

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Desenvolvimento Tecnológico
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Dissertação



Eficiência de preservantes fungicidas em madeiras de *Eucalyptus dunnii* e *Pinus elliottii*

Ezequiel Gallio

Pelotas, 2017.

Ezequiel Gallio

**Eficiência de preservantes fungicidas em madeiras de *Eucalyptus dunnii* e
*Pinus elliottii***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Beltrame

Co-Orientador (es): Prof. Dr. Darci Alberto Gatto
Prof. Dra. Marília Lazarotto

Pelotas, 2017.

Ezequiel Gallio

Eficiência de preservantes fungicidas em madeiras de *Eucalyptus dunnii* e *Pinus elliottii*.

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

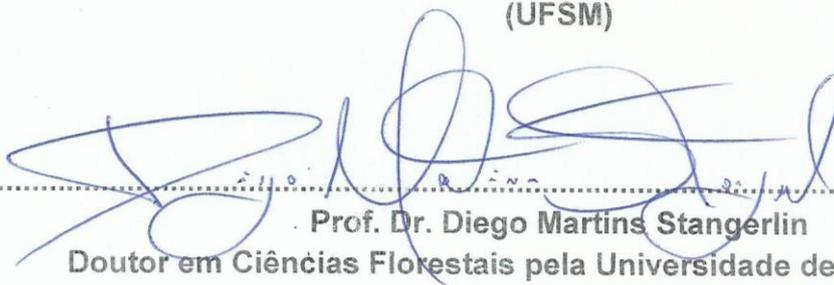
Data da Defesa: 03/02/2017

Banca examinadora:



Prof. Dr. Rafael Beltrame (Orientador)

Doutor em Engenharia Florestal pela Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)



Prof. Dr. Diego Martins Stangerlin

Doutor em Ciências Florestais pela Universidade de Brasília (UnB)



Prof. Dra. Patrícia Soares Bilhalva dos Santos

Doutora em Engenharia de Materiais Renováveis pela Universidade do País Vasco (UPV)

Dedico este trabalho aos meus pais José Jaques e Vaini,

E a minha irmã Meliny.

Agradecimentos

Á Deus, pela força e sabedoria para contornar os momentos difíceis.

Á minha família inteira pelo apoio e suporte incondicional e por sempre acreditarem que com muito esforço os objetivos traçados podem ser atingidos, apesar dos percalços.

Ao meu orientador, Rafael Beltrame, pela amizade, auxílio e disponibilidade em aconselhar e ajudar na realização das tarefas propostas, e na solução de problemas.

Aos coorientadores Marília Lazarotto e Darci Alberto Gatto, pela ajuda e conselhos no desenvolvimento da pesquisa.

Aos professores Dra. Patrícia Soares Bilhalva dos Santos e Dr. Jalel Labidi, e técnicos de laboratório pela possibilidade de realizar algumas análises na Espanha.

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, principalmente aos professores Margarete Gonçalves e Neftalí Carreño.

Aos colegas de pós-graduação Débora Ribes, Paula Zanatta, Sabrina Finatto, Matheus Peres, William Gamino e demais colegas pela amizade e contribuições científicas para o desenvolvimento do trabalho.

Ao pessoal do laboratório de propriedades físicas e mecânicas da madeira, do curso de Engenharia Industrial Madeireira pela ajuda para realizar as análises.

A CMPC Celulose Rio Grandense pela doação das madeiras de *Eucalyptus*.

À Montana Química Ltda. pela doação dos produtos preservantes de madeira.

À CAPES pela concessão de bolsa de mestrado.

À todos os integrantes do grupo de pesquisa Ciência da Madeira.

Aos demais colegas e amigos não citados, mas que de uma forma ou outra contribuíram para a execução dessa pesquisa.

Obrigado!

***“Aqueles que se sentem satisfeitos sentam-se e nada fazem.
Os insatisfeitos são os únicos benfeitores do mundo”.***
(WALTER S. LANDOR)

Resumo

GALLIO, Ezequiel. **Eficiência de preservantes fungicidas em madeiras de *Eucalyptus dunnii* e *Pinus elliottii***. 2017. 107 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2017.

