PRESERVANTES PARA MADEIRAS DE RÁPIDO CRESCIMENTO – UMA REVISÃO

PRESERVATIVES FOR RAPID GROWTH TIMBER - A REVIEW

DIAS, Kelly Bossardi^{1*}; BARREIROS, Ricardo Marques²

^{1,2} Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” (UNESP) – Campus de Itapeva, Departamento de Materiais Lignocelulósicos, Rua Geraldo Alckmin, 519 Bairro: Vila N. Sr^a. de Fátima 18409-010 - Itapeva, SP (fone: +55 15 35249100; fax: +55 15 35249107)

* Autor correspondente
e-mail: kbossardi@gmail.com

Received 14 January 2018; received in revised form 15 March 2018; accepted 15 March 2018

RESUMO

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. A decomposição de madeira e outros materiais celulósicos por fungos causam perda econômica significativa. Até recentemente, o preservante de madeira mais utilizado era o arseniato de cobre cromado (CCA). No entanto, a uso do CCA no tratamento de madeira foi proibida partir de 2003 devido a questões levantadas quanto ao impacto ambiental e à segurança do arsênio e do cromo. Como substituições de CCA, os preservantes de madeira isentos de arsênio e de cromo são procurados. Assim, o direcionamento das pesquisas tem objetivado desenvolver produtos ambientalmente corretos e eficazes contra o ataque dos agentes biodeterioradores. Este artigo traz uma revisão sobre as alternativas que tem pesquisadas. 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 em diversos estudos, a procura por um preservante para madeira pode ser dividida em extrativos de plantas e subprodutos de processos.

Palavras-chave: *Extrativos; subprodutos; biodeterioração.*

ABSTRACT

The shortage of species that are resistant to biological deterioration has forced man to use less durable, mainly fast-growing, reforestations, such as some species of *Eucalyptus* and *Pinus*. These species have moderate or no resistance to the attack of biological agents and require condoms. The decomposition of wood and other cellulosic materials by fungi causes significant economic loss. Until recently, the most widely used wood preservative was chromium copper arsenate (CCA). However, the use of CCA in the treatment of wood has been banned for more than a decade because of issues raised regarding the environmental impact and safety of arsenic and chromium. As CCA replacements, arsenic-free and chrome-free wood preservatives are sought. Thus, the aim of research has been to develop environmentally correct and effective products against the attack of biodeteriorating agents. This article reviews the alternatives you have searched for. The search for alternatives to current condoms has been efficient, but not effective, that is, a viable alternative to existing products has not yet been found. Based on several studies, the demand for a preservative for wood can be divided into extractives of plants and by-products of processes.

Keywords: *Extractives; by-products; biodeterioration.*

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 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).

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).

Em geral, o arseniato de cobre cromatado (CCA) foi patenteado em 1934 e é considerado um preservativo altamente eficaz. Protege a madeira da podridão por fungos, cupins, agentes marinhos e da luz ultravioleta. No entanto, o CCA é considerado altamente prejudicial ao ambiente e à saúde dos homens.

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.

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 em diversos estudos, a procura por um preservante para madeira pode ser dividida em extrativos de plantas com resistência natural à biodeterioração e subprodutos de processos.

DESENVOLVIMENTO:

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.

O arseniato de cobre cromado (CCA) é o sal hidrossolúvel mais eficiente e mais usado desde 1930. E, desde 2003 tem sofrido sérias restrições e foi proibido em diversos países como a Alemanha, França, Inglaterra e Estados Unidos pelo impacto ambiental do arsênio e do cromo. 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 tornou-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 extrativas de plantas resistentes à biodeterioração até subprodutos de processos que eram considerados resíduos; e estas alternativas utilizam como agente protetor à biodeterioração sistemas que inibem um dos fatores que favorecem o desenvolvimento dos organismos biodeterioradores e/ou a toxicidade aos agentes biodeterioradores, conforme será abordado a seguir.

