54 (0,89) | 9,02 (0,20) |
| Si | 23,93 (3,2) | 17,43 (0,00) | 24,05 (0,53) |
| S | - | - | 1,20 (0,27) |
| Ca | 0,64 (0,14) | 0,43 (0,00) | 1,71 (0,19) |
| Fe | 2,68 (0,60) | 2,04 (0,10) | 2,13 (0,08) |

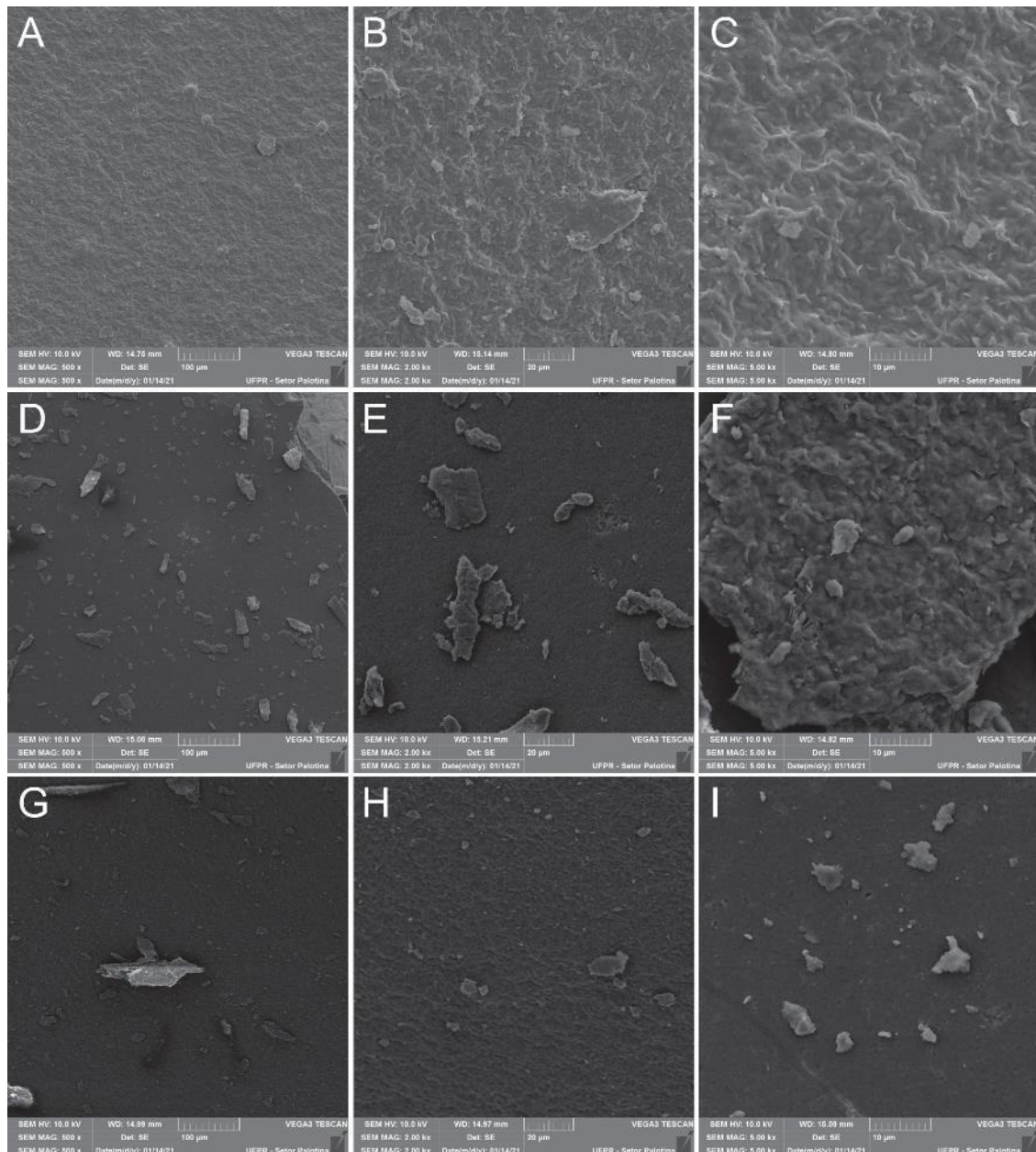
Valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão.

FONTE: O autor (2021).

A presença de elementos químicos característicos da NB é visualizada nas amostras contendo WS, confirmando a incorporação na WS. Por sua vez, o teor de carbono (C) e oxigênio (O) nas amostras contendo WS é característico de materiais originados a partir da conversão termoquímica de materiais lignocelulósicos, tal como já evidenciado por Zhang et al. (2019) que detectaram via análise elementar uma substancial quantidade de C e O na composição da WS pós-fracionada de lignina extraída a partir do licor negro da polpação de uma fábrica de papel. Além disso, o teor de O é influenciado pela presença da NB, visto que este argilomineral é composto de óxidos, corroborando com Santos et al. (2002) e Khoeini et al. (2009), que ao analisarem a bentonita sódica por fluorescência de raios-X, encontraram diversos óxidos, sendo a maior parte SiO_2 e Al_2O_3 .

Pela análise de MEV dos sólidos das suspensões WS e/ou NB (FIGURA 12), identificou-se estruturas contendo as lamelas da nanobentonita (FIGURA 12A, 12B, 12C), previamente já identificadas no MET (FIGURA 11). Khoeini et al. (2009) e Rostami (2015), encontraram estruturas similares em seus estudos. Rostami (2015), ainda afirma que uma superfície rugosa, tal como verificado no presente estudo, pode auxiliar potencialmente na adsorção de moléculas na superfície da bentonita. Quando analisado a WS contendo NB (12D, 12E, 12F, 12G, 12H, 12I) as plaquetas das nanoestruturas de bentonita estão bem distribuídas em ambas as suspensões. É esperado que a presença da WS na mistura bicomponente seja capaz de reduzir a rugosidade superficial, se comparado a NB. Yu et al. (2018), estudaram o comportamento da bentonita modificada via ativação ácida, com o intuito de melhorar a estrutura espacial da bentonita e ao analisar via MEV, observaram um padrão aglomerado das lamelas.

FIGURA 12 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS SÓLIDOS DAS SUSPENSÕES WS E/OU NB.



Onde: A= Sólidos da NB (500x); B= Sólidos da NB (2Kx); C= Sólidos da NB (5Kx); D= Sólidos da WS₁₀₀+NB (500x); E= Sólidos da WS₁₀₀+NB (2Kx); F= Sólidos da WS₁₀₀+NB (5Kx); G= Sólidos da WS₅₀+NB (500x); H= Sólidos da WS₅₀+NB (2Kx); I= Sólidos da WS₅₀+NB (5Kx);

FONTE: O autor (2021).

4.5 POTENCIAL ANTAGONISTA DA FASE AQUOSA E SUAS MISTURAS BICOMPONENTES

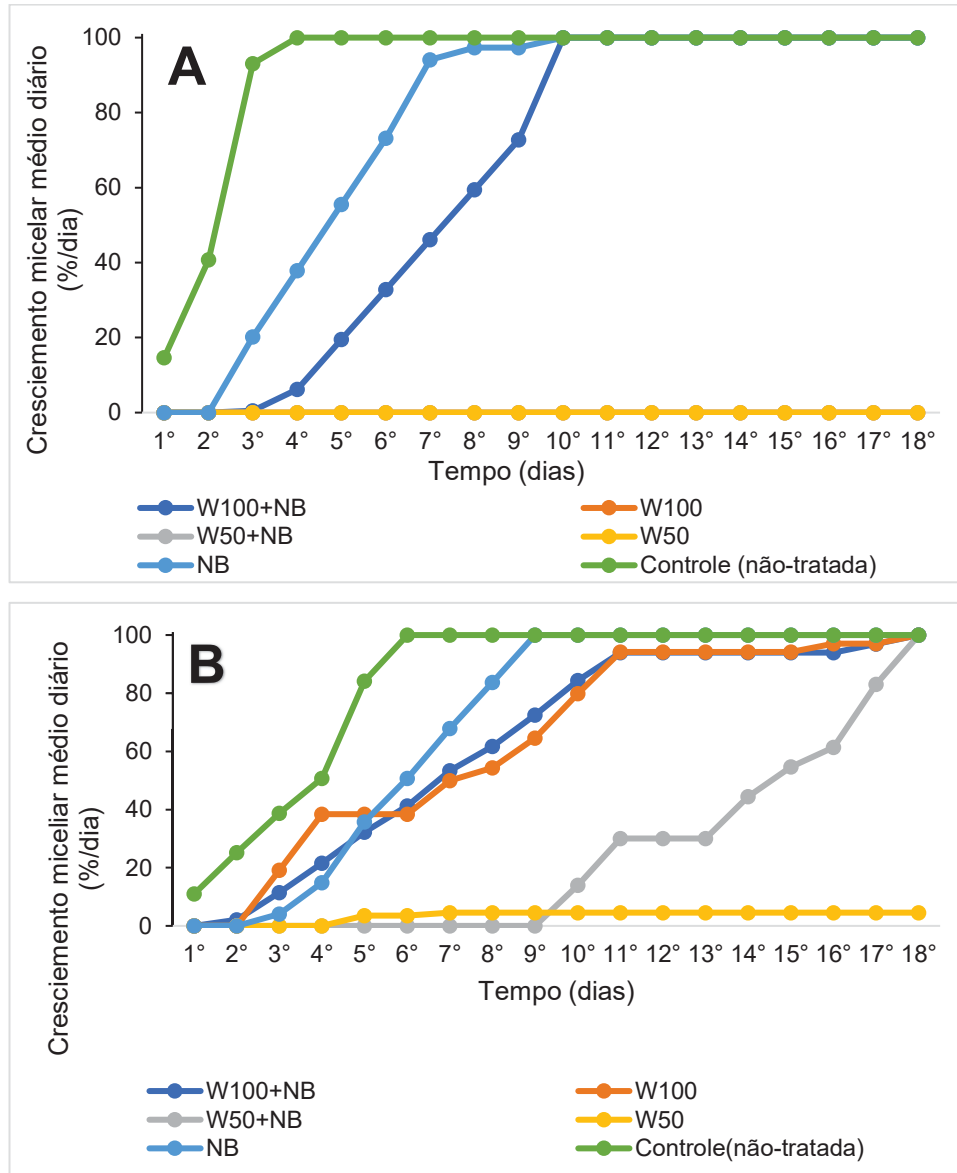
Os resultados obtidos no ensaio de potencial antagonista com as suspensões WS e/ou NB foram utilizados como referência para direcionar ensaios de impregnação

da madeira. Com isso, vislumbrou-se um aprimoramento da inibição no crescimento dos fungos *Trametes versicolor* e *Gloeophyllum trabeum* quando em contato com a madeira tratada via ensaios de resistência à biodeterioração da madeira.

