

KELLY BOSSARDI

***TALL OIL* E SEUS SUBPRODUTOS: ALTERNATIVAS COMO PRESERVANTES
PARA MADEIRA**

Guaratinguetá
2014

KELLY BOSSARDI

TALL OIL E SEUS SUBPRODUTOS: ALTERNATIVAS COMO PRESERVANTES
PARA MADEIRA

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia
do Câmpus de Guaratinguetá, Universidade
Estadual Paulista, para a obtenção do título de
Doutor em Engenharia Mecânica na área de
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Marques Barreiros

Guaratinguetá
2014

Bossardi, Kelly
B745t Tall oil e seus subprodutos: alternativas como preservantes para madeira / Kelly Bossardi.- Guaratinguetá , 2014
74 f.: il.
Bibliografia: f. 65-74

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2014
Orientador: Prof. Dr. Ricardo Marques Barreiros

1. Madeira – Conservação 2. Biodegradação I. Título


CDU 624.011.2

KELLY BOSSARDI

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA"

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS


APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Edson Cocchiari Botelho
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. RICARDO MARQUES BARREIROS
Orientador / UNESP/ITAPEVA


Prof. Dr. FRED WILLIANS CALONEGO
UNESP/BOTUCATU


Prof. Dr. FÁBIO MINORU YAMAJI
UFSCAR


Prof. Dr. JOSÉ CLÁUDIO CARASCHI
UNESP/ITAPEVA


Prof. Dr. FRANCIANE ANDRADE DE PÁDUA
UFSCAR

Junho de 2014

DADOS CURRICULARES

KELLY BOSSARDI

NASCIMENTO	02.10.1979 – ITAPETININGA / SP
FILIAÇÃO	Adelchi Francisco Bossardi Vilma Maria Aparecida Bossardi
1997/2003	Curso de Graduação Engenharia Química - Universidade de Caxias do Sul
2003/2007	Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais , nível de Mestrado, na Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
2010/2014	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Doutorado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

BOSSARDI, K. *Tall Oil e seus subprodutos*: Alternativas como preservantes para madeira. 2014. 74 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Câmpus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2014.

RESUMO

Métodos tradicionais de proteção de madeira empregam produtos químicos que são considerados tóxicos e podem prejudicar a saúde humana e o meio ambiente. O aumento da preocupação com as questões ambientais, com a saúde dos operadores de processos de tratamento preservativo e dos consumidores da madeira, e ainda com o reaproveitamento destas madeiras tratadas após seu uso, tem gerado a necessidade de desenvolvimento de tratamentos preservativos menos agressivos à saúde e ao meio ambiente. O objetivo deste estudo foi testar a potencialidade de três condições de amostras de *Tall Oil*, em duas espécies para as madeiras de reflorestamento: *Pinus elliottii* e *Eucalyptus grandis*. As alternativas de *Tall Oil* testadas foram o *Crude Tall Oil* (CTO), que é um subproduto no processamento de polpa de coníferas resinosas, para produção do papel Kraft, e dois subprodutos do refino do CTO, o *Ligth Oil* (LO) e o Óleo Ejetor (OE). Estas alternativas foram testadas em solução isopropílica a 25% e em combinação com ácido bórico em solução aquosa a 2%. Foram realizados ensaios de hidrofobicidade e de exposição ao fungo de podridão branca (*Trametes versicolor* (L.; Fr.) Pilát) nas amostras com os sistemas de proteção aplicados. O ensaio de hidrofobicidade foi realizado pela medida do ângulo de contato em um Goniômetro. O ensaio de apodrecimento foi conduzido dispondo os corpos de prova tratados em solo com o fungo inoculado. Os resultados obtidos mostraram que as condições de *Tall Oil* possuem potencialidade para proteger a madeira contra ataque do fungo de podridão branca e esta proteção não está diretamente relacionada com o grau de hidrofobicidade do tratamentos aplicados nas amostras de madeira. Os resultados mais satisfatórios foram obtidos com os tratamentos com Óleo Ejetor, que apresentou hidrofobicidade de 55%, tanto para o pinus quanto para o eucalipto, e perda de massa de 39,07% para o eucalipto e de 39,18% para o pinus, após ensaio de exposição ao fungo apodrecedor. E, para os sistemas com ácido bórico a perda de massa foi menor, sendo para AB+OE a perda de massa foi de 19,05% para o eucalipto e de 19,96% para o pinus; e para o sistema OE/AB e de 13,43% para o eucalipto e de 14,16% para o pinus.

PALAVRAS-CHAVE: Biodeterioração. Óleo ejetor. Hidrofobicidade. Madeira.

BOSSARDI, K. *Tall Oil and its byproducts: Alternatives as preservatives for wood*. 2014. 74 f. Thesis (Doctorate in Mechanical Engineering) - Faculdade de Engenharia do Câmpus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2014.

ABSTRACT

Traditional methods of wood protection employ chemicals that are considered toxic and can harm human health and the environment. Increasing concern about environmental issues, with the health of process operators to preservative treatment of timber and consumers, and with the reuse this timber treated after use, has generated the need for development of less aggressive treatments condoms to health and the environment. The aim of this study was to test the capability of three conditions of samples from Tall Oil in two species for reforestation wood: *Pinus elliottii* and *Eucalyptus grandis*. The alternatives were tested tall oil Crude tall oil (CTO), which is a by-product in the processing of coniferous softwood pulp for the production of kraft paper and two by-products from the refining of CTO, the lighth Oil (LO) and the Oil ejector (OE). These alternatives were tested isopropyl and 25% solution in combination with boric acid in a 2% aqueous solution. In samples with the systems of protection; tests hydrophobicity and exposure to white rot fungus (*Fr.*) *Pilát Trametes versicolor* (L.) were performed. The hydrophobicity assay was performed by measuring the contact angle on a goniometer. The test was conducted rotting providing the specimens treated soil inoculated with the fungus. The most satisfactory results were obtained with treatments with Ejector Oil, which showed hydrophobicity of 55%, both for pine as for eucalyptus, and mass loss of 39.07% for eucalyptus and 39.18% for pine after test exposure apodrecedor fungus. And for systems with boric acid mass loss was lower, being for AB + OE mass loss was 19.05% for eucalyptus and 19.96% for pine; and the OE / AB system and 13.43% for eucalyptus and 14.16% for pine.

KEYWORDS: Biodeterioration. Oil ejector. Hydrophobicity. Wood.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
2 REVISÃO DA LITERATURA	9
2.1 ASPECTOS GERAIS DA MADEIRA	9
2.1.1 <i>Eucalyptus grandis</i>	10
2.1.2 <i>Pinus elliottii</i>	10
2.2 DETERIORAÇÃO DA MADEIRA.....	10
2.3 DURABILIDADE NATURAL DE ALGUMAS MADEIRAS	12
2.4 PRESERVAÇÃO DE MADEIRAS	15
2.5 PRESERVATIVOS QUÍMICOS DE MADEIRA	16
2.6 ESTUDOS SOBRE PRODUTOS PRESERVATIVOS.....	19
2.7 TEOR DE UMIDADE DA MADEIRA E MICROORGANISMOS DE DEGRADAÇÃO	25
2.8 REPELENTE DE ÁGUA.....	27
2.9 PROCESSO KRAFT E O <i>TALL OIL</i>	27
3. MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1 MADEIRA	36
3.2 <i>TALL OIL</i>	37
3.2.1 Aspecto Físico	37
3.2.2 Análise Cromatográfica.....	37
3.3 APLICAÇÃO DOS SISTEMAS PRESERVATIVOS NOS CORPOS DE PROVA	38
3.4 GONIOMETRIA - MEDIDA DO ÂNGULO DE CONTATO	40
3.5 ANÁLISE MICROSCÓPICA	42
3.6 ENSAIO DE APODRECIMENTO	43
3.7 DIFERENÇA DE MASSA.....	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4.1 COMPOSIÇÕES QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE <i>TALL OIL</i>	46
4.2 ASPECTO DOS CORPOS DE PROVA E OS SISTEMAS PRESERVATIVOS	48
4.3 GONIOMETRIA - MEDIDA DO ÂNGULO DE CONTATO	50
4.4 ANÁLISE MICROSCÓPICA	54
4.5 ENSAIO DE APODRECIMENTO	57
4.6 DIFERENÇA DE MASSA.....	61
5. CONCLUSÃO	63
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

1 INTRODUÇÃO

Muitas espécies de madeiras são naturalmente resistentes à ação dos organismos que as degradam. Entretanto, as espécies com esta resistência natural não conseguem cobrir a demanda por produtos de madeira e à base de madeira, que vem crescendo ano a ano (COSTA *et al.*, 2005). A escassez de espécies resistentes à deterioração biológica obrigou o homem a utilizar outras menos duráveis, principalmente de rápido crescimento, provenientes de reflorestamentos, como algumas espécies de *Eucalyptus* e de *Pinus*. Estas espécies possuem moderada ou nenhuma resistência ao ataque de agentes biológicos e necessitam de tratamentos preservativos (PAES *et al.*, 2005).

Métodos tradicionais de proteção de madeira empregam produtos químicos que são considerados tóxicos a saúde humana e o meio ambiente. O conceito clássico de preservação da madeira baseia-se no princípio de toxicidade aos agentes biodeterioradores, como sais de arsênio, cromo e cobre que ainda têm sido usados no Brasil. Assim, o direcionamento das pesquisas tem objetivado desenvolver produtos ambientalmente corretos e eficazes contra o ataque dos agentes biodeterioradores.

Existem várias outras maneiras de abordar a preservação da madeira sem a utilização de toxicidade como o mecanismo de eficácia. Uma abordagem é interferir no metabolismo de organismos agressores. Há uma relação muito estreita entre o teor de umidade da madeira e sua biodeterioração (ROWELL, 2006). Então, para evitar o ataque destes organismos, algumas pesquisas têm objetivado limitar a água com o uso de produtos hidrofóbicos.

Uma alternativa viável que contém propriedades hidrofóbicas foi verificar a potencialidade do *Tall Oil*, que é um óleo natural de fonte renovável. O *Tall Oil* é um subproduto gerado industrialmente da produção da celulose kraft. Este subproduto não é um composto de triglicerídeos puro, mas sim uma mistura de ácidos graxos, ácidos resínicos e insaponáveis.

O objetivo deste estudo foi testar a potencialidade de três condições de *Tall Oil*, em duas espécies de madeiras: *Pinus elliottii* e *Eucalyptus grandis*. As alternativas de *Tall Oil* testadas foram o *Crude Tall Oil* (CTO), que é um subproduto no processamento de polpa de coníferas resinosas, para produção do papel Kraft, e dois subprodutos do refino do CTO, o *Ligth Oil* (LO) e o Óleo Ejetor (OE). Estas alternativas foram testadas em solução isopropílica a 25% e em combinação com ácido bórico em solução aquosa a 1%.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 ASPECTOS GERAIS DA MADEIRA

Madeira é um material compósito e seus componentes estruturais são celulose, as hemiceluloses e a lignina. Destes, a celulose é de longe o material mais bem definido, no que diz respeito à composição química, é a parte mais interessante para as indústrias de transformação. As proporções variam consideravelmente em dependência do tipo de árvore, mas podem-se indicar os valores limites na madeira seca, conforme. Os demais componentes resinas, os taninos e os sais minerais. (ISENMANN, 2012).

Em virtude de sua natureza, em certas condições de utilização ou de exposição - e particularmente quando se torna úmida - pode decompor-se rapidamente, devido à deterioração orgânica provocada por microrganismos na presença de umidade adequada (SELL; LEUKENS, 1971) ou para vários efeitos de combinações de luz, água, calor e forças mecânicas, reunidos sob o termo genérico intempéries. Portanto, a deterioração da madeira é provocada por uma combinação de processos químicos, biológicos e físicos, com água que tem um papel importante em todos os casos. Para garantir uma vida útil longa e segura em determinadas situações de uso final, a madeira precisa de proteção contra os riscos de ataque por fungos e intempéries (KOSKI, 2008).

Muitas espécies arbóreas, particularmente as provenientes de áreas de reflorestamento, produzem madeiras susceptíveis aos agentes biológicos, seja como árvores vivas, cortadas (toras), desdobradas (serradas) ou em serviço. Vale ressaltar que a susceptibilidade da madeira está diretamente relacionada à quantidade de nutrientes e extrativos. Portanto, a preservação química é reconhecidamente a medida mais eficaz, não apenas para aumentar a durabilidade da madeira, mas também por proporcionar às madeiras de diferentes espécies florestais, com relevantes propriedades de resistência e/ou rigidez, porém susceptíveis a agentes biológicos, a oportunidade de utilização estrutural (LEPAGE; OLIVEIRA, 1986).

A escassez de espécies resistentes à degradação biológica obrigou o homem utilizar outras menos duráveis, principalmente de rápido crescimento, provenientes de reflorestamentos, como algumas espécies de *Eucalyptus* e de *Pinus*. Estas espécies possuem moderada ou nenhuma resistência ao ataque de agentes biológicos e necessitam de tratamentos preservativo (PAES *et al.*, 2005).

2.1.1 *Eucalyptus grandis*

O gênero *Eucalyptus* compreende um grande número de espécies, com madeiras de características físico-mecânicas e estéticas bastante diferenciadas, o que permite a substituição de várias espécies latifoliadas nativas (SCARPINELLA, 2002).

A opção do *Eucalyptus grandis* no Brasil está relacionada à boa forma e rápido crescimento, além de propriedades desejáveis para usos múltiplos, boa aceitação de acabamento e cor levemente avermelhada (SILVA, 2002). Este se tornou o gênero mais plantado no Brasil devido à sua fácil adaptação a vários tipos de solo e clima, elevada produtividade e diversificada gama de aproveitamento da utilização de sua madeira como celulose e papel, produtos de higiene e limpeza, móveis, produtos para a construção civil, postes, mourões, chapas de fibras, laminados, compensados, MDF, carvão e lenha (COUTO *et al.*, 2001).

2.1.2 *Pinus elliottii*

Espécies de *Pinus* vêm sendo introduzidas no Brasil há mais de um século para variadas finalidades. Muitas delas foram trazidas pelos imigrantes europeus como curiosidade, para fins ornamentais e para produção de madeira. As primeiras introduções de que se tem notícia foram de *Pinus canariensis*, proveniente das Ilhas Canárias, no Rio Grande do Sul, em torno de 1880. Somente em 1948, através do Serviço Florestal do Estado de São Paulo, foram introduzidas, para ensaios, as espécies americanas conhecidas nas origens como "pinheiros amarelos" que incluem *P. palustris*, *P. echinata*, *P. elliottii* e *P. taeda*. Dentre essas, as duas últimas se destacaram pela facilidade nos tratamentos culturais, rápido crescimento e reprodução intensa no Sul e Sudeste do Brasil (NETO, 2012).

2.2 DETERIORAÇÃO DA MADEIRA

Nenhuma espécie de madeira, nem mesmo aquelas de reconhecida durabilidade natural, é capaz de resistir, indefinidamente, as variações das condições ambientais, ao ataque de microrganismos e a ação do próprio homem (OLIVEIRA *et al.*, 2005b). Por ser um material de natureza orgânica e, no estado em que é normalmente utilizada, a madeira já não apresenta

vida, constituindo-se na parte morta de um vegetal, ela está sujeita à próxima etapa da sequência natural de qualquer ser vivo: a deterioração e decomposição (SILVA, 2002).

A deterioração da madeira pode ocorrer devido à ação de agentes físicos, químicos e biológicos, conforme Quadro 2.1. Os fatores biológicos são os mais importantes e consistem no ataque de bactérias, fungos, insetos e brocas marinhas (ALEXOPOULOS, 1996). Os fungos e os insetos formam os grupos mais importantes, responsáveis por grandes perdas nos vários tipos de produtos florestais (MENDES; ALVES, 1988).

Quadro 2.1 – Agentes causadores da deterioração da madeira (ALEXOPOULOS, 1996).

	<i>Microrganismos</i>	<i>Bactérias</i> <i>Fungos</i>
Biológicos (bióticos)	<i>Insetos xilófagos</i>	<i>Coleópteros</i> <i>Cupins</i>
	<i>Brocas marinhas</i>	<i>Moluscos</i> <i>Crustáceos</i>
Físicos e	<i>Umidade</i>	
Químicos (abióticos)	<i>Produtos químicos</i>	
	<i>Poluição ambiental</i>	
	<i>Fogo</i>	

A deterioração por insetos e brocas é causada pela escavação através da estrutura da madeira; e a deterioração por microrganismos é causada pela liberação de enzimas, as quais reagem com os constituintes da parede celular a nível molecular, causando a quebra desta estrutura (MENDES; ALVES, 1988). Entre os microrganismos, merecem especial atenção os fungos, organismos cujas formas e modos de vida variam desde uma levedura até um cogumelo comestível, passando pelos endófitos e os degradadores de madeira e (ALEXOPOULOS, 1996). Os fungos podem decompor totalmente a madeira ou somente manchá-la, ocasionando grandes perdas em ambos os casos (MENDES; ALVES, 1988). A deterioração e a descoloração causadas por fungos são as maiores fontes de desvalorização na produção de madeira com perdas de 15 a 25% do valor da madeira em pé e de 10 a 15% de produtos de madeira durante a estocagem e utilização (KELLEY *et al.*, 2002).

Conforme Levy (1979), os fungos dividem-se em cinco categorias: podridão parda, podridão branca, podridão mole, mancha e bolor. As três primeiras podem ser agrupadas como fungos apodrecedores e são responsáveis pela perda da resistência mecânica da madeira.

Os principais causadores de danos em materiais lignocelulósicos são os fungos apodrecedores pertencentes a classe dos Basidiomicetos. Dentre esses, os de podridão parda e de podridão branca são os mais agressivos (KELLEY *et al.*, 2002).

Os de podridão parda destroem os polissacarídeos da parede celular, enquanto que a lignina, de coloração escura, fica praticamente intacta, conferindo a madeira um aspecto pardo-escuro. Os de podridão branca decompõem, proporcionalmente, tanto os polissacarídeos quanto a lignina; e quando atacada, adquire a coloração branca devido a maior porcentagem de polissacarídeos existente na madeira (MENDES; ALVES, 1988). Segundo Costa (2009) o fungo apodrecedor causador da podridão branca *Tramete versicolor* é um dos mais comuns que deterioram a madeira.

Conforme Mendes e Alves (1988), o fator mais importante no processo de deterioração por fungos é o teor de umidade da madeira acima de 20%. Sendo as condições ótimas para o desenvolvimento dos fungos quando a umidade atinge o ponto de saturação da fibras, ou seja, entre 40 e 75%. Outros fatores que influenciam o desenvolvimento de fungos na madeira são: a temperatura, com valores ideais entre 25 e 30°C; teor de oxigênio, sendo que sua ausência impede e restringe o seu desenvolvimento na madeira; e o pH, na faixa de 3 a 6, que corresponde à apresentada pela maioria das espécies de madeira.

2.3 DURABILIDADE NATURAL DE ALGUMAS MADEIRAS

A durabilidade natural da madeira à deterioração é a capacidade inerente à espécie de resistir à ação de agentes deterioradores, incluindo os agentes biológicos, os físicos e químicos, isto é, sem a necessidade de substâncias preservantes (PAES, 2002).

Uma das principais propriedades das madeiras é a sua suscetibilidade em ser atacada por organismos xilófagos. As espécies que apresentam elevada durabilidade natural a esses organismos podem ser classificadas como madeiras nobres, conferindo-lhes amplo espectro de utilização (OLIVEIRA *et al.*, 2005a). Madeiras de alta massa específica, por apresentarem

uma estrutura mais densa e frequentemente elevado teor de substâncias tóxicas, ou seja, extrativos impregnando as paredes das células, são mais resistentes (FREITAS, 2002).

A resistência natural à deterioração é uma das propriedades tecnológicas com maior variabilidade em razão da composição química (qualitativa e quantitativa) da madeira, de modo a proporcionar distintas classes de durabilidade entre espécies, dentro de uma mesma espécie e também dentro de uma mesma árvore (EATON; HALE, 1993). Por ser um material de origem orgânica, dependendo das condições ambientais (umidade, temperatura, pH e disponibilidade de oxigênio), a madeira é naturalmente suscetível ao ataque de organismos xilófagos, podendo apresentar maior ou menor durabilidade (ARCHER; LEBOW, 2006).

A alta resistência de algumas espécies madeireiras vem sendo explicada com base nas propriedades de seus componentes acidentais (extrativos), altamente tóxicos aos organismos xilófagos (SCHEFFER; COWLING, 1966; BARBOSA *et al.*, 2003; GOMES *et al.*, 2005; OLIVEIRA *et al.*, 2005a; MARTINS *et al.*, 2008;). Estes componentes, denominados extrativos, podem ser retirados da madeira por água e/ou solventes orgânicos, como etanol, acetona, diclorometano, metanol e etanol/tolueno, entre outros, ou mesmo por volatilização. Os extrativos que conferem durabilidade à madeira são normalmente formados durante a transformação do alburno em cerne, sendo de caráter fenólico, que se acumulam nos lúmens e paredes das células, resultando, na maioria das vezes, numa coloração escura do cerne (OLIVEIRA *et al.*, 2005a).

No que diz respeito à presença de extrativos, não há evidências de que tenha uma função específica no metabolismo das plantas, embora a sua importância nos mecanismos de defesa da planta contra insetos e fungos apodrecedores é reconhecido. Vários autores mostraram que a resistência natural à degradação por fungos, insetos e/ou cupins, de algumas espécies de madeiras se deve à presença de extrativos tóxicos aos organismos biodegradadores (JESUS; ABREU, 2002; PAES, 2002; GOMES *et al.*, 2005; OLIVEIRA *et al.*, 2005b; PAES *et al.*, 2005; ALVES *et al.*, 2006; ; MARCHESAN *et al.*, 2006; PAES *et al.*, 2006; BARBOSA *et al.*, 2007; PAES *et al.*, 2007; TIEPPO *et al.*, 2007; EVANS *et al.*, 2008; MARTINS *et al.*, 2008; OLIVEIRA, 2008; SOUZA, 2008; POMETTI *et al.*, 2010; SOUZA *et al.*, 2010).

Segundo Costa (2009), a quantidade e toxidez dos extrativos variam substancialmente entre as espécies, inclusive, dentro da mesma árvore. Além da variação dentro da mesma árvore, há registros de grandes diferenças entre a resistência natural de árvores de uma mesma

espécie. Há ainda, em algumas espécies, grande diferença quanto à resistência natural entre as madeiras do cerne interno e externo. Em quase todas as espécies que tais diferenças ocorrem a madeira proveniente da porção interna do cerne próximo à medula, é menos resistente que a proveniente do cerne externo, região fronteira ao alburno.

Entretanto, nem todas as espécies apresentam esse padrão de variação, e em algumas mais duráveis, a região próxima à medula é tão resistente quanto à região externa do cerne, enquanto a madeira de alburno é susceptível a deterioração biológica. A proporção de cerne e alburno varia na árvore, e além da espécie em si, depende da idade, local, situação, solo, clima, entre outros fatores (TRUGILLHO *et al.*, 1997; ONUORAH, 2000; GONÇALVES; LELIS, 2001; TRUGILLHO *et al.*, 2003; OLIVEIRA *et al.*, 2005a).

Oliveira *et al.* (2005b) verificaram que a madeira de sete espécies de eucalipto se mostrou resistente ao ataque do fungo *Gloeophyllum trabeum*, por apresentar perda de massa média inferior a 10%. Foram ensaiadas madeiras das espécies de *Corymbia citriodora*, *Eucalyptus tereticornis*, *Eucalyptus paniculata*, *Eucalyptus pilularis*, *Eucalyptus cloeziana*, *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus grandis*. As madeiras das espécies *Eucalyptus tereticornis*, *Eucalyptus pilularis* e *Eucalyptus grandis* foram as menos resistentes ao ataque do fungo, enquanto as madeiras das espécies *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus cloeziana* foram as mais resistentes.