Este estudo teve como objetivo avaliar a influência de produtos fungicidas nas propriedades físicas, mecânicas, químicas e biológicas em madeiras de *Eucalyptus dunnii* e *Pinus elliottii*. Para isso, obtiveram-se corpos de prova com dimensões de 2,5 x 2,5 x 0,9cm (tangencial, radial e longitudinal, respectivamente), os quais foram tratados com borato de cobre cromatado (CCB), piretróides sintéticos e carbamatos (PSC), e quelato de cobre e carbamatos (QCC), sendo utilizadas as concentrações de 2%, 4% e 6%. O processo de impregnação em autoclave aplicado foi o de vácuo pressão, durante o período de 90 minutos, com pressão de 8 kgf/cm². Posteriormente, verificou-se a influência dos tratamentos na massa específica básica (μ_b) e aparente (12% de umidade) – ($\mu_{ap12\%}$), no teor de umidade de equilíbrio (TUE), na dureza Janka. Outras variáveis analisadas foram a perda de massa (PM) e as alterações nas propriedades de dureza e teor de umidade provocadas pela deterioração das amostras submetidas ao ensaio de apodrecimento acelerado com o fungo de podridão branca *Ganoderma applanatum*. Utilizou-se a análise por espectroscopia no infravermelho (FTIR), na região compreendida entre 1800cm⁻¹ à 600cm⁻¹, para verificar a influência dos tratamentos preservantes e deterioração causada pelo fungo nas variações de composição química das madeiras. O emprego dos tratamentos preservantes influenciaram significativamente as massas específicas da madeira, sendo que o produto à base piretróides sintéticos e carbamatos causou decréscimo nas massas específica de ambas as espécies. Os tratamentos com borato de cobre cromatado apresentaram os maiores aumentos no teor de umidade e dureza Janka. Quanto a deterioração pelo fungo, as perdas de massa foram de 4,6% para o *Eucalyptus dunnii* e 11,9% para o *Pinus elliottii*, em seus respectivos tratamentos grupos controle. Essa deterioração causou aumento no teor de umidade de equilíbrio das madeiras e diminuição na dureza Janka das madeiras. Observou-se para a espécie *Eucalyptus dunnii* a existência de uma correlação alta, diretamente proporcional e significativa entre a perda de massa com o teor de umidade (99%), e alta e inversamente proporcional com a dureza (85%). Para a madeira de *Pinus elliottii*, obteve-se uma correlação alta, diretamente proporcional e significativa para a perda de massa e o teor de umidade (99%), enquanto a relação entre a perda de massa e a dureza não foi significativa. A técnica de FTIR mostrou-se uma importante ferramenta na caracterização dos materiais, uma vez que apresentou espectros consistentes com a degradação ocorrente em ambas as espécies, tanto pelos tratamentos, quanto pelo ataque do fungo. Visualizando os resultados obtidos, notou-se a importância do conhecimento adquirido acerca da eficiência dos ingredientes ativos dos produtos na preservação de madeiras, assim como a possibilidade de causar algumas alterações nas propriedades tecnológicas das madeiras de *Eucalyptus dunnii* e *Pinus elliottii*, em relação aos tratamentos dos grupos controle.

Palavras-chave: podridão branca; preservação da madeira; propriedades tecnológicas; espectroscopia no infravermelho;

Abstract

GALLIO, Ezequiel. **Efficiency of fungicidal preservatives in *Eucalyptus dunnii* and *Pinus elliottii* woods.** 2017. 107 f. Dissertation (Master Degree in Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2017.

This study aimed to evaluate the influence of fungicides products on physical, mechanical, chemical and biological properties in *Eucalyptus dunnii* and *Pinus elliottii* woods. For this, there were obtained specimens with 2.5 x 2.5 x 0.9 (tangential, radial and longitudinal, respectively) dimensions, which were treated with chromated copper borate (CCB), synthetic pyrethroids and carbamates (PSC), and copper chelate carbamate (QCC), being used 2%, 4% and 6% concentrations for each product. The autoclave impregnation process applied was the vacuum pressure, during 90 minutes period, with 8kgf/cm² of pressure. Subsequently, it was verified the influence of the treatments on the basic (μ_b) and apparent specific mass (12% moisture) – ($\mu_{ap12\%}$), on the equilibrium moisture content (TUE) and on the Janka hardness. Other variables evaluated were the mass loss (PM) and changes on hardness and moisture content properties caused by the deteriorations of the samples submitted to the accelerated rotting decay test with the white rot fungus *Ganoderma applanatum*. It was used the infrared spectroscopy (FTIR) analysis, in the region between 1800cm⁻¹ and 600cm⁻¹, to verify the influence of preservatives treatments and deterioration caused by the fungus in the variations of wood chemical composition. The use of preservative treatments influenced significantly the specific mass of the wood, and the synthetic pyrethroids and carbamates product caused a decrease the specific mass for both species. The treatments with chromated copper borate showed the highest increases on moisture content and Janka hardness. As for fungus deterioration, mass loss were 4.6% for *Eucalyptus dunnii* and 11.9% for *Pinus elliottii*, in there control groups treatments. This deterioration caused an increase in the equilibrium moisture content of the wood and decrease in the woods Janka hardness. *Eucalyptus dunnii* showed a high, directly proportional and significant correlation between the loss of mass with the moisture content (99%), and high and inversely proportional to the hardness (85%). For *Pinus elliottii* wood was found a high, directly proportional and significant correlation for mass loss and moisture content (99%), while the relationship between mass loss and hardness was not significant. The FTIR technique proved to be an important tool in the characterization of the materials, since it presented spectra consistent with the degradation occurring in both species, both by treatments and fungus. Visualizing the results obtained it was noted the importance of the knowledge acquired about of the products active ingredient efficiency on the wood preservation, as well as the possibility of causing some changes in the technological properties of *Eucalyptus dunnii* and *Pinus elliottii* woods, in relation to the treatments of the control groups.