Três tratamentos inibiram totalmente o crescimento do fungo *Trametes versicolor* em todas as placas avaliadas, foram WS₁₀₀, WS_{50+NB} e WS₅₀, fazendo com que o inóculo do fungo fosse oxidado nos primeiros dias (FIGURA 13A). Já para os demais tratamentos testados houve inibição no crescimento do fungo quando comparado com o tratamento controle, que já tinha completado seu crescimento na placa no quinto dia de avaliação. Além disso, ressalta-se que o tratamento WS_{100+NB} inibiu o crescimento do fungo *Trametes versicolor* até o segundo dia, porém o fungo completou seu ciclo de crescimento no final do décimo dia, ou seja, retardou o crescimento do fungo de tal modo que para essa suspensão o fungo necessitou o dobro do tempo para se desenvolver. O tratamento NB inibiu o crescimento fúngico parcialmente, completando o seu ciclo de crescimento no sétimo dia (FIGURA 13A).

Essa inibição de crescimento foi visível quando observado que o controle no seu terceiro dia avaliado apresentou um expressivo crescimento; cerca de 53% da placa. Por outro lado, este crescimento acelerado não foi observado em nenhum dos tratamentos contendo WS e/ou NB.

FIGURA 13 - CINÉTICA DE CRESCIMENTO MICELIAL EM FUNÇÃO DA EXPOSIÇÃO AOS FUNGOS *Trametes versicolor* (A) E *Gloeophyllum trabeum* (B).



FONTE: O autor (2021).

O controle do fungo *Gloeophyllum trabeum* completou seu crescimento no sexto dia avaliado, sendo no quinto dia o ápice com cerca de 35% de crescimento em um único dia (FIGURA 13B). Por outro lado, não foi observado similaridade para quaisquer tratamentos contendo WS e/ou NB, ressaltando a eficiência dos tratamentos em inibir o crescimento do fungo de podridão-parda. O WS₅₀ apresentou significativa inibição no desenvolvimento do fungo de podridão-parda. Já o tratamento WS₅₀+NB, retardou o crescimento do *Gloeophyllum trabeum* em 70% das repetições até o nono dia avaliado, terminando o seu ciclo de crescimento no 18º dia, e apresentou inibição total para 30% das repetições.

Os demais tratamentos inibiram o crescimento de uma forma geral, sendo que o WS₁₀₀ também apresentou influência em retardar o crescimento do fungo *Gloeophyllum trabeum*, que se iniciou no terceiro dia de avaliação e não apresentou mais crescimento a partir do nono dia (FIGURA 13B). Essa perda de vigor do crescimento em ambos os fungos pode estar relacionada, segundo Theapparatt e Leelasuphakul (2015), aos ácidos orgânicos presentes no bio-óleo que também estão listados na composição das WS, que acidificam os citoplasmas, assim inviabilizando a produção energética dos microrganismos. Também são conhecidos por retardar ou mesmo inibir o crescimento dos fungos que atacam a madeira, o furfural, catecol, o eugenol e assim como outros compostos oriundos da pirólise (BARBERO-LÓPEZ et al., 2019; MATTOS et al., 2019).

Observou-se um potencial inibitório, especialmente, para os tratamentos contendo a WS que contém altos teores de compostos fenólicos monoméricos, principalmente quando testado com a WS₅₀ que tem uma maior concentração de sólidos na sua suspensão, mas ambas as WS possuem a capacidade antioxidante que neutralizam os radicais livres gerando produtos não reativos (AADIL et al., 2014), e assim quelando íons metálicos (BINBUGA et al., 2005). Esses dois mecanismos reduzem a atividade fúngica. Esse processo de quelar os íons estão relacionados com os ataques oxidativos dos fungos, principalmente aos de podridão-parda, os quais quando expostos a estes compostos reduzem seu ciclo redox, diminuindo a atividade enzimática dos fungos (GOODELL et al., 1997; MOHAN et al., 2008). Mesmo ao ser analisado houve uma certa diferença na efetividade na inibição dos tratamentos para os dois fungos testados, isso se dá pelo comportamento e resistência biológica que é distinta para cada fungo.

4.6 DENSIDADE APARENTE E GANHO PERCENTUAL DE MASSA DA MADEIRA TRATADA

A partir do fracionamento do bio-óleo, esfoliação da bentonita e subsequente incorporação na WS, procedeu-se a impregnação da madeira. Os valores médios de ganho percentual de massa (WPG) e densidade aparente da madeira impregnada com WS e bentonita nanoestruturada estão descritos na TABELA 9. Em geral, o WPG encontrado é substancialmente baixo se comparado ao WPG de outros estudos. Por exemplo, Lourençon et al. (2016) observou WPG entre 7 e 82% para bio-óleo (10 a

100% de concentração) impregnado em madeira de *Pinus sp.* Reitera-se que estes valores baixos de WPG encontrados no presente trabalho tem relação com a baixa concentração de material sólido em meio aquoso, conforme previamente exposto na TABELA 6.

TABELA 9 – GANHO PERCENTUAL DE MASSA (WPG) APÓS IMPREGNAÇÃO E DENSIDADE APARENTE DA MADEIRA TRATADA.

| Tratamento | WPG (%) | Densidade aparente pré-impregnação (g/cm ³) | Densidade aparente pós-impregnação (g/cm ³) |
|-----------------------|----------------|---|---|
| WS ₁₀₀ +NB | 1,11 (0,16) c | 0,45 (0,02) a | 0,46 (0,02) * a |
| WS ₁₀₀ | 0,51 (0,26) a | 0,45 (0,02) a | 0,45 (0,02) n.s. a |
| WS ₅₀ +NB | 0,90 (0,35) ac | 0,45 (0,03) a | 0,46 (0,03) n.s. a |
| WS ₅₀ | 0,66 (0,26) bc | 0,45 (0,03) a | 0,47 (0,02) n.s. a |
| NB | 1,72 (0,70) d | 0,44 (0,02) a | 0,48 (0,02) ** a |

Médias seguidas da mesma letra na coluna (entre tratamentos) não apresentam diferença estatística significativa através do teste de médias de Tukey ($p > 0,05$) a 95% de nível de confiança.

n.s. = não-significativo; * significativo a 5% de probabilidade de erro e ** significativo a 1% de probabilidade de erro para o teste t de Student para a comparação dos valores médios de densidade aparente antes e após a impregnação.

FONTE: O autor (2021).

Observa-se que após a impregnação da madeira com a WS, bentonita nanoestruturada e suas misturas bicomponentes houve um incremento do WPG, com notável e significativa variação para os tratamentos que apresentaram NB em sua composição. A impregnação de NB resultou em um incremento de 67% no WPG se comparado ao tratamento WS₁₀₀, o qual apresentou o menor valor absoluto de WPG.

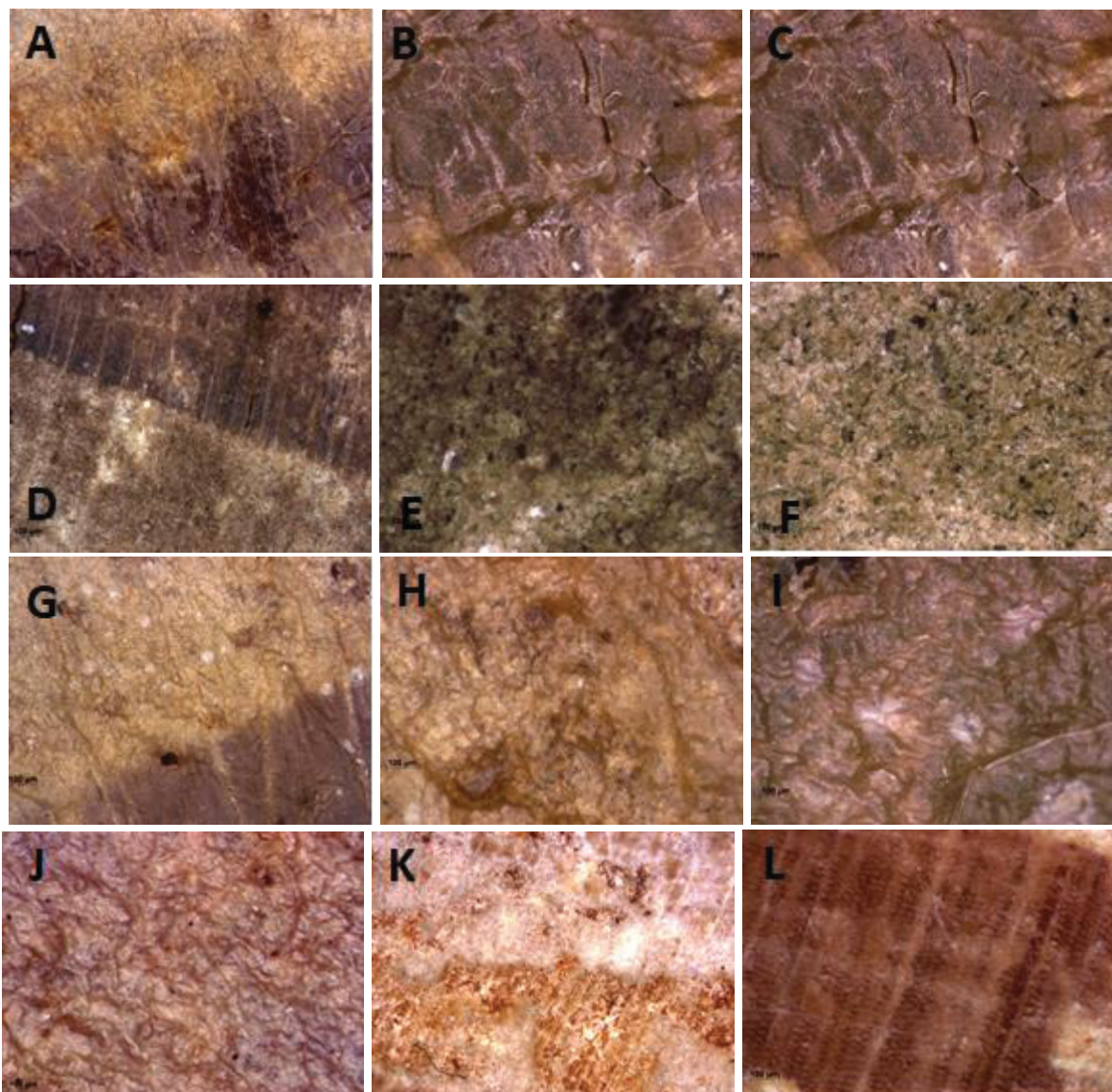
Já a densidade aparente não apresentou diferença estatisticamente significativa entre os tratamentos. Porém, evidenciou-se significância (teste T Student ao nível de 95% de confiança) na densidade aparente após impregnação, em especial para o tratamento com bentonita nanoestruturada. Observou-se um incremento da densidade aparente de 8,5% na madeira impregnada com NB, em comparação com a madeira antes da impregnação. Por outro lado, este incremento da densidade aparente após a impregnação da madeira foi menor ou não-significativo nos tratamentos somente com WS (WS₁₀₀ e WS₅₀) ou em misturas bicomponentes (TABELA 9).