A avaliação realizada por Alves *et al.* (2006) mostrou que as madeiras de *Aspidosperma desmanthum* (Araracanga), *Parinari excelsa* (Parinari), *Mouriri callocarpa* (Miraúba), *Marmaroxylon racemosum* (Angelim-rajado), *Peltogyne paniculata* (Roxinho) e *Astronium sp.* (Muiracatiara) apresentam resistência natural aos fungos causadores de podridão branca *Pycnoporus sanguineus* e de podridão parda *Gloeophyllum trabeum*.

Já Souza *et al.* (2010) verificaram que a perda de massa da madeira de jacarandá caviúna (*Machaerium scleroxylon* Tul.) não foi significativa, classificando a espécie, como de elevada resistência natural ao ataque de fungos apodrecedores de podridão branca e de podridão parda.

Modes *et al.* (2012) conduziram a pesquisa, com o objetivo de avaliar a resistência natural sete espécies de madeiras submetidas ao ensaio de apodrecimento acelerado com o fungo causador da podridão branca *Pycnoporus sanguineus*. Os resultados obtidos mostraram que a madeira de *Carya illinoensis*, *Eucalyptus grandis*, *Platanus x acerifolia*, *Luehea divaricata* e *Peltophorum dubium* foram classificadas como muito

resistentes, *Houvenia dulcis*, como resistente e *Araucaria angustifolia*, como de resistência moderada. A classificação de resistência foi determinada conforme Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Classes de resistência à biodeterioração em função da perda de massa (%) dos corpos de prova, de acordo com a norma ASTM D 2017/05 (ASTM, 2005).

Perda de Massa (%)	Massa Residual (%)	Classe de Resistência
0 -10	90 - 100	Altamente Resistente - AR
11 - 24	76 a 89	Resistente - R
25 - 44	5 a 75	Moderadamente Resistente - MR
45 ou mais	Menos de 56	Pouco ou Não Resistente - NR

2.4 PRESERVAÇÃO DE MADEIRAS

Ao longo do tempo, a história registra alguns usos da madeira e algumas técnicas de preservação, inclusive com diversas passagens importantes. Talvez a mais antiga se encontre na bíblia, na passagem que Noé foi instruído a construir uma arca, grande o suficiente para abrigar sua família e os casais de animais a preservar. Precisava também armazenar alimentos para um período de pelo menos 40 dias. A bíblia traz instruções de calafetação e preservação da madeira com betume. O betume era o petróleo que aflorava naturalmente na região do Oriente Médio. Era usado tal como surgia, sob a forma de piche. Esse método continuou a ser usado pelos fenícios, em suas embarcações à vela. Desde então, o betume se consolidou como substância mais tradicional de tratamento dos cascos de embarcações, sendo aperfeiçoado pelos gregos. Já, na idade moderna, os navios se tornaram as máquinas mais importantes, sendo construídos com madeiras. Sua preservação contra os organismos de degradação exigia muitos esforços de proteção e conservação. A solução mais adequada foi alcançada ao final do século 18, quando os cascos passaram a ser revestidos com lâminas de cobre, fixadas sobre manta de cânhamo e betume. Os óleos vegetais foram usados pelos romanos para preservar e manter a cor de madeiras em obras civis (GONZAGA, 2006).

Embora a preservação de madeiras possa ser definida, de forma abrangente, como o conjunto de produtos, métodos, técnicas e pesquisas destinadas a alterar, medir ou estudar a durabilidade da madeira; usualmente é definida como um conjunto de produtos, métodos e técnicas destinadas a alterar, medir e/ou estudar a durabilidade da madeira (TAVARES *et al.*, 2005), podendo ser dividida em:

- Preservação indireta – é o tratamento do meio em que a madeira está sendo utilizada;

- Preservação biológica - envolve o uso de organismos vivos na preservação ao ataque dos organismos xilófagos;
- Preservação química – é a introdução de produtos químicos dentro da estrutura da madeira, visando torná-la tóxica aos organismos que a utilizam como fonte de alimento.

2.5 PRESERVATIVOS QUÍMICOS DE MADEIRA

A durabilidade natural da madeira e sua preservação são dois fatores que determinam, em grande parte, a sua utilização, principalmente em países tropicais. Embora exista uma série de trabalhos sobre este assunto, torna-se difícil uma comparação entre os resultados alcançados, em virtude das numerosas e diferentes condições, sob as quais são conduzidos os experimentos (MENDES, 1988). A madeira apresenta uma gama de utilização nos meios rural e urbano. Porém, em virtude da sua estrutura e constituição química, sofre o ataque de vários organismos deterioradores. Dentre os organismos, os fungos e os térmitas são os responsáveis pelos maiores danos causados à madeira (PAES *et al.*, 2007).

Porém, nenhuma espécie de madeira, nem mesmo aquelas de reconhecida durabilidade natural, é capaz de resistir, indefinidamente, às intempéries, as variações das condições ambientais, o ataque de microrganismos e a ação do próprio homem. Os agentes físicos, químicos e biológicos, atuando em conjunto ou separadamente na madeira, aceleram seu processo de degradação (OLIVEIRA *et al.*, 2005b).

Preservativo químico é a denominação dada a certas substâncias ou formulações químicas, de composição e características definidas, que aplicadas à madeira lhe conferem proteção contra degradação biológica (FREITAS, 2002), podendo ser usados preventiva ou curativamente. Cada preservativo é geralmente indicado para combater determinados agentes deterioradores bem como sua dosagem e processo de tratamento a utilizar devem ser adequados (TAVARES *et al.*, 2005).

O mais antigo preservativo químico sintético constitui-se no alcatrão, que consiste em um subproduto da carbonização da madeira, turfa, lignito, xisto betuminoso e hulha. O creosoto foi patenteado pelo inglês John Bethell em 1838 para o tratamento de madeiras expostas ao tempo, como dormentes e postes de transmissão (STUMPP *et al.*, 2006). O

creosoto é definido como um destilado do alcatrão, extraído do carvão de pedra a altas temperaturas; e pode ser igualmente, produzido a partir de petróleo (PAES *et al.*, 1999).

O pentaclorofenol (PCP) foi patenteado em 1928 na Inglaterra. O PCP é um composto cristalino formado na reação de cloro com fenol. Já o pentaclorofenato de sódio é o sal correspondente ao pentaclorofenol e até os anos 90 foi o preservante mais usado no tratamento de madeiras recém-serradas. Atualmente, ambos tem seu uso proibido no Brasil.

A história do Arsenato de Cobre Cromatado (CCA) começou em 1933, quando um engenheiro de madeira, Sonti Kamesam, fez uma descoberta que salvou a vida de incontáveis mineiros de carvão: a injeção de arsênico e cobre em vigas de madeira evita o apodrecimento. Arsênico, um veneno clássico mata os insetos que se alimentam da madeira, enquanto o cobre mata os fungos. A descoberta de Kamesam foi adicionar o cromo nesta fórmula, desse modo ligando os dois metais tóxicos nas paredes celulares da madeira. O resultado foi a obtenção de escoras mais fortes nos túneis subterrâneos úmidos, através do qual extraem o carvão. A invenção de Kamesam não apenas estendeu a expectativa de vida dos mineiros, mas também reduziu o desmatamento (KOSKI, 2008). O CCA é altamente eficaz na proteção de madeira contra uma grande variedade de organismos degradadores de madeira, além de ser barato, solúvel em água, e resistente à lixiviação. Desde a sua descoberta, muitos tipos de CCA's tem sido introduzida, e hoje a formulação mais comum contém uma mistura de pentóxido de arsênio (As_2O_5), óxido de cromo III (CrO_3), e óxido de cobre II (CuO), que podem diferir na quantidade de cada componente. Ultimamente tem sofrido sérias restrições, devido aos riscos ocupacionais decorrentes da exposição crônica ao CCA, e está sendo proibido em diversos países, como Alemanha, França, Inglaterra e, recentemente, Estados Unidos (STUMPP *et al.*, 2006).

O CCB (Borato de Cobre Cromatado) é uma mistura de sulfato de cobre ($CuSO_4$), ácido bórico (H_3BO_3) e dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), que surgiu com intuito de substituir o CCA, com as vantagens de menor impacto ambiental e risco aos operadores, e possibilidade de tratamento em tanques abertos; porém altamente lixiviável (STUMPP *et al.*, 2006).

O combate aos fungos em madeiras tem sido conduzido pelo uso de fungicidas como o CCA e o CCB. Embora tais compostos apresentem eficientes ações fungicidas, a tendência é de serem substituídos, devido a sua alta toxicidade (BARNES, 2008).

Os compostos de boro são um grupo de conservantes que foram redescobertos na década de 1980, incluindo os seus sais, tais como o octaborato de sódio, tetraborato de sódio e

o ácido bórico, que são solúveis em água. Compostos de boro oferecem os sistemas mais eficazes de preservantes para madeira, que combina as propriedades de amplo espectro de eficácia contra as bactérias, fungos e insetos com baixa toxicidade em mamíferos. O obstáculo é que permanecem solúveis em água e são facilmente lixiviados da madeira tratada (KOSKI, 2008).

Desde o início de 1990, a busca por alternativas viáveis na área da proteção da madeira se intensificou em todo o mundo. Historicamente, a indústria de preservação de madeira utilizou três grandes sistemas de conservação para o tratamento sob pressão da madeira: pentaclorofenol, creosoto e arsênicos a base água. Os principais fatores que impulsionaram as mudanças na tecnologia de tratamento e sistemas de conservação em todo o mundo foram: as preocupações ambientais, o efeito da madeira tratada em seres humanos e outros organismos, e a crise energética, especialmente no que tange os sistemas conservantes baseados em petróleo. Destas, as preocupações ambientais são predominantes (BARNES, 2008).

Segundo Mendes e Alves (1988), toda substância capaz de provocar o envenenamento dos elementos celulares da madeira, tornando-a resistente ao ataque de fungos e insetos é denominada preservativo de madeira. Os preservativos devem apresentar as seguintes propriedades:

- Resistência à lixiviação e à volatilidade: o produto deve ter uma ação duradoura na madeira, deve ser quimicamente estável e resistir aos riscos de uso que são a lixiviação (chuva, água de condensação e água do solo) e evaporação (ação do calor), além de não se decompor e nem se alterar quando em contato com os constituintes do lenho.
- Não alterar as propriedades da madeira: a versatilidade do emprego da madeira é resultante de suas características físicas, químicas, mecânicas, organolépticas e decorativas, logo a madeira tratada não deve ter a sua superfície alterada.
- Não ser corrosivo: Um produto corrosivo pode causar danos estéticos e comprometer as uniões (cintas, pregos, parafusos, etc.).
- Não aumentar a inflamabilidade da madeira: uma das propriedades indesejáveis da madeira é a sua capacidade de queimar. Os produtos preservativos não devem torná-la mais inflamável ainda.
- Ser acessível nos custos e disponível no mercado: a madeira preservada deve apresentar competitividade com outros materiais. Não basta que o produto seja eficiente, mas que o seu uso seja viável, sem comprometer o custo final.

- Seguro em relação ao homem e ao meio ambiente: a toxidez do preservativo deve ser restrita aos organismos xilófagos, evitando-se a intoxicação de homens e animais, bem como alterações no equilíbrio ecológico. Também não deve apresentar odores, quando em contato com homens e animais.

Difícilmente um preservante químico conseguirá reunir todas essas propriedades relacionadas. Tanto quanto possível, a escolha deverá recair sobre um produto que reúna o maior número de propriedades. A escolha desse produto dependerá também da situação em que a madeira for utilizada. Por exemplo, creosoto sempre foi considerado um preservativo muito eficiente, mas torna impraticável a aplicação posterior de tintas e vernizes sobre a madeira, bem como de madeiras que ficarão próximas ao homem e animais, como habitação, mobiliário, caixa de armazenar alimentos, etc. Outros produtos, como os derivados de boro, são preservativos muito eficientes e apresentam baixa toxidez ao homem e aos animais, mas são altamente lixiviáveis e não se fixam à madeira. Já os produtos derivados de cobre apresentam as mesmas vantagens, mas são corrosivos a metais, destruindo as peças em contato (pregos, grampos, dobradiças, etc.).

2.6 ESTUDOS SOBRE PRODUTOS PRESERVATIVOS.

O conceito clássico de preservação da madeira baseia-se no princípio de toxicidade, isto é, impregnação com biocidas para evitar a degradação biológica. No entanto, o controle químico pode induzir a resistência dos fungos, bactérias e dos insetos aos biocidas, e também potenciais riscos ambientais e para a saúde. Os conservantes tradicionais eficazes são à base de cobre, cromo, zinco, arsênio, boro e flúor, e de compostos como creosoto (MACHADO *et al.*, 2006). Por razões ambientais, tanto a preservação de madeira tradicional e o uso de espécies de madeira resistentes são sujeitos a restrições políticas e de consumo. Sabe-se que a eficácia dos sistemas tradicionais de preservação da madeira é devido ao efeito biocida dos produtos utilizados, porém, conseqüentemente, poluem o meio ambiente. Além dos riscos envolvidos no uso de tais materiais, há uma preocupação crescente com os problemas decorrentes do escoamento da madeira no final da sua vida comercial (KOSKI, 2008). Assim, há uma crescente necessidade de desenvolver produtos químicos antifúngicos eficazes, não tóxicos para os seres humanos e para o meio ambiente.

Além dos riscos envolvidos na utilização de madeiras tratadas com produtos tóxicos, existe uma preocupação crescente sobre os problemas que aparecem na eliminação da madeira após o fim do seu tempo de vida comercial. Sistemas de melhoria da durabilidade da madeira devem ser sustentáveis na produção e no uso. Em adição a isto, os produtos de madeira tratados devem, no final da sua vida útil ser adequado para a produção de energia por combustão ou de compostagem ou para o uso como uma fonte de fibras secundárias de indústrias afins, sem apresentar quaisquer problemas relacionados com os produtos químicos residuais do seu tratamento (KOSKI, 2008).

Derivados de plantas, como óleos, têm sido utilizados durante gerações para melhorar a aparência e para prolongar a vida útil dos produtos de madeira, tais como mobiliário, bengalas etc. No entanto, a utilização de produtos derivados de plantas tornaram-se menos atraente para proteção de madeira quando os compostos sintéticos e inorgânicos foram introduzidos, pois se mostraram mais eficazes contra organismos de deterioração de madeira (SINGH; SINGH, 2012).

As pesquisas por alternativas abrangem desde substâncias de origem natural e/ou extrativos de plantas, até sistemas que inibem um dos fatores que favorecem o desenvolvimento dos organismos biodeterioradores, conforme será abordado a seguir.

Devido à boa resistência natural que algumas espécies apresentam contra organismos de biodegradação, muitos estudos têm objetivado desenvolver produtos alternativos aos preservativos para madeira, utilizando os extrativos de plantas. Derivados de uma série de plantas e de várias partes da planta, como a casca, madeira, folhas, sementes e frutas, foram examinados por suas propriedades de proteção da madeira em muitos estudos (YANG, 2009). Entre os extrativos de plantas, estão os óleos essenciais de plantas aromáticas (SBEGHEN, 2001; CELOTO *et al.*, 2008); os extratos de plantas venenosas (GOKTAS *et al.*, 2008), e os óleos extraídos das sementes/grãos. E ainda, os extrativos da própria madeira como o tanino, os corantes, os óleos, as resinas, as ceras e os ácidos graxos. Isolados, ou em combinação com solventes e outros aditivos, alguns produtos naturais podem ter bom desempenho na preservação da madeira (GONZAGA, 2006).

Entre os estudos sobre os extrativos, extratos de folhas de canela têm-se revelado altamente eficaz contra fungos e cupins de madeira e pode potencialmente ser desenvolvido em excelentes conservantes orgânicos (WANG *et al.* 2005; CHENG *et al.* 2006; LIN *et al.* 2007, LI *et al.*, 2008). Segundo Li *et al.* (2008), o óleo de canela se mostrou altamente eficaz

quando utilizado em etanol, mas a sua atividade diminuiu quando misturado com água. A adição de agentes tensoativos à canela combinação de óleo/água não produziu uma solução completamente estável.

Hashim *et al.* (2009) obtiveram resultados promissores na avaliação da resistência dos extratos da folha, frutas, madeira, casca, semente e flor de *Cerbera odollam* à deterioração por fungos e cupins; Jain *et al.* (2011) verificaram a eficácia de extratos metanólicos de folhas e cascas de *Cleistanthus collinus* e *Prosopis juliflora* para inibir o crescimento de fungos da podridão branca e podridão parda.

Tascioglu *et al.* (2013) avaliaram a resistência antifúngica de três extratos de plantas a saber: mimosa (*Acacia mollissima*), quebracho (*Schinopsis lorentzii*) e da casca de pinheiro (*Pinus brutia*). Estes extratos foram testados contra dois tipos de fungos da podridão branca (*Trametes versicolor* e *Pleurotus ostreatus*) e dois tipos de fungo da podridão castanha (*Palustris fomitopsis* e *Gloeophyllum trabeum*) durante 16 semanas. Os resultados mostraram as menores taxas de perda de massa (9%) para os extratos de mimosa e de quebracho contra ambos os fungos da podridão branca e marrom. Extrato de casca de pinheiro, por outro lado, parece ser ineficaz contra todas as espécies de fungos testadas, mesmo ao mais alto nível de concentração (12%).

Entre os óleos naturais, o óleo de linhaça é considerado um dos tratamentos naturais de melhor resultado, por ser secativo, proporcionando boa impermeabilidade e proteção. Além do óleo de linhaça isolado (GONZAGA, 2006), estudos tem revelado que combinações com cobre-cromo (TREU *et al.*, 2010), e com boro (LYON *et al.*, 2007) proporciona melhores resultados de proteção, pois diminui a lixiviação dos biocidas incorporados.

Outras fontes de estudo como preservativo para madeira são os óleos extraídos das sementes do neem (*Azadirachta indica* A. Juss) e de mamona (*Ricinus communis*). Todos os produtos à base de neem são completamente naturais, sendo atóxicos para os seres humanos, animais domésticos e ao meio ambiente. Os frutos, sementes, óleo, folhas, cascas e raízes do neem possuem os mais variados usos antissépticos e antimicrobianos. Pesquisas mostram que o óleo de neem é eficaz contra fungos, parasitas, insetos, algumas bactérias e vírus (ARAÚJO *et al.*, 2000; NEVES *et al.*, 2003; MACHADO *et al.*, 2006; RAHHAL *et al.*, 2007; RODRIGUES *et al.*, 2009; PAES *et al.*, 2010). Já o óleo de mamona tem sido estudado para melhorar a persistência do óleo de neem na madeira, já que, após vinte dias em contato com o solo, o óleo de neem se deteriora, dificultando seu emprego para o tratamento de madeira, em

que os princípios ativos das substâncias empregadas para esta finalidade, devem persistir por longo tempo nas peças tratadas (ARAÚJO *et al.*, 2000; MACHADO *et al.*, 2006; PAES *et al.*, 2007; PAES *et al.*, 2010).

Venmalar e Nagaveni (2005) verificaram que combinações de cobre com óleo de neem e cobre com líquido da castanha do caju (LCC) apresentaram resultados promissores na proteção de madeiras contra fungos apodrecedores e cupins.

A casca de muitas espécies de árvores é uma fonte rica de agentes antioxidantes e antimicrobianos, tais como ceras, resinas, taninos e outros extrativos (SINGH; SINGH, 2012). Extratos de cerne de uma ampla gama de espécies de plantas e árvores mostram atividade contra fungos e insetos, e muitos potencialmente podem servir como agentes de proteção da madeira, isoladamente ou em combinação (SEN *et al.*, 2009). Os taninos vegetais ou naturais são extrativos que podem ser encontrados em várias partes das plantas, como madeira (cerne) e casca. Os taninos, em virtude de suas propriedades antifúngicas, vêm sendo testados como alternativas aos imunizantes para madeira. As pesquisas abrangem a eficácia dos taninos, como imunizantes para madeiras, sozinhos (ONUORAH, 2000; VITAL *et al.*, 2001; COSTA *et al.*, 2003; OLIVEIRA *et al.*, 2005a; BARBOSA *et al.*, 2007); combinados como com outros produtos químicos com eficácia antifúngica consagrada (SEN *et al.*, 2009). Porém, um dos maiores problemas observados com os taninos e seus derivados é que são difíceis de se fixar na madeira após o tratamento, embora tenham sido feitas tentativas para retê-los utilizando aditivos (SINGH; SINGH, 2012).

Ao considerar a casca como uma fonte de biocidas orgânicos, recordar que a bioatividade dos extratos de casca de diferentes fontes variam, como já foi demonstrado em estudos envolvendo a avaliação de propriedades antifúngicas da casca a partir de várias espécies (YANG, 2009). Para o cerne, além da composição química dos produtos extratáveis, a durabilidade do cerne está relacionada com a quantidade e distribuição de produtos extratáveis dentro dos tecidos da madeira. Nas espécies altamente duráveis, os extrativos não só estão presentes em lúmens de células, mas também impregnam paredes e membranas celulares (KLEIST; SCHMITT, 1999; KIM *et al.*, 2006); e é a combinação da substância química e fatores físicos que determinam a durabilidade das espécies de madeira.

Bultman *et al.* (1991), Bultman *et al.* (1993) e Nakayama *et al.* (2001) estudaram o potencial preservativos para madeira contra brocas marinhas, cupins e fungos da resina extraída da guaiúle (*Parthenium argentatum*). Para regiões de cultivo desta espécie (semi-

áridas do sudeste dos Estados Unidos), é uma alternativa viável, já que esta resina é um subproduto do processo de extração da borracha do arbusto guaiúle, para produção de um látex hipoalergênico.

Pesquisas também apontam que a quitosana tem provado minimizar o ataque dos fungos, no entanto, poucos estudos têm sido realizados sobre a aplicação de quitosana para madeira (MAOZ; MORREL, 2004; EIKENES *et al.*, 2005; TORR *et al.*, 2006; SINGH *et al.*, 2008; TREU *et al.*, 2009; SATTOLO *et al.*, 2010). Conforme os autores, a quitosana é um polissacarídeo de ocorrência natural, atóxico, comestível e biodegradável, de baixo custo, que tem sido encontrado em uma ampla variedade de fontes naturais (crustáceos, fungos, insetos, anelídeos, moluscos, celenterados, etc). É normalmente um subproduto das indústrias de processamento de crustáceos (camarão, krill, caranguejo e lagosta). Segundo Sattolo *et al.* (2010), o efeito fungicida da quitosana está bem documentado na literatura, sendo o modelo mais aceito o relacionado à natureza policatiônica do polissacarídeo que interage com sítios aniônicos das paredes celulares dos fungos. Tal interação é mediada por forças eletrostáticas, causando alterações na permeabilidade das membranas celulares e instabilidade osmótica.

Os silanos e seus compostos são muito utilizados proteger a alvenaria, têxteis, cerâmica, metais, etc. Com base na eficácia destes produtos químicos, ser devido principalmente a hidrofobicidade, estudos foram realizados para avaliar a eficácia desses produtos para proteger a madeira contra degradação por fungos conforme Aaserub *et al.* (2009) e Vetter *et al.* (2009). A idéia é que reduzindo o teor de umidade da madeira, o crescimento de fungos é limitado. Isto acontece, pois os silanos se conectam aos grupos hidroxila na estrutura de madeira.

Outros produtos que tem sido pesquisado nesta área são alguns resíduos e/ou subprodutos gerados em processos produtivos. Ahn *et al.* (2008) e Ahn *et al.* (2010) obtiveram resultados promissores quanto ao desenvolvimento de preservantes para madeira rentáveis e ambientalmente favoráveis, formulado com okara enzimática hidrolisada (OK), que é um lixo orgânico produzido a partir da fabricação do leite de soja e do tofu, combinado com outros produtos como o cloreto de cobre, borato de sódio ou hidróxido de amônia.

Sais de boro têm baixa toxicidade em mamíferos, mas eles são muito eficazes contra a maioria das pragas de madeira, como fungos e insetos. Os boratos são considerados mais eficazes do que os preservantes a base de cobre e zinco, mas o seu uso é limitado devido à sua difusibilidade e alta lixiviação. Esta é a principal razão pela qual o boro não pode ser aplicado

para uso ao ar livre sem aditivos ou revestimentos de superfície, que reduzem a lixiviação de boro (LESAR *et al.*, 2009). Os dados sobre a lixiviação de boratos foram obtidos ao longo dos últimos 50 anos. A conclusão é de que boratos inorgânicos fornecem proteção a longo prazo para a madeira estrutural. A perda de boratos ocorre a um grau grave apenas quando a madeira permanece úmida durante longos períodos (OBANDA *et al.*, 2008).