2.1 Extrativos de plantas

Devido à boa resistência natural que algumas espécies apresentam contra organismos de biodeterioração, 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). Wang *et al.* (2005) e Cheng *et al.* (2006) mostraram que os resultados dos testes antifúngicos demonstraram que os óleos essenciais extraídos das folhas da *Cinnamomum osmophloeum*, que é uma das espécies de folhosas indígenas de Taiwan, exibia as atividades antifúngicas necessárias como preservativos para madeira. E, 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.

Inamori *et al.* (1997), Yoshihiko *et al.* (2000), Li *et al.* (2012), Hu *et al.* (2013) verificaram que o produto natural hinokitiol (HK) tinha atividades fungicidas e inseticidas, e sua toxicidade era compatível com o meio ambiente. O HK é extraído do cedro vermelho ocidental e outras árvores cuperáceas. É uma tropolona natural que tem atividades fungicidas e inseticidas e baixa toxicidade. O HK revelou-se eficaz contra fungos de podridão marrom e fungos de podridão branca. Infelizmente, essa descoberta não foi aplicada comercialmente por alto custo.

Syofuna *et al.* (2012) Estudaram extrato de madeira de três espécies de madeira dura a saber, a *Milicia excelsa*, a *Albizia coriaria* e a *Markhamia lutea* que são conhecidas por serem muito resistentes ao ataque de térmitas e à deterioração de fungos para avaliar seu papel como conservantes de madeira em Uganda. Os extrativos obtidos foram utilizados para tratar espécies de toxina de *Pinus caribaea* e *Antiaris*, conhecidas como susceptíveis a térmitas e ataques de fungos. Os blocos tratados foram

então expostos a termitas de *Macrotermes bellicosus* no campo. Observaram que os extratos de madeira utilizados melhoraram a resistência de amostras menos duráveis ao ataque de térmitas em 50%. Concluíram que os extrativos de madeira contribuem grandemente para a proteção de espécies de madeira menos duráveis contra o ataque de térmitas.

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 estudados, 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 varia, 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.

Já, 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.

Brocco *et al.* (2017) avaliaram o potencial de conservação de extratos de enxertos de teca (*Tectona grandis*) contra fungos de podridão parda e branca. Os resíduos foram obtidos no processamento mecânico de madeira de teca de 20 anos e foram utilizados para realizar extrações em água quente e etanol absoluto. Verificaram que o uso de resíduos de enxerto de teca como alternativa natural aos conservantes de madeira convencionais mostra resultados promissores, porém precisa ser profundamente estudado.

O efeito conservante do extrato tânico extraído da *Acacia mearnsii* foi investigado por Silveira *et al.* (2017). Os autores compararam o efeito preservativo alguns do extrato de tanino conservante à base de CCB (Borato de cobre cromado); verificaram que o extrato tânico apresentou efeitos semelhantes às do CCB, isto é, aumentaram significativamente a resistência biológica do material, que começou a ser classificada como muito resistente ao fungo. Em geral, os resultados sugerem que o tanino pode ser considerado como um produto conservante natural potencial.

2.2 Subprodutos de processos

Outros produtos que tem sido pesquisado nesta área são alguns resíduos e/ou subprodutos

gerados em processos produtivos como:

- A okara enzimática hidrolisada (OK) que é um lixo orgânico produzido a partir da fabricação do leite de soja e do tofu;
- A quitosana que é um subproduto das indústrias de processamento de crustáceos (camarão, krill, caranguejo e lagosta);
- Os resíduos de destilação a vapor de Aniba rosaeodora;
- O *Tall Oil* que é encontrado e extraído do licor residual do processo de cozimento Kraft de produção de papel e celulose.

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.

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; EL-GAMAL *et al.*, 2016). 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 policatiónica 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. E ainda, El-Gamal *et al.* (2016) verificaram que o crescimento de fungos nas amostras de madeira tratada diminuiu com o aumento da concentração de quitosana. Assim, demonstrou-se que o quitosano impediu o crescimento de fungos, e seu uso poderia ser recomendado para a

proteção de artefatos de madeira arqueológicos.