A mudança no aspecto da coloração das amostras após a impregnação se diferencia principalmente quando na composição impregnada se tem a WS (FIGURA 14), onde se tem um aspecto mais escuro (14A, 14B, 14C, 14D).

Nos tratamentos que contêm NB na sua composição é possível observar um leve filme sob a superfície do material impregnado, ficando mais perceptível quando

observado microscopicamente (FIGURA 14). Tanto no lenho inicial quanto no lenho tardio é formado um filme sob a superfície (FIGURA 14A, 14B, 14C, 14G, 14H, 14I, 14J), revestindo a estrutura anatômica da madeira, que é uma característica da NB, a capacidade de impermeabilização de superfícies. Por outro lado, os tratamentos apenas com WS₁₀₀ e WS₅₀ não resultaram na formação de filmes sob a superfície da madeira (FIGURA 14D, 14E, 14F, 14K, 14L).

FIGURA 14 – SUPERFÍCIE DAS MADEIRAS DE *Pinus Taeda* IMPREGNADAS COM WS₁₀₀+NB, WS₅₀, WS₅₀+NB, NB E NÃO TRATADA.



Em que: A= WS₁₀₀+NB (lenho 100x); B= WS₁₀₀+NB (lenho 90x); C=WS₁₀₀+NB (lenho 100x); D= WS₅₀ (lenho 30x); E=WS₅₀ (100x); F= WS₅₀ (100x); G= WS₅₀+NB (30x); H= WS₅₀+NB (100x); I= WS₅₀+NB (lenho 100x); J= NB (100x); K= NÃO TRATADA (90x); L= NÃO TRATADA (lenho 90x)

FONTE: O autor (2021)

4.7 MOLHABILIDADE SUPERFICIAL DA MADEIRA

O tratamento da madeira com WS e NB e suas misturas bicomponentes alterou substancialmente o grau de repelência da superfície em todos os planos anatômicos avaliados. Mesmo após 70 s de contato da água com a superfície da madeira tratada, o WCA resultante ressaltou a obtenção de uma superfície com maior poder de repelência à água. Por outro lado, a madeira não tratada de *Pinus taeda* apresentou uma superfície substancialmente hidrofílica. Quando em contato com a superfície da madeira não-tratada, a água foi totalmente absorvida e/ou espalhada em 10 s no plano transversal e em torno 40 s nos planos radial e tangencial, caracterizando-a como uma superfície totalmente molhável. No plano transversal, os melhores resultados foram para o WS_{100+NB} com WCA inicial de 115° e final de 85° após 70 s.

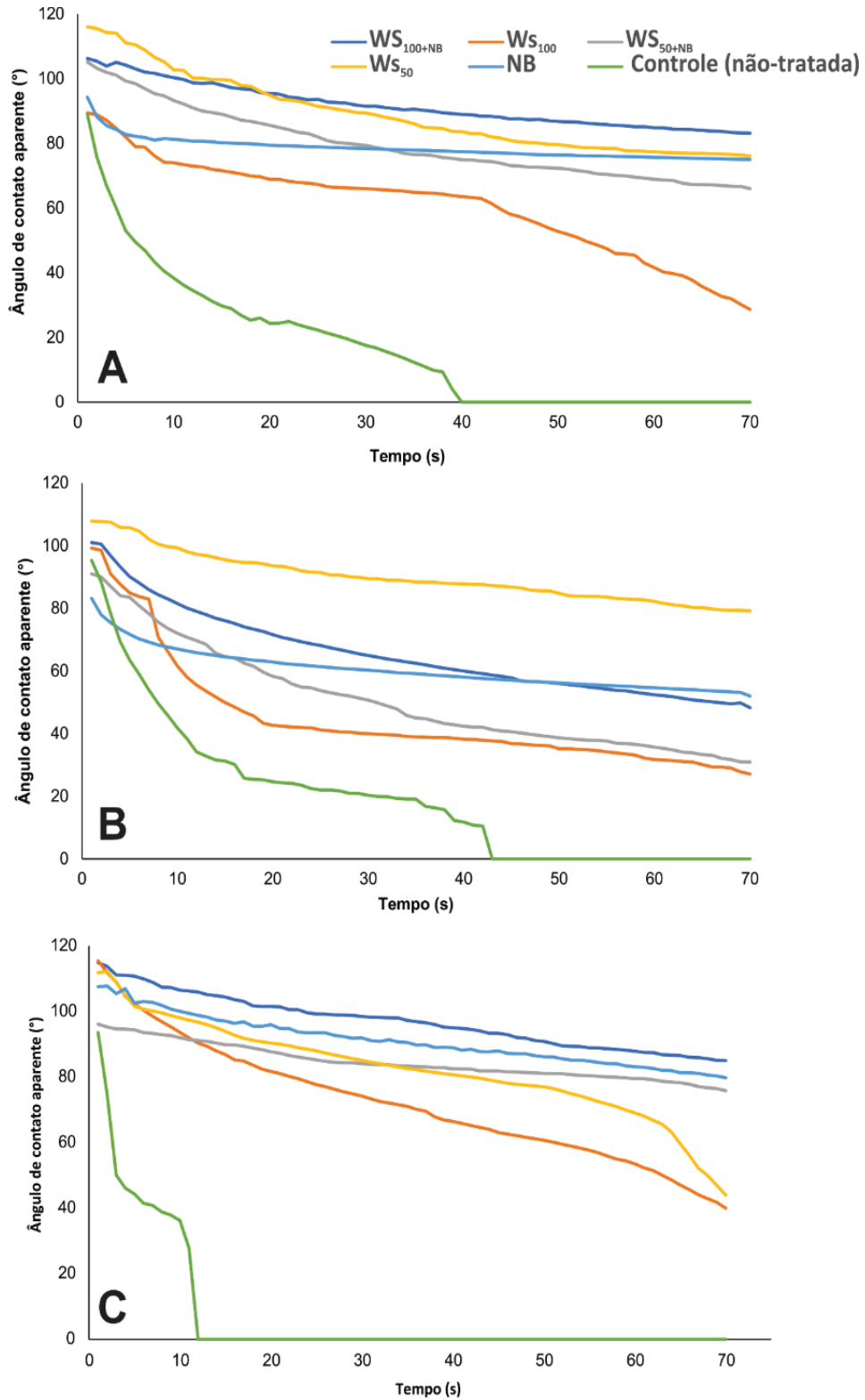
Entre os tratamentos que as madeiras foram impregnadas, destaca-se o WS₅₀. No plano radial, o WCA observado em 1s foi 116°, seguido de 111° (5s), 103° (10s), 95° (20s) e 76° (70s). No plano tangencial, levando em consideração a mesma cinética de tempo, o WCA foi 108° (1s), 106° (5s), 99° (10s), 94° (20s) e 79° (70s), constatando o poder de repelência superficial da madeira tratada.

Para plano transversal, o tratamento WS_{100+NB} foi o que obteve maior grau de repelência inicial (juntamente com o WS₁₀₀) e maior estabilidade, onde levando em consideração a cinética de tempo supracitada alcançou a marca inicial de 115° (1s), 111° (5s), 107° (10s), 102° (20s) e 85° (20s) (FIGURA 15C). Por outro lado, a madeira não-tratada apresentou WCA apenas até 11 s. Após esse tempo, a gotícula foi totalmente absorvida pela superfície da madeira.

O incremento do grau de repelência das superfícies de todos os corpos de prova tratados com a WS e/ou NB pode ser visualizado ao se analisar o WCA em 40s, maior tempo demandado para a madeira não-tratada atingir 0°. No plano radial, o tratamento WS₅₀ iniciou com o maior WCA, só que no decorrer do tempo avaliado o tratamento WS_{100+NB} foi mais estável, e a partir dos 20 s já apresentava um WCA maior (FIGURA 15A). Para o plano tangencial, o tratamento WS₅₀ apresentou o melhor comportamento de repelência à água ao longo dos 70s, seguido pelo WS_{100+NB} (FIGURA 15B). Já no plano transversal, o tratamento WS_{100+NB} foi o que alcançou o maior WCA, seguido pelo tratamento NB (FIGURA 15C). Ressalta-se a eficiência no grau de repelência à água no plano transversal dos tratamentos contendo NB, os quais

podem ter relação direta com o recobrimento da superfície, previamente visualizado na FIGURA 15 e aos compostos descritos nas TABELAS 7 e 8.

FIGURA 15 – MOLHABILIDADE DA SUPERFÍCIE DA MADEIRA DE *Pinus Taeda*, IMPREGNADAS COM WS, SUSPENSÕES DE WS+NB E NB.



Onde: A = plano radial; B = plano tangencial; C = plano transversal.

FONTE: O autor (2021)

Todos os tratamentos modificaram a molhabilidade superficial da madeira, mesmo com a baixa carga impregnada na madeira ($\leq 1\%$ em média). A impregnação da madeira com WS e/ou NB resultou em uma superfície mais hidrofóbica, sendo este grau de hidrofobicidade comparável com outros métodos de tratamento de superfícies de madeiras, por exemplo, utilizando resina de breu seguida por termorreificação (SOARES et al., 2018), densificação termomecânica (BEKHTA; KRISTOFIAK, 2016), modificações térmicas (OLIVEIRA et al., 2010; CADEMARTORI et al., 2013) e impregnação com bio-óleo de pirólise em alta concentração de sólidos (LOURENÇON et al., 2016).