Para aumentar a utilização de compostos de boro como conservantes de madeira ambientalmente benignos, sistemas de fixação tem sido pesquisados para limitar ou reduzir a lixiviação de boro. Algumas tentativas têm sugerido limitar a penetração de água em combinações com agentes hidrofóbicos (BAYSAL *et al.*, 2006; KARTAL *et al.*, 2007; LYON *et al.*, 2007; TEMIZ *et al.*, 2008). A adição de agentes hidrófobos tem sido considerada com eficiência, e os óleos vegetais ou naturais, e ainda óleos derivados de ácidos graxos possuem a característica principal de repelência à água (LYON *et al.*, 2007). Outra tentativa para aumentar a fixação do boro na madeira, tem sugerido a complexação do ácido bórico em sistemas reticulados de taninos (THÉVENON *et al.*, 2010; TONDI *et al.*, 2012).

As características de ceras naturais extraídas de folhas e casca de pinheiro Aleppo foram estudadas por Passialis e Voulgaridis (1999); as amostras de madeira tratadas com estas ceras apresentaram propriedades hidrofóbicas, sendo que os extratos da casca mostraram maior hidrofobicidade do que os extratos das folhas.

Uso combinado de determinados quelantes de metais e biocidas orgânicos pode ser uma alternativa interessante, pois aumentam a eficácia biocida. Por exemplo, Mabicka *et al.* (2005) obtiveram efeito sinérgico com o uso de quelante de metal, EDTA (etilenodiaminotetracetato), em combinação com 2-HPNO (2-hidroxipiridina-N-óxido). Conforme Schultz *et al.* (2007) os ácidos de resinas, como o *Tall Oil*, podem complexar com metais e serem potencialmente utilizados como uma tecnologia verde e econômico para a quelação de metais. No entanto, seria importante utilizar combinações adequadas para promover uma ação sinérgica, tal como um quelante de metais, podem funcionar em combinação com apenas certos biocidas.

Em geral, controlando a temperatura ou a remoção de nutrientes ou da fonte de oxigênio não são geralmente bons meios de evitar a deterioração da madeira, mas o controle do teor de umidade é um dos meios mais práticos e eficazes de proteção. A disponibilidade de água para fungos influencia o processo de deterioração da madeira (TEMIZ *et al.*, 2008).

A procura por alternativas aos preservativos atuais tem sido eficiente, porém não eficaz, ou seja, ainda não foi encontrada uma alternativa viável para os produtos já existentes. Com base nos diversos estudos citados, foi estabelecida a alternativa mais viável para desenvolver um preservativo que contemple grande parte das propriedades desejáveis, e que seja eficaz na proteção das madeiras de *Pinus* e *Eucalyptus*.

Apesar do fato de que pode haver melhores alternativas entre os óleos naturais para o uso como um agente de proteção da madeira, o *Tall Oil* foi escolhido para esta investigação. Na avaliação das propriedades de vários óleos, resinas e ceras, nenhum componente único pode satisfazer todas as exigências quanto à hidrofobicidade e os revestimentos de superfície ou impregnantes utilizados para o tratamento da madeira deve, portanto, ser feita a partir de uma mistura de óleos, resinas e ceras. Ao contrário de outros óleos naturais, o *Tall Oil* já contém todos os componentes necessários para uma boa hidrofobicidade: óleos, resinas e ceras (TEMIZ *et al.*, 2008; KOSKI, 2008).

2.7 TEOR DE UMIDADE DA MADEIRA E MICROORGANISMOS DE DEGRADAÇÃO

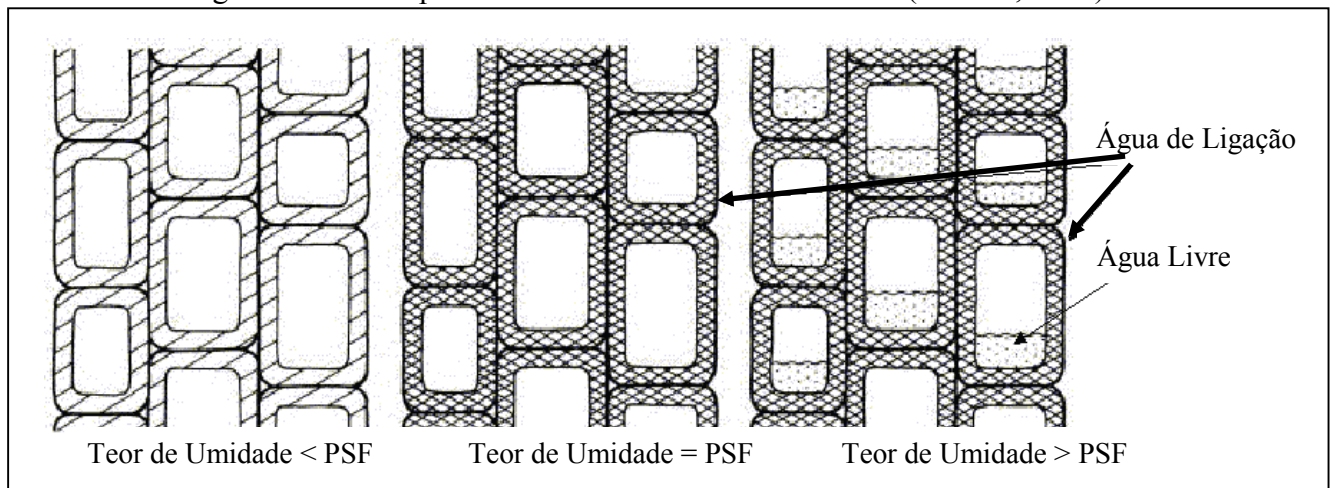
Em geral, uma árvore quando é recém cortada apresenta grande quantidade de água na sua estrutura, variando esta quantidade segundo a época do ano, região de procedência e a espécie florestal. Madeiras leves, por serem mais porosas apresentam maior quantidade de água que as madeiras mais pesadas. A relação entre a água total e a matéria seca lenhosa é muito variável em uma peça de madeira, estando sujeita a influência de vários fatores, entre eles, a estrutura celular e a massa específica da madeira. A água contida na madeira se encontra sob duas formas: água livre ou capilar e água de ligação, impregnação ou higroscópica.

A água livre é a água em estado líquido que preenche o lúmen. A quantidade de água livre de uma madeira está limitada por seu volume poroso. Ao iniciar a secagem, a água livre vai saindo facilmente pela evaporação, já que é mantida na madeira através de forças capilares muito fracas, até o momento em que não se contém mais este tipo de água. Neste ponto a madeira estará no que se denomina “ponto de saturação das fibras” (PSF), que corresponde a um conteúdo de umidade entre 28 e 32%. Quando a madeira alcança esta condição, suas

paredes estão completamente saturadas, mas suas cavidades (lúmens) estão vazias (KOLLMANN; COTE, 1968; SKAAR, 1972).

A água que se encontra nas paredes celulares, também é chamada de água de ligação, impregnação ou higroscópica. Durante a secagem da madeira, quando está perdendo sua água livre por evaporação e continua secando, a perda de umidade ocorre com maior lentidão até chegar a um estado de equilíbrio higroscópico com a umidade relativa da atmosfera circundante, o qual o teor de umidade se encontra abaixo do ponto de saturação das fibras. Para maioria das espécies, o equilíbrio higroscópico está entre 12 e 18% de conteúdo de umidade, dependendo do lugar de onde se realiza a secagem (KOLLMANN; COTE, 1968; SKAAR, 1972). Na Figura 2.1 é possível observar esquematicamente as formas como a água se encontra na madeira (KOSKI, 2008).

Figura 2.1 - Exemplos de o teor de umidade da madeira (KOSKI, 2008).



Em geral, a madeira é muito eficazmente protegida contra a deterioração, desde que o seu teor de umidade seja mantido abaixo do ponto de saturação da fibra (PSF – 28% a 32% do peso da madeira seca). De acordo com a regra geral, a degradação microbiológica pode ocorrer apenas se a madeira tem um teor de umidade superior a 20% do seu peso seco. Embora esta seja substancialmente inferior ao mínimo aproximado de 40% necessários para degradação por fungos, um teor de umidade mais baixo ainda é aconselhável, porque isso proporciona uma margem de segurança em caso de secagem do material não seja uniforme (SCHEFFER, 1973).

Quando um teor de umidade de segurança não pode ser assegurado, o tratamento com conservantes, revestimentos de superfície ou repelentes de água normalmente é a alternativa lógica (MENDES; ALVES, 1988).

2.8 REPELENTES DE ÁGUA

A taxa de absorção de água pode ser consideravelmente reduzida tornando a madeira hidrofóbica. Embora os repelentes de água não inibem toda a absorção de água, é um excelente tratamento para madeira utilizada ao ar livre, uma vez que inibem a absorção de água líquida em tempos de chuva. (BORGIN; CORBETT, 1970).

O efeito promissor de repelentes de água na madeira impedindo de atingir teores de umidade elevados conduz ao desenvolvimento de um preservante com ação hidrofóbica e, a inibir a lixiviação de conservantes (TREU *et al.* 2009). O processo de tratamento real, desenvolvido por Olof Bror Häger, representa uma combinação deste tipo, uma vez que consiste de um período de impregnação com um conservante solúvel em água, seguido por um período de impregnação de óleo (TREU *et al.* 2010).

Dependendo das quantidades utilizadas, repelentes de água aplicados a madeira preencha o lúmen ou são depositados sobre as superfícies externas dos poros e, deste modo confere as propriedades hidrofóbicas à superfície da madeira. Isto significa que a água não pode penetrar na madeira espontaneamente através dos poros por ação capilar e a taxa de absorção de água é, portanto, limitada (BORGIN; CORBETT, 1970).

Repelentes de água como extrativos de árvores e resinas naturais têm sido testado com sucesso em laboratório, e estudos têm sido realizados para investigar a repelência à água, a estabilidade dimensional de madeira tratada com óleos naturais e a eficácia biológica destas substâncias. Óleos naturais parecem ser capazes de impedir a absorção de água pela madeira, e a sua composição química e física são promissores (PAAJANEN; RITSCHKOFF, 2002).

2.9 PROCESSO KRAFT E O *TALL OIL*

O processo Kraft consiste na separação da celulose da lignina através do cozimento dos cavacos à temperaturas entre 160°C e 170°C na presença do licor branco. O licor branco é uma solução fortemente alcalina (pH 14), sendo seus componentes ativos o NaOH (hidróxido

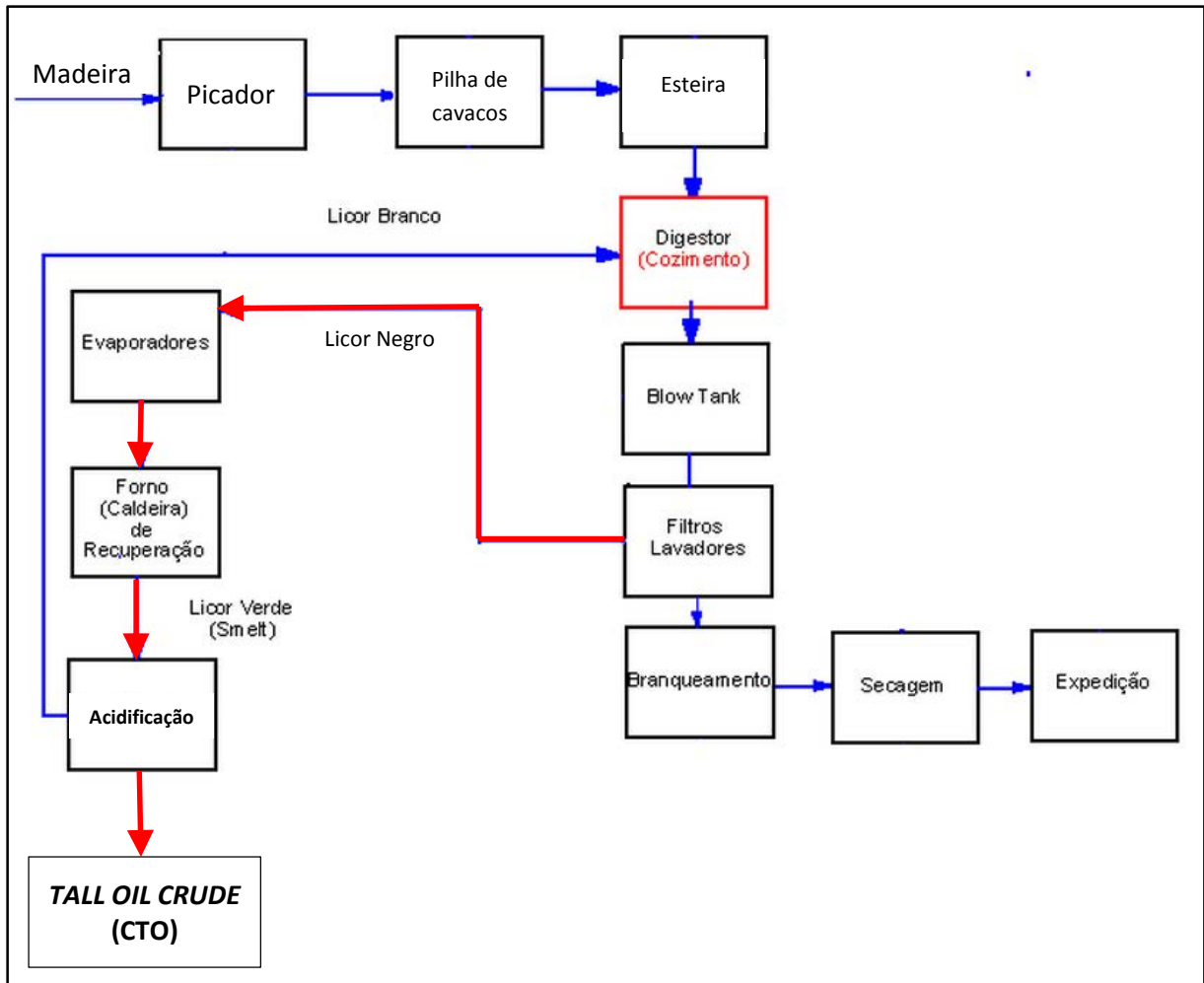
de sódio) e o Na_2S (sulfeto de sódio). O licor branco também contém pequenas quantidades de carbonato de sódio (Na_2CO_3), sulfato de sódio (Na_2SO_4), tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), cloreto de sódio (NaCl) e carbonato de cálcio (CaCO_3). Durante o cozimento, as fibras são separadas por meio da dissolução da lignina e de parte das hemiceluloses no licor de cozimento, transformando-o em licor negro, denominado também de licor preto (GULLICHEN; FOGELHOLN, 2000). A Figura 2.2 apresenta o diagrama simplificado do processo Kraft.

O *Tall Oil Crude* (CTO), *Tall Oil* ou *talol* ou óleo de resina é a denominação genérica dos produtos derivados do licor residual, malcheiroso, gomoso e de cor escura. É encontrado e extraído do licor residual do cozimento Kraft, conhecido como “licor negro” (VÄHÄOJA *et al.*, 2005). O *Tall Oil*, subproduto do processo *kraft* de produção de pasta de papel, é constituído por ácidos graxos (tipicamente C_{16} - C_{18} saturados ou insaturados), ácidos resinosos, substâncias neutras ou insaponificáveis e água (SALES, 2007).

Durante este processo, os ácidos graxos e ácidos resinosos presentes na madeira e principais constituintes do CTO são recuperados pela acidificação dos sabões destes ácidos recuperados do licor negro concentrado. Na acidulação o sabão reage com ácido sulfúrico diluído (30 %) a 98 °C, produzindo o CTO e o sulfato de sódio como subproduto (SALES, 2007) conforme mostra a Figura 2.2.

Esse subproduto foi inicialmente obtido em escala laboratorial durante a polpação alcalina da madeira de coníferas na Europa, sendo que os primeiros dados de sua extração e consequente exploração comercial datam do ano 1901, na Suécia (TAILOR; KING, 2001).

Figura 2.2 – Fluxograma do processo Kraft (adaptado ISENMANN, 2012).



As madeiras de coníferas, especialmente *Pinus*, contêm aproximadamente 3 % de uma fração de baixa massa molecular constituída por ácidos resínicos livres, ácidos graxos de cadeia longa, esteróis, terpenos voláteis e outros materiais insaponáveis. Esses materiais, que são a maior parte do extrato proveniente da madeira, constituem o *Tall Oil Crude* (CTO) ou simplesmente *Tall Oil*. É uma substância bastante viscosa, de coloração escurecida (amarela-preta) e com odor kraft bastante característico (SALES, 2007).

O *Tall Oil* é considerado um dos óleos naturais, de fonte renovável, mais baratos do mercado mundial, pois é um produto gerado industrialmente, não dependendo de intempéries climáticas e do solo, mas sim da produção de celulose kraft. O rendimento e a composição do *Tall Oil* pode variar, pois são influenciados pela quantidade de extrativos, pela qualidade e espécie da madeira, e o tempo de estocagem antes do cozimento (SALES, 2007).

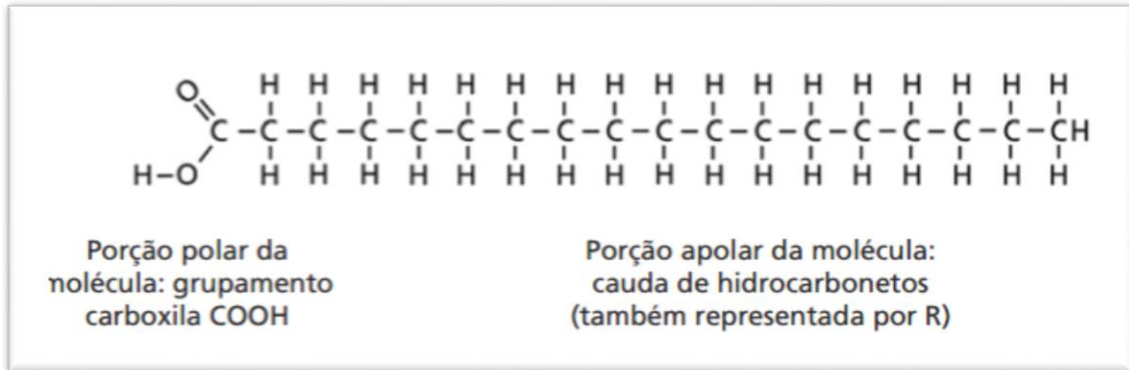
O *tall oil* não é composto de triglicerídeos puro, como outros óleos vegetais, mas sim uma mistura de ácidos graxos, ácidos resínicos e insaponáveis (por exemplo, esteróis, ceras, hidrocarbonetos, etc.). A quantidade destes componentes varia com a idade, espécie de madeira, localização geográfica, e também com todas as operações antes e durante o processo de polpação (KOSKI, 2008). Suas quantidades constam na Figura 2.3.

Figura 2.3 - Composição típica para o CTO (adaptado SALES, 2007).

CARACTERÍSTICA	QUANTIDADE (%)
Ácidos Graxos Palmítico (C ₁₆ H ₃₂ O ₂) Esteárico (C ₁₈ H ₃₆ O ₂) Oleico (C ₁₈ H ₃₄ O ₂) Linoleico (C ₁₈ H ₃₂ O ₂) Araquídico (C ₂₀ H ₃₂ O ₂)	40 - 60
Ácidos Resínicos (C₂₀H₃₀O₂) Palústrico Isopimárico Abiético Dehidroabiético Neoabiético Pimárico	30 - 55
Insaponáveis ou Neutros Esteróis Hidrocarbonetos	1 - 10

Os ácidos graxos apresentam um grupo carboxilato hidrofílico (COOH) ligado a uma longa cadeia de hidrocarboneto. Usualmente contêm um número par de carbonos, geralmente entre 14 e 24, sendo os de 16 e 18 carbonos os mais comuns. A cauda de hidrocarboneto é altamente hidrofóbica, enquanto a parte da carboxila é polar, conforme Figura 2.4. Os ácidos graxos são, portanto, moléculas anfipáticas, e sua fórmula geral é RCOOH, onde R representa a cadeia de hidrocarboneto nas diferentes moléculas desse tipo que existem (DA POIAL *et al.*, 2007)

Figura 2.4 - Exemplo de ácido graxo – porções polar e apolar (DA POIAL *et al.*, 2007).



Conforme Sales (2007) os diversos ácidos graxos presentes no CTO diferem entre si pelo número de átomos de carbono em suas cadeias e pela forma de ligação desses átomos entre si. As cadeias carbônicas são sempre lineares, contendo na maioria das vezes um número par de carbonos. Os átomos de carbono na formação das cadeias lineares podem achar-se ligados unicamente por ligações simples, nos chamados ácidos graxos saturados (ex. ácido palmítico), ou terem uma ligação dupla, nos ácidos graxos monoinsaturados (ex. ácido oléico), ou ainda terem diversas ligações duplas, ácidos graxos poli-insaturados, (ex. ácido linolênico).

As estruturas para os ácidos graxos mais comuns presentes no CTO estão descritas na Figura 2.5. Os ácidos resínicos mais comuns são do tipo abietano, conforme mostra a Figura 2.6.

Figura 2.5 - Estruturas para os ácidos graxos mais abundantes presentes no CTO (SALES, 2007).

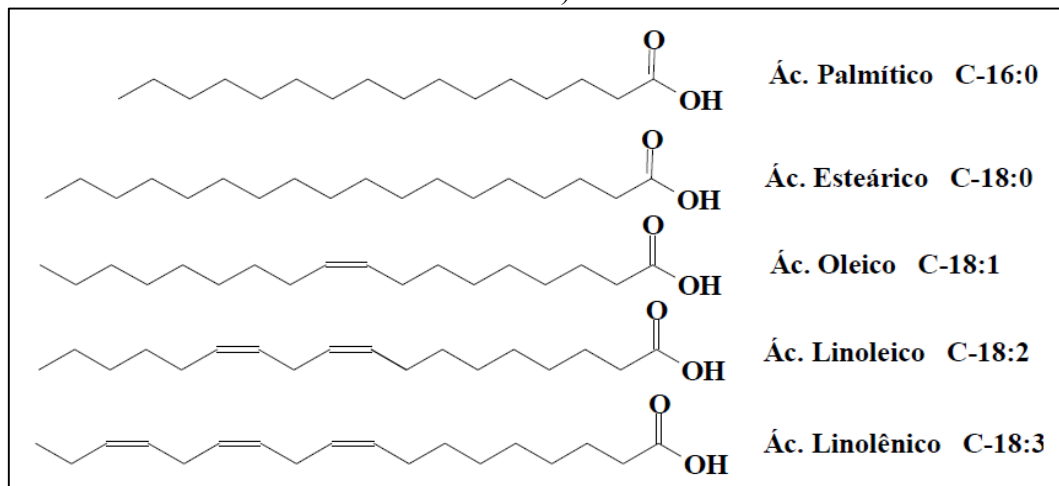
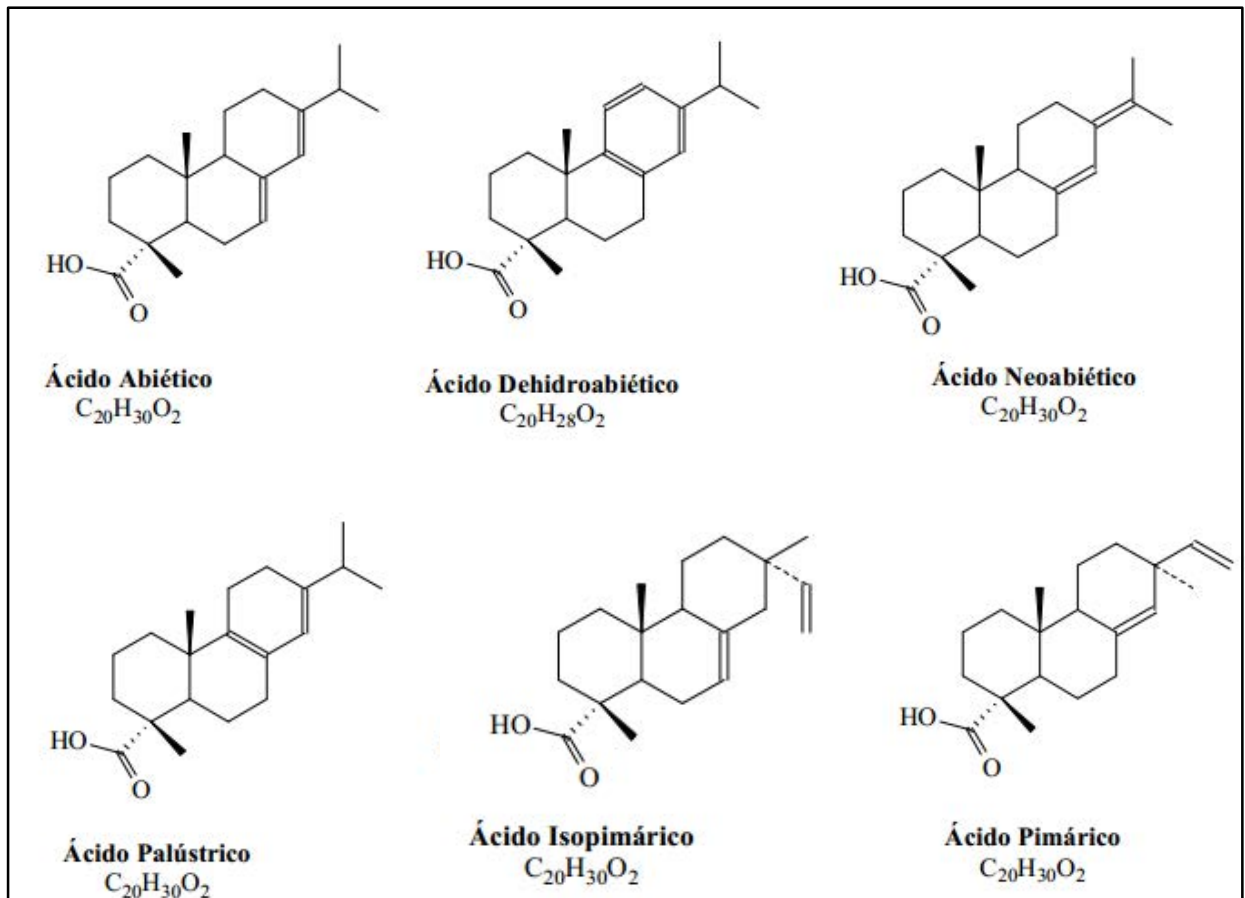


Figura 2.6 - Principais ácidos resínicos constituintes da fração ácida do CTO (SALES, 2007).



