

PRODUTOS NATURAIS COMO PRESERVANTES PARA MADEIRAS DE RÁPIDO CRESCIMENTO – UMA REVISÃO

Kelly Bossardi¹, Ricardo Marques Barreiros²

Resumo: A madeira é um material universal, econômico, histórico e sustentável. A escassez de espécies resistentes à degradação 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 dos organismos xilófagos e necessitam de tratamentos preservantes. Os produtos preservantes, como CCA (cobre-cromo-arsênio) e CCB (cobre-cromo-boro), utilizados atualmente possuem elevado grau de toxicidade, sendo potenciais riscos para o ambiente e para a saúde humana. Assim, há uma crescente necessidade de desenvolver produtos químicos eficazes e não tóxicos para os seres humanos e para o meio ambiente. O direcionamento das pesquisas tem objetivado desenvolver produtos ambientalmente corretos e com viabilidade econômica. Uma alternativa é o uso do *Crude Tall Oil* (CTO), que é um resíduo da produção da polpa Kraft de coníferas resinosas. O *tall oil*, como agente de proteção, tem sido considerado promissor por reduzir significativamente a absorção de água capilar do alburno, removendo, assim, um dos fatores que favorecem a madeira a ser atacada por fungos e insetos: água, oxigênio e nutrientes. Pesquisas mostram que o *tall oil* pode ser utilizado puro, seja bruto ou destilado, ou em combinação com biocidas.

Palavras-chave: preservante; madeira; extrativos atóxicos; tall oil.

NATURAL PRODUCTS AS PRESERVATIVES FOR FAST GROWTH WOODS - A REVIEW

Abstract: Wood is a universal material, economic, historic and sustainable. The paucity of species resistant to biological degradation forced man to use other less durable, especially fast growing, from reforestation, as some species of *Eucalyptus* and *Pinus*. These species have

¹ Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá – Campus de Itapeva, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Itapeva, São Paulo, <kbossardi@pop.com.br; kbossardi@hotmail.com>

² Professor do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá – Campus de Itapeva, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Itapeva, São Paulo, <rmbarreiros@itapeva.unesp.br>

moderate or no resistance to wood decay organisms need special treatment and preservatives. The products currently used preservatives are highly toxic and are potential environmental hazards and human health. Thus, there is a growing need to develop effective chemicals, non-toxic to humans and the environment. The direction of research has aimed to develop environmentally friendly products and economic viability, and an alternative is the use of Crude Tall Oil (CTO), which is a waste processing coniferous softwood pulp for the production of kraft paper. The tall oil as a protective agent, has been considered a promising method for significantly reducing the capillary water absorption of sapwood, thereby removing one of the factors that favor the wood being attacked by fungi and insects: water, oxygen and nutrients. Research shows that the tall oil can be used neat, either fresh or distilled, or in combination with biocides.

Keywords: ultrasonic preservative; wood; nontoxic extractives; tall oil.

1 INTRODUÇÃO

A escassez de espécies resistentes à degradação 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 possuem moderada ou nenhuma resistência ao ataque dos organismos xilófagos e necessitam de tratamentos preservantes (PAES et al., 2005).

Aplicação de fungicidas e inseticidas é o método mais utilizado para controlar a deterioração por fungos e insetos em madeira. No entanto, o controle químico pode induzir a resistência dos fungos e dos insetos aos biocidas e também aos potenciais riscos para o ambiente e para a saúde humana. Os conservantes tradicionais eficazes são à base de metais, como cobre, cromo, zinco, arsênio, boro e flúor, e de compostos como creosoto e aminas. Assim, há uma crescente necessidade de desenvolver produtos químicos antifúngicos eficazes e não tóxicos para os seres humanos e para o meio ambiente (MACHADO et al., 2006).

Sabe-se que a eficácia dos sistemas tradicionais de preservação da madeira é devido ao efeito biocida dos produtos utilizados, portanto, matam os organismos xilófagos, porém, poluem o meio ambiente. As pesquisas por alternativas abrangem desde substâncias de origem natural, que são tóxicas aos organismos xilófagos, até sistemas que inibem um dos fatores: água, oxigênio ou nutrientes, que favorecem o desenvolvimento destes organismos. Apesar da eficiência comprovada de algumas alternativas ambientalmente corretas para o tratamento da madeira, a sua viabilidade econômica dificulta a utilização.