A hidrofobicidade obtida na superfície das madeiras tratadas com WS na sua composição se deve a parte da sua composição química, previamente descrita na TABELA 7, a qual possui compostos originados da degradação térmica da estrutura química da madeira (lignina, celulose e hemicelulose), tais como furfural, benzaldeídos, fenólicos e furanos. Estudos prévios de Lourençon et al. (2020) e Yang e Pan (2015) observaram que compostos que têm como base a lignina e/ou seus derivados dão essa característica hidrofóbica à superfície dos materiais. Com relação ao caráter protetor da superfície de materiais lignocelulósicos, a presença natural de compostos fenólicos na superfície da madeira tende a incrementar o seu caráter hidrofóbico (TRAPP; MIGLIORANZA; MOSBACK, 2001). Além disso, a presença da bentonita nanoestruturada também contribuiu parcialmente para esta maior repelência superficial da madeira. A bentonita é comumente utilizada como um agente impermeabilizante de superfícies, em aterros como aditivo dando resistência ao cisalhamento e estabilidade, formando um filme de barreira (ROSLIZAYATI et al., 2018), similar ao visualizado previamente na FIGURA 14.

4.8 RESISTÊNCIA DA MADEIRA A FUNGOS APODRECEDORES

A madeira impregnada com WS e/ou NB, independentemente das condições de tratamento, apresentou maior resistência à biodeterioração para os fungos *Gloeophyllum trabeum* e *Trametes versicolor* (TABELA 10). Isso confirma o potencial da WS com ou sem a incorporação de bentonita nanoestruturada como agente protetor de madeira. Entre os tratamentos testados, somente o tratamento controle diferiu estatisticamente dos demais ao nível de confiança de 95%.

Na primeira coleta realizada (5ª semana) para o fungo *Gloeophyllum trabeum*, os tratamentos que obtiveram a menor perda de massa, em ordem crescente foram: WS_{50+NB}, NB, WS₅₀, WS_{100+NB} e WS₁₀₀, sem distinção estatística entre estes, porém significativamente inferiores a madeira não-tratada. Como esperado, a madeira não-tratada apresentou a maior perda de massa, superior a 15%. Destaca-se a mistura bicomponente WS_{50+NB}, a qual apresentou-se 40% mais eficaz quando comparado a WS₁₀₀, tratamento de impregnação com maior perda de massa ($\pm 5\%$). Quando comparado a madeira não-tratada, o WS_{50+NB} apresentou uma perda de massa 79% inferior, o que denota o seu potencial para inibição do crescimento do fungo de podridão-parda (TABELA 10).

Já para o fungo *Trametes versicolor*, quando comparado com a madeira de *Pinus taeda* não-tratada, o tratamento com menor eficiência foi capaz de inibir significativamente o fungo em 59% (NB). Por outro lado, o WS₅₀ apresentou uma inibição de 89% superior à madeira não-tratada até a 5ª semana de avaliação (TABELA 10).

TABELA 10 - PERDA DE MASSA DOS CORPOS DE PROVA IMPREGNADOS COM AS FRAÇÕES EXPOSTOS AOS FUNGOS *Trametes versicolor* E *Gloeophyllum trabeum* DURANTE O PERÍODO DE 5 E 12 SEMANAS.

| Fungo | Semana | Perda de massa dos tratamentos (%) | | | | | |
|-----------------------------|--------|------------------------------------|--------------------|---------------------|------------------|---------------|---------------|
| | | WS _{100+NB} | WS ₁₀₀ | WS _{50+NB} | WS ₅₀ | NB | Não-tratada |
| <i>Trametes versicolor</i> | 5ª | 0,43 (0,1) a | 0,71 (0,2) a | 0,67 (0,6) a | 0,23 (0,05) a | 0,88 (0,66) a | 2,15 (0,01) b |
| | 12ª | 6,00 (1,30) bc | 8,38 (3,04) c | 8,5 (1,45) c | 5,7 (1,44) bc | 2,7 (1,09) b | 15,1 (3,80) d |
| <i>Gloeophyllum trabeum</i> | 5ª | 4,62 (1,60) a | 4,87 (1,20) a | 3,24 (0,9) a | 3,52 (0,30) a | 3,33 (3,80) a | 15,5 (6,90) b |
| | 12ª | 14 (2,4) ab | 17,55 (1,38) bc | 11,9 (3,6) a | 24,4 (3,45) c | 19,3(5,33) bc | 34,5 (4,01) d |

Médias seguidas da mesma letra na linha (entre tratamentos) não apresentam diferença estatística significativa através do teste de médias de Tukey ($p > 0,05$) a 95% de nível de confiança. Valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão.

FONTE: O autor (2021).

Após 12 semanas de exposição, o comportamento de perda de massa diferiu do previamente observado na 5ª semana. Porém, a perda de massa da madeira não-tratada foi estatisticamente diferente dos demais tratamentos ao nível de 95% de

confiança. Na segunda coleta (12^a semana), os tratamentos contendo WS e/ou NB seguiram inibindo o crescimento dos fungos. A perda de massa da madeira não-tratada para o fungo *Trametes versicolor* foi de 15% e do *Gloeophyllum trabeum* de 34,5%, inferindo um incremento de 2 vezes e 7 vezes, respectivamente entre a 5^a e a 12^a semana. A inibição dos tratamentos quando se comparado ao controle foi em média 58,5% para o *Trametes versicolor* e 49% o *Gloeophyllum trabeum* (TABELA 10).

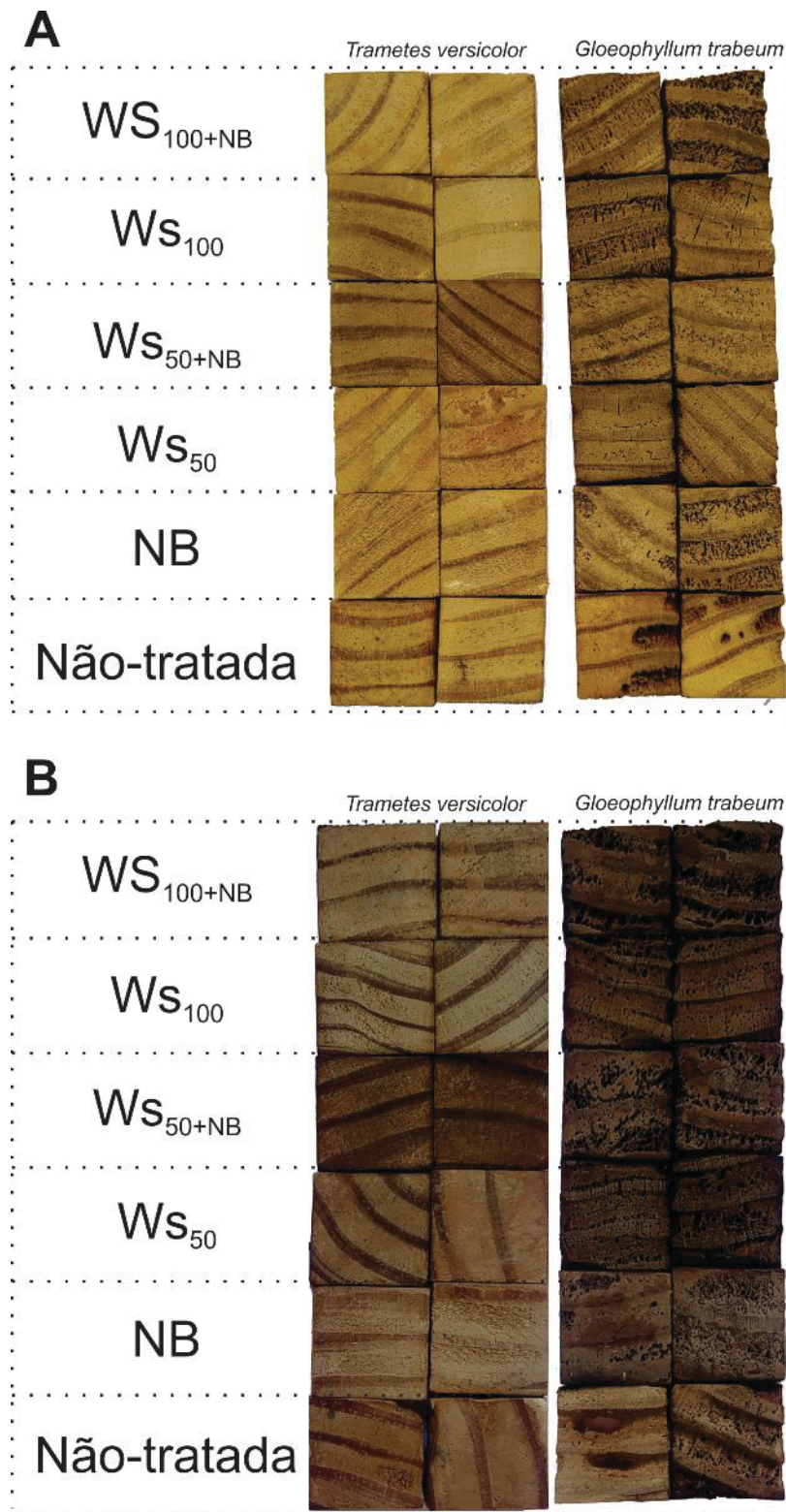
Devido a preferência alimentar de cada fungo, os resultados até a 5^a e na 12^a semana de avaliação estão de acordo com Martínez et al., (2005), em que a maior biodeterioração é observada no fungo *Gloeophyllum trabeum* que se prolifera com maior facilidade nas coníferas, enquanto o *Trametes versicolor* se desenvolve melhor em folhosas. Além dessa preferência alimentar, os resultados obtidos no teste do potencial antagonista (FIGURA 13) ratificam os resultados de perda de massa apresentados para a madeira tratada, exceto para o tratamento NB quando exposto ao fungo *Trametes versicolor*. Quando impregnado na madeira, este apresentou a menor perda de massa entre os tratamentos avaliados para o fungo em questão.

A análise estatística confirma que todos os tratamentos da madeira resultaram em perda de massa significativamente inferior à madeira não-tratada, provando a eficiência da WS com ou sem a incorporação da NB como um biopreservativo para madeira. Essa resistência a biodeterioração apresentada pela madeira tratada com WS está relacionada aos compostos químicos presentes na mesma e previamente descritos na TABELA 7. A inibição que ocorreu nos tratamentos que contêm a WS, pode ter sido favorecida pela presença de compostos como vanilina, catecol, ácido acético e levoglicosana que auxiliam a proteção de materiais lignocelulósicos (SUÑEN et al., 2001; MILLY et al., 2005; AYALA-ZAVALA et al., 2012). Outro fator que pode ter favorecido esse resultado é a presença de materiais fenólicos oriundos da degradação da lignina, que apresentam atividade antifúngica contra fungos de podridão-parda (KARTAL et al. 2004). Similarmente, Brocco et al. (2017), ao analisarem a madeira de *Pinus* sp. tratada com extratos do cerne de teca (*Tectona grandis*), observaram inibição do crescimento dos fungos *Trametes versicolor* e *Gloeophyllum trabeum* após 12 semanas de exposição. Os autores observaram perda de massa em torno de 5,9 - 14% para *Trametes versicolor* e 37 - 57% para *Gloeophyllum trabeum*.