O rendimento de *Crude Tall Oil* no Brasil foi relatado em 30 – 40 kg/tonelada de celulose produzida (SALES, 2007). Dados estatísticos fornecidos em 2013 pela Associação Brasileira de Celulose e Papel têm mostrado a produção anual de 1,6 milhões de toneladas de celulose kraft, indicando potencial crescimento para essa industrialização.

Há uma grande diversidade de usos para o *Tall Oil* devido a disponibilidade e o baixo custo, como produtos emulsificantes, óleos de brocas, materiais de junção e colagem, indústria de sabões, esmaltes e tintas, etc (SALES, 2007). Em geral, o *tall oil* bruto pode ser refinado para vários tipos de *Tall Oil* com diferentes composições químicas. Na Figura 2.7 são listados os principais produtos comerciais e os campos de aplicação dos produtos destilados do *Crude Tall Oil*.

Algumas utilizações do *Crude Tall Oil* (CTO) se assemelham às do TOFA (Ácidos Graxos do CTO) e do DTO (Destilado do CTO), porém com a destilação do CTO as características são mais uniformes aos produtos obtidos (RAMOS ; GARCIA, 2007).

Além dos produtos comerciais já citados, são subprodutos do fracionamento o Óleo Ejetor (OE) e o *Light Oil* (LO) que não possuem aplicação comercial, conforme mostra a Figura 2.8.

Figura 2.7 - Produtos destilados obtidos do CTO (BOSSARDI, 2014).

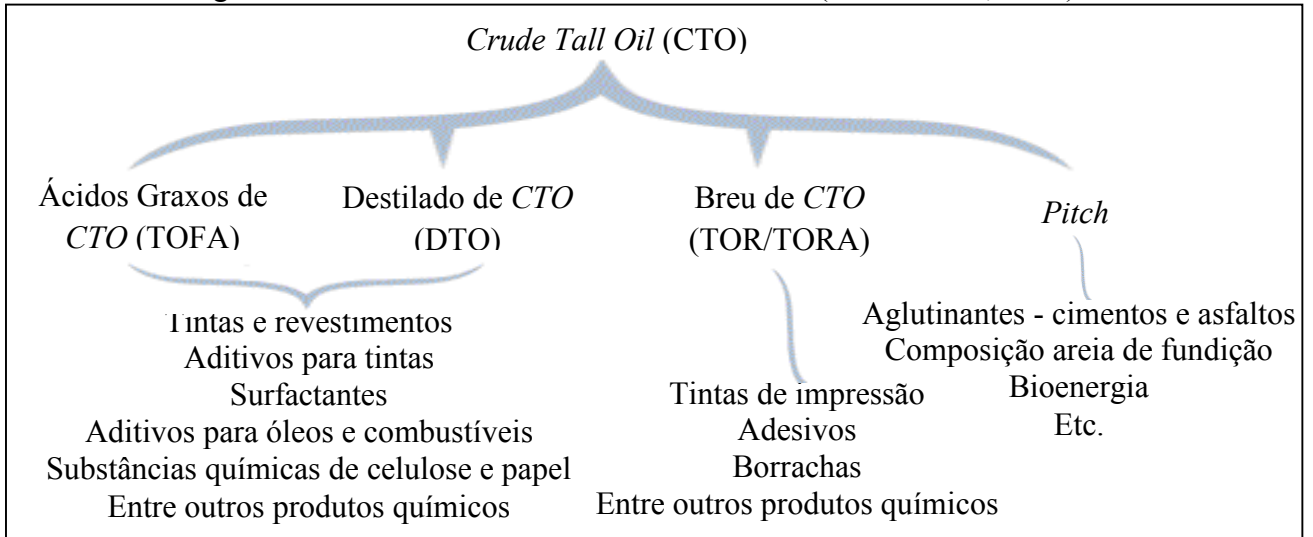
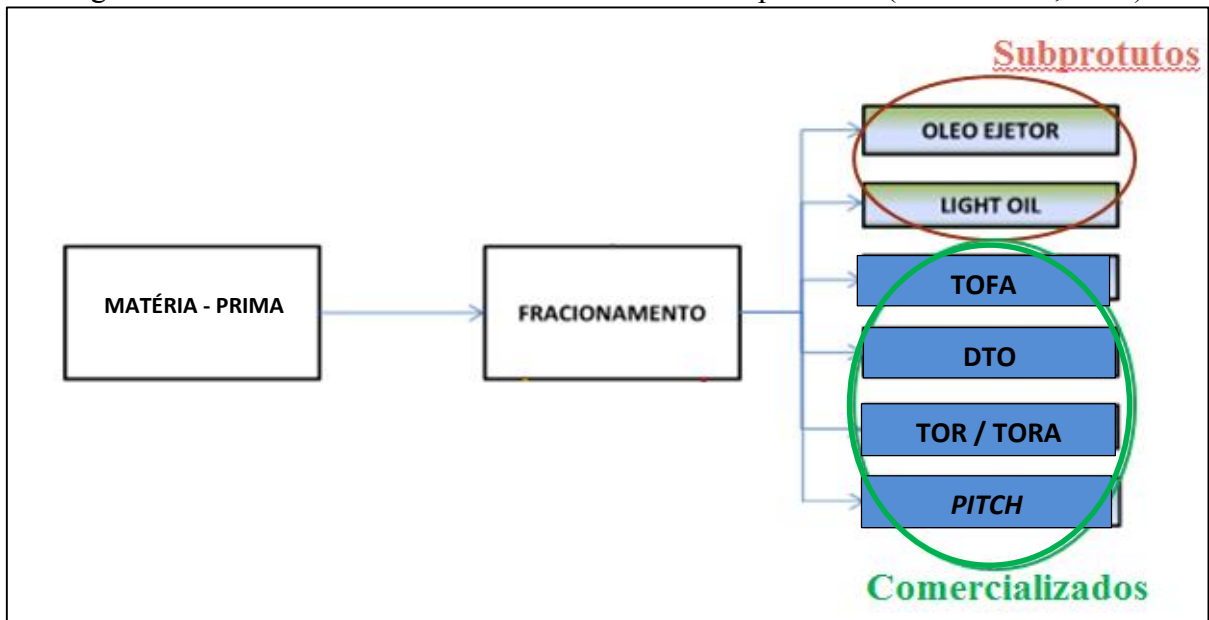


Figura 2.8 – Fracionamento do CTO – Produtos e Subprodutos (BOSSARDI, 2014).



O uso de *Tall Oil* como agente de proteção na madeira tem sido considerado promissor por reduzir significativamente a absorção de água capilar do alburno, removendo um dos

fatores que favorecem a madeira ser atacada por fungos e insetos: água, oxigênio e nutrientes (HYVÖNEN *et al.*, 2006). Esta repelência se deve aos seus precursores, que são extratos encontrados, principalmente, em árvores coníferas (KOSKI, 2008; TEMIZ *et al.*, 2008).

Paajanen e Ritschkoff (2002), Alfredsen *et al.* (2004), Vähäoja *et al.*, 2005, Temiz *et al.* (2008), Koski (2008) e Hyvönen *et al.* (2006) focaram seus estudos em desenvolver alternativas aos preservantes atuais utilizando o *Tall Oil*.

Investigações feitas com *Tall Oil* indicam o seu potencial como agentes protetor da madeira. Em geral, indicam que o efeito preventivo do *Tall Oil* está provavelmente relacionado com as propriedades hidrofóbicas.

Jermer *et al.* (1993) testaram o efeito de derivados de *Tall Oil* contra a degradação biológica, e os comparou com conservantes em uso corrente, como o CCA e o creosoto. Obtiveram resultados mostrando que os dois derivados de *Tall Oil* pode ser quase tão eficaz como CCA e creosoto.

Paajanen e Ritschkoff (2002) mostraram que o *Tall Oil* em bruto aplicado em amostras de verniz não produziram zona de inibição sobre o meio de crescimento, assim, o efeito inibidor do *Tall Oil* não é causado por toxicidade aos fungos. O mais provável é que o efeito preventivo está relacionado à hidrofobicidade. Com base na eficácia dos produtos de *Tall Oil*, ser devido principalmente a hidrofobicidade, a idéia é que reduzindo o teor de umidade da madeira, o crescimento de fungos é limitado.

Alfredsen *et al.* (2004) testaram a eficácia de quatro derivados de *Tall Oil* em ensaios de taxas de crescimento dos fungos de podridão parda *Coriolus versicolor* e de podridão parda *Poria placenta* em papel filtro e em mini-blocos de madeira de *Pinus sylvestris L.* Esperava-se que a eficácia do *Tall Oil* testado estivesse relacionada com a composição química dos óleos. Isto foi confirmado no ensaio de papel de filtro, onde o aumento da eficácia foi relativamente proporcional com as quantidades crescentes de ácidos resínicos. No entanto, esse padrão não foi encontrado para o ensaio de mini-bloco. O efeito protetor do *Tall Oil* em madeira, portanto, parece estar mais relacionado às suas propriedades hidrofóbicas do que às suas propriedades fungicidas.

Hyvönen *et al.* (2006) e Koski (2008) investigaram a eficiência, em repelir água, do *Tall Oil* em bruto e emulsionado em água. Tratamentos com *Tall Oil* reduz a absorção de água do alburno de pinho. E, os tratamentos do *tall oil* em emulsão mostraram que a eficiência, em comparação com o CTO, pode ser alcançado. A técnica de emulsão é um método potencial de

diminuir a quantidade de óleo necessária para proteger a madeira de absorção de água por capilaridade.

Temiz et al. (2008) verificaram o potencial de quatro produtos derivados do *Tall Oil* disponíveis comercialmente, testados separadamente e combinados, com duas concentrações de ácido bórico (1 e 2%) frente à resistência ao ataque de dois fungos de podridão parda. Os resultados obtidos mostraram que os derivados de *Tall Oil* em combinação com ácido bórico são promissores como preservantes de madeira, uma vez que combinam efeitos fungicida e repelência a água. Os testes de resistência à degradação indicaram que apenas a impregnação com *Tall Oil*, sem a presença do ácido bórico, não foi eficaz para proteger a madeira contra os fungos testados. As amostras com ácido bórico numa concentração de 2%, combinados com o derivado de *Tall Oil* que consiste de 90% de ácidos mostrou o melhor desempenho em relação a dois fungos de podridão parda, com uma perda de massa inferior a 3%.

Vãhãoja et al. (2005) focaram seus estudos na determinação da biodegradação de diferentes produtos de *Tall Oil* e do óleo de linhaça em águas subterrâneas obtendo informações preliminares sobre seus efeitos ambientais. Obtiveram resultados promissores, mostrando que os produtos de *Tall Oil* e do óleo de linhaça são moderadamente biodegradáveis, não tóxicos ao meio ambiente avaliado.

Em geral, o *Tall Oil* tem obtido resultados positivos, mostrando ser eficaz como agente protetor. Pode ser utilizado puro, seja *crude* ou destilado. E ainda misturas com biocidas eficientes, porém lixiviáveis como o boro. Mas a preservação da madeira com produtos de *Tall Oil* pesquisas ainda são necessárias, incluindo os aspectos ambientais.

Em geral, a característica principal de proteção para madeira do *Tall Oil* e outros óleos vegetais é a repelência à água. Schultz et al. (2007) verificaram melhora significativa na estabilidade dimensional de amostras de madeira impregnadas com breu de *Tall Oil* (TOR). Conforme Panov et al. (2010), o progresso de óleos como protetores de madeira exige uma melhor compreensão de sua distribuição nos elementos anatômicos da madeira e da parede celular, bem como uma melhor compreensão do seu modo de ação.

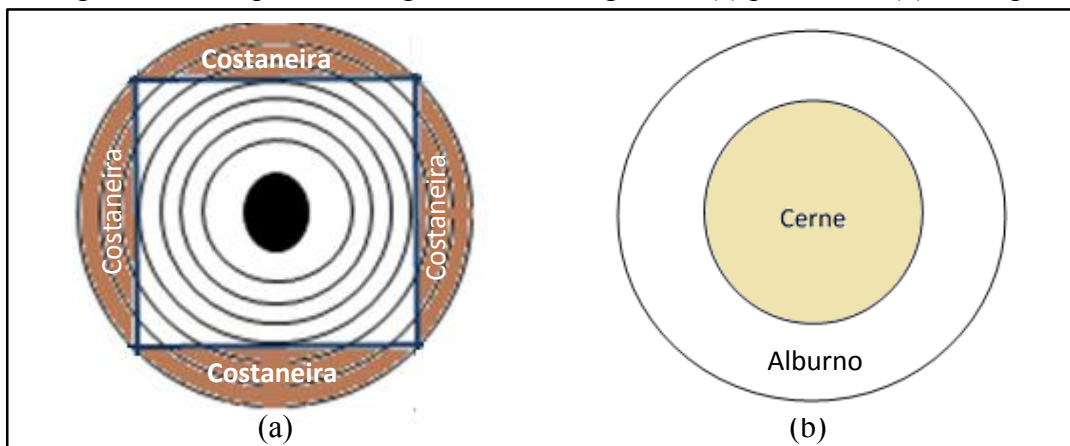
3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MADEIRA

Duas espécies de madeira de rápido crescimento foram amostradas neste estudo: *Pinus elliotti* e *Eucalyptus grandis*. As amostragens foram retiradas de madeira de *Pinus* com 18 anos e de *Eucalyptus* com 8 anos.

Para o *Pinus* a amostragem foi retirada da madeira adulta – foram retiradas das costaneiras, conforme Figura 3.1(a); e, para o *Eucalyptus*, a amostragem foi retirada do alburno, conforme Figura 3.1(b).

Figura 3.1 – Esquema da região da amostragem do (a) pinus e do (b) eucalipto.



Todos os corpos de prova foram submetidos ao processo de secagem em estufa a $40 \pm 2^\circ\text{C}$ até umidade de 12%; após acondicionados em estufa a $25 \pm 3^\circ\text{C}$. Foram utilizados para os ensaios corpos de prova de $2,5 \times 2,5 \times 5,0$ cm, totalizando 286 corpos de prova (CP's), sendo distribuídos conforme Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Quantidades de corpos de prova

CP's	Análise	Pinus	Eucalipto
66	Goniometria	33	33
22	Análise Microscópica	11	11
66	Ensaio Apodrecimento	33	33
132	Determinação da massa	66	66
286	← TOTAL →	143	143

3.2 TALL OIL

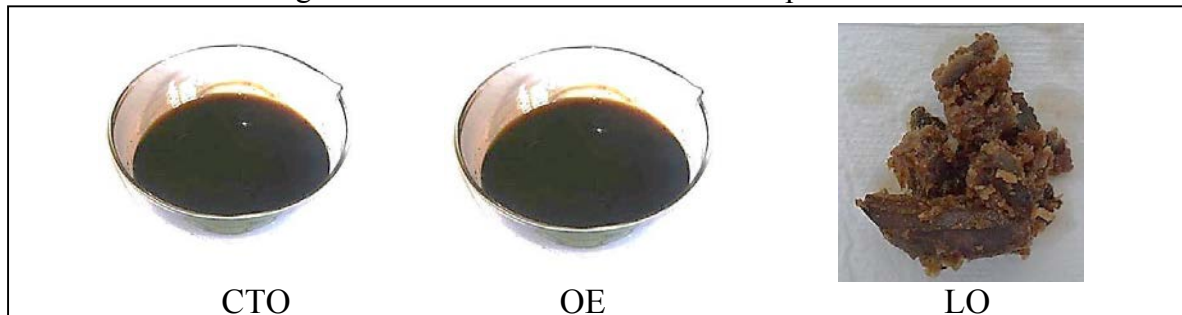
As amostras utilizadas para este estudo foram o *Crude Tall Oil* (CTO), o Óleo Ejetor (OE) e o *Light Oil* (LO). Sendo estes dois últimos subprodutos do fracionamento do CTO.

Além dos produtos de interesse comercial conhecidos, dois subprodutos eluem do fracionamento do CTO, a saber, o OE e o LO. O CTO e estes subprodutos possuem características interessantes e distintas para utilização como preservativos para madeira. O CTO e os dois derivados (LO e OE) foram obtidos de uma indústria de refinando do CTO. Os dados de condições do processo de fracionamento do CTO não foram liberados pelo fornecedor.

3.2.1 Aspecto Físico

A Figura 3.2 mostra as amostras de CTO, OE e LO *in natura*. O CTO e o OE são líquidos viscosos, de cor escura (amarelo-preto), e a LO é pastosa também de cor escura (amarelo-marron). Todas as amostras apresentam odor forte característico do processo de polpação Kraft.

Figura 3.2 - Amostra de CTO e seus subprodutos



3.2.2 Análise Cromatográfica

A análise cromatográfica foi realizada com o objetivo de qualificar e quantificar ácidos resínicos e graxos nas amostras. A caracterização das amostras de CTO, LO e OE foi realizada pela indústria fornecedora dos produtos. O equipamento utilizado para caracterização foi um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa (CG-EM),

cromatógrafo de massa HP 5890 série II, equipado com uma coluna capilar Ultra HP-5 (30 m, 0,25 mm de diâmetro interno). Foi utilizado um detector de massa HP 5970. As condições de análise não foram liberadas pela empresa.

3.3 APLICAÇÃO DOS SISTEMAS PRESERVATIVOS NOS CORPOS DE PROVA

No presente estudo, o efeito de três amostras de *Tall Oil* (CTO, LO e OE) com composição química variável, foram testados separadamente e em combinação com o ácido bórico em duas classes de madeiras – pinus e eucalipto. As amostras de *Tall Oil* foram preparadas por dissolução de cada um deles em isopropanol.

As referências bibliográficas sobre o uso do *Tall Oil* como preservativo para madeira mostrou ensaios com o uso *in natura* (KOSKI, 2008) e dissolvidos em isopropanol (TEMIZ *et al.*, 2008). Foi optado por desenvolver o estudo somente com as amostras em solução isopropílica a 25%. E, como os compostos de boro tem sua eficácia comprovada quanto à proteção contra fungos (TEMIZ *et al.* 2008), foi avaliado sistemas com e sem a presença do ácido bórico (AB) a 2%. Os sistemas preservativos testados estão descritos na Tabela 3.2.

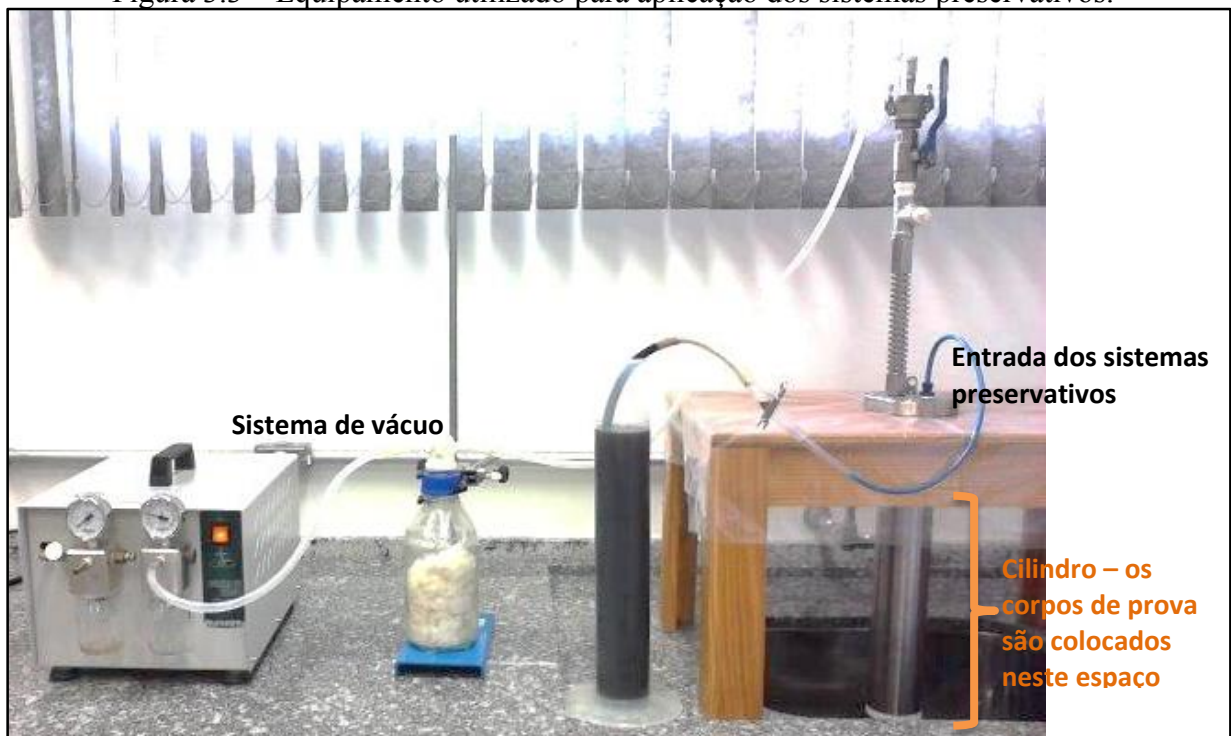
Tabela 3.2 – Composição dos sistemas preservativos

Sistemas preservativos	Composição
CTO	25% m/v em isopropanol
LO	25% m/v em isopropanol
OE	25% m/v em isopropanol
AB	2% m/v em água deionizada
AB + CTO	AB - 2% m/v em água deionizada CTO - 25% m/v em isopropanol
AB + LO	AB - 2% m/v em água deionizada LO - 25% m/v em isopropanol
AB + OE	AB - 2% m/v em água deionizada OE - 25% m/v em isopropanol
CTO / AB	25% CTO + 2% m/v AB em isopropanol*
LO / AB	25% LO + 2% m/v AB em isopropanol*
OE / AB	25% OE + 2% m/v AB em isopropanol*

Legenda: * Para preparação dos sistemas (CTO/AB, LO/AB ou OE/AB) foi necessário aquecimento (80°C) sob agitação para obter total dissolução.