2 PESQUISAS SOBRE PRODUTOS PRESERVANTES

Devido à boa resistência natural que algumas espécies apresentam contra organismos de biodegradação, muitos estudos têm objetivado desenvolver produtos alternativos aos preservantes para madeira, utilizando os extrativos de plantas (CELOTO et al., 2008) e de madeira. Entre os extrativos de plantas, estão os óleos essenciais de plantas aromáticas (SBEGHEN, 2001), os extratos de plantas venenosas (GOKTAS et al., 2008) e os óleos extraídos das sementes/grãos. E, ainda, os extrativos da 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).

O óleo de linhaça (*Linum usitatissimum*) é considerado um dos tratamentos naturais de melhor resultado por ser secativo, proporcionando boa impermeabilidade e proteção. Além do óleo de linhaça (GONZAGA, 2006), estudos têm revelado que combinações com cobre-cromo (TREU et al., 2010) proporcionam melhores resultados de proteção. Outras fontes de estudo como preservantes para madeira são os óleos extraídos das sementes do nim (*Azadirachta indica* A. Juss) e de mamona (*Ricinus communis*). Todos os produtos à base de nim são completamente naturais, sendo atóxicos para os seres humanos, os animais domésticos e o meio ambiente. Frutos, sementes, óleo, folhas, cascas e raízes do nim possuem os mais variados usos antissépticos e antimicrobianos. Pesquisas mostram que o óleo de nim 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 nim na madeira, já que, após vinte dias em contato com o solo, o óleo de nim deteriora-se, 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, 2010).

Além da importância no curtimento de peles, os taninos são utilizados pela indústria de petróleo como agente dispersante para controlar a viscosidade de argilas na perfuração de poços, sendo também empregados no tratamento de água de abastecimento e residuárias, na fabricação de tintas e adesivos (PAES et al., 2006) e, em virtude de suas propriedades antifúngicas, vêm sendo testados contra organismos xilófagos como alternativas aos imunizantes para madeira. Os taninos vegetais ou naturais são extrativos que podem ser

encontrados em várias partes das plantas, como madeira (cerne), casca, frutos e sementes. As pesquisas abrangem a eficácia dos taninos isolados (ONUORAH, 2000; VITAL et al., 2001; COSTA et al., 2003; OLIVEIRA et al., 2005; BARBOSA et al., 2007) combinados com minerais (BERNARDIS; POPOFF, 2009) e ainda com outros produtos químicos com eficácia antifúngica consagrada (SEN et al., 2009).

Pesquisas também apontam que a quitosana, um subproduto das indústrias de processamento de crustáceos (camarão, krill, caranguejo e lagosta), tem provado minimizar o ataque dos fungos, no entanto, poucos estudos têm sido realizados sobre a aplicação de quitosana para madeira (EIKENES et al., 2005; SINGH et al., 2008; TREU et al., 2009; SATTOLO et al., 2010). É um polissacarídeo de ocorrência natural, atóxico, comestível, biodegradável e de baixo custo que tem sido encontrado em uma ampla variedade de fontes naturais (crustáceos, fungos, insetos, anelídeos, moluscos, celenterados etc). O efeito fungicida da quitosana está 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.

Outros produtos pesquisados nesta área são alguns resíduos e/ou subprodutos gerados em processos produtivos:

Ahn et al. (2008, 2010) obtiveram resultados promissores quanto ao desenvolvimento de preservantes para madeira rentáveis e ambientalmente favoráveis, formulados 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, o borato de sódio ou o hidróxido de amônia.

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

Temiz et al. (2008), Koski (2008) e Hyvönen et al. (2006) focaram seus estudos no desenvolvimento de alternativas aos preservantes atuais utilizando o *Crude Tall Oil* (CTO).

O *Crude Tall Oil*, ou simplesmente *tall oil*, é um subproduto renovável do processamento kraft de madeiras resinosas para a produção de celulose. É encontrado e extraído do licor residual do cozimento kraft, conhecido como “licor preto” (VÄHÄOJA et

al., 2005). Por ser proveniente das madeiras de coníferas, especialmente *Pinus*, é uma mistura de ácidos graxos, ácidos resínicos e insaponificáveis (SALES, 2007). A quantidade destes componentes varia com a idade e as espécies de madeira, com a localização geográfica e, também, com todas as operações antes e durante o processo de polpação (Tabela 1).