Além disso, destaca-se o desempenho da madeira tratada com bentonita nanoestruturada (NB) ao inibir o crescimento do fungo *Trametes versicolor*, o qual apresentou perda de massa de apenas 2,7% após 12 semanas de exposição. Isto resultou em uma perda de massa 82% inferior quando se comparado a madeira de *Pinus taeda* não-tratada. Porém, este comportamento não se repetiu para o fungo *Gloeophyllum trabeum*, que teve o WS_{50+NB}, inibindo o crescimento em 65% quando comparado com a madeira não-tratada, seguido pelos tratamentos WS_{100+NB} (59%), WS₁₀₀ (50%), NB (45%) e WS₅₀ (30%). Em geral, os melhores resultados foram para os tratamentos que foram impregnados com as misturas bicomponentes, que na sua composição contêm compostos fenólicos (TABELA 7) e a materiais inorgânicos como Si e Al da NB (TABELA 8), ambos reconhecidamente com ação antimicrobiana. Suriyaprabha et al. (2014) observaram ação antifúngica da sílica nanoestruturada, além da mesma contribuir com uma maior hidrorrepelência para o milho tratado, reiterando os resultados obtidos no presente estudo.

A biodeterioração causada por ambos os fungos após 5 e 12 semanas de exposição pode ser elucidada morfológicamente na FIGURA 16. A maior severidade da biodeterioração ocasionada pelo fungo *Gloeophyllum trabeum*, previamente observada na perda de massa média é comprovada ilustrativamente de forma aparente. Observa-se danos morfológicos nas amostras de madeira, tais como bordas arredondadas e fissuras. Este fungo ataca principalmente a parede celular causando rupturas e rachaduras na estrutura da madeira (MARTINEZ, 2015)

FIGURA 16 – ILUSTRAÇÃO DA MADEIRA NÃO-TRATADA E TRATADA APÓS 5 E 12 SEMANAS DE EXPOSIÇÃO AOS FUNGOS *Trametes versicolor* e *Gloeophyllum trabeum*.



Onde: A= Biodegradação de 5 semanas de exposição aos fungos *Trametes versicolor* e *Gloeophyllum trabeum*; B= Biodegradação de 12 semanas de exposição aos fungos *Trametes versicolor* e *Gloeophyllum trabeum*

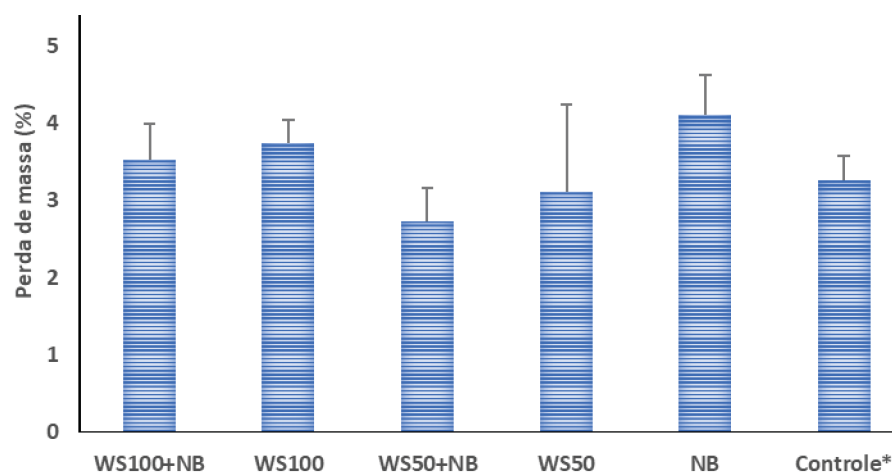
FONTE: O autor (2021).

A ação da WS contendo NB foi benéfica para as madeiras tratadas quando expostas aos fungos de podridão-parda e podridão-branca, o que sugere um efeito sinérgico entre esses materiais. A existência de sinergia já foi relatada por Brand et al., (2006), que explica que esse efeito é maior quando combinado a ação entre materiais, sendo uma alternativa para o tratamento da madeira. Com isso, têm-se novas alternativas e possibilidades para estudos com a combinação de compostos naturais e materiais orgânicos e inorgânicos em prol de uma maior eficiência para preservação da madeira. Estes compostos apresentam menor impacto ao meio ambiente (BRAND et al., 2006; BOLIN; SMITH, 2011, MA et al., 2014)

4.9 ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO DA MADEIRA IMPREGNADA

O que motivou a realização deste ensaio foi verificar e quantificar o material que permanece e o material que é lixiviado pela água, simulando aplicações de cunho prático do material em ambientes externos. Não houve diferença estatística na lixiviação dos tratamentos avaliados, permanecendo entre 2,7 e 4,1% de perda de massa, foi observado uma perda de massa de 3,21% para madeira de *Pinus taeda* (controle) referente aos extrativos solúveis em água fria (FIGURA 17).

FIGURA 17 – ÍNDICE DE LIXIVIAÇÃO RESULTANTE DO ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO DA MADEIRA IMPREGNADAS.



FONTE: O autor (2021)

Esse índice de lixiviação dos tratamentos que foram impregnados com as suspensões, pode ser correspondente parcialmente ao material impregnado na

madeira e aos extrativos presentes na madeira de origem, madeira essa que ao final do ensaio de lixiviação foi constatado uma diferença de massa em média de 3,21%.

Quando comparado ao estudo de Lourençon et al. (2016), que ao deixar a madeira impregnada com bio-óleo diluído em etanol absoluto em concentrações variando de 50% e 10%, por 48 horas lixiviando em água, observaram uma perda de massa de 2,5 – 4,8%, valores médios similares ao presente estudo. No entanto, este grau de lixiviação foi mensurado em um período de exposição 8 vezes menor que o testado, além de tratar-se do bio-óleo propriamente dito. Stevanovic-Janezic et al., (2001) analisaram a lixiviação do cobre presente no CCA na madeira tratada de *Pinus spinosa*, onde foi observado de 4-9% de material lixiviado. Apesar de haver metodologias distintas para observação do material lixiviado, e isto também depender da composição química para subsequente análise, sugere-se que o grau de lixiviação da WS foi adequado para considerá-la como uma alternativa para tratamento de materiais lignocelulósicos.

Nesse contexto, a utilização da bentonita nanoestruturada como agente fixador é uma questão ampla que deve ser aprofundada, pois trata-se de um material versátil com características diversas de cunho científico e prático. A interação da NB com a WS em um material bicomponente necessita de maior aprofundamento e ajustes, pois são materiais com multifuncionalidades. Era de se esperar nesse tipo de ensaio de lixiviação que o material impregnado fosse lixiviado em partes, além dos extrativos que são extraíveis em solventes polares a frio.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A fase aquosa pós-fracionamento do bio-óleo apresentou rendimentos em torno de 60%. Morfologicamente, a incorporação de nanoestruturas de bentonita esfoliada na fase aquosa foi eficaz a partir de um procedimento simples e com subsequente interação entre os materiais. Esta incorporação de bentonita nanoestruturada à fase aquosa resultou em um ganho percentual de massa superior aos demais tratamentos, acima de 1,70%, o que está diretamente relacionado a presença de óxidos metálicos na composição química, tais como Si e Al. Além disso, a bentonita foi responsável por um incremento da estabilidade térmica do material.

A ação conjunta da fase aquosa e da bentonita nanoestruturada incrementou o grau de repelência a água da madeira tratada, além de resultar em uma superfície

com maior estabilidade do ângulo de contato, o qual foi superior a 100°, enquanto a madeira não-tratada apresentou uma superfície altamente hidrofílica e totalmente molhável. Destaca-se os comportamentos positivos dos tratamentos WS₅₀ e WS_{100+NB}. Esta ação protetora à madeira da fase aquosa e da bentonita nanoestruturada também foi confirmada no âmbito biológico. A inibição do crescimento dos fungos *Trametes versicolor* e *Gloeophyllum trabeum*, inicialmente verificada nos ensaios de potencial antagonista, foram confirmados quando a madeira tratada foi exposta a estes mesmos fungos por 12 semanas.

Concluiu-se que quando impregnadas na madeira, as nanoestruturas de bentonita isoladamente e em conjunto com a fase aquosa, foram capazes de formar um filme sobre a superfície (barreira física), o qual foi morfologicamente comprovado. Essa característica de barreira física na superfície da madeira tratada incrementou a resistência biológica quando expostas a fungos de podridão-parda e podridão-branca nos testes de biodeterioração acelerada. Todos os tratamentos apresentaram maior resistência aos fungos avaliados, sendo que o tratamento contendo apenas bentonita nanoestruturada obteve 82% de eficiência de inibição, em comparação a madeira não tratada, ao fungo *Trametes versicolor* e o tratamento WS_{50+NB} (65%) ao fungo *Gloeophyllum trabeum*.

Quando analisada uma possível aplicação prática da WS contendo ou não bentonita nanoestruturada, ressalta-se a característica de maior resistência biológica e grau de repelência superficial reiteram o potencial da fase aquosa pós-fracionamento do bio-óleo como uma alternativa ao tratamento da madeira de *Pinus taeda* L.

5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Ainda existe um vasto campo a ser explorado com a utilização do fracionamento do bio-óleo, onde poderá extrair-se compostos químicos com uma alta gama de utilização por diversas indústrias. Adaptações desde o preparo da biomassa, até pré-tratamentos antes da produção do bio-óleo, bem como diferentes técnicas de fracionamento, são pertinentes para que alguns compostos químicos tenham maiores rendimentos em função das perspectivas de uso.

Nesse contexto, recomenda-se explorar métodos de tratamentos que vão desde o processo de célula-cheia a aspersão em multicamadas, bem como interação

de nanoestruturas inorgânicas com o bio-óleo e suas frações, com intuito de promover uma proteção ainda maior aos materiais lignocelulósicos. Recomenda-se investigar a biodeterioração dos materiais lignocelulósicos a campo, assim como o processo de lixiviação/exsudação, para trazer essa problemática mais próximo do real empregado no uso cotidiano.