Os sistemas preservativos foram aplicados nos corpos de prova conforme instruções adaptadas da ASTM D1413 (2007). A Figura 3.3 mostra o equipamento utilizado para aplicação dos sistemas preservativos nos corpos de prova. É composto por uma bomba de vácuo, um cilindro de aço inox de capacidade de 1,5 L.

Figura 3.3 – Equipamento utilizado para aplicação dos sistemas preservativos.



Os sistemas de tratamentos preservativos em estudo foram aplicados nos corpos de prova, a temperatura ambiente, conforme descritos na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Etapas dos processos de aplicação dos sistemas de tratamentos preservativos nos corpos de prova.

Sistemas preservativos	Etapa	Processo aplicação dos sistemas nos Corpos de Prova
CTO	1	Vácuo inicial de 600 mmHg por 30 minutos.
LO	2	Aplicação do produto (CTO, LO ou OE) sob vácuo.
OE	3	Vácuo de 600 mmHg por 30 minutos com o produto aplicado.
AB	4	Amostras retiradas do cilindro e secas ao ar.
AB + CTO	1	Vácuo inicial de 600 mmHg por 30 minutos.
	2	Aplicação do ácido bórico sob vácuo.
	3	Vácuo de 600 mmHg por 30 minutos com o AB aplicado.
AB + LO	4	Secagem ao ar até umidade de 16%.
	5	Vácuo inicial de 600 mmHg por 30 minutos.
	6	Aplicação do produto (CTO, LO ou OE) sob vácuo.
AB + OE	7	Vácuo de 600 mmHg por 30 minutos com o produto aplicado.
	8	Amostras retiradas do cilindro e secas ao ar.
CTO / AB	1	Vácuo inicial de 600 mmHg por 30 minutos.
LO / AB	2	Aplicação do produto (CTO/AB, LO/AB ou OE/AB) sob vácuo
OE/AB	3	Vácuo de 600 mmHg por 30 minutos com o produto aplicado.
	4	Amostras retiradas do cilindro e secas ao ar.

3.4 GONIOMETRIA - MEDIDA DO ÂNGULO DE CONTATO

A Goniometria é uma medida macroscópica que permite a determinação da energia de superfície de um determinado material. Para isso, uma gota de uma dada solução é pipetada sobre uma determinada amostra em estudo. O ângulo de contato é uma medida quantitativa da molhabilidade de um sólido por um líquido. Quanto maior o ângulo de contato, menor a molhabilidade, ou seja, maior a hidrofobicidade do substrato (BURKARTER, 2010). O ângulo de contato (θ) utilizado no estudo está ilustrado na Figura 3.4. As superfícies podem classificar-se de acordo com seu ângulo de contato, como ilustra a Figura 3.5.

Figura 3.4 - Condições de molhabilidade de uma superfície: (a) superfície superhidrofílica $\theta=0^\circ$; (b) superfície com molhabilidade parcial $140^\circ > \theta > 0^\circ$ e (c) superfície superhidrofóbica $\theta > 140^\circ$ (BURKARTER, 2010).

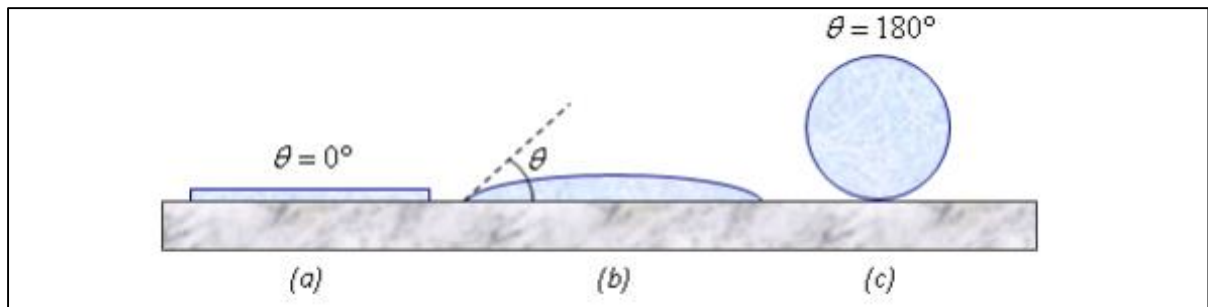


Figura 3.5 - Classificação de superfícies de acordo com o ângulo de contato (adaptado BURKARTER, 2010).

Valor do ângulo de contato	Tipo de Superfície
$\cong 0$	Superhidrófila
< 30	Hidrófila
30-90	Intermediária
90-140	Hidrófoba
> 140	Superhidrófoba

Por se tratar de um material anisotrópico, a madeira apresenta propriedades distintas nos três planos (transversal, radial e tangencial). As medidas do ângulo de contato foram realizadas nestas três direções para as duas amostras de madeiras analisadas, conforme mostra Figura 3.6. Amostras de pinus e eucalipto tratadas e não tratadas foram submetidas a este ensaio. A amostra foi colocada no Goniômetro, uma gota de água deionizada foi então colocada sobre a amostra e foi medido o ângulo de contato entre a gota e a superfície da amostra tratada. A análise foi realizada nas condições de temperatura e umidade ambiente, respectivamente, $25 \pm 2^\circ\text{C}$ e 60%. A Figura 3.7 (a) e (b) mostra o Goniômetro.

Figura 3.6 – Planos transversal, longitudinal tangencial e longitudinal radial da amostra (BARNICES, 2010).

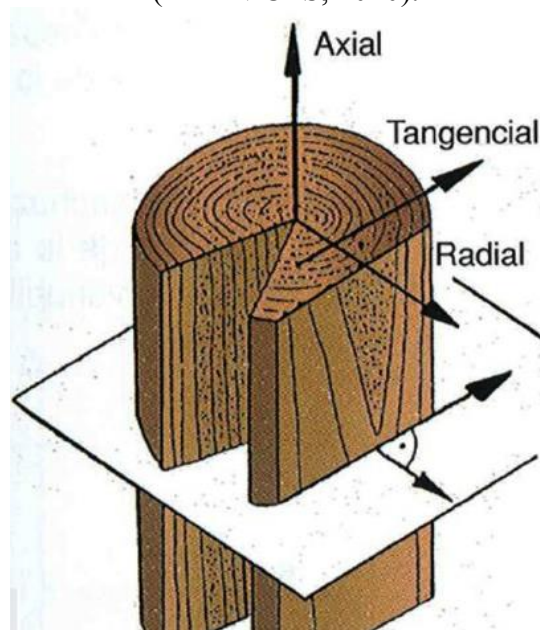
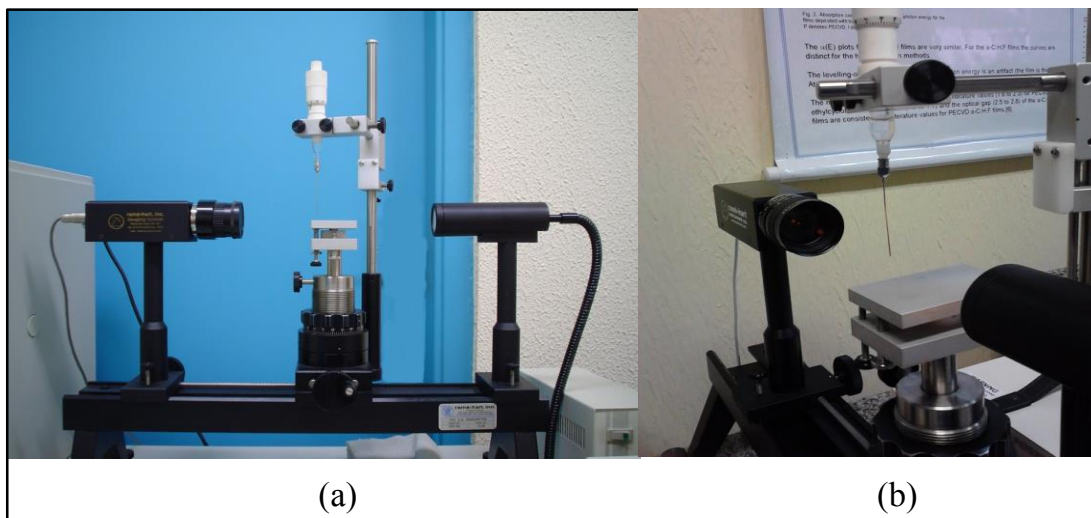


Figura 3.7 – (a) Goniômetro para medidas de ângulo de contato; (b) Detalhamento.

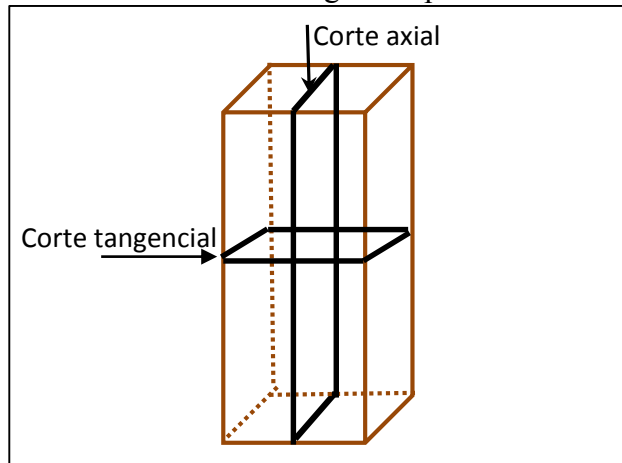


3.5 ANÁLISE MICROSCÓPICA

Os corpos de prova com as amostras de *tall oil* em estudo foram submetidos à análise microscópica. Estes foram cortadas nos sentidos tangencial e axial para analisar a região

central, conforme mostra a figura 3.8, para verificar a presença dos sistemas preservativos dentro dos corpos de prova de pinus e de eucalipto. Os corpos de prova tratados foram examinados e fotografados digitalmente em um Estereomicroscópio LEICA M205 C com uma câmera LEICA DFC 295 acoplada.

Figura 3.8 – Cortes axial e tangencial para análise microscópica.



3.6 ENSAIO DE APODRECIMENTO

Os corpos de prova foram submetidos a ensaios de apodrecimento – simulador de campo em laboratório com fungos apodrecedores de podridão branca, *Trametes versicolor* (L.; Fr.) Pilát. O fungos de podridão branca são considerados como importantes fungos de apodrecimento de madeira comercial, pois podem causar sérios danos dentro de um curto período de tempo (TEMIZ *et al.*, 2008).

Os inóculos do fungo de podridão branca foram previamente preparados em meio líquido (malte e água destilada) e posteriormente depositados no solo. As amostras foram dispostas em recipientes com o solo contaminado com o fungo apodrecedor de podridão branca (Figura 3.8). O solo utilizado para este ensaio foi coletado no Câmpus da UNESP de Itapeva, e o fungo foi inoculado no solo sem prévia esterilização. Três repetições para cada tratamento e para cada espécie de madeira foram utilizadas; e amostras de madeira não tratada, foram incluídas para medir a viabilidade da estirpe de fungo, totalizando 66 amostras. Desse modo, os tratamentos foram estabelecidos na combinação das duas espécies de madeira e os dez sistemas preservativos. Antes de serem submetidos ao ensaio de apodrecimento acelerado, os

corpos de prova foram secos em estufa a $40 \pm 2^\circ\text{C}$ até umidade de 12%. Para verificar se a umidade atingiu o valor desejado de 12%, a cada 24 horas foram realizadas medidas de umidade com medidor portátil da Instrutherm modelo UM-626.

Figura 3.8 – Distribuição dos corpos de prova submetidos ao ensaio de apodrecimento acelerado



O tempo de incubação em câmara climatizada foi de 12 semanas a $27 \pm 2^\circ\text{C}$ e 75% de umidade relativa. Após o período de incubação, o micélio do fungo foi removido das amostras, e os corpos de prova foram secos em estufa a $40 \pm 2^\circ\text{C}$ até umidade de 12%. Para verificar se a umidade atingiu o valor desejado de 12%, a cada 24 horas foram realizadas medidas de umidade com medidor portátil da Instrutherm modelo UM-626. A perda de massa de cada amostra, causada por fungos foi calculada pela Equação (1):

$$\text{Perda de massa (\%)} = ((m_o - m_f) / m_o) \times 100 \quad (1)$$

3.7 DIFERENÇA DE MASSA

A determinação da massa foi realizada para verificar quanto os sistemas preservativos podem alterar a massa dos corpos de prova de pinus e eucalipto. As amostras utilizadas para

determinação da massa, foram acondicionados em dessecador durante 6 meses para estabilização dos sistemas nos corpos de prova. As condições ambientais se mantiveram a $25 \pm 4^\circ\text{C}$ de temperatura e $60 \pm 5\%$ de umidade do ar.

Após, as amostras foram o colocados em estufa com temperatura variando entre $103^\circ \pm 2^\circ\text{C}$, até estabilização da massa, admitindo-se variações de massa menor que 0,5%. As massas foram determinadas pesando as amostras em balança analítica com 0,001g de precisão; foram realizadas três pesagens por amostra em 6 amostras.

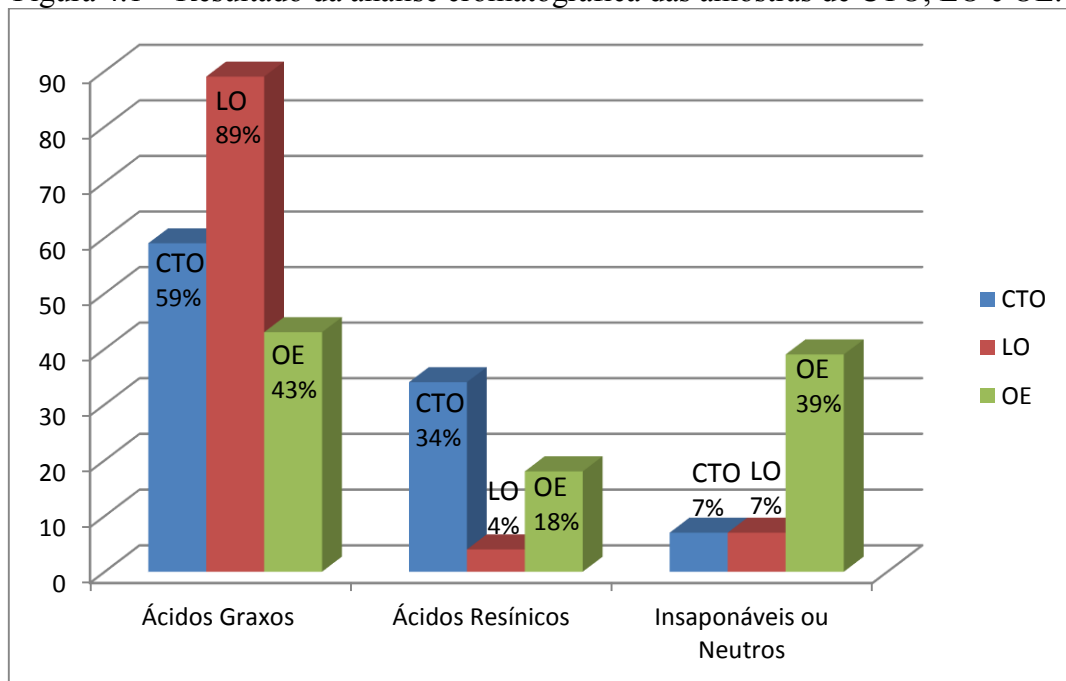
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 COMPOSIÇÕES QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE *TALL OIL*

A Figura 4.1 mostra o resultado da análise cromatográfica das amostras de CTO, LO e OE. É possível observar que LO e CTO contêm mais ácidos graxos. Já o OE contém quantidades equivalentes de ácidos graxos e de insaponáveis, que compreendem esteróis, álcoois e hidrocarbonetos, é maior no OE. Os dados obtidos para o CTO foram 59% de ácidos graxos, 34% de ácidos resínicos e 7% de insaponáveis, ficando dentro dos limites da literatura. Segundo Koski (2008) e Sales (2007), as quantidades de ácidos graxos, ácidos resínicos e insaponáveis no CTO variam, respectivamente, 40 – 60%, 30 – 55% e 1 - 10%.

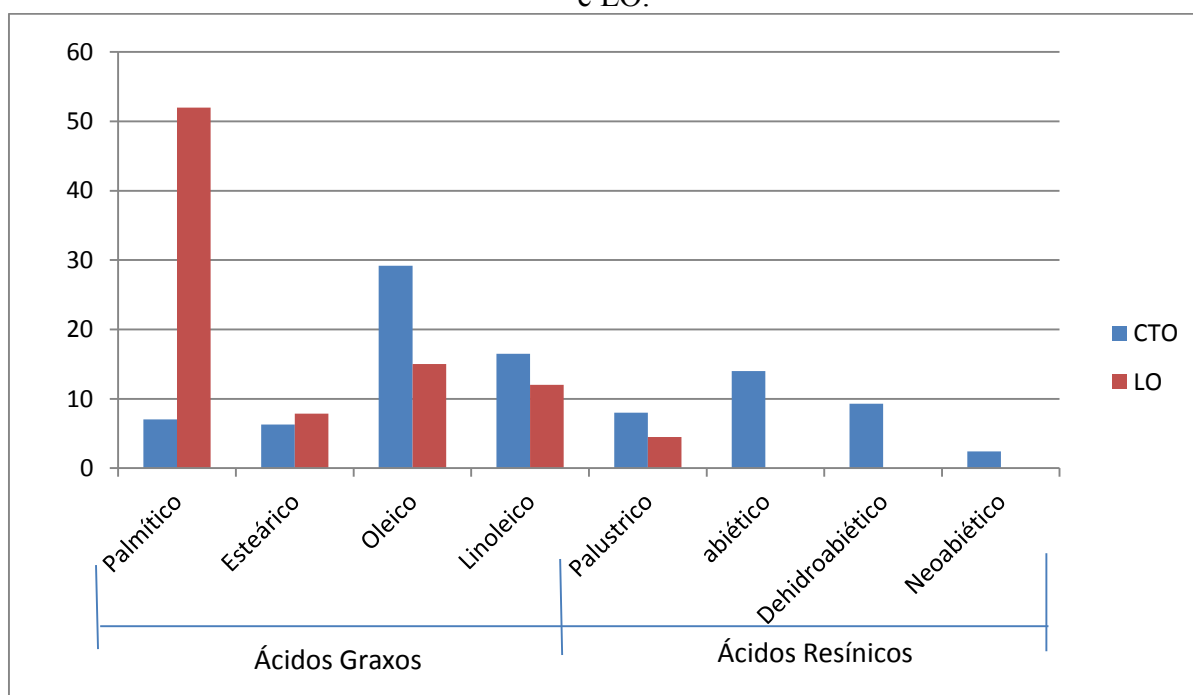
A composição dos subprodutos, LO e OE, do fracionamento do CTO, possuem composição concentrada nos ácidos graxos e insaponáveis, por se tratar de duas correntes composta dos componentes mais leves do CTO. O LO possui 89% de ácidos graxos, 4 % de ácidos resínicos e 7% de insaponáveis. O aumento da concentração de insaponáveis na amostra de OE, de 7% para 39%, já era esperado devido a degradação térmica dos ácidos graxos e resínicos durante o processo de fracionamento térmico.

Figura 4.1 – Resultado da análise cromatográfica das amostras de CTO, LO e OE.



A Figura 4.2 mostra os tipos e as quantidades dos ácidos graxos e dos ácidos resínicos nas amostras de CTO e LO. Os ácidos graxos encontrados nas amostras foram palmítico, esteárico, oleico e linoleico; e os ácidos resínicos foram palústrico, abiético, dehidroabiético e neoabiético. Na amostra de CTO o ácido graxo em maior quantidade é o ácido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$), já na amostra de LO, é o ácido palmítico ($C_{16}H_{32}O_2$). Este resultado já era esperado pois o ácido oleico possui maior massa molar que o ácido palmítico, sendo necessário menor temperatura para ser destilado na coluna de fracionamento. Entre os ácidos resínicos, o único encontrado na amostra de LO foi o palústrico; já na amostra de CTO, os quatro tipos mencionados foram identificados, sendo o de maior quantidade o abiético.

Figura 4.2 – Resultado da análise cromatográfica dos ácidos resínicos e ácidos graxos do CTO e LO.



Foram encontradas referências bibliográficas quanto à composição do CTO, conforme a Tabela 4.1, que mostra os resultados da composição típica do CTO da Escadinávia, Estados Unidos, França, do Canadá e Brasil apresentados por Sales (2007), em comparação com a composição obtida neste estudo.

Em comparação com os dados obtidos na literatura, a amostra de CTO analisada apresenta maior quantidade de ácidos graxos e quantidade inferior de insaponáveis. Conforme

Sales (2007), o rendimento e a composição do CTO pode variar, pois são influenciados pela quantidade de extrativos, pela qualidade, idade e espécie da madeira e pelo tempo de estocagem antes do cozimento.

Tabela 4.1- Composição típica para o CTO (adaptado SALES, 2007).

Característica	Escandinávia	Estados Unidos	Canadá	França	CTO (Sales, 2007)	CTO
Ácidos Graxos %	45,0	45,0	42,0	40,0	53,4	59,0
Ácidos Resínicos %	30,0	42,0	30,0	46,0	32,0	34,0
Insaponáveis %	25,0	13,0	28,0	14,0	13,7	7,0

4.2 ASPECTO DOS CORPOS DE PROVA E OS SISTEMAS PRESERVATIVOS

Nas Figuras 4.3 e 4.4 é possível observar o aspecto dos corpos de prova de pinus e do eucalipto antes e após serem tratados com os sistemas preservativos descritos anteriormente, respectivamente. As Figuras 4.3(a) e 4.4(a) apresentam o aspecto natural do pinus e do eucalipto sem tratamento. Aspecto semelhante é observado nos corpos de prova tratados somente com ácido bórico.

É possível observar que as amostras tratadas, tanto para o pinus quanto para o eucalipto, com o CTO, LO e OE, seja isolado ou com o ácido bórico, apresentam coloração escurecida; sendo para as amostras de pinus este escurecimento mais acentuado no lenho tardio. E, os corpos de prova tratados com LO, apresentam, além da coloração alterada, um aspecto rançoso e uma camada de cera em toda superfície da amostra, conforme mais detalhado na Figura 4.5.

Figura 4.3 – Aspecto dos corpos de prova de pinus sem e com os sistemas preservativos: (a) sem tratamento e com AB; (b) CTO e AB+CTO; (c) LO e AB+LO; (d) OE e AB+OE; (e) CTO/AB; (f) LO/AB; (g) OE/AB.

