

RELAÇÃO DA HIDROFOBICIDADE DO TALL OIL E DERIVADOS COM A BIODETERIORAÇÃO DE MADEIRAS DE RÁPIDO CRESCIMENTO

RELATION OF HYDROPHOBICITY OF TALL OIL AND BY-PRODUCTS TO BIODETERIORATION OF FAST-GROWTH WOOD

Kelly Bossardi Dias¹

Ricardo Marques Barreiros²

Resumo: O aumento da preocupação com as questões ambientais, com a saúde dos operadores de processos de tratamento preservativo e dos consumidores de madeira, e ainda com o reaproveitamento dessas madeiras tratadas após seu uso, tem gerado a necessidade de desenvolvimento de novos produtos. Assim, o direcionamento das pesquisas tem objetivado desenvolver produtos ambientalmente corretos e com viabilidade econômica. 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. Então, para evitar o ataque desses organismos, algumas pesquisas têm objetivado em remover um desses fatores, por exemplo, a água com o uso de produtos hidrofóbicos. O objetivo deste estudo foi testar a hidrofobicidade de três derivados do licor negro aplicados em duas espécies de madeiras de reflorestamento: *Pinus elliottii* e *Eucalyptus grandis*. As alternativas de *Tall Oil* testadas foram o *Crude Tall Oil* (CTO), que é um subproduto do 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). Foi constatado que não é somente a hidrofobicidade que inibe a ação dos microrganismos. A taxa de penetração no lenho da madeira e a presença de insaponáveis podem ser indicativos na melhor resistência à biodeterioração.

Palavras-chave: Licor Negro; Aproveitamento de Resíduo; Preservativo; Hidrofobicidade; Biodeterioração da madeira.

Abstract: The increase of concern in relation to environmental issues, to the health of operators of preservation treatment processes and to the consumers of wood, and even to the reutilization of this treated wood after its usage, has generate the need to develop new products. Thus, the orientation of researches has as objective to develop environmentally friendly products with economic viability. There are several other ways to approach the preservation of wood without using toxicity as a mechanism of efficiency. One approach is to interfere in the metabolism of the aggressive organism. There is a close relationship between humidity level of wood and its biodeterioration.

1 Doutora em Engenharia Mecânica (Materiais Lignocelulósicos) pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP); E-mail: kbossardi@gmail.com

2 Doutor em Recursos Florestais pela Universidade de São Paulo (USP); Atualmente é Professor Associado da Universidade Estadual Paulista - Unesp/Campus de Itapeva; E-mail: rmbarreiros@itapeva.unesp.br

Therefore, to avoid the attack of such organisms, some researches aim at removing one of these factors, for example, the water, using hydrophobic products. The objective of this study was to test the hydrophobicity of three by-products of black liquor applied on two species of reforestation wood: *Pinus elliottii* and *Eucalyptus grandis*. The tested alternatives of Tall Oil were the Crude Tall Oil (CTO), which is a by-product from the resinous conifer pulp in the production of kraft paper, and two by-products of CTO refining, naming the Light Oil (LO) and Ejector Oil (EO). It was observed that it is not only hydrophobicity that suppresses the actions of microorganisms. The penetration rate in the wood of the timber and the presence of the unsaponable products can be a sign of better resistance to biodeterioration.

Key words: Black Liquor; Waste Reuse; Preservative; Hydrofobicity; Biodeterioration of Wood.

INTRODUÇÃO

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.

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). Segundo Scheffer (1973) níveis ótimos de umidade da madeira para a maioria dos fungos se situa entre 40% e 80%, acima do PSF. 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 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. 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.

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 (KOSKI, 2008).

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 desse 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.*, 2017).

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 dessas substâncias. Óleos naturais parecem ser capazes de impedir a absorção de água pela madeira, e a sua composição química e física são promissores (PAAJANEN e RITSCHKOFF, 2002).

Investigações feitas com *Tall Oil* indicam o seu potencial como agente protetor da madeira. Alfredsen *et al.* (2004), Anita *et al.* (2014), Durmaz *et al.* (2015), Hyvönen *et al.* (2006), Jermer *et al.* (1993), Koski (2008), Paajanen e Ritschkoff (2002), Sivrikaya e Can (2016), Temiz *et al.* (2008) e Vähöja *et al.* (2005) 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 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 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%.