Além disso, atrelado a estes pontos técnico-científicos, recomenda-se desenvolver uma análise de ciclo de vida (ACV) desde início da produção do bio-óleo, até um possível agente protetor da materiais lignocelulósicos, e assim possíveis rotulagens ambientais.

6 REFERÊNCIAS

AADIL, K. R.; BARAPATRE, A.; SAHU, S.; JHA, H.; TIWARY, B. N. Free radical scavenging activity and reducing power of *Acacia nilotica* wood lignin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 67, p. 220–227, 2014.

ÁLVAREZ-CHÁVEZ, B. J.; GODBOUT, S.; LE ROUX, É.; PALACIOS, J. H.; RAGHAVAN, V. Bio-oil yield and quality enhancement through fast pyrolysis and fractional condensation concepts. **Biofuel Research Journal**, v. 6, n. 4, p. 1054–1064, 2019.

ARAÚJO, E. S. **Potencial Antibacteriano E Antifúngico Do Extrato Pirolenhoso**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2018. 36p.

AMERICAN WOOD PROTECTION ASSOCIATION. 2015 AWWA, **Standard method for accelerated evaluation of preservative leaching** book of standards. Birmingham, Alabama, AWWA, 2015. E15 p.638

AMORIM, L. V.; VIANA, J. D.; FARIAS, K. V.; BARBOSA, M. I. R.; FERREIRA, H. C. Estudo comparativo entre variedades de argilas bentoníticas de Boa Vista, Paraíba. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 11, n. 1, p. 30–40, 2006.

ASSELMAN, T.; GARNIER, G. Adsorption of model wood polymers and colloids on bentonites. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 168, n. 2, p. 175–182, 2000.

AYALA-ZAVALA, J. F.; SILVA-ESPINOZA, B. A.; CRUZ-VALENZUELA, M. R.; VILLEGAS-OCHOA, M. A.; ESQUEDA, M.; GONZÁLEZ-AGUILAR, G. A.; & CALDERÓN-LÓPEZ, Y. Antioxidant and antifungal potential of metanol extracts of *Phellinus* spp. from Sonora, Mexico. **Revista Iberoamericana de Micología**. v. 29, 132-138, 2012.

BANDARA, N.; ESPARZA, Y.; WU, J. Exfoliating nanomaterials in canola protein derived adhesive improves strength and water resistance. **RSC Advances**, v. 7, n. 11, p. 6743–6752, 2017.

BALOUIRI, M.; SADIKI, M.; IBNSOUDA, S. K. Methods for in vitro evaluating antimicrobial activity: A review. **Journal of Pharmaceutical Analysis**, v. 6, n. 2, p. 71–79, 2016.

BARBERO-LÓPEZ, A.; CHIBILY, S.; TOMPPPO.; SALAMI, A. ANCIN-MURGUZUR, F. J.; VENALAINEN, M. HAAPALA, A. Pyrolysis distillates from tree bark and fiber hemp inhibit the growth of fungi that rot the wood. **Industrial Crops and Products**, v. 129, p. 604-610, 2019.

BEKHTA, P.; KRYSSTOFIAK, T. The influence of short-term thermo-mechanical densification on the surface wettability of wood veneers. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 18, n. 1, p. 79 – 90, 2016.

BENNETT, N. M. **Fermentable sugars form pyrolysis oil: extraction and hydrolysis of levoglucosan**. Doctoral dissertation, University of British Columbia, 2006.

BINBUGA, N.; CHAMBERS, K.; HENRY, W. P.; SCHULTZ, T. P. Metal chelation studies relevant to wood preservation.1. Complexation of propyl gallate with Fe²⁺. **Holzforschung**, v. 59, n. 2, p. 205–209, 2005.

BOLIN, C. A.; SMITH, S. Life cycle assessment of ACQ-treated lumber with comparison to wood plastic composite decking. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, n. 6–7, p. 620–629, 2011.

BORGES, L.; Biomassa, a 3ª fonte de energia renovável mais usada no Brasil. Autossustentável, 2017.

BORGES, M. H.; SOARES, A. M.; RODRIGUES, V. M.; ANDRILAO-ESCARSO, S. H.; DINIZ, H.; ANDRILAO-ESCARSO, A.; QUINTERO, A.; LIZANO, S.; GUTIERREZ, M. S.; GIGLIO, R. S.; HOMSI-BRANDEBURGO, I. M. . Effects of aqueous extract of *Casearia sylvestris* (Flacourtiaceae) on actions of snake and bee venoms and on activity of phospholipases A2. **Comp Biochem Physiol B Biochem Mol Biol**, v. 127, n. 1, p. 21-30, 2000.

BOSMAN, A. COMBRINCK, S.; ROUX-VAN DER MERWE, R.; BOTHA, B. M; MCCRINDLE, R. I.; HOUGHTON, P. J. Isolation of an anthelmintic compound form *Leucosidea sericea*. **South African Journal of Botany**. V. 70, n. 4, p. 509-511, 2004

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

BRIDGWATER, A, CZERNIK, S, DIEBOLD, J, MEIER, D, OASMAA, A, PEACOCKE, C, PISKORZ, J, AND RADLEIN, D. **Fast pyrolysis of biomass: A handbook**. United Kingdom: CPL Press 1999. 188 p.

BRIDGWATER, A. V. Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass. **Catalysis Today**, v. 29, n. 1–4, p. 285–295, 1996.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chem. Eng. J.**, v. 91, p. 87–102, 2003.

BRITO, J. O. **Desafios e perspectivas da produção e comercialização de carvão vegetal**. p. 60, 2008.

BROCCO, V. F. Potential of teak heartwood extracts as a natural wood preservative. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, n. 4, p. 2093-2099, 2017.

CADEMARTORI, P. H. G.; DOS SANTOS, P. S. B.; SERRANO, L.; LABIDI, J.; GATTO, D. A. Effect of thermal treatment on physicochemical properties of Gympie messmate wood. **Industrial Crops and Products**, v. 45, p. 360–366, 2013.

CÂMARA SETORIAL DA CADEIA PRODUTIVA DE FLORESTAS PLANTADAS.; Produção de energia a partir da produção de biomassa de madeira. Brasília, 2017. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/camaras-setoriais-tematicas/documentos/camaras-setoriais/florestas-plantadas/2017/35a-ro/app_biomassa_35ro_florestas.pdf>. Acesso: 18 de dezembro de 2020.

CAO, T.; FASULO, P. D.; RODGERS, W. R. Investigation of the shear stress effect on montmorillonite platelet aspect ratio by atomic force microscopy. **Applied Clay Science**, v. 49, n. 1–2, p. 21–28, 2010.
CEPEF/FATEC, 1988. 17 125p.

CHAI, W.-M.; LIU, X.; HU, Y.-H.; FENG, H. -L; JIA, Y. -J; GUO, Y. -J; ZHOU, H. -T; CHEN, Q. -X;. Antityrosinase and antimicrobial activities of furfuryl alcohol, furfural and furoic acid. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 57, p. 151–155, 2013.

CHEN, H.-W.; SONG, Q.-H.; LIAO, B.; GUO, Q.-X. Further Separation, Characterization, and Upgrading for Upper and Bottom Layers from Phase Separation of Biomass Pyrolysis Oils. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 10, p. 4655–4661, 2011.

CHEN, P.; ZHANG, L. Interaction and Properties of Highly Exfoliated Soy Protein/Montmorillonite Nanocomposites. **Biomacromolecules**, v. 7, n. 6, p. 1700–1706, 2006.

CLAUSEN, C. A. Biodeterioration of Wood. In: **Wood handbook: wood as an engineering material**. Madison: U.S. Dept. of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, p. 14.1-14.16, 2010.

CLAUSEN, C. A.; GREEN III, F.; KARTAL, S. N. Weatherability and Leach Resistance of Wood Impregnated with Nano-Zinc Oxide. **Nanoscale Research Letters**, v. 5, n. 9, p. 1464-1467, 2010.

COSTA, A. F. Como preservar a madeira no meio rural. Brasília: UNB, 2003. 31 p.24 Comunicado Técnico.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. **Energy & Fuels**, v. 18, n. 2, p. 590–598, 2004.

DÉGLISE, X. Les conversions thermochimiques du bois. **Revue Forestière Française**, n. 4, p. 249, 1982.

DEMIRBAS, A. Biorefineries: Current activities and future developments. **Energy Conversion and Management**, v. 50, p. 2782-2801, 2009.

EISENTRAUT, A. "Sustainable Production of Second-Generation Biofuels: Potential and Perspectives in Major Economies and Developing countries ", **IEA Energy Papers**, n. 1, 2010.

ELYOUNSSI, K.; BLIN, J.; HALIM, M. High-yield charcoal production by two-step pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 87, n. 1, p. 138–143, 2010.

FARIAS, D.W. **Viabilidade técnica e econômica do tratamento preservativo da madeira de algaroba (*Prosopis juliflora* (Sw) D.C.), pelo método de substituição da seiva**. 2003. 52p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2003.

FREDERICO, P. G. U. **Efeito da região e da madeira de eucalipto nas propriedades do carvão vegetal**. 2009. 86 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE – FEAM. Aproveitamento energético de resíduos sólidos urbanos: **Guia de orientações para governos municipais de Minas Gerais**. Belo Horizonte, 163p., Maio de 2012.

GARCIA, A. et al. Determination Of The Physical-Chemical Properties Of Solid Waste For Use In The Pyrolysis Process. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 8, n. 3, 2019.

GARCIA-PEREZ, M.; CHAALA, A.; PAKDEL, H.; KRETSCHMER, D.; ROY, C. Characterization of bio-oils in chemical families. **Biomass and Bioenergy**, v. 31, n. 4, p. 222–242, 2007.

GHORBANI, M.; BIPARVA, P.; HOSSEINZADEH, S. Effect of colloidal silica nanoparticles extracted from agricultural waste on physical, mechanical and antifungal properties of wood polymer composite. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 76, n. 2, p. 749–757, 2018.

GÓMEZ, E. O. **Estudo da pirólise rápida de capim elefante em leito fluidizado borbulhante mediante caracterização dos finos de carvão**. 2002. 412f. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, 2002.

GOODELL, B.; JELLISON, J.; LIU, J.; DANIEL, G.; PASZCZYNSKI, A.; FEKETE, F.; KRISHNAMURTHY, S.; JUN, L.; XU, G. Low molecular weight chelators and phenolic compounds isolated from wood decay fungi and their role in the fungal biodegradation of wood. **Journal of Biotechnology**, v. 53, n. 2-3, p. 133-162, 1997.

GOYAL, H. B.; SEAL, D.; SAXENA, R. C. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 2, p. 504–517, 2008.