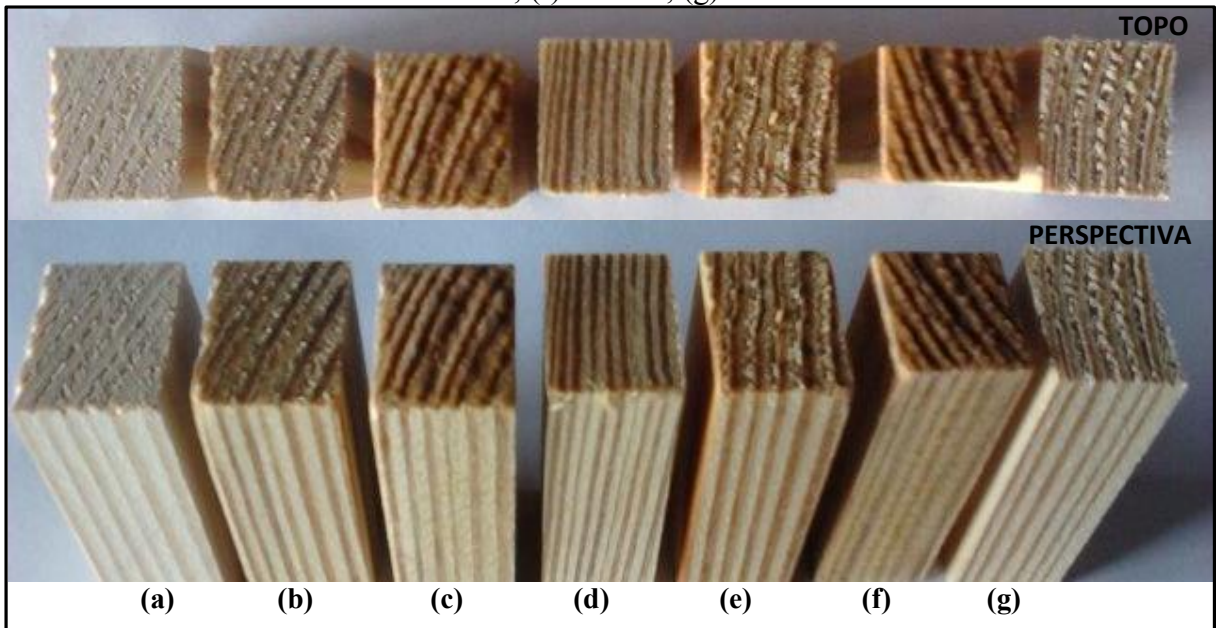


Figura 4.4 – Aspecto dos corpos de prova de eucalipto sem e com os sistemas preservativos: (a) sem tratamento e com com AB; (b) CTO e AB+CTO; (c) LO e AB+LO; (d) OE e AB+OE; (e) CTO/AB; (f) LO/AB; (g) OE/AB.

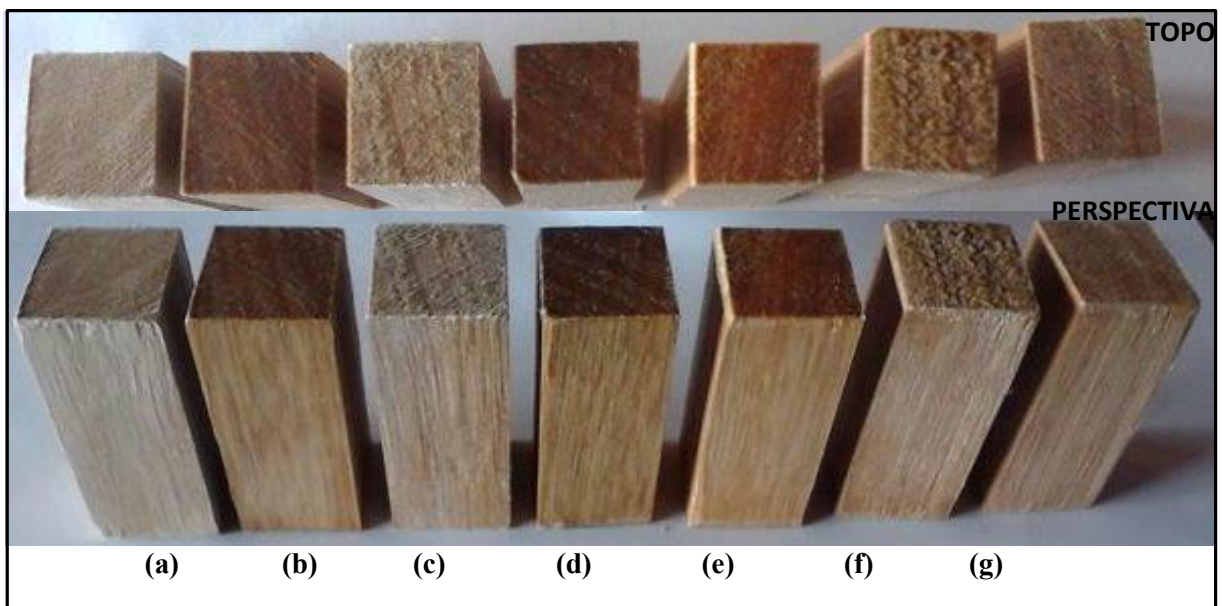
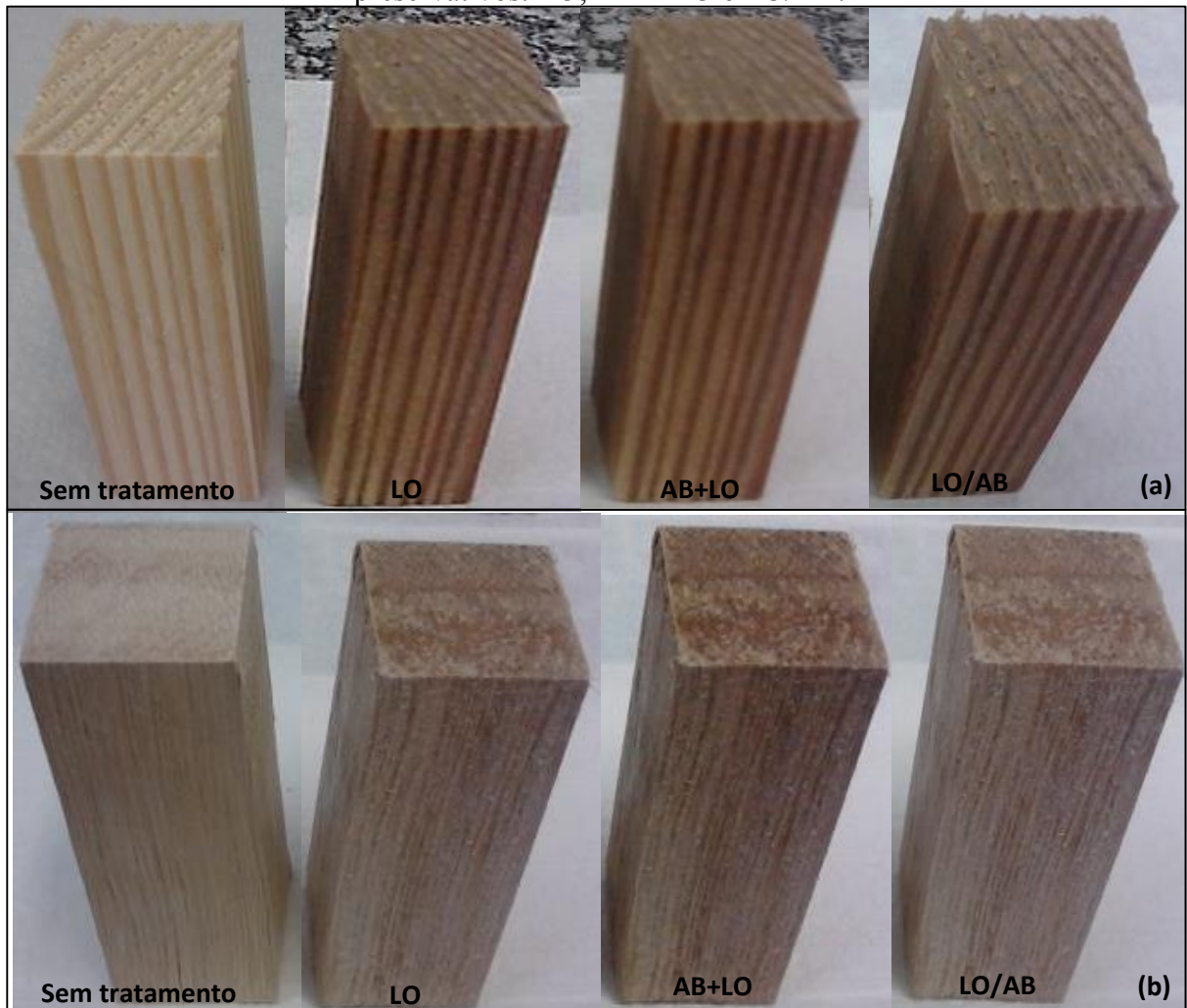


Figura 4.5 – Aspecto dos corpos de prova (a) pinus e (b) eucalipto, ambos com os sistemas preservativos: LO; AB + LO e LO/AB.



4.3 GONIOMETRIA - MEDIDA DO ÂNGULO DE CONTATO

As Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3 mostram as imagens obtidas no ensaio goniométrico e as medidas dos ângulos de contato. Os resultados mostraram que os corpos de prova tratados com as amostras de CTO, LO e o OE, com e sem o ácido bórico, melhoram a ação de repelência à água. Com relação a direção do plano (transversal, radial e tangencial), os resultados não apresentaram variações significativas, mostrando que a impermeabilidade que o produto preservante oferece é mesma em todos os planos.

Na Tabela 4.1 é possível observar as amostras de pinus sem tratamento e tratadas com ácido bórico apresentaram ângulo de contato próximo de 0 (zero), mostrando serem super-hidrófilas; e as amostras de eucalipto, nas mesmas condições, apresentaram ângulo de contato de 24° e 25°, respectivamente, mostrando serem hidrófilas.

Todas as amostras, tanto do pinus quanto do eucalipto, submetidas aos tratamentos com CTO e com OE, apresentaram comportamento intermediário entre a hidrofiliidade e a hidrofobicidade com ângulo de contato variando entre 56 e 70°, conforme Tabela 4.2. Este resultado mostra que os sistemas em estudo, mesmo em combinação com o ácido bórico, diminui a hidrofiliidade.

Já, as amostras tratadas com LO mostraram serem hidrofóbicas, com ângulos de contato variando entre 120 e 125°, conforme Tabela 4.3.

Tabela 4.1 – Resultados da Goniometria para os corpos de prova sem tratamento e tratadas com AB.



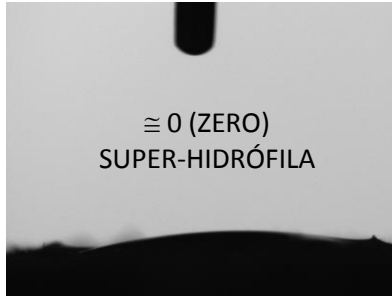

Sistemas preservativos	Pinus	Eucalipto
SEM TRATAMENTO	 <p>≈ 0 (ZERO) SUPER-HIDRÓFILA</p>	 <p>24° HIDRÓFILA</p>
AB	 <p>≈ 0 (ZERO) SUPER-HIDRÓFILA</p>	 <p>25° HIDRÓFILA</p>

Tabela 4.2 – Resultados da Goniometria para os corpos de prova submetidos aos tratamentos com CTO e OE.











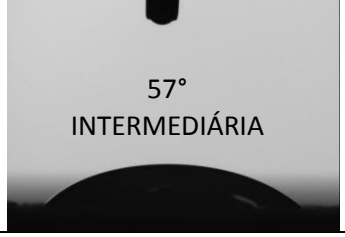
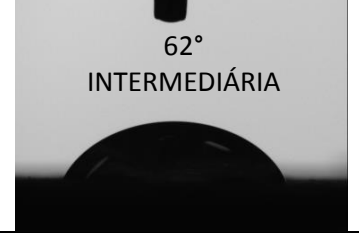
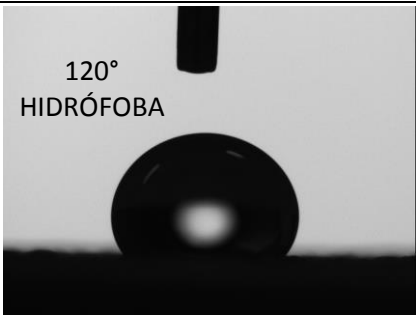
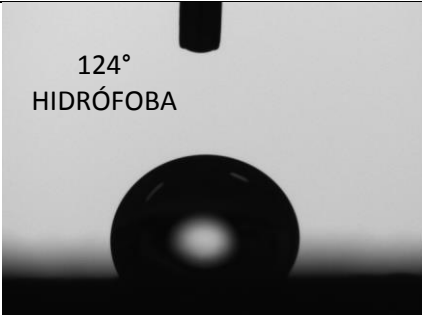
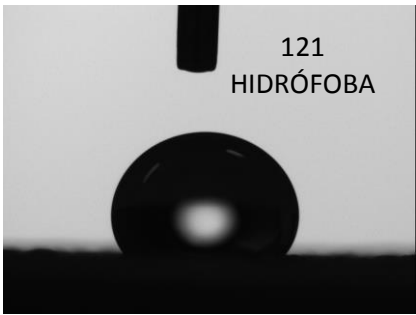

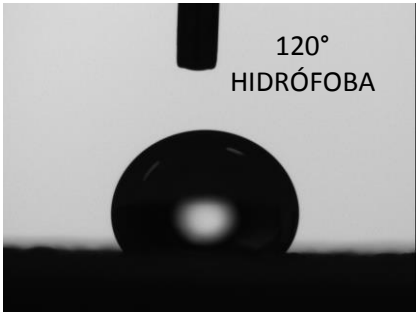

Sistemas preservativos	Pinus	Eucalipto
CTO	 <p>67° INTERMEDIÁRIA</p>	 <p>67° INTERMEDIÁRIA</p>
AB + CTO	 <p>67° INTERMEDIÁRIA</p>	 <p>67° INTERMEDIÁRIA</p>
CTO / AB	 <p>67° INTERMEDIÁRIA</p>	 <p>67° INTERMEDIÁRIA</p>
OE	 <p>58° INTERMEDIÁRIA</p>	 <p>62° INTERMEDIÁRIA</p>
AB + OE	 <p>56° INTERMEDIÁRIA</p>	 <p>64° INTERMEDIÁRIA</p>
OE / AB	 <p>57° INTERMEDIÁRIA</p>	 <p>62° INTERMEDIÁRIA</p>

Tabela 4.3 – Resultados da Goniometria para os corpos de prova submetidos aos tratamentos com LO.

Sistemas preservativos	Pinus	Eucalipto
LO	 <p>120° HIDRÓFOBA</p>	 <p>124° HIDRÓFOBA</p>
AB + LO	 <p>121 HIDRÓFOBA</p>	 <p>125° HIDRÓFOBA</p>
LO / AB	 <p>120° HIDRÓFOBA</p>	 <p>124° HIDRÓFOBA</p>

Em combinação com a análise cromatográfica, a amostra de LO tem maior quantidade de ácidos graxos (89%) que as amostras de CTO e de OE, podendo indicar que a elevada hidrofobicidade se deve impermeabilidade da película formada do LO. Já as amostras de CTO apresentam maior quantidade de ácidos resínicos, indicando que o aumento de ácidos resínicos diminuem a hidrofobicidade. Em contrapartida, a quase ausência de ácido resínicos e o aumento em proporções semelhantes de insaponáveis e ácidos graxos, conforme amostras do OE, diminuem ainda mais a hidrofobicidade. Portanto, a quantidade de ácidos graxos é proporcional aos níveis de hidrofobicidade.

Segundo Koski (2008) os tratamentos não-biocidas agem de forma hidrofóbica, retardando ou prevenindo a colonização por fungos; portanto os sistemas preservativos testados possuem potencial como preservantes para madeira.

4.4 ANÁLISE MICROSCÓPICA

A análise microscópica foi realizada com o objetivo de confirmar a presença dos sistemas preservativos no interior das amostras de pinus e de eucalipto. As Figuras 4.6 (A) e (B) mostram a análise microscópica de corpos de prova do eucalipto sem tratamento; as Figuras 4.6 (C) e (D) com ácido bórico; as Figuras 4.7 (A) e (B) com os sistemas preservativos com CTO; as Figuras 4.7 (C) e (D) com os sistemas preservativos com LO; e as Figuras 4.7 (E) e (F) com os sistemas preservativos com OE.

Nas amostras submetidas ao tratamento com ácido bórico, não se observou alterações físicas. Além da alteração na coloração é possível observar a presença dos sistemas preservativos (CTO, LO e o OE) preenchendo os vasos conforme Figuras 4.6 (F), (H) e (J).

Figura 4.6 – Eucalipto – Aumento 20 x: (A) e (B) sem tratamento; (C) e (D) com AB; (E) e (F) sistemas preservativos com CTO; (G) e (H) sistema preservativos com LO; (I) e (J) sistemas preservativos com OE.

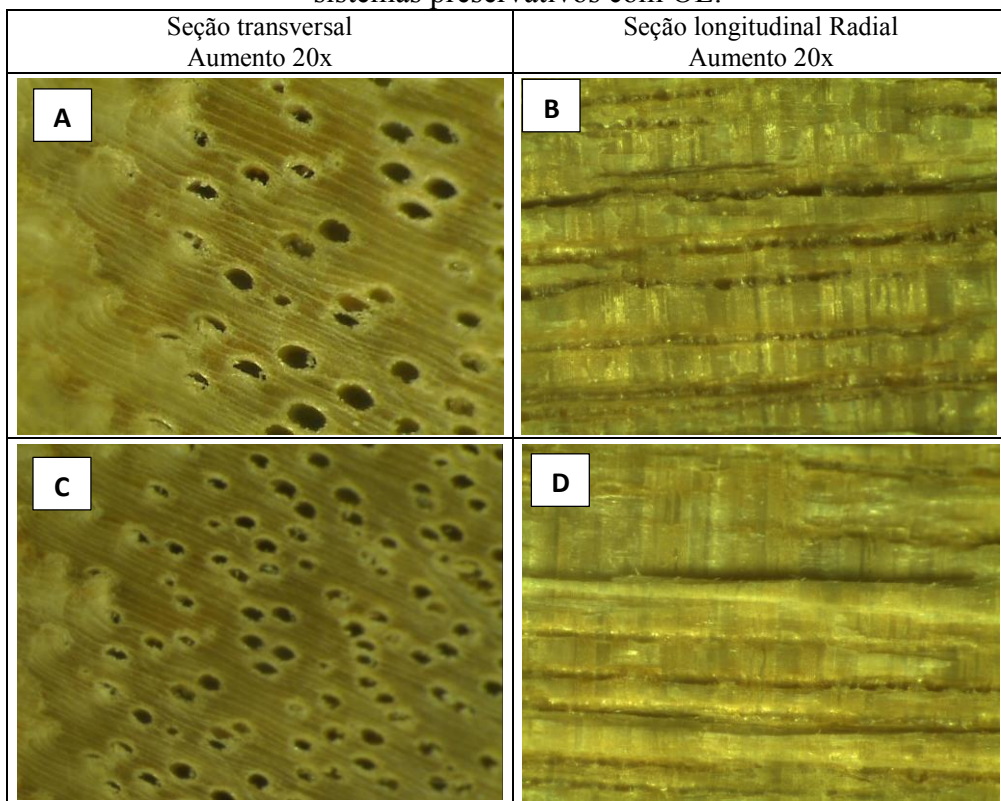
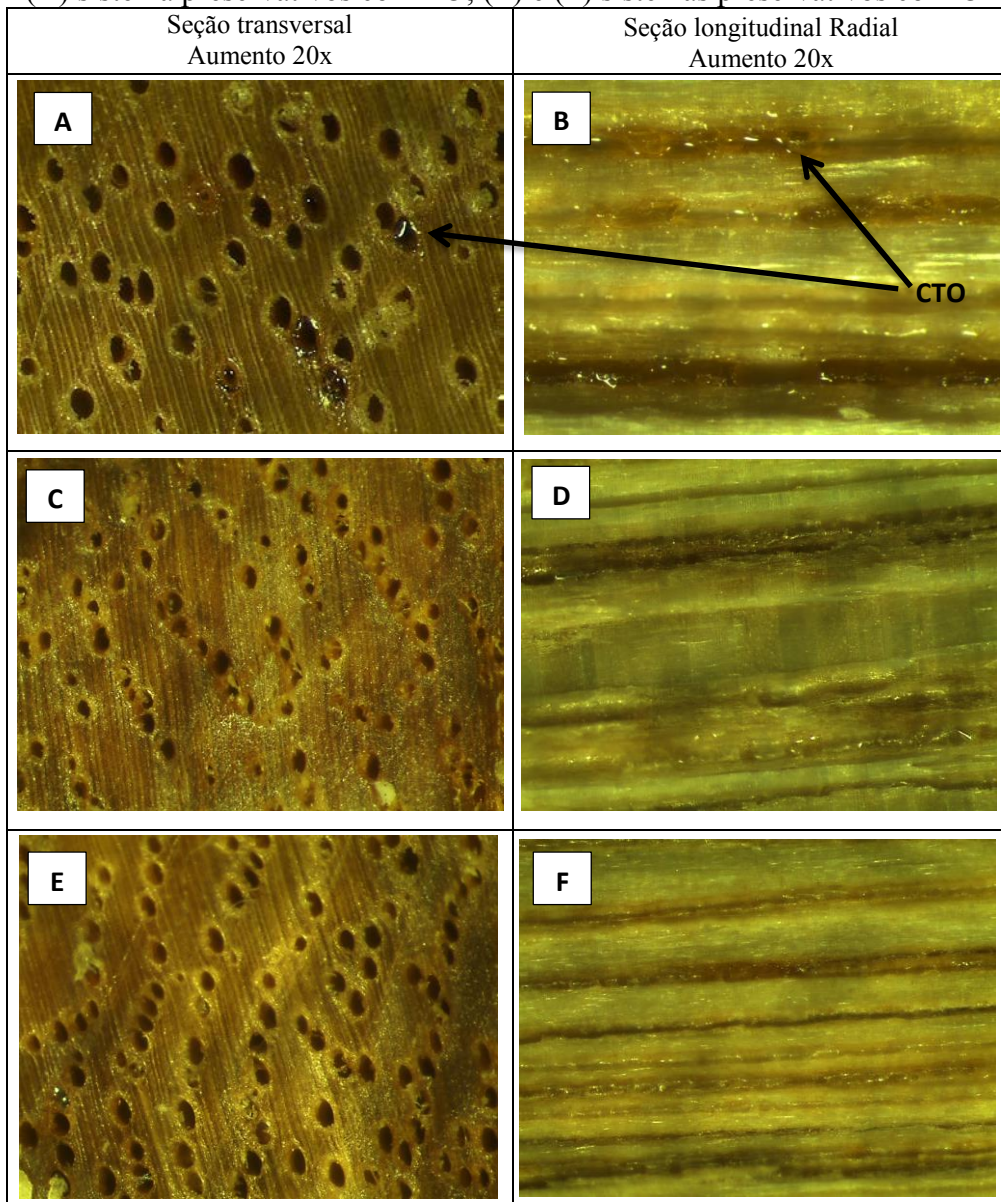


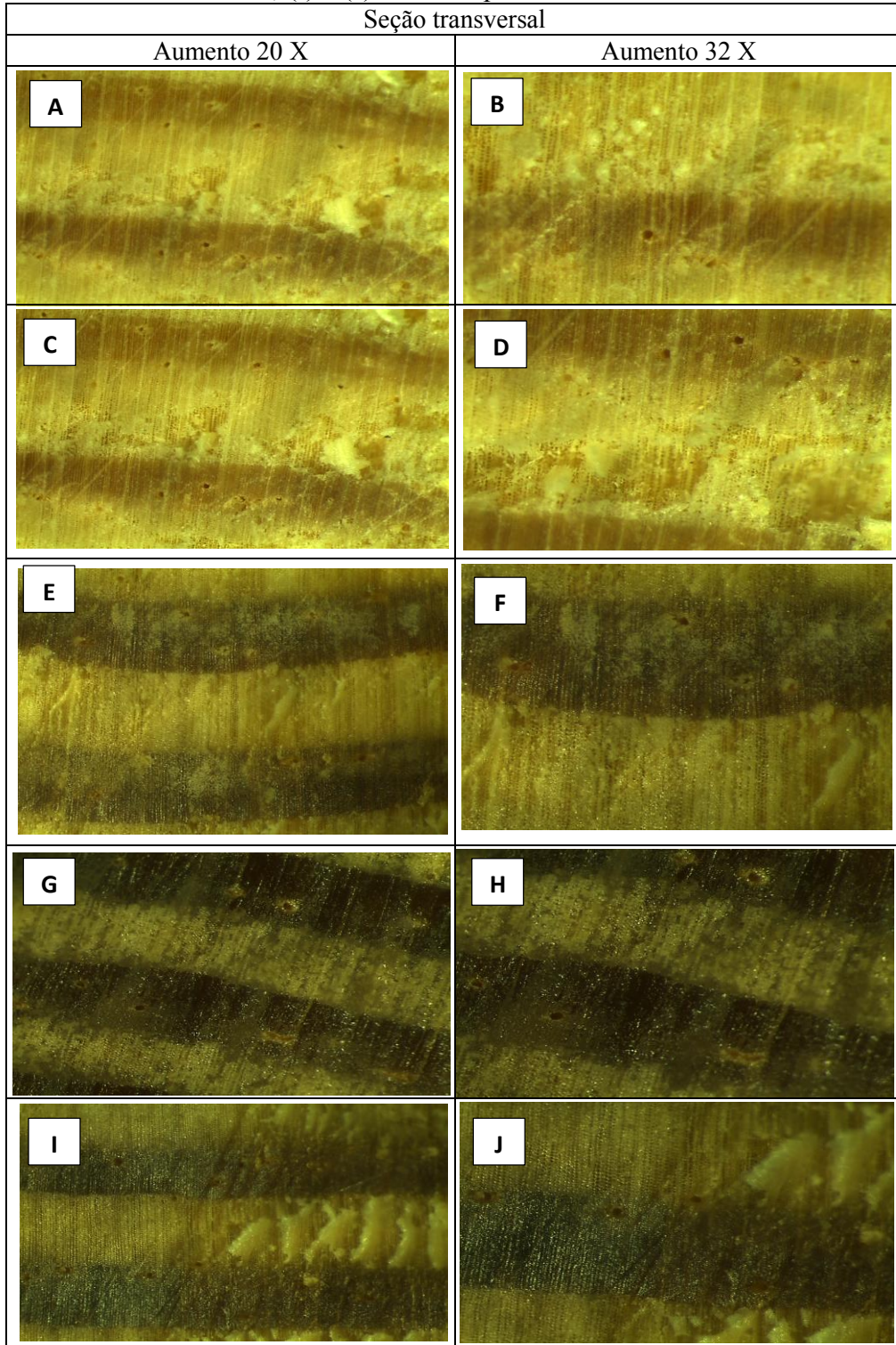
Figura 4.7 – Eucalipto – Aumento 20 x: (A) e (B)) sistemas preservativos com CTO; (C) e (D) sistema preservativos com LO; (E) e (F) sistemas preservativos com OE.