Tabela 1. Composição típica para o *Crude Tall Oil* (CTO)

Table 1. Typical composition for *Crude Tall Oil* (CTO)

Composição	Quantidade (%)
Ácidos Graxos	40 - 60
Ácidos Resínicos	30 - 55
Insaponificáveis	5 - 10

Em geral, o *tall oil* é considerado um dos óleos naturais, de fonte renovável, mais baratos do mercado mundial, não dependendo de intempéries climáticas e do solo, mas da produção de celulose e papel kraft de coníferas. O rendimento e a composição do *tall oil* podem variar, pois são influenciados pela quantidade de extrativos, pela qualidade e espécie da madeira e pelo tempo de estocagem antes do cozimento.

O rendimento de *tall oil* no Brasil foi relatado em 30 – 40 kg/t de celulose produzida. E dados estatísticos fornecidos em 2010 pela Associação Brasileira de Celulose e Papel têm mostrado a produção anual de 14 milhões de toneladas de celulose, indicando potencial crescimento para essa industrialização.

Segundo Sales, devido a sua disponibilidade e baixo custo, há uma grande diversidade de usos para o *tall oil*, incluindo produtos emulsificantes, óleos de brocas, materiais de junção e colagem, indústria de sabões, esmaltes, tintas etc. Em geral, o *tall oil* pode ser refinado resultando em vários tipos de *tall oil* com diferentes composições químicas. Na Figura 1, são listados os principais campos de aplicação dos produtos destilados do *tall oil*.

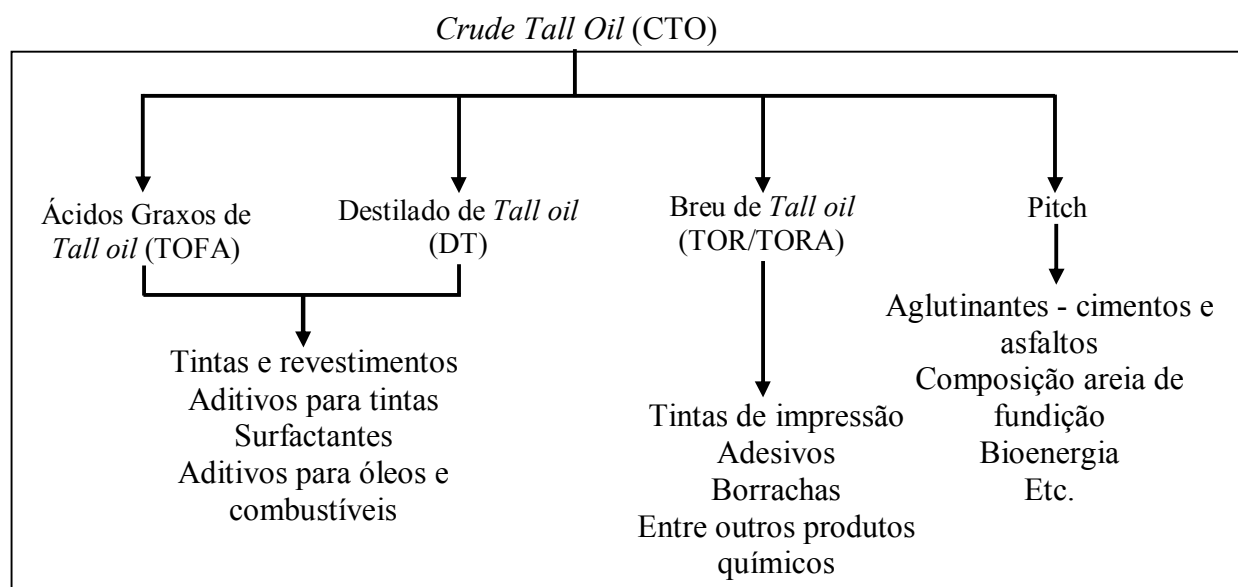


Figura 1. Produtos destilados obtidos do *Crude Tall Oil (CTO)*

Figure 1. Distillates obtained from *Crude Tall Oil (CTO)*

Algumas utilizações do *tall oil* assemelham-se às do TOFA e do DT, porém com a destilação do CTO, as características são mais uniformes aos produtos obtidos (RAMOS; GARCIA, 2007).