Vähäoja 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) verificaram que a resistência a Biodeterioração da maderira Jabon (*Anthocephalus cadamba* Miq.), melhorou ao ataque de fungos de podridão branca e parda em relação a amostra de madeira não tratada. Já, Durmaz et al. (2015) constataram o aumento da durabilidade do alburno do pinheiro da Escócia. Ambos os estudos utilizaram o Tall Oil Crude (CTO) como agente protetor a biodeterioração.

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.

Existem várias outras maneiras de abordar a preservação da madeira sem a utilização de toxicidade como o mecanismo de eficácia. Há uma relação muito estreita entre o teor de umidade da madeira e sua biodeterioração (ROWELL, 2016). Então, para evitar o ataque desses organismos, algumas pesquisas têm objetivado limitar a água com o uso de produtos hidrofóbicos.

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). Essa repelência se deve aos seus precursores, que são extratos encontrados, principalmente, em árvores coníferas (KOSKI, 2008; TEMIZ et al., 2008).

Nesse contexto, o Tall Oil, que é um óleo natural de fonte renovável e apresenta propriedades hidrofóbicas pode ser uma alternativa. O Tall Oil é um subproduto gerado industrialmente da produção da celulose kraft. A quantidade desses 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).

O Crude Tall Oil (CTO) bruto pode ser refinado para vários tipos de Tall Oil com diferentes composições químicas. 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), são utilizados na fabricação de tintas, aditivos para óleos e combustíveis, borrachas, adesivos, etc. Além dos produtos comerciais já citados, são subprodutos do fracionamento o Óleo Ejetor (OE) e o Light Oil (LO) que não possuem aplicação comercial, e são produtos de interesse nessa pesquisa, por apresentarem precursores de inibição à ação dos microorganismos de biodeterioração.

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), o Light Oil (LO) e o Óleo Ejetor (OE). E, verificar se o principal mecanismo de inibição à ação dos organismos de biodeterioração do CTO e seus derivados é a hidrofobicidade, conforme relata KOSKI (2008).

MATERIAL E MÉTODOS

Madeira

Duas espécies de madeira de rápido crescimento foram amostradas neste estudo: *Pinus elliotti* e *Eucalyptus grandis* com 18 e 8 anos de idade, respectivamente. Para o *Pinus* as amostras foram retiradas das costaneiras da madeira adulta. E para o *Eucalyptus*, as amostras foram retiradas do alburno. Todos os corpos de prova foram submetidos ao processo de secagem em estufa a 40 + 2°C até umidade de 12%. Após acondicionados em estufa a 25+3°C. Foram utilizados para os ensaios corpos de prova de 2,5 x 2,5 x 5,0 cm.

Derivados do licor negro

O efeito de três amostras de *Tall Oil* com composição química variável, foram testados separadamente em duas classes de madeiras – *Pinus elliotti* e *Eucalyptus grandis*. As amostras de *Tall Oil* foram preparadas por dissolução de cada um deles em isopropanol.

As amostras utilizadas para este estudo são o *crude tall oil* (CTO), o óleo ejetor (OE) e o *light oil* (LO). 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 amostras de Tall Oil foram preparadas por dissolução de cada um deles em isopropanol. A concentração da solução era de 25% (p/v), que é a razão entre o peso da amostra e o volume de solvente.. Os sistemas preservativos testados estão descritos na Tabela 1. Os sistemas de tratamentos preservativos em estudo foram aplicados nos corpos de prova, a temperatura ambiente, conforme descritos na Tabela 2. Os sistemas preservativos foram aplicados nos corpos de prova conforme instruções adaptadas da ASTM D1413 (2007).

Tabela 1 - Composição dos sistemas preservativos

Sistema Preservativo	Composição
CTO	25% (m/v) em isopropanol
LO	25% (m/v) em isopropanol
OE	25% (m/v) em isopropanol

Tabela 2 - Etapas dos processos de aplicação

Sistemas preservativos	Etapas	Processo aplicação dos sistemas nos Corpos de Prova
CTO LO OE	1	Vácuo inicial de 600 mmHg por 30 minutos.
	2	Aplicação do produto (CTO, LO ou OE) sob vácuo.
	3	Vácuo de 600 mmHg por 30 minutos com o produto aplicado.
	4	Amostras retiradas e secas ao ar.