As Figuras 4.8 (A) e (B) mostram a análise microscópica de corpos de prova do pinus sem tratamento; as Figuras 4.8 (C) e (D) com ácido bórico; as Figuras 4.8 (E) e (F) com os sistemas preservativos com CTO; a Figura 4.8 (G) e (H) com os sistemas preservativos com LO; e a Figura 4.8 (I) e (J) com os sistemas preservativos com OE. Nas amostras submetidas ao tratamento com ácido bórico, não se observou alterações físicas. Já a presença dos sistemas preservativos com o CTO, LO e o OE pode ser confirmada pela alteração mais acentuada da

coloração no lenho tardio; com o CTO a coloração do lenho tardio ficou amarelo queimado (caramelo) e com o LO e o OE, ficou preto.

Figura 4.8 – Pinus – Aumentos de 20x e 32 x, respectivamente: (A) e (B) sem tratamento; (C) e (D) com AB; (E) e (F) sistemas preservativos com CTO; (G) e (H) sistema preservativos com LO; (I) e (J) sistemas preservativos com OE.



4.5 ENSAIO DE APODRECIMENTO

Os corpos de prova foram avaliados semanalmente para acompanhar o crescimento dos micélios do fungo. Observou-se a presença de outro fungo com micélios de coloração verde. Isso se deve ao fato do solo não ter sido esterilizado. A Tabela 4.4 mostra a semana que começou aparecer os micélios de podridão branca nos corpos de prova tratados ou não.

Micélios brancos e verdes, nas amostras de eucalipto; e brancos nas amostras de pinus foram observados na 1ª semana de inoculação nas amostras sem tratamento e foi aumentando até o término do ensaio, conforme Figura 4.9.

Nas amostras tratadas com CTO e com LO se observou alterações na 4ª semana; e com OE na 5ª semana. Já os corpos de prova tratados com as amostras de *Tall oil* e ácido bórico, mostraram maior resistência ao fungo de podridão branca, sendo observado o aparecimento dos micélios somente a partir da 6ª semana.

Nas amostras tratadas somente com ácido bórico não se observou alterações; se mantiveram sem micélios brancos ou verdes até o final da 12ª semana, comprovando a eficiência do ácido bórico na preservação de madeiras.

Para todos os sistemas não se observou diferença nos tratamentos quanto à espécie de madeira. Ambas, eucalipto e pinus apresentaram resultados semelhantes para o mesmo tratamento.

Tabela 4.4 – Acompanhamento do ensaio de apodrecimento acelerado

SISTEMAS PRESERVATIVOS	SEMANA																							
	1ª		2ª		3ª		4ª		5ª		6ª		7ª		8ª		9ª		10ª		11ª		12ª	
	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E
Sem Tratamento	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
AB																								
CTO							X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
LO							X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
OE									X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
AB + CTO											X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
AB + LO											X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
AB + OE													X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
CTO / AB											X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
LO / AB													X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
OE / AB															X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

Legenda: P – Pinus; E – Eucalipto; X – Presença do micélio

Figura 4.9 – Amostras não tratadas na 1ª semana do ensaio de apodrecimento acelerado



As amostras que apresentaram melhor resultado de resistência ao ataque do fungo de podridão branca foram as tratadas com OE/AB, com LO/AB e AB + OE, nas quais os micélios só apareceram nas 8ª e 7ª semanas do ensaio, respectivamente; e conseqüentemente obtiveram a menor perda de massa, conforme mostra a Tabela 4.6 e a Figura 4.10. Todos os dez sistemas testados aumentam a resistência à podridão branca, porém com algumas observações:

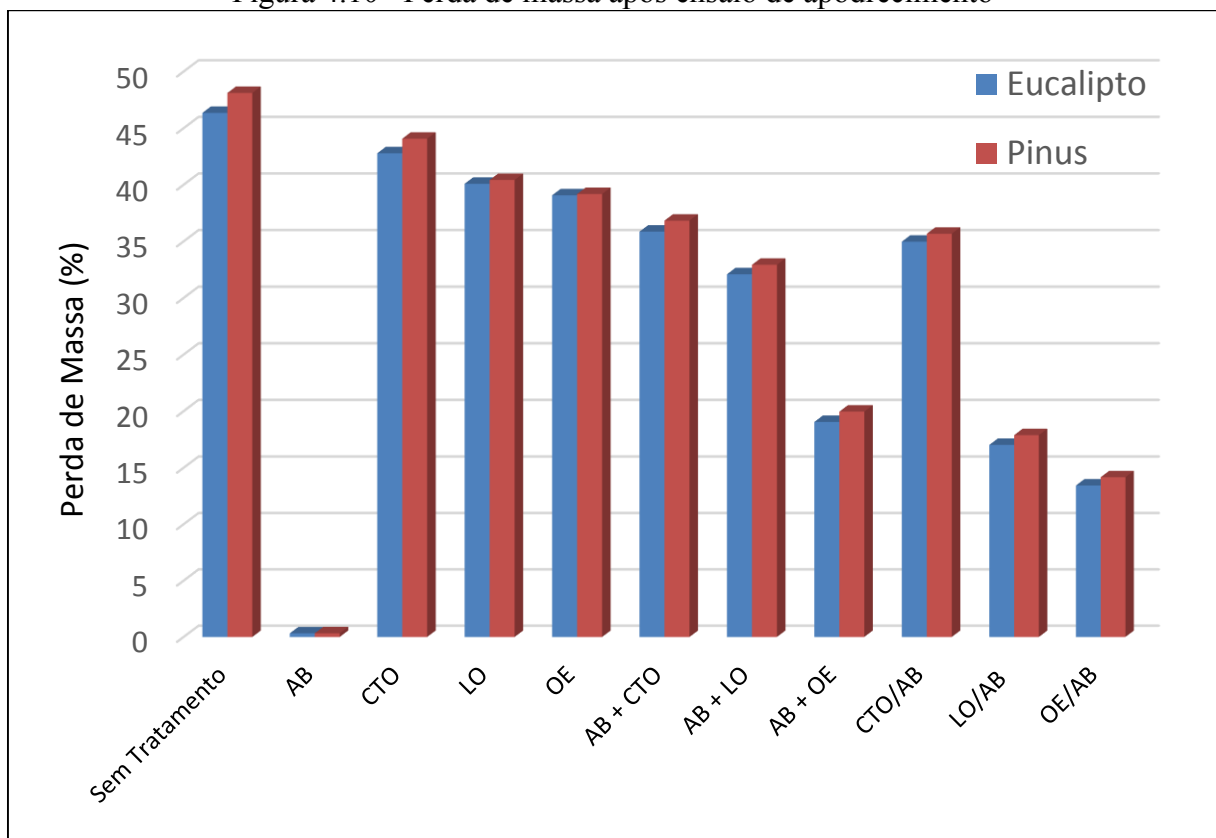
- Nenhum sistema preservativo, mesmo em combinação com o ácido bórico, apresentou a mesma eficiência que o ácido bórico sozinho. Este resultado pode ser confirmado pela literatura. Segundo Temiz *et al.* (2008) e Lesar *et al.* (2009), compostos de boro são preservantes ambientalmente aceitáveis e eficazes contra fungos, insetos, baratas, porém sua eficiência é prejudicada por ser lixiviável;
- Todos os sistemas preservativos sem ácido bórico mostraram melhora, sendo o OE/AB o que apresentou menor perda de massa. Esta ligeira melhora pode ser devido a hidrofobicidade que todos apresentam, porém em níveis diferentes;
- A presença do ácido bórico nos sistemas com as amostras de *Tall Oil* apresentaram menor perda de massa, mostrando que o ácido bórico pode contribuir na composição dos sistemas preservativos testados;
- Os sistemas com OE foram os que apresentaram menor perda de massa, mostrando inibir a ação do fungo de podridão branca. E quando, em combinação com ácido bórico esta inibição é ainda mais eficiente;

- Os corpos de prova de eucalipto apresentaram, em todos os sistemas preservativos testados, menor perda de massa, conforme mostra a Figura 4.10.

Tabela 4.6 – Perda de massa das amostras submetidas ao ensaio de apodrecimento acelerado

SISTEMAS PRESERVATIVOS	PERDA DE MASSA (%)	
	Eucalipto	Pinus
Sem Tratamento	45,35	48,11
AB	0,32	0,33
CTO	42,78	44,07
LO	40,09	40,42
OE	39,07	39,18
AB + CTO	35,86	36,83
AB + LO	32,09	32,93
AB + OE	19,05	19,96
CTO/AB	34,97	35,67
LO/AB	17,02	17,88
OE/AB	13,43	14,16

Figura 4.10 –Perda de massa após ensaio de apodrecimento



Os resultados obtidos no ensaio de apodrecimento mostraram que o CTO e seus derivados são adequados como preservante de madeira; e podem ser enriquecidos com ácido bórico para atingir melhores resultados. Alfredsen *et al.* (2004), Koski (2008) e Temiz (2008) obtiveram o mesmo resultado.

A literatura descreve que a resistência à biodeterioração dos diversos *Tall Oil's* são devido somente a hidrofobicidade. Alfredsen *et al.* (2004) e Temiz *et al.* (2008) verificaram, através do ensaios de papel filtro, que a eficácia dos *Tall Oil* pode estar relacionada com a composição química dos óleos. O aumento da concentração de ácidos resínicos nas amostras de *Tall Oil*, aumenta a impermeabilidade e conseqüentemente a resistência ao apodrecimento. Os resultados obtidos neste estudo, não comprovam esta conclusão.

Os resultados obtidos no ensaio goniométrico mostrou que o aumento da concentração de ácidos graxos e não dos resínicos, aumenta a hidrofobicidade e este aumento não é proporcional à resistência ao apodrecimento, mostrando que a presença dos insaponáveis aumentam esta resistência.

A hidrofobicidade das amostras de LO, com maior quantidade de ácidos graxos se deve a impermeabilidade da camada de ácidos graxos formada, e não há hidrofobicidade das moléculas. Os ácidos graxos são moléculas anfipáticas e com o tempo de exposição o grupo carboxilato (COOH), que é hidrofílico, reage com a água diminuindo a impermeabilidade da película. O que explica a menor resistência ao apodrecimento dos corpos de prova tratados com os sistemas preservativos de LO.

Os corpos de prova, tanto de pinus quanto de eucalipto, submetidos aos sistemas preservativos de OE apresentaram a maior resistência ao apodrecimento e menor perda de massa. Conforme os resultados cromatográficos, o OE contém maior quantidade de insaponáveis, que podem ser hidrocarbonetos, esteróis, etc. Os hidrocarbonetos e esteróis são moléculas hidrofóbicas. Por isso, mesmo com resultados intermediários de hidrofobicidade dos sistemas de OE aplicados nas amostras de pinus e de eucalipto, a repelência à água foram das moléculas de hidrocarbonetos e esteróis.

E, este aumento de resistência encontrado neste estudo contraria Alfredsen *et al.* (2004), Temiz *et al.* (2008) e Koski (2008), que afirmam que a resistência ao apodrecimento é proporcional à hidrofobicidade da película.

4.6 DIFERENÇA DE MASSA

A presença de todos os sistemas preservativos aumentou a densidade dos corpos de prova. Este aumento comprova a fixação dos sistemas aplicados na madeira. As Tabelas 4.7 e 4.8 mostram as médias dos valores calculados de seis corpos de prova de cada amostra e as porcentagens de aumento. É possível observar um aumento de aproximadamente 8,3% nas amostras de pinus, e 4,3% nas amostras de eucalipto, tratadas com ácido bórico. Esta diferença de 4% no aumento da massa entre as espécies pode ser devido menor densidade característica do pinus, indicando maior permeabilidade, logo o ácido bórico pode se fixar.

Nos corpos de prova tratados com CTO, LO e com OE foram observados aumentos menores que os observados somente com o ácido bórico, porém mantiveram o mesmo comportamento de aumento quanto à espécie da madeira. Este aumento, para os sistemas com *Tall Oil*, pode ser devido os sistemas preservativos ficarem retidos no lenho, como foi mostrado na análise microscópica. Já para os sistemas com LO, que apresentou maior aumento, pode indicar que o sistema preservativo formou a camada rançosa e pouco penetrou nos corpos de prova. E, para os sistemas com OE e com CTO pode ser devido a total penetração dos sistemas nos corpos de prova.

Portanto, é possível concluir que os corpos de prova submetidos aos tratamentos com CTO e com OE obtiveram aumento da massa devido a penetração desses sistemas preservativos no lenho das amostras.

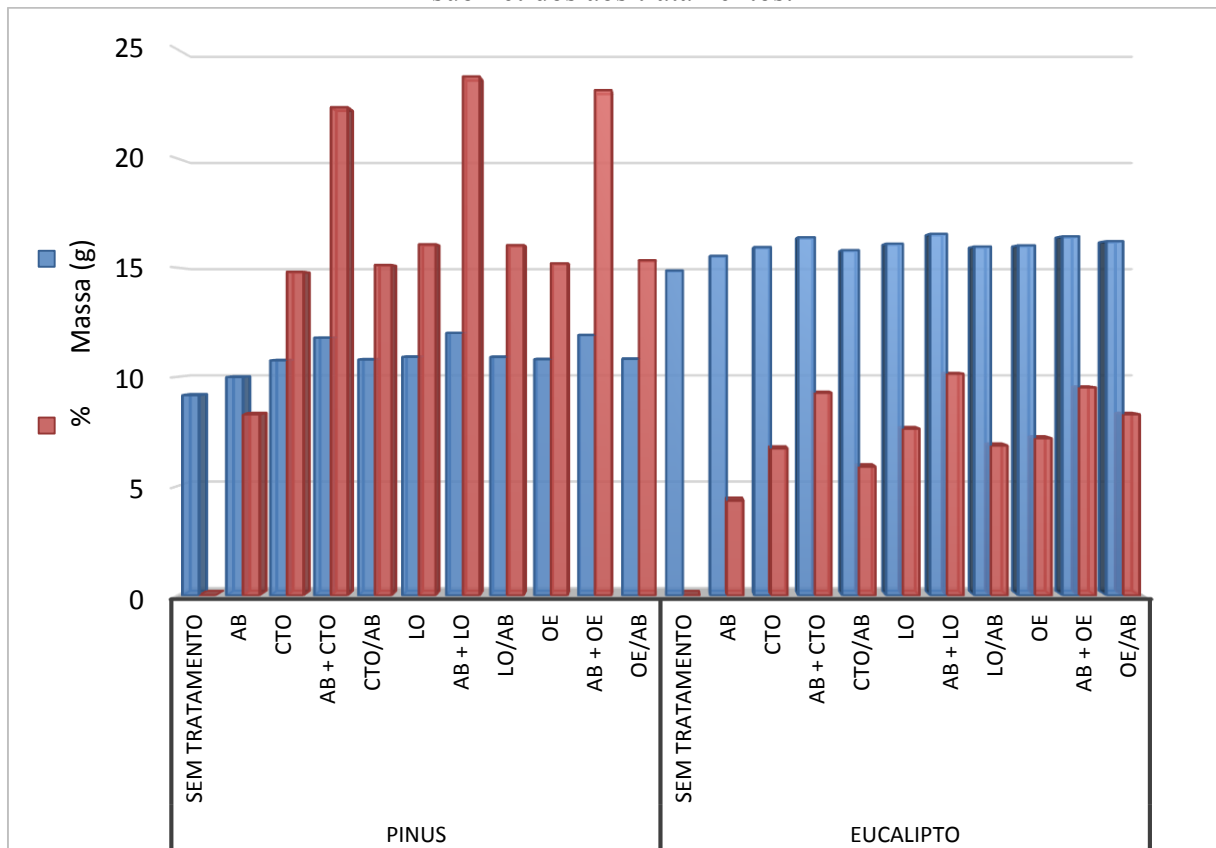
Tabela 4.7 – Densidade dos corpos de prova de *Pinus elliottii*.

Madeira	Sistema de tratamento	Massa (g)	Aumento da massa (%)
Pinus	Sem tratamento	9,1605	-----
	AB	9,9883	8,3
	CTO	10,7531	14,8
	AB + CTO	11,7956	22,3
	CTO/AB	10,7928	15,1
	LO	10,9145	16,1
	AB + LO	12,0138	23,8
	LO/AB	10,9094	16,0
	OE	10,8021	15,2
	AB + OE	11,9159	23,1
	OE/AB	10,8201	15,3

Tabela 4.8 – Densidade dos corpos de prova de *Eucalyptus grandis*.

Madeira	Sistema de tratamento	Massa (g)	Aumento da massa (%)
Eucalipto	Sem tratamento	14,8708	-----
	AB	15,5450	4,3
	CTO	15,9430	6,7
	AB + CTO	16,3904	9,3
	CTO/AB	15,8016	5,9
	LO	16,0984	7,6
	AB + LO	16,5498	10,1
	LO/AB	15,9655	6,9
	OE	16,0232	7,2
	AB + OE	16,4347	9,5
	OE/AB	16,2144	8,3

Figura 4.11 – Massas e porcentagens de aumento das densidades dos corpos de prova submetidos aos tratamentos.



5. CONCLUSÃO

A partir do ensaio de apodrecimento acelerado observou-se que nenhum sistema, com as amostras de *Tall Oil*, se apresentou altamente resistente como o ácido bórico sozinho, porém aumentam a resistência à podridão branca, diminuindo a perda de massa.

Os sistemas que apresentaram maior resistência ao fungo de podridão branca foi com OE, que apresentou resultado intermediário de hidrofobicidade da película, mostrando que resistência à biodeterioração se deve à hidrofobicidade das moléculas de hidrocarbonetos e esteróis.

Quanto à diferença de massa, observou-se que os corpos de prova submetidos aos tratamentos obtiveram aumento da densidade em relação à penetração desses sistemas preservativos no lenho das amostras.

Não é somente a hidrofobicidade da película que inibe a ação dos microorganismos. A taxa de penetração no lenho da madeira e a presença de insaponáveis podem ser indicativos na melhor resistência à biodeterioração.

A amostra que apresentou resultados mais satisfatórios para potencial uso como preservante para madeira foi o OE, um subproduto do fracionamento do CTO. E, em combinação com o ácido bórico estes resultados foram ainda mais satisfatórios. A maior resistência à biodeterioração que as amostras com OE apresentaram foi devido à hidrofobicidade dos hidrocarbonetos e ésteres presentes.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AASERUB, J.; LARNOY, E.; GLOMM, W. R. Alternative systems for wood preservation, based on treatment with silanes. In: BERGSTEDT, A. 5., 2009, Copenhagen: Denmark. **Anais...** Proceedings of the 5th meeting of the Nordic-Baltic Network in Wood Material Science and Engineering, n. 43, p. 21-26, 2009.

AHN, S. H.; OH, S. C.; CHOI, I.; HAN, G.; JEONG, H.; KIM, K.; YOON, Y.; YANG, I. Environmentally friendly wood preservatives formulated with enzymatic-hydrolyzed okara, copper and/or boron salts. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, p. 604-611, 2010.

AHN, S. H.; OH, S. C.; CHOI, I.; KIM, K.; YANG, I. Efficacy of wood preservatives formulated from okara with copper and/or boron salts. **Journal Wood Science**, v. 54, p. 495-501, 2008.

ALEXOPOULOS, C. J., MIMS, C. W., BLACKWELL, M. M. **Introductory Mycology**. 4.ed. John Wiley & Sons. Inc., 1996.

ALFREDSSEN, G.; FLAETE, P. O.; TEMIZ, A.; EIKENES, M.; MILITZ, H. Screening of the efficacy of tall oils against Wood decaying fungi. **The internacional research group on wood preservation**. IRG/WP 04-30354, 2004.

ALVES, M. V. da S.; DA COSTA, A. F.; ESPIG, D. da S.; DO VALE, A. T. Resistência natural de seis espécies de madeiras da região amazônica a fungos apodrecedores, em ensaios de laboratório. **Ciência Florestal**, v.16, n.1, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM D2017: Standard method for accelerated laboratory test of natural decay resistance for woods. West Conshohocken: ASTM International, 2005.

ARAÚJO, L. V.; RODRIGUEZ, L. C. E.; PAES, J. B. Características físico-químicas e energéticas da madeira de nim indiano. **Scientia Forestalis**, n. 57, p. 153-159, jun. 2000.

ARCHER, K.; LEBOW, S. Wood preservation. In: WALKER, J. C. F. (Ed.). Primary wood processing: principles and practice. Dordrecht: **Springer**, p. 297-338, 2006.

BARBOSA, A.P.; MORAIS, J. W.; SOARES, E. B.; NACIMENTO, C. S.; JESUS, M. A. Efeito tóxico de componentes químicos de Madeira da Amazônia com relação a térmitas. In: CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 8, 2003, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Sociedade Brasileira de Silvicultura, 2003.

BARBOSA, A. P.; NACIMENTO, C. S.; MORAIS, J. W. Estudos de propriedades antitermíticas de extratos brutos de madeira e casca de espécies florestais da Amazônia central, Brasil. **Acta Amazonica**, v.37, n.2, p. 213-218, 2007.

BARNES, H.M. Wood: preservative treated. In: BUSCHOW, K. H. J.; CAHN, R. W.; FLEMINGS, M. C.; ILSCHNER, B.; KRAMER, E. J.; MAHAJAN, S. (eds.). **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**. Oxford: Elsevier Science, v.10, p. 9683-9688, 2008.

BAYSAL, E., SONMEZ, A., COLAK, M., TOKER, H. Amount of leachant and water absorption levels of wood treated with borates and water repellents. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 2271–2279, 2006.

BORGIN, K.; CORBETT, K. The stability and weathering properties of wood treated with various oils. **Plastics, Paint and Rubber**, n. 14, v.3, p. 69–72, 1970.

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

BULTMAN, J. D.; GILBERTSON, R. L.; ADASKAVEG, J.; AMBURGEY, T. L.; PARIKH, S. V.; BAILEY, C. A. The efficacy of guayule resin as a pesticide. **Bioresource Technology**, n. 35, p. 197-201, 1991.

BULTMAN, J. D.; SCHLOMAN, W. W. The leachability of guayule resin from treated wood. **Industrial Crops and Products**, n. 2, p. 33-37, 1993.

BURKARTES, E. **Desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas de politetrafluoretileno**. 2010. 138 f. Tese (Doutorado em Física) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

CELOTO, M. I. B.; PAPA, M. F. S.; SACRAMENTO, L. V. S.; CELOTO, F. J. Atividade antifúngica de extratos de plantas a *Colletotrichum gloeosporioides*. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 30, n. 1, p. 1-5, 2008.