Extrativos da madeira são conhecidos por serem a principal fonte de resistência à deterioração natural da madeira, atuando como conservantes de madeira natural (KOSKI, 2008), e 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 a ser atacada por fungos e insetos: água, oxigênio e nutrientes (HYVÖNEN et al., 2006). Esta repelência deve-se aos seus precursores, que são extratos encontrados, principalmente, em árvores coníferas (KOSKI, 2008; TEMIZ et al., 2008).

Hyvönen et al. (2006) e Koski (2008) investigaram a eficiência em repelir água do *tall oil* bruto e emulsionado em água. Tratamentos com *tall oil* bruto reduzem 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.

Segundo Temiz et al. (2008), o *tall oil* e seus derivados são adequados como conservantes de madeira ecológica, uma vez que combinam efeitos fungicida e repelência à água.

4 CONCLUSÕES

O aumento da preocupação com as questões ambientais, com a saúde dos operadores de processos de tratamento preservante e dos consumidores da madeira e, ainda, com o reaproveitamento destas madeiras tratadas após seu uso, tem gerado a necessidade de desenvolvimento de novos produtos. As pesquisas sobre os diferentes produtos para preservação de madeiras são abrangentes. O *tall oil* tem obtido resultados positivos, mostrando ser eficaz como agente protetor. Pode ser utilizado puro, seja bruto ou destilado, e ainda em misturas com biocidas eficientes. Mas a preservação da madeira com produtos de *tall oil* é uma aplicação relativamente nova, e pesquisas ainda são necessárias, incluindo os aspectos ambientais e econômicos.

5 REFERÊNCIAS

- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- BERNARDIS, A. C., POPOFF, O. Durability of *Pinus elliottii* wood impregnated with quebracho Colorado (*Schinopsis balansae*) bio-protectives extracts and CCA. **Maderas - Ciencia y tecnologia**, v.11, n.2, p. 107-115, 2009.
- 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.
- 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**, Maringá, v. 30, n. 1, p. 1-5, 2008.

- 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.
- EIKENES, M.; ALFREDSEN, G.; CHRISTENSEN, B. E.; MILITZ, H.; SOLHEIM, H. Comparation of chitosans with different molecular weights as possible wood preservatives. **Jounal Wood Science**, n. 51, p. 387-394, 2005.
- 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.
- GONZAGA, A. L. **Madeira: uso e conservação**. Brasília, DF: IPHAN / MONUMENTA. 246 p., 2006.
- 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.
- KOSKI, A. **Applicability of crude tall oil for wood protection**. 2008. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Processos e de Engenharia Ambienta - Faculdade de Tecnologia - Universidade de Oulu, Finlândia, 2008.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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**, Viçosa, v. 29, n. 5, p. 819-826, 2005.
- ONUORAH, E. O. The Wood preservative potentials of heartwood extracts of *Milicia excelsa* and *Erythrophleum suaveolens*. **Bioresource Technology**, n. 75, p. 171-173, 2000.
- 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.; DE MELO, R. R.; DE LIMA, C. R. Resistência natural de sete madeiras a fungos e cupins xilófagos em condições de laboratório. **Cerne**, Lavras, v.12, n.3, p. 232-238, jul./set. 2006
- 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**, Lavras, v.13, n.2, p. 160-169, abr./jun. 2007.

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**, Lavras, v.16, n.1, p. 105-113, jan./mar. 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**, Viçosa, v. 33, n. 1, p. 21-26, 2009.

SALES, H. J. S. **Esterificação seletiva para a separação de esteróis, ácidos resínicos e ácidos graxos do resíduo 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.

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.

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.

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. 2102-2106, 2008.

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

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.

VITAL, B. R.; SHIMADA, A. N.; VALENTE, O. F.; DELLA LUCIA, R. M.; PIMENTA, A. dos S. Avaliação dos taninos da casca de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden como preservativo de madeira. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 25, n.2, p. 245-256, 2001.