Medida de ângulo de Contato (Goniômetro):

Para avaliar a hidrofobicidade dos sistemas aplicados foram realizadas medidas do ângulo de contato. É uma medida macroscópica que permite a determinação da energia de superfície de um determinado material. 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 (BURKARTES, 2015). As superfícies podem classificar-se de acordo com seu ângulo de contato, como ilustra a Tabela 3.

Tabela 3 - Classificação de superfícies de acordo com o ângulo de contato

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

Fonte: Burkartes (2015)

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 nessas três direções para as duas amostras de madeiras analisadas. 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, $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 60%.

Ensaio de apodrecimento acelerado e perda de massa:

Os corpos de prova também foram submetidos a ensaios de apodrecimento – simulador de campo em laboratório com fungos apodrecedores de podridão branca, *Trametes versicolor* (L.; Fr.) Pilát. Os 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 (mal-te 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. O solo utilizado para esse ensaio foi coletado no Campus 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. Desse modo, os tratamentos foram estabelecidos na combinação das duas espécies de madeira e os três 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.

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 (PM) de cada amostra, causada por fungos foi calculada pela Equação (1):

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

Diferença de massa:

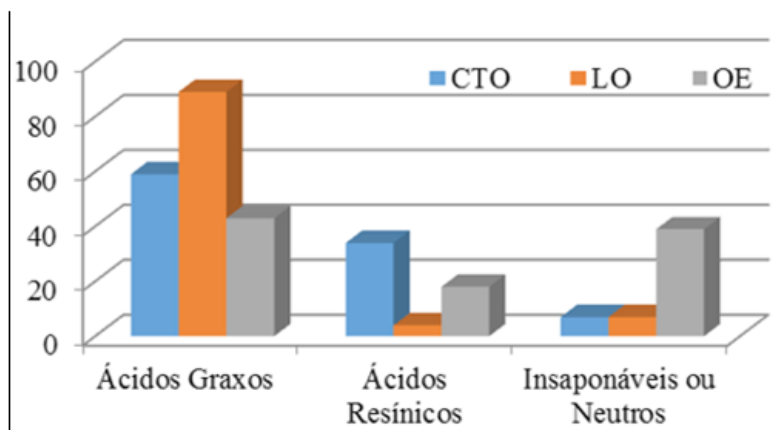
Outro ensaio realizado foi a diferença de massa. A determinação da massa foi realizada para verificar quanto os sistemas preservativos podem alterar a massa dos corpos de prova de pinus e eucalipto. As amostras utilizadas para determinação da massa, foram acondicionadas em dessecador durante 6 meses 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 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.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Composição Química:

A Figura 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), 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 à degradação térmica dos ácidos graxos e resínicos durante o processo de fracionamento térmico.

Figura 1 - Resultado da análise cromatográfica das amostras de CTO, LO e OE



Medida do ângulo de contato (Goniômetro):

Os resultados do ensaio Goniométrico mostraram que os corpos de prova tratados com as amostras de CTO, LO e o OE melhoram a ação de repelência à água, conforme mostra a Tabela 4.

Tabela 4 - Resultado da medida do ângulo de contato

Sistemas preservativos	<i>Pinus eliottii</i>	<i>Eucalyptus Grandis</i>
SEM TRATAMENTO AB	<p>≈ 0 (ZERO) SUPER-HIDRÓFILA</p>	<p>23 - 26° HIDRÓFILA</p>
CTO AB + CTO CTO / AB	<p>64 - 70° INTERMEDIÁRIA</p>	<p>64 - 70° INTERMEDIÁRIA</p>
LO AB + LO LO / AB	<p>120 - 125° HIDRÓFOBA</p>	<p>120 - 125° HIDRÓFOBA</p>
OE AB + OE OE / AB	<p>56 - 58° INTERMEDIÁRIA</p>	<p>62 - 64° INTERMEDIÁRIA</p>

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. As amostras de Pinus sem tratamento apresentaram ângulo de contato próximo de 0 (zero), mostrando ser super-hidrófilas; e as amostras de Eucalyptus, nas mesmas condições, apresentaram variações do ângulo de contato entre 23 e 26°, 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°. Esse resultado mostra que o sistema em estudo diminui a hidrofiliidade. Já, as amostras tratadas com LO mostraram ser hidrofóbicas, com ângulos de contato variando entre 120 e 125°. 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.