Amusant *et al.* (2012) investigara o resíduo gerado na obtenção do óleo essencial da *Aniba rosaeodora* obtido pelo processo de destilação à vapor. A *Aniba rosaeodora* é uma planta perene de crescimento lento da família Lauraceae. O óleo essencial obtido a partir da madeira tem um aroma característico e é um ingrediente importante nos perfumes mais caros. Os autores focaram este estudo na valorização do resíduo obtido pela extração de óleo essencial e verificaram que os extratos foram ativos *in vitro* contra os fungos de podridão brancos e castanhos o que permitem propor esses extrativos como agente conservante da madeira.

Outro subproduto com potencialidade como agente de proteção na madeira que tem sido considerado promissor é o *Tall Oil*. Este subproduto é encontrado e extraído do licor residual do processo de cozimento Kraft de produção de papel e celulose, conhecido como “licor negro” e 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 e papel kraft. (HYVÖNEN *et al.*, 2006).

Investigações feitas com *Tall Oil* indicam o seu potencial como agentes protetor da madeira e pode ser destilado para vários tipos de *Tall Oil* com diferentes composições químicas, sendo os principais produtos comerciais do CTO, os ácidos graxos de *Tall Oil* (TOFA), Destilados de *Tall Oil* (DOT) e o Breu de *Tall Oil* (TOR). E tanto o CTO como derivados tem potencialidade como preservante para madeira. Jermer *et al.* (1993), Paajanen e Ritschkoff (2002), Alfredsen *et al.* (2004), Vähöja *et al.*, 2005, Hyvönen *et al.* (2006), Temiz *et al.* (2008), Koski (2008), Anita *et al.* (2014), Durmaz *et al.* (2015) e Sivrikaya e Can (2016) focaram seus estudos em desenvolver alternativas aos preservantes atuais utilizando o *Tall Oil*. 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* podem ser quase tão eficazes como CCA e creosoto.

Paajanen e Ritschkoff (2002) mostraram que

o *Tall Oil* em bruto aplicado em amostras de verniz não produziu 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 ideia 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 alcançada. 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%.

Vähöja *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.

Anita *et al.* (2014) e Durmaz *et al.* (2015) utilizaram o *Tall Oil Crude* (CTO) como agente protetor a biodeterioração. Anita *et al.* (2014) verificaram que a resistência a biodeterioração da madeira Jabon (*Anthocephalus cadamba* Miq.), melhorou ao ataque de fungos de podridão branca e parda em relação a amostra de madeira não tratada. Os resultados obtidos mostraram que o processo de imersão de madeira de Jabon no CTO durante 60 minutos demonstrou a maior retenção. As perdas de peso sofridas pela madeira Jabon não conservada e preservada foram de 55,19% a 55,67% e de 6,64% a 12,78%, respectivamente. Já, Durmaz *et al.* (2015) constataram o aumento da durabilidade do alburno do pinheiro escocês (*Pinus sylvestris* L.) ao ataque do fungo de podridão parda e afirmam que os produtos de degradação de hidratos de carbono, resina e ácidos gordos, extrativos, e os materiais inorgânicos no *tall oil* inibem a atividade fúngica.

Sivrikaya e Can (2016) constataram que a madeira tratada com *tall oil* pode proporcionar alguma redução na absorção de água e aumentar a resistência à decomposição. Nesta pesquisa, o CTO foi dissolvido em etanol a concentrações de 5, 10 e 15% no tratamento de pinho escocês. Utilizaram corantes, óxido de ferro e ascorbato de sódio como aditivos em 0,5%. Os melhores resultados foram obtidos com 10% de CTO e óxido de ferro.

2.3 Sais de boro

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).