CHENG, S. S.; LIU, J. Y.; HSUI, Y. R.; CHANG, S. T. Chemical polymerization and antifungal activity of essential oils from leaves of different provenances of indigenous cinnamon (*Cinnamomum osmophoeum*). **Bioresour Technology**, n. 97, p. 306–312, 2006.

COSTA, E. M. A madeira de eucalipto na indústria moveleira. In: SEMINÁRIO SOBRE PROCESSAMENTO E UTILIZAÇÃO DA MADEIRA DE REFLORESTAMENTO, 1996. Curitiba. **Anais...** Curitiba: ABPM/ SBS, p. 75-89, 1996.

COSTA, A. F.; SILVA, G. F.; ESCUDEIRO, M. C. Estudo comparativo entre produtos químicos preservantes e licores pirolenhosos na inibição de fungos emboloradores. **Brasil Florestal**, n. 75, jan. 2003.

COSTA, F.; VALE, A. T.; GONZALEZ, J. C.; SOUZA, F. D. M. Durabilidade de madeiras tratadas e não tratadas em campo de apodrecimento. **Floresta e Ambiente**, v.12, n.1, p. 07 - 14, 2005.

COSTA, M. A. **Avaliação de metodologias alternativas para caracterização do ataque de fungos apodrecedores de madeiras**. 2009. 82 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

COUTO, L.; MULLER, M. D.; TSUKAMOTO FILHO, A. A. **Florestas plantadas para energia: aspectos técnicos, socioeconômicos e ambientais**. UFV, Departamento de Engenharia Florestal, 2001.

DA POIAN, A.; FOGUEL, D.; DANSA-PETRETSKI, M.; MACHADO, O. T. **Bioquímica I**. v. 3, 1.ed., 2008.

EATON, R. A.; HALE, M. D. C. Wood: decay, pests and protection. **Chapman e Hall**. 546p., Londres, 1993.

EIKENES, M.; ALFREDSSEN, G.; CHRISTENSEN, B. E.; MILITZ, H.; SOLHEIM, H. Comparasion of chitosans with different molecular weights as possible wood preservatives. **Journal Wood Science**, n. 51, p. 387-394, 2005.

EVANS, F. G.; FLAETE, P. O.; ALFREDSSEN, G. Natural durability of different wood species in above ground applications - Weight and MOE loss. In: ANNUAL MEETING, 39. Istanbul. **Anais...** Istanbul, 2008. Disponível em: <http://www.skogoglandskap.no/filearchive/irg_08-10667.pdf>. Acesso em: 28 ago. 2010.

FREITAS, V. de P. **Variações na retenção de CCA-A em estacas de *pinus* após 21 anos de exposição em campo de apodrecimento**. 2002. 65 f. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2002.

GOKTAS, O.; MAMMADOV, R.; DURU, M. E.; OZEN, E. A research on the usage of extracts from a poisonous plant (*Ornithogalum alpigenum Spapf*) as a wood preservative. **Abstracts / Journal of Biotechnology**, n. 136S, p. S672, 2008.

GOMES, J. I.; SILVA, E. M. A.; MELO, A. T. S. Durabilidade de 15 espécies de madeira amazônicas em contato com o solo em ambiente sombreado. **Comunicado Técnico - Embrapa**, n. 148, p. 1-4, Belém, dez. 2005.

GONÇALVES, C. A.; LELIS, R. C. C. Teores de taninos da casca e da madeira de cinco leguminosas arbóreas. **Floresta e Ambiente**, v. 8, n. 1, p. 167-173, jan./dez. 2001.

GONZAGA, A. L. **Madeira: uso e conservação**. Brasília, DF: IPHAN / MONUMENTA. 246 p., 2006.

GULLICHEN, J.; FOGELHOLN, C. J. **Chemical pulping in Papermaking science and technology**. 693 p., 2000.

HASHIM, R.; BOON, J. G.; SULAIMAN, O.; KAWAMURA, F.; LEE, C. Y. Evaluation of the decay resistance properties of *Cerbera odollam* extracts and their influence on properties of particleboard. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v. 63, p. 1013-1017, 2009.

HYVÖNEN, A.; PILTONEN, P.; NIINIMÄKI, J. Tall oil/water – emulsions as water repellents for scots pine sapwood. **Holz als Roh-und Werkstoff**, n. 64, p. 68-73, 2006.

ISENMANN, A. F. **Química a partir de recursos renováveis**. 1 ed., Timóteo-MG, 2012

JAIN, S. H.; NAGAVENI, H. C.; VIJAYALAKSHMI, G. Effect of leaf and bark extracts of *Cleistanthus collinus* (Benth. & Hook) and *Prosopis juliflora* (Sw.) DC in combination with inorganic compounds against wood decay fungi. **Journal Indian Academy of Wood Science**, v.8, n.2, p. 198-200, 2011.

JERMER J.; BERGMAN Ö.; NILSSON T. Fungus cellar and field tests with tall oil derivatives. Final report after 11 years' testing. The international research group on wood preservation. **Anais...** 24th Annual Meeting in Orlando, Florida, USA, 16-21 May, 1993.

JESUS, M. A.; ABREU, R. L. S. Durabilidade natural da madeira de pupunha (*Bactris gasipaes* KUNTH). I. fungos. **Acta Amazonica**, v. 32, n. 4, p. 663-675, 2002.

KARTAL, S.N.; HWANG, W.J.; YAMAMOTO, A.; TANAKA, M.; MATSUMURA, K.; IMAMURA, Y. Wood modification with a commercial silicon emulsion: effects on boron release and decay and termite resistance. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 60, p.189–196, 2007.

KELLEY, S. S.; JELLISON, J.; GOODELL, B. Use of NIR and MBMS couple with multivariate analysis for detecting the chemical changes associated with brown rot biodegradation of spruce wood. **Federation of European Microbiology Society Microbiology Letters**, v. 209, n. 01, p. 107-111, 2002.

KIM, Y. S.; SINGH, A. P.; WONG, A. H. H.; EOM, T. J.; LEE, K. H. Micromorphological and chemical characteristic of Cengal (*Neobalanocarpus heimii*) heartwood decayed by soft rot fungi. **Journal Wood Science Technology**, n.34, p. 68–77, 2006.

KLEIST, G.; SCHMITT, U. Evidence of accessory compounds in vessel walls of Sapelli heartwood (*Entrandrophragma cylindricum*) obtained by transmission electron microscopy. **Holz Roh Werkst**, n. 57, p. 93–95, 1999.

KOLLMANN, F.F.P.; COTE, W. A. Principles of wood science and technology (I). Solid Wood. **Springer-Verlag**. p. 592, 1968.

KOSKI, A. **Applicability of crude tall oil for wood protection**. 2008. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Processos e de Engenharia Ambiental - Faculdade de Tecnologia - Universidade de Oulu, Finlândia, 2008.

LEPAGE, E. S.; OLIVEIRA, A. M. F. Agentes destruidores de madeira. In: Manual de preservação de madeiras. São Paulo: **IPT**, p.69-97, 1986.

LESAR, B.; KRALJ, P.; HUMAR, M. Montan wax improves performance of boron-based Wood preservatives. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v. 63, p. 309-310, 2009.

LEVY, J. S. **Fundamental records in wood preservation** (Lectures delivered to the thirty-sixth session of the Timber Committee), 1979.

LI, S.; FREITAG, C.; MORRELL, J. J. Preventing fungal attack of freshly sawn lumber using cinnamon extracts. **Forest Products Journal**, n. 58, p.71 – 81, 2008

LIN, C. Y.; WU, C. L.; CHANG, S. T. Evaluating the potency of cinnamaldehyde as a natural wood preservative. **The international research group on wood preservation**. IRG/WP 07-30444, 2007.

LYON, F.; THEVENON, M. F.; HWANG, W. J.; IMAMURA, Y. ; GRIL, J. ; PIZZI, A. Effect of an oil heat treatment on the leachability and biological resistance of boric acid impregnated wood. **Annals of Forest Science**, n. 64, p. 676-678, 2007.

MABICKA, A.; DUMARCY, S.; ROUHIER, N.; LINDER, M.; JACQUOT, J. P. Synergistic wood preservatives involving EDTA, irganox 1076 and 2-hydroxypyridine-N-oxide. **Internacional Biodeterioration & Biodegradation**. n. 55, p. 203–211, 2005.

MACHADO, G. O.; CALIL JÚNIOR., C.; POLITO, W.; PAWLICKA, A. Preservante natural de madeira para uso na construção civil – óleo de neem. **Minerva**, v. 3, n.1, p. 1-8, jan./jun. 2006.

MAOZ, M.; MORREL, J. J. Ability of chitosan to limit wood decay under laboratory conditions. **The international research group on wood protection**. IRG/WP 04-30339, 2004.

MARCHESAN, R.; MATTOS, P. P.; De BORTOLI, C.; ROSOT, N. C. Caracterização física, química e anatômica da madeira de *Ocotea porosa* (Nees & C. Mart.) barroso. **Comunicado Técnico - Embrapa**, n. 161, p. 1-3, Colombo/PR, dez. 2006.

MARTINS, M. F.; OLIVEIRA, L. S.; GATTO, D. A.; FERREIRA, E. S. Resistência natural de madeiras ao ataque de *Cryptotermes brevis* (walker): estudo de caso da biblioteca pública pelotense. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 17., ENCONTRO DE PÓS-GRADUAÇÃO, 10., 2008, Pelotas. **Anais...** Pelotas: UFP, 2008. Disponível em: <<http://www.ufpel.edu.br/cic/2008/cd/>>. Acesso em: 28 ago. 2010.

MENDES, A. S.; ALVES, M. V. S. **A degradação da madeira e sua preservação**. Brasília, IBDF/DPq-LPF, 1988.

MODES, K. S.; LAZAROTTO, M.; BELTRAME, R.; VIVIAN, M. A.; SANTINI, E. J.; MUNIZ, M. F. B. Resistência natural de sete espécies florestais ao fungo *Pycnoporus sanguineus* causador da podridão branca. **Cerne**, v.18, n. 3, p.407-411, jul./set. 2012.

NAKAYAMA, F.S.; VINYARD, S. H.; CHOW, P.; BAJWA, D.S.; YOUNGQUIST, J. A.; MUEHL, J. H.; KRZYSIK, A. M. Guayule as a wood preservative. **Industrial Crops and Products**, n. 14, p. 105-111, 2001.

NETO, C. C. Pinus uma madeira de alto potencial. **Artigos Técnicos**. mar. 2012. Disponível em:<http://www.remade.com.br/br/artigos_tecnicos.php?sub=65&categoria=Esp%E9cies&subcategoria=Pinus> Acesso em: 09 set. 2012.

- NEVES, B. P.; OLIVEIRA, I. P.; NOGUEIRA, J. C. M. Cultivo e utilização do nim indiano. **Circular Técnica – Embrapa**, n. 62, Santo Antônio de Goiás/GO, dez. 2003.
- OBANDA, D.N.; SHUPE, T. F.; BARNES, H. M. Reducing leaching of boron-based wood preservatives – A review of research. **Bioresource Technology**, n. 99, p. 7312-7322, 2008.
- OLIVEIRA, J. T. S.; SOUZA, L. C.; LUCIA, R. M. D.; JÚNIOR, W. P. S. Influência dos extrativos na resistência ao apodrecimento de seis espécies de madeira. **Revista Árvore**, v. 29, n. 5, p. 819-826, 2005a.
- OLIVEIRA, J. T.; TOMASELLO, M.; SILVA, J. de C. Resistência natural de sete espécies de eucalipto ao apodrecimento. **Revista Árvore**, v. 29, n. 6, p. 993-998, 2005b.
- OLIVEIRA, J. G. **Resistência natural de dez espécies de madeira ao ataque cupim subterrâneo em condições de laboratório**. 2008. 40 f. Relatório de estágio (Graduação) - Curso de Engenharia Florestal - Centro de Ciências Tecnológicas Aplicadas da Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2008.
- ONUORAH, E. O. The Wood preservative potentials of heartwood extracts of *Milícia excelsa* and *Erythrophleum suaveolens*. **Bioresource Technology**, n. 75, p. 171-173, 2000.
- PAAJANEN, L., RITSCHKOFF, A.C. Effect of crude tall oil, linseed oil and rapeseed oil on the growth of decay fungi. **The International Research Group on Wood Preservation**, IRG/WP 02-30299, 2002.
- PAES, J. B.; DE SOUZA, A. D.; DE LIMA, C. R.; NETO, P. N. de M. Eficiência dos óleos de nim e mamona contra cupins xilófagos em ensaio de alimentação forçada. **Cerne**, v.16, n.1, p. 105-113, jan./mar. 2010.
- PAES, J. B.; DINIZ, C. E. F.; MARINHO, I. V.; LIMA, C. R. Avaliação do potencial tanífero de seis espécies florestais de ocorrência no semi-árido brasileiro. **Cerne**, v.13, n.2, p. 160-169, abr./jun. 2007.
- PAES, J. B.; DE MELO, R. R.; DE LIMA, C. R. Resistência natural de sete madeiras a fungos e cupins xilófagos em condições de laboratório. **Cerne**, v.12, n.3, p. 232-238, jul./set. 2006.
- PAES, J. B.; MORESCHI, J. C.; J. G. LELLES. Avaliação do tratamento preservativo de moirões de *Eucalyptus viminalis* Lab. e de bracatinga (*Mimosa scabrella* Benth.) pelo método de substituição de seiva. **Ciência Florestal**, v.15, n.1, p. 75-86. 2005.
- PAES, J. B. Resistência natural da madeira de *Corymbia maculata* (Hook.) K.D.Hill & L.A.S. Johnson a fungos e cupins xilófagos, em condições de laboratório. **Revista Árvore**, v. 26, n.6, p. 761-767, 2002.

PAES, J. B.; VITAL, B. R.; DELLA LUCIA, R. M.; DELLA LUCIA, T. M. C. Avaliação da eficiência do creosoto vegetal no tratamento de madeira após 24 horas de instalação do ensaio de campo. **Revista Árvore**, v.23, n.4, p. 463-472, 1999.

PANOV, D.; TERZIEV, N.; DANIEL, G. Using plant oils as hydrophobic substances for wood protection. **The International Research Group on Wood Preservation**, IRG/WP 10-305550, 2010.

PASSIALIS, C. N.; VOULGARIDIS, E. V. Water repellent efficiency of organic solvent extractives from Aleppo pine leaves and bark applied to wood. **Holzforschung**, v. 53, n. 2, p. 151–155, 1999.

POMETTI, C. L.; PALANTI, S.; PIZZO, B.; CHARPENTIER, J.; BOIZOT, N.; RESIO, C.; SAIDMAN, B. O. Durability of five native Argentine wood species of the genera *Prosopis* and *Acacia* decayed by rot fungi and its relationship with extractive content. **Biodegradation**, v. 21, p. 753-760, 2010.

RAHHAL, M. M. H.; ISMAIL, I. A.; RAHMOU, A. A. Efficacy of repeated spray of neem oil for control of gray mold disease of lentil plants caused by *Botrytis cinerea* and on some of the chemical components of lentil seeds. **Journal of Pest Control and Environmental Sciences**, v. 15, n. 1 p. 43-67, 2007.

RAMOS, L. P.; GARCIA, J. N. Tall oil: uma fonte de breu ainda pouco usada no país. **Informativo ARESB**, n. 93, nov. 2007.

RODRIGUES, M.; PAIVA, R.; NOGUEIRA, R. C.; MARTINOTTO, C.; SILVA JR, J. M. Morfogênese *in vitro* de nim a partir de explantes cotiledonares. **Revista Árvore**, v. 33, n. 1, p. 21-26, 2009.

ROWELL, R. M. Chemical Modification: a non-toxic approach to wood preservation. In: ECOWOOD 2006 – International Conference on Environmentally, 2. **Anais...** p. 227-237, Oporto, Portugal, 2006.

SALES, H. J. S. **Esterificação seletiva para a separação de esteróis, ácidos resínicos e ácidos graxos do residuo oleoso de madeira (tall oil)**. 2007. 167f. Tese (Doutorado). Instituto de Química - Departamento de Química Orgânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

SATTOLO, N. M. S.; BRITTO, D. de; ASSIS, O. B. G. Quitosana como fungicida em madeiras *Pinus* sp. empregadas na confecção de caixas “K”. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 13, n. 2, p. 128-132, abr./jun. 2010.

SBEGHEN, A. C. **Potencialidades de utilização de óleos essenciais de plantas aromáticas para controle de *Cryptotermes brevis***. 2001. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2001.

SCARPINELLA, G. D’A. **Reflorestamento no Brasil e o Protocolo de Quioto**. Dissertação de mestrado. USP, Instituto de eletrotécnica e energia. São Paulo, 2002.

SCHEFFER, T. C.; COWLING, E. B. Natural resistance of wood to microbial deterioration. **Annual Review of Phytopathology**, v. 4, p.147-170,1966.

SCHEFFER, T. C. Microbiological degradation and the causal organisms. **Wood deterioration and its prevention by preservative treatments** - Degradation and protection of wood. Syracuse University Press, Syracuse, New York. v. 1, p. 31–106, 1973.

SCHULTZ, T. P.; NICHOLAS, D. D.; SHI, J. Water repellency and dimensional stability of wood treated with waterborne resin acids/TOR. **The International Research Group on Wood Preservation**, IRG/WP 07-40364, 2007.

SELL, J.; LEUKENS, U. Investigations of weathered wood surfaces: Part II. Weathering phenomena of unprotected wood species. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v.29, n.1, p. 23-31, 1971.

SEN, S.; TASCIOGLU, C.; TIRAK, K. Fixation, leachability, and decay resistance of wood treated with some commercial extracts and wood preservative salts. **International Biodeterioration & Biodegradation**, n. 63, p. 135-141, 2009.

SILVA, J. de C. **Caracterização da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden, de diferentes idades, visando a sua utilização na indústria moveleira**. 2002. 160 f. Tese (Doutorado) - Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.

SILVA, J de C. Cresce presença de eucalipto no Brasil. **Revista da Madeira**, n. 92, 2005. Disponível em: <<http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira.php>>. Acesso em: 28 ago. 2010.

SINGH, T.; VESENTINI, D.; SINGH, A. P.; DANIEL, G. Effect of chitosan on physiological, morphological, and ultrastructural characteristics of wood-degrading fungi. **International Biodeterioration & Biodegradation**, n. 62, p. 116-124, 2008.

SINGH, T.; SINGH, A. P. A review on natural products as wood protectant. **Wood Science Technology**, n. 46, p. 851–870, 2012.

SKAAR, C. Water in wood. **Syracuse University Press**. p.218, 1972

SNIF. SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES FLORESTAIS. **Recursos Florestais. Espécies Florestais**. Disponível em: <www.florestal.gov.br>. Acesso em: 10 set. 2013.

SOUZA, J. H. **Susceptibilidade de cinco essências florestais (quatro nativas e uma exótica) à ação do cupim subterrâneo asiático, *Coptotermes gestroi***. 2008. 32f. Dissertação (Mestrado). Instituto de Biologia - Departamento Fitopatologia e Entomologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

SOUZA, F.; TELES, R. F.; RIBEIRO, P. G.; CAMARGOS, A. M.; MENEZZI, C. H. D. Resistência natural e alteração da cor da madeira de *Machaerium scleroxylon* Tul. submetida ao ataque de fungos apodrecedores. **Scientia Forestalis**, v. 38, n. 87, p. 449-457, set. 2010.

STUMPP, E.; RECH, V.; SATTTLER, M. A.; BARROS, N. M.; ABITANTE, A. L. Avaliação de sustentabilidade e eficácia de tratamentos preservantes naturais de madeiras de florestas plantadas no RS para o controle do cupim. **Ambiente Construído**, v. 6, n. 2, p. 21-31, abr./jun. 2006.

TASCIOGLU, C.; YALCIN, M.; SEN, S.; AKCAY, C. Antifungal properties of some plant extracts used as wood preservatives. **International Biodeterioration & Biodegradation**, n. 85, p. 23-28, 2013.

TAVARES, R.; FERREIRA, D. A.; BARROSO, D. G. Tratamento preservativo de madeira. In: SEMANA DO PRODUTOR RURAL, 1. Campos de Goytacazes, 2005. Disponível em: <http://www.semeandoverde.org/acoes/publicacoes/cat_view/21-publicacoes.html>. Acesso em: 28 ago. 2010.

TEMIZ, A.; ALFREDSSEN, G.; EIKENES, M.; TERZIEV, N. Decay resistance of Wood treated with boric acid and tall oil derivates. **Bioresource Technology**, n.99, p. 2102-2106, 2008.

THÉVENON, M. F.; TONDI, G.; PIZZI, A. Environmentally friendly wood preservative system based on polymerized tannin resin-boric acid for outdoor applications. **Maderas: Ciencia y Tecnologia**, v. 12, n.3, p. 253-257, 2010.

TIEPPO, F. M. M.; TREVISAN, H.; CARVALHO, A. G. Resistência da madeira de quatro essências utilizadas na arborização urbana a *Coptotermes gestroi* (Wasmann, 1896). **Revista da Sociedade Brasileira de Arborização Urbana**, v.2, n.1, p. 109-116, 2007.

TONDI, G.; WIELAND, S.; WIMMER, T.; THEVENON, M. F.; PIZZI, A.; PETUTSCHNIGG, A. Tannin-boron preservatives for wood buildings: mechanical and fire properties. **European Journal of Wood and Wood Products**, n. 70, p. 689-696, 2012.

TORR, K. M.; SINGH, A. P.; FRANICH, R.A. Improving stiffness of lignocellulosics through cell wall modification with chitosan melamine co-polymers. **New Zealand Journal of Forestry Science**, n.36, p. 87-98, 2006.

TREU, A.; MILITZ, E.; BREYNE, S. Royal-treatment-scientific background and practical application. In: CONFERENCE IN REINBEK, 22, 2001. **Anais...** Reinbek: University Göttingen, 2001. Disponível em: <<http://www.skogoglandskap.no/>>. Acesso em: 28 ago. 2010.

TREU, A.; LARNOY, E.; MILITZ, H. Leaching of new environmental friendly wood protection agents. In: BERGSTEDT, A. 5., 2009, Copenhagen: Denmark. **Anais...** Proceedings of the 5th meeting of the Nordic-Baltic Network in Wood Material Science and Engineering, n. 43, p. 33-40, 2009.

TRUGILLHO, P. F.; CAIXETA, R. P.; LIMA, J. T.; MENDES, L. M. Avaliação do conteúdo em taninos condensados de algumas espécies típicas do cerrado mineiro. **Cerne**, v.3, n.1, 1997.

TRUGILLHO, P. F.; MORI, F. A.; LIMA, J. T.; CARDOSO, D. P. Determinação do teor de taninos na casca de *Eucalyptus* spp. **Cerne**, v.9, n.2, p. 246-254, jul./dez. 2003.

VÄHÄÖJA, P.; PILTONEN, P.; HYVÖNEN, A. NIINIMÄKI; JALONEN, J.; KUOKKANEN, T. Biodegradability studies of certain wood preservatives in groundwater as determined by the respirometric bod oxitop method. **Water, Air and Soil Pollution**, n. 165, p. 313-324, 2005.

VENMALAR, D.; NAGAVENI, H. C. Evaluation of copperised cashew nut shell liquid and neem oil as wood preservatives. **The International Research Group on Wood Preservation**, IRG/WP 05-30368, 2005.

VETTER, L.; STEVENS, M.; ACKER, J. V. Fungal decay resistance and durability of organosilicon – treated wood. **International Biodeterioration & Biodegradation**, n. 63, p. 130-134, 2009.

WANG, S. Y.; CHEN, P. F.; CHANG, S. T. Antifungal activities of essential oils and their constituents from indigenous cinnamon (*Cinnamomum osmophloeum*) leaves against wood decay fungi. **Bioresour Technology**, n. 96, p. 813 – 818, 2005.

YANG, D. Q. Potential utilization of plat and fungal extracts for wood protection. **Forest Products Journal**, n. 59, p. 97 – 103, 2009.