GUIMARÃES, M. G.; GHESTI, G. F.; COSTA, M. M. G. Mapeamento Prospectivo dos Processos Termoquímicos que Utilizam Biomassa. **Cadernos de Prospecção**, v. 13, n. 5, p. 1412, 2020.

HASSAN, E. B.; EL-GIAR, E. M.; STEELE, P. Evaluation of the antioxidant activities of different bio-oils and their phenolic distilled fractions for wood preservation. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 110, p. 121–128, 2016.

HEDENQVIST, M. S.; BACKMAN, A.; GÄLLSTEDT, M.; BOYD, R. H.; GEDDE, U. W. Morphology and diffusion properties of whey/montmorillonite nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 66, n. 13, p. 2350–2359, 2006.

HUANG, C.; FANG, G.; TAO, Y.; MENG, X.; LIN, Y.; BHAGIA S.; WU, X.; YONG, Q.; RAGAUSKAS, J. A. Nacre-inspired hemicelluloses paper with fire retardant and gas barrier properties by self-assembly with bentonite nanosheets. **Carbohydrate Polymers**, v. 225, p. 115219, 2019.

HUBER, G. W. Production of Liquid Alkanes by Aqueous-Phase Processing of Biomass-Derived Carbohydrates. **Science**, v. 308, n. 5727, p. 1446–1450, 2005.

IBRAHIM, D.; JOBSON, M.; GUILLEN, G. Optimization-Based Design of Crude Oil Distillation Units Using Rigorous Simulation Models. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 56, n. 23, p. 6728–6740, 2017.

ISLAM, M. N.; JUNG, S.-K.; JUNG, H.-Y.; PARK, J.-H. The feasibility of recovering oil from contaminated soil at petroleum oil spill site using a subcritical water extraction technology. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 111, p. 52–59, 2017.

JACOBSON, K; MAHERIA, K. C; DALAI, A. K. Bio-oil valorization: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. V. 23,p.91-106. 2013

JANKOWSKY, I. **Fundamentos de Preservação de Madeira**. São Paulo: LCF-ESALQ/USP, 2004.

JENSEN, K. A.; HOUTMAN, C. J.; RYAN, Z. C.; HAMMEL, K. E. Pathways for Extracellular Fenton Chemistry in the Brown Rot Basidiomycete *Gloeophyllum trabeum*. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 67, n. 6, p. 2705–2711, 2001.

JIANG, X.; ELLIS, N.; ZHONG, Z. Characterization of Pyrolytic Lignin Extracted from Bio-oil. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 18, n. 6, p. 1018–1022, 2010.

KAISER, J. P.; ZUIN, S.; WICK, P. Is nanotechnology revolutionizing the paint and lacquer industry? A critical opinion. *Science of the Total Environment*, v. 442, p. 282-289, 2013

KAISER, J. P.; ZUIN, S.; WICK, P. Is nanotechnology revolutionizing the paint and lacquer industry? A critical opinion. **Science of the Total Environment**, v. 442, p. 282-289, 2013

KAMAT, J. P.; GHOSH, A.; DEVASAGAYAM, T. P. A. Vanillin as an antioxidant in rat liver mitochondria: Inhibition of protein oxidation and lipid peroxidation induced by photosensitization. **Molecular and Cellular Biochemistry**, v. 209, p. 47-53, 2000.

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

KARTAL, S. N.; IMAMURA, Y.; TSUCHIYA, F.; OHSATO, K. Preliminary evaluation of fungicidal and termiticidal activities of filtrates from biomass slurry fuel production. **Bioresource Technology**, v. 95, n. 1, p. 41–47, 2004.

KHOEINI, M.; BAZGIR, S.; TAMIZIFAR, M.; NEMATI, A.; ARZANI, K. Investigation of the modification process and morphology of organosilane modified nanoclay. **Ceramics – Silikáty**, v. 53, n. 4, p. 254-259, 2009.

KIM, K. H.; JEONG, H. S.; KIM, J.-Y.; HAN, G. S.; CHOI, I. -G.; CHOI, W. J. Evaluation of the antifungal effects of bio-oil prepared with lignocellulosic biomass using fast pyrolysis technology. **Chemosphere**, v. 89, n. 6, p. 688–693, 2012.

KOPPEJAN, J. **The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing**. 1. ed. [s.l.] Routledge, 2012.

LAARAIBI, A. et al. Chitosan-Clay Based (CS-NaBNT) Biodegradable Nanocomposite Films for Potential Utility in Food and Environment. In: DONGRE, R. S. (Ed.). **Chitin-Chitosan - Myriad Functionalities in Science and Technology**. [s.l.] InTech, 2018.

LEPAGE, E.S. **Manual de preservação de Madeiras**. São Paulo: IPT, v. 1. p. 279-342. 1986.

LEPAGE, E.S.; SALIS, A. G.; GUEDES, E. C. R. **Tecnologia de proteção da madeira**. São Paulo: Montana Química S. A., 2017. 225p.

LEROI, F.; JOFFRAUD, J. J. Salt and Smoke Simultaneously Affect Chemical and Sensory Quality of Cold-Smoked Salmon during 5 °C Storage Predicted Using Factorial Design. **Journal of Food Protection**, v. 63, n. 9, p. 1222–1227, 2000.

LOURENÇON, T. V.; MATTOS, B. D.; CADEMARTORI, P. H. G.; MAGALHÃES, W. L. E. Bio-oil from a fast pyrolysis pilot plant as antifungal and hydrophobic agent for wood preservation. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 122, p. 1–6, 2016.

LU, F.; RALPH, J. Preliminary evidence for sinapyl acetate as a lignin monomer in kenaf. **Chemical communications**. v. 1, p. 90-91, 2002.

MA, B.; AGBLEVOR, F. A. Polarity-based separation and chemical characterization of fast pyrolysis bio-oil from poultry litter. **Biomass and Bioenergy**, v. 64, p. 337–347, 2014.

MA, J.; HOUA, X.; GAO, D.; LV, B.; ZHANG, J. Greener approach to efficient leather soaking process: role of enzymes and their synergistic effect. **Journal of Cleaner Production**, V. 78, P. 226-232, 2014.

MACHADO, J. C., **Reologia de Fluidos: Aplicação na Engenharia de Petróleo**, Salvador: Petrobrás, 1983.
Madeira. 148 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Departamento de

MAGALHÃES, W. L. E. et al. Método de substituição de seiva para preservação de mourões. Comunicado Técnico Colombo, PR Dezembro, 2003.

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

MANTILLA, S. MANRIQUE, A M; GAUTHIER-MARADEI, P. Methodology for extraction of phenolic compounds of bio-oil from agricultural biomass wastes. **Waste and Biomass Valorization**. v. 6, 3, p. 371-383, 2015

MARTIN, C. Biorrefinaria se aproxima do setor - **Revista O Papel**. v. 25. p. 24-30. 2013.

MARTÍNEZ, A. T.; SPERANZA M; DUEÑAS F. J.; FERREIRA, P.; GUILLÉN, F.; M. J. MARTÍNEZ.; GUTIÉRREZ A.; DEL RÍO. J. C; Biodegradation of lignocellulosics: microbial, chemical, and enzymatic aspects of the fungal attack of lignin. **International Microbiology**, n. 8, p. 195-204. 2005.

MATHEW, D.; P., L. J.; T.M., M.; P., D.; V.T.K., S. R. Therapeutic molecules for multiple human diseases identified from pigeon pea (*Cajanus cajan* L. Millsp.) through GC–MS and molecular docking. **Food Science and Human Wellness**, v. 6, n. 4, p. 202–216, 2017.

MATOS, M.; MATTOS, B. D.; DE CADEMARTORI, P. H. G.; LOURENÇON, T.; V; HANSEL, F. A.; ZANONI, P. R. S.; YAMAMOTO; C. I.; MAGALHÃES, W. L. E. Pilot-Scaled Fast-Pyrolysis Conversion of Eucalyptus Wood Fines into Products:

Discussion Toward Possible Applications in Biofuels, Materials, and Precursors. **BioEnergy Research**, v. 13, n. 2, p. 411–422, 2020.

MATTOS, C.; VELOSO, M. C. C.; ROMEIRO, G. A.; FOLLY, E. Biocidal applications trends of bio-oils from pyrolysis: Characterization of several conditions and biomass, a review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 139, p. 1–12, 2019.

MILLY, P. J.; TOLEDO, R. T.; RAMAKRISHNAN, S. Determination of Minimum Inhibitory Concentrations of Liquid Smoke Fractions. **Journal of Food Science**, v. 70, n. 1, p. M12–M17, 2005.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA:EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - MME:EPE. **Plano Nacional de Energia 2030 – PNE 2030**. Brasília, MME:EPE, 2007.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848–889, 2006.

MOHAN, D.; SHI, J.; NICHOLAS, D. D.; et al. Fungicidal values of bio-oils and their lignin-rich fractions obtained from wood/bark fast pyrolysis. **Chemosphere**, v. 71, n. 3, p. 456–465, 2008.

MOURANT, D.; YANG, D.-Q.; LU, X.; ROY, C. ANTI-FUNGAL PROPERTIES OF THE PYROLIGNEOUS LIQUORS FROM THE PYROLYSIS OF SOFTWOOD BARK. **WOOD AND FIBER SCIENCE**, v. 37, p. 7, 2005.

MULLEN, C. A.; STRAHAN, G. D.; BOATENG, A. A. Characterization of Various Fast-Pyrolysis Bio-Oils by NMR Spectroscopy †. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 5, p. 2707–2718, 2009.

MURCHIE, W. R. The Physiology of Earthworms. M. S. Laverack. Pergamon, London; Macmillan, New York, 1963. x + 206 pp. Illus. \$7. **Science**, v. 143, n. 3610, p. 1024–1024, 1964.

NAIK, D. V.; KUMAR, R.; TRIPATHI, D.; KANAUIA, P. K. Determination of the Aging Profile of Pyrolysis Oil Derived from Apricot Seed Cake through Solvent Extraction and GC–MS Analysis. **Energy Fuels**, p. 8, 2017.

NAMI KARTAL, S.; TERZI, E.; KOSE, C.; HOFMEYR, J.; IMAMURA, Y. Efficacy of tar oil recovered during slow pyrolysis of macadamia nut shells. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 65, n. 2, p. 369–373, 2011.

NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY (NREL). **2008 Sustainability Report**. Colorado, 2008.

OASMAA, A.; KUOPPALA, E. Fast Pyrolysis of Forestry Residue. 3. Storage Stability of Liquid Fuel. **Energy & Fuels**, v. 17, n. 4, p. 1075–1084, 2003.