Ensaio de apodrecimento acelerado e perda de massa:

Quanto ao ensaio de apodrecimento, os corpos de prova foram avaliados semanalmente para acompanhar o crescimento dos micélios do fungo. Observou-se a presença de outro biodegradador com micélios de coloração verde. Isso se deve ao fato da terra não ter sido esterilizada. 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. Nas amostras tratadas com CTO e com LO, observou-se alterações na 4ª semana; e com OE na 5ª semana. 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.

As amostras que apresentaram melhor resultado de resistência ao ataque do fungo de podridão branca foram as tratadas com OE e, conseqüentemente, obtiveram a menor perda de massa, conforme mostra a Tabela 5. Todos sistemas testados aumentam a resistência à podridão branca, porém com algumas observações:

- Todos os sistemas preservativos mostraram melhora na resistência alterando a classe de não-resistente (amostras sem tratamento) para resistência moderada. Essa ligeira melhora pode ser devido à hidrofobicidade que todos apresentam, porém em níveis diferentes;
- Os sistemas com OE foram os que apresentaram menor perda de massa, mostrando que pode ter algum composto que inibe a ação do fungo de podridão branca.

Tabela 5. Classificação quanto à perda de massa das amostras submetidas ao ensaio de apodrecimento acelerado

SISTEMAS PRESERVATIVOS	PERDA DE MASSA (%)		CLASSE DE RESISTÊNCIA (ASTM D-2017, 2005)	
	<i>Pinus</i>	<i>Eucalyptus</i>	<i>Pinus</i>	<i>Eucalyptus</i>
Sem Tratamento	45,35	48,11	Não-resistente	Não-resistente
CTO	42,78	44,07	Resistência Moderada	Resistência Moderada
LO	40,09	40,42	Resistência Moderada	Resistência Moderada
OE	39,07	39,18	Resistência Moderada	Resistência Moderada

Diferença de massa:

A presença de todos os sistemas preservativos aumentou a massa dos corpos de prova. Esse aumento comprova a fixação dos sistemas aplicados na madeira. A Tabela 6 mostra 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. Essa diferença de 4% no aumento da massa entre as espécies pode ser devido à menor densidade característica do pinus, indicando maior permeabilidade. 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 comportamento de aumento quanto à espécie da madeira. Esse aumento, para os sistemas com Tall Oil, pode ser devido aos sistemas preservativos ficarem retidos no lenho. 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 à total penetração dos sistemas nos corpos de prova.

Tabela 6. Massa dos corpos de prova de *Pinus elliottii*. e *Eucalyptus grandis*

Madeira	Sistema de tratamento	Massa (g)	Aumento da massa (%)
Pinus	Sem tratamento	9,1605	-----
	CTO	10,7531	14,8
	LO	10,9145	16,1
	OE	10,8021	15,2
Eucalipto	Sem tratamento	14,8708	-----
	CTO	15,9430	6,7
	LO	16,0984	7,6
	OE	16,0232	7,2

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

CONCLUSÕES

A amostra que apresentou resultados mais satisfatórios para potencial uso como preservante para madeira foi o OE, um subproduto do fracionamento do CTO.

A literatura descreve que as resistências à biodeterioração dos diversos Tall Oil's são devido somente à hidrofobicidade. Essa informação não se comprova nos resultados dos ensaios realizados neste trabalho. O sistema que apresentaram maior resistência ao fungo de podridão branca foi com OE, que apresentou resultado intermediário de hidrofobicidade, mostrando apresentar outro fator de resistência à biodeterioração.

Quanto à diferença de massa, observou-se que os corpos de prova submetidos aos tratamentos com OE obtiveram aumento da densidade em relação à penetração desses sistemas preservativos no lenho das amostras. Comparando com os resultados de apodrecimento acelerado, foram as amostras que obtiveram maior resistência a podridão branca.

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

REFERÊNCIAS

GALFREDSEN, 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.

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.

BURKARTES, E. Desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas de politetrafluoretileno. 138 f. Tese D. Sc. Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

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.

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.

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.

KOSKI, A. Applicability of crude tall oil for wood protection. Departamento de Processos e de Engenharia Ambienta - Faculdade de Tecnologia - Universidade de Oulu, Finlândia. Dissertação M. Sc., 104 p. 2008.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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. 2017.

VÄHÄOJA, P.; PILTONEN, P.; HYVÖNEN, A. NIINIMÄRKI; 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.