CONCLUSÕES:

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 em diversos estudos, a procura por um preservante para madeira pode ser dividida em extrativos de plantas e subprodutos de processos. A exigência por processos sustentáveis baseados em produtos ambientalmente corretos é iminente. Conforme as investigações, existem diversas alternativas que abrangem desde extrativos de plantas até subprodutos de processos. As alternativas descritas podem ser utilizadas com fungicidas já consagrados, porém lixiviáveis, como os sais de boro. A escolha deve levar em consideração a tríade custo x benefício x meio ambiente, e ser eficaz na proteção da madeira contra a biodeterioração.

REFERÊNCIAS:

1. 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.
2. 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.
3. ALFREDSEN, G.; FLAETE, P. O.; TEMIZ, A.; EIKENES, M.; MILITZ, H. Screening of the efficacy of tall oils against Wood-decaying fungi. **The international research group on wood preservation. IRG/WP 04-30354**, 2004.
4. AMUSANT, N.; DIGEON, A.; HOÜEL, E.; BEAUCHÉNE, J. Antifungal activity of wood extractives from waste products of steam distillation of *Aniba rosaeodora*. **Proceedings IRG Annual Meeting. IRG/WP 12-10779**. Poster paper prepared for the 43rd IRG Annual Meeting - Kuala Lumpur, Malaysia, May 2012. Disponível em: https://agritrop.cirad.fr/569881/1/document_569881.pdf.
5. ANITA, S. H.; FATRIASARI, W.; ZULFIANA, D. Utilization of biopulping black liquor as preservative to fungal attack on jabon wood (*Anthocephalus cadamba* Miq.). **Teknologi Indonesia**, n.37, v.3, p. 147-153, 2014.
6. 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.
7. BARBOSA, A. P.; NASCIMENTO, 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.
8. 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.
9. BROCCO, V. F.; PAES, J. B.; COSTA, L. G. da; BRAZOLIN, S.; ARANTES, D. C. Potential of teak heartwood extracts as a natural wood preservative. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, Part 4, p. 2093-2099, 2017.
10. 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.
11. BULTMAN, J. D.; SCHLOMAN, W. W. The leachability of guayule resin from treated wood. **Industrial Crops and Products**, n. 2, p. 33-37, 1993.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. DURMAZ, S.; ERISIR, E.; YILDIZ, U. C.; KURTULUS, O. C. Using Kraft Black Liquor as A Wood Preservative. **Procedia - Social and Behavioral Sciences**, n. 195, p. 2177 - 2180, 2015.
17. EIKENES, M.; ALFREDSEN, G.; CHRISTENSEN, B. E.; MILITZ, H.; SOLHEIM, H. Comparison of chitosans with different molecular weights as possible wood preservatives. **Journal Wood Science**, n. 51, p. 387-394, 2005.
18. EL-GAMAL, R.; NIKOLAIVITS, E.; ZERVAKIS, G. I.; ABDEL-MAKSoud, G.; TOPAKAS, E.; CHRISTAKOPOULOS, P. The use of chitosan in protecting wooden artifacts from damage by mold fungi. **Electronic Journal of Biotechnology**, n.