OLIVEIRA, R. M. DE; BRISOLARI, A.; SALES, A.; GONÇALVES, D. Wettability, Shrinkage and Color Changes of Araucaria angustifolia After Heating Treatment. **Materials Research**, v. 13, n. 3, p. 351–354, 2010.

ORAMAHI, H. A.; YOSHIMURA, T. Antifungal and antitermitic activities of wood vinegar from Vitex pubescens Vahl. **Journal of Wood Science**, v. 59, n. 4, p. 344–350, 2013.

PANNIRSELVAM, P. V.; LIMA, A. M.; DANTAS, B. S.; SANTIAGO, B. H. S.; LADCHUMANANADASIVAM R., FERNANDES, M. R. P.; Desenvolvimento de projeto para produção de fibra de coco com inovação de tecnologia limpa e geração de energia. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. **Revista Analytica**, São Paulo, n. 15, p. 56-61, 2005.

PARADELA, F. M. R. **Estudo da pirólise de misturas de resíduos de plásticos, pneus e biomassa**. 2012. 322f. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Bioquímica) - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2012.

PECHA, B.; ARAUZO, P.; GARCIA-PEREZ, M. Impact of combined acid washing and acid impregnation on the pyrolysis of Douglas fir wood. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 114, p. 127–137, 2015.

PEDROZA, M. M. **Bio-óleo e Biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo**. 2011. 236f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

PEDROZA, M. M., et al. **Balanco energético da pirólise de lodo de esgoto: uma abordagem das propriedades termodinâmicas do processo**. In: CONGRESSO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA, 2011, Natal. **Anais...** Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011. Portugal, 2008.

REZENDE, M. E. **Produção de carvão vegetal – importância do conhecimento fundamental**. Belo Horizonte, 2006.

RIBEIRO, G. B. DE D.; ISBAEX, C.; VALVERDE, S. R. Produção de biomassa florestal para energia em sistemas agroflorestais. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 37, n. 92, p. 605–618, 2017.

RØRVIK, L. Listeria monocytogenes in the smoked salmon industry. **International Journal of Food Microbiology**, v. 62, n. 3, p. 183–190, 2000.

ROSLIZAYATI, R.; AZIZAH, C. A. N.; DIANA, C. L.; MAZIDAH, M.; HAFIFIE, A. F. The Significant Effect of Interface Shear Strength Between Soil Liner and Geotextile with Different Percentages of Bentonite and Sodium Bentonite with Geosynthetic. **MATEC Web of Conferences**, v. 150, p. 1-12, 2018.

ROSTAMI, M. R. Photophysical and adsorption properties of pyronin B in natural bentonite clay dispersion. **Applied Surface Science**, v. 359, p. 897-904, 2015.

SANDBERG, D.; KUTNAR, A.; MANTANIS, G. Wood modification technologies - a review. **iForest - Biogeosciences and Forestry**, v. 10, n. 6, p. 895–908, 31 dez. 2017.

SANTINI, E. J. **Biodeterioração e preservação da madeira**. Santa Maria: CEPEF/FATEC, 1988. 17 125p.

SANTOS, C. P. F.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; V. SOBRINHO, E. Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. **Cerâmica**, v. 48, n. 308, p. 178–182, 2002.

SANTOS, P.S.B.; GARCÍA, A.; CADEMARTORI, P.H.G.; GATTO, D.A.; LABIDI, J. Study of the use of organosolv lignin as bio-preservative of wood. In: INTERNATIONAL UNION OF FOREST RESEARCH ORGANIZATIONS - IUFRO - IRG IUFRO, 16: 2012, Estoril, Portugal. **Anais...** Estoril: IRG-IUFRO, 2012. P. 1-12.

SHEN, D.; JIN, W.; HU, J.; XIAO, R.; LUO, K. An overview on fast pyrolysis of the main constituents in lignocellulosic biomass to valued-added chemicals: Structures, pathways and interactions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 761–774, 2015.

SHINY, K. S.; REMADEVI, O. K. Evaluation of termiticidal activity of coconut shell oil and its comparison to commercial wood preservatives. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 72, n. 1, p. 139–141, 2014.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3.2, p. 26-35, 2008.

SILVA, J. G. **Especificações de Tratamento de Preservação para Elementos de Madeira**. 148 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Departamento de Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2008.

SOARES, A. K.; CADEMARTORI, P. H. G. DE; EVTYUGIN, D. V.; ZANATTA, P.; GATTO, D. A. Eficiência do tratamento combinado de impregnação e termorretificação nas propriedades da madeira de pinus. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, n. 4, 2018.

SONG, Q.-H.; NIE, J.-Q.; REN, M.-G.; GUO, Q.-X. Effective Phase Separation of Biomass Pyrolysis Oils by Adding Aqueous Salt Solutions. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 6, p. 3307–3312, 2009.

SPEKREIJSE, J.; WEIDE, T.; HAGEMAN P. S.; REUMERMAN, P.; WETTER, C.; BRUGGING, E.; VIS, M. Life Cycle Assessment on a Biorefinery Approach to

Pyrolysis Oil for Wood Modification Treatment. **Applied Sciences**, v. 9, n. 20, p. 4233, 2019.

STEVANOVIC-JANEZIC, T.; COOPER, P. A.; UNG, Y. T. Chromated Copper Arsenate Preservative Treatment of North American Hardwoods, v. 55, n. 1, p. 6, 2001.

SUNDMAN, V.; SUNDMAN, J. BACTERIAL GROWTH INHIBITING EFFECT OF SOME PHLOROGLUCINOL DERIVATIVES. **Acta Pathologica Microbiologica Scandinavica**, v. 53, n. 4, p. 345–355, 2009.

SUÑEN, E.; FERNANDEZ-GALIAN, B.; ARISTIMUÑO, C. Antibacterial activity of smoke wood condensates against *Aeromonas hydrophila*, *Yersinia enterocolitica* and *Listeria monocytogenes* at low temperature. **Food Microbiology**, v. 18, n. 4, p. 387–393, 2001.

SURIYAPRABHA, R.; KARUNAKARAN, G.; KAVITHA, K.; et al. Application of silica nanoparticles in maize to enhance fungal resistance. **IET Nanobiotechnol.**, v. 8, p. 5, 2014.

THEAPPARAT, Y.; LEELASUPHAKUL, W. Pyroligneous acids from carbonization of wood and bamboo: their components and antifungal activity. **Journal of Tropical Forest Science**. v. 27, p. 517-527, 2015.

TRAN, A. T. T.; JAMES, B. J. A study the interaction forces between the bovine serum albumin protein and montmorillonite surface. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 414, p. 104–114, 2012.

TRAPP, S.; MIGLIORANZA, K. S. B. Sorption of Lipophilic Organic Compounds to Wood and Implications for Their Environmental Fate. **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 8, p. 1561–1566, 2001.

TSAI, W. T.; LEE, M. K.; CHANG, Y. M. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 76, n. 1–2, p. 230–237, 2006.

TUNC, S.; ANGELLIER, H.; CAHYANA, Y.; et al. Functional properties of wheat gluten/montmorillonite nanocomposite films processed by casting. **Journal of Membrane Science**, v. 289, n. 1–2, p. 159–168, 2007.

VENDERBOSCH, R.; PRINS, W. Fast pyrolysis technology development. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 4, n. 2, p. 178–208, 2010.

VENMALAR, D. Screening of Oils of *Pongamia pinnata* Linn., *Jatropha curcas* Linn. and *Simarouba glauca* D.C. for Developing Eco-Friendly Wood Preservatives. In: K. K. Pandey; V. Ramakantha; S. S. Chauhan; A. N. Arun Kumar (Orgs.); *Wood is Good*. Singapore. p.261–268, 2017.

VIEIRA, G. E. G. **Fontes alternativas de energia: processo aperfeiçoado de conversão térmica**. 2004. 130f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2004.

VIEIRA, G. E. G.; NUNES, A. P.; TEIXEIRA, L. F.; COLEN, A. G. N. Biomassa: uma visão dos processos de pirólise. **Revista Liberato**, v. 15, n. 24, p. 12. 2014.

VITASARI, C. R.; MEINDERSMA, G. W.; DE HAAN, A. B. Water extraction of pyrolysis oil: The first step for the recovery of renewable chemicals. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 14, p. 7204–7210, 2011.

VAMBE, M.; AREMU, A. O.; CHUKWUJEKWU, J. C.; et al. Antibacterial, Mutagenic Properties and Chemical Characterisation of Sugar Bush (*Protea caffra* Meisn.): A South African Native Shrub Species. **Plants**, v. 9, n. 10, p. 1331, 2020.

WANG, S. Multi-step separation of monophenols and pyrolytic lignins from the water-insoluble phase of bio-oil. **Separation and Purification Technology**, p. 8, 2014.

WANG, S.; GUO, X.; WANG, K.; LUO, Z. Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, p. 183-189, 2011.

WEI, Y.; LEI, H.; WANG, L.; et al. Liquid–Liquid Extraction of Biomass Pyrolysis Bio-oil. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 2, p. 1207–1212, 2014.

WILLIAMS, A. et al. Pollutants from the combustion of solid biomass fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 2, p. 113–137, abr. 2012.

WU, K.; WU, H.; ZHANG, H. ZHANG, B.; WEN, C.; HU, C.; LIU, C.; LIU, Q. Enhancing levoglucosan production from waste biomass pyrolysis by Fenton pretreatment. **Waste Management**, v. 108, p. 70–77, 2020.

YU, T.; QU, C.; FAN, D.; XU, R. Effects of Bentonite Activation Methods on Chitosan Loading Capacity. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, v. 13, n. 1, p. 14, 2018.

ZHANG, J.; WANG, Y.; ZHAO, Y.; et al. Spatial-Temporal Distribution of Soil Salt Crusts under Saline Drip Irrigation in an Artificial Desert Highway Shelterbelt. **Water**, v. 8, n. 2, p. 35, 2016.

ZHANG, Q.; CHANG, J.; WANG, T.; XU, Y. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. **Energy Conversion and Management**, v. 48, n. 1, p. 87–92, 2007.

ZHANG, X.; MA, H.; WU, S.; JIANG, W.; WEI, W.; LEI, M. Fractionation of pyrolysis oil derived from lignin through a simple water extraction method. **Fuel**, v. 242, p. 587–595, 2019.

ZHENG, J.; ZHU, X.; GUO, Q.; ZHU, Q. Thermal conversion of rice husks and sawdust to liquid fuel. **Waste Management**, v. 26, n. 12, p. 1430–1435, 2006.