- 24, p. 70-78, 2016.
19. 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.
 20. GONZAGA, A. L. **Madeira: uso e conservação**. Brasília, DF: IPHAN / MONUMENTA. 246 p., 2006.
 21. GORGIJ, R.; TARMIAN, A.; KARIMI, A. N. Effect of chitosan on the mold resistance of wood and its surface properties. **International Journal of Lignocellulosic Products**. n. 1, v. 1, p. 39-49, 2014.
 22. 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.
 23. 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.
 24. HU, J.; SHEN, Y.; PANG, S.; GAO, Y.; XIAO, G.; LI, S.; XU, Y. Application of hinokitiol potassium salt for wood preservative. **Journal of Environmental Sciences**. v. 25 (Suppl.), p. S32–S35, 2013.
 25. INAMORI, Y.; MURO, C.; SAJIMA, E.; KATAGIRI, M.; OKAMOTO, Y.; TANAKA, H. Biological activity of purpurogallin. **Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry**, v. 61, n.5, p. 890–892, 1997.
 26. 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.
 27. 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.
 28. 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.
 29. 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.
 30. KLEIST, G.; SCHMITT, U. Evidence of accessory compounds in vessel walls of Sapelli heartwood (*Entandrophragma cylindricum*) obtained by transmission electron microscopy. **Holz Roh Werkst**, n. 57, p. 93–95, 1999.
 31. 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.
 32. LESAR, B.; KRALJ, P.; HUMAR, M. Montan wax improves performance of boron-based Wood preservatives. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v. 63, p. 309-310, 2009.
 33. LI, S.; FREITAG, C. M.; MORRELL, J. J.; OKABE, T. Antifungal effects of hinokitiol and its sodium salt for wood protection. **Bioresources**. v. 7, n. 4, p. 5312–5318, 2012. Disponível em: http://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_07_4_5312_Li_Antifungal_Effect_Hinokitiol_Wood_Protection/1775.
 34. 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.
 35. 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.
 36. 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.
37. 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.
 38. MENDES, A. S.; ALVES, M. V. S. **A degradação da madeira e sua preservação**. Brasília, IBDF/DPq-LPF, 1988.
 39. 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.
 40. 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.
 41. 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.
 42. 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.
 43. 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.
 44. 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.
 45. 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.
 46. 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.
 47. 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.
 48. 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.
 49. 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.
 50. 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.
 51. 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.
 52. 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.
 53. 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.
 54. SILVEIRA, A. G. da; SANTINI, E. J.; KULCZYNSKI, S. M.; TREVISAN, R.; WASTOWSKI, A. D.; GATTO, D. A. Tannic extract potential as natural wood preservative of *Acacia mearnsii*. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, n. 89, v. 4, p. 3031-3038, 2017.
 55. SINGH, P. M.; ANAYA, A. Effect of wood species on corrosion behavior of carbon steel and stainless steels in black liquors.

Corrosion Science, n. 49, p. 497–509, 2007.

56. SINGH, T.; SINGH, A. P. A review on natural products as wood protectant. **Wood Science Technology**, n. 46, p. 851–870, 2012.
57. 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.
58. SIVRIKAYA, CAN, A. Effect of weathering on wood treated with tall oil combined with some additives. **Maderas. Ciencia y tecnología** n. 18, v.4, p. 723-732, 2016.
59. SYOFUNA, A.; BANANA, A. Y.; NAKABONGE, A. Y. Efficiency of natural wood extractives as wood preservatives against termite attack. **Maderas. Ciencia y tecnología**. v. 14, n. 2, p. 155 – 163, 2012.
60. 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.
61. TEMIZ, A.; ALFREDSEN, G.; EIKENES, M.; TERZIEV, N. Decay resistance of Wood treated with boric acid and tall oil derivatives. **Bioresource Technology**, n.99, p. 2102.
62. 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 Tecnología**, v. 12, n.3, p. 253-257, 2010.
63. 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.
64. 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.
65. TREU, A.; LARNOY, E.; MILITZ, H. Leaching of new environmental friendly wood protection agents. In: BERGSTEDT,

A. 5., 2009, Copenhagen: Denmark. **Anais...** 75 Proceedings of the 5th meeting of the Nordic-Baltic Network in Wood Material Science and Engineering, n. 43, p. 33-40, 2009.

66. VÄHÄOJA, 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.
67. 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.
68. 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.
69. YANG, D. Q. Potential utilization of plat and fungal extracts for wood protection. **Forest Products Journal**, n. 59, p. 97 – 103, 2009.
70. YOSHIHIKO, I.; YOSHIKAZU, S.; YASUHIRO, M.; MITSUNOBU, S.; MASAOKI, S.; YUKO, K. Antifungal activity of hinokitiol-related compounds on wood-rotting fungi and their insecticidal activities. **Biological and Pharmaceutical Bulletin**, v. 23, n. 8, p. 995–997, 2000.