Key-words: accelerated rotting; wood preservation; technological properties; infrared spectroscopy;

Lista de Figuras

Figura 1	Estrutura parcial da celulose com cadeias de moléculas de glucose.....	24
Figura 2	Formação das microfibrilas, zona cristalina e amorfas.....	24
Figura 3	Açúcares que compõem as polioses.....	25
Figura 4	Estrutura química dos precursores primários da lignina: 1 – álcool <i>p</i> -cumarílico; 2 – álcool coniferílico; 3 – álcool sinapílico.....	26
Figura 5	Percentual aproximado de compostos químicos empregados em soluções preservantes.....	32
Figura 6	Modos vibracionais normais de moléculas.....	34
Figura 7	Caracterização esquemática das etapas desenvolvidas no estudo.....	36
Figura 8	Dimensionamento dos corpos de prova (A) e das placas suporte (B) em mm.....	37
Figura 9	Autoclave horizontal utilizada para impregnação dos produtos na madeira.....	40
Figura 10	Frasco com solo e placa suporte utilizados no experimento de apodrecimento acelerado.....	41
Figura 11	Amostra de madeira de <i>Pinus elliottii</i> , antes (A) e após (B) ensaio de dureza Janka.....	44
Figura 12	Equipamento para espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier empregado na análise química qualitativa.....	45
Figura 13	Amostras de <i>Eucalyptus dunnii</i> com o fungo de podridão branca <i>Ganoderma applanatum</i> após período de 16 semanas: A = controle; B = CCB 4%; C = PSC 4%; D = QCC 4%.....	55
Figura 14	Amostras de <i>Pinus elliottii</i> com o fungo de podridão branca <i>Ganoderma applanatum</i> após período de 16 semanas: A = controle; B = CCB 4%; C = PSC 4%; D = QCC 4%.....	55

Figura 15	Espectros FTIR da madeira de <i>Eucalyptus dunnii</i> antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo <i>Ganoderma applanatum</i>	64
Figura 16	Espectros FTIR da madeira de <i>Eucalyptus dunnii</i> preservada com CCB, concentração de 2%, antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo <i>Ganoderma applanatum</i>	65
Figura 17	Espectros FTIR da madeira de <i>Eucalyptus dunnii</i> preservada com o CCB, concentração de 4%, antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo <i>Ganoderma applanatum</i>	65
Figura 18	Espectros FTIR da madeira de <i>Eucalyptus dunnii</i> preservada com CCB, concentração de 6%, antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo <i>Ganoderma applanatum</i>	66
Figura 19	Espectros FTIR da madeira de <i>Eucalyptus dunnii</i> preservada com PSC, concentração de 2%, antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo <i>Ganoderma applanatum</i>	67
Figura 20	Espectros FTIR da madeira de <i>Eucalyptus dunnii</i> preservada com PSC, concentração de 4%, antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo <i>Ganoderma applanatum</i>	67
Figura 21	Espectros FTIR da madeira de <i>Eucalyptus dunnii</i> preservada com PSC, concentração de 6%, antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo <i>Ganoderma applanatum</i>	68
Figura 22	Espectros FTIR da madeira de <i>Eucalyptus dunnii</i> preservada com QCC, concentração de 2%, antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo <i>Ganoderma applanatum</i>	69
Figura 23	Espectros FTIR da madeira de <i>Eucalyptus dunnii</i> preservada com QCC, concentração de 4%, antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo <i>Ganoderma applanatum</i>	69
Figura 24	Espectros FTIR da madeira de <i>Eucalyptus dunnii</i> preservada com QCC, concentração de 6%, antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo <i>Ganoderma applanatum</i>	70
Figura 25	Espectros FTIR da madeira de <i>Pinus elliottii</i> antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo <i>Ganoderma applanatum</i>	71

Figura 26	Espectros FTIR da madeira de <i>Pinus elliottii</i> preservada com CCB, concentração de 2%, antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo <i>Ganoderma applanatum</i>	72
Figura 27	Espectros FTIR da madeira de <i>Pinus elliottii</i> preservada com CCB, concentração de 4%, antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo <i>Ganoderma applanatum</i>	72
Figura 28	Espectros FTIR da madeira de <i>Pinus elliottii</i> preservada com CCB, concentração de 6%, antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo <i>Ganoderma applanatum</i>	73
Figura 29	Espectros FTIR da madeira de <i>Pinus elliottii</i> preservada com PSC, concentração de 2%, antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo <i>Ganoderma applanatum</i>	74
Figura 30	Espectros FTIR da madeira de <i>Pinus elliottii</i> preservada com PSC, concentração de 4%, antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo <i>Ganoderma applanatum</i>	74
Figura 31	Espectros FTIR da madeira de <i>Pinus elliottii</i> preservada com PSC, concentração de 6%, antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo <i>Ganoderma applanatum</i>	75
Figura 32	Espectros FTIR da madeira de <i>Pinus elliottii</i> preservada com QCC, concentração de 2%, antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo <i>Ganoderma applanatum</i>	76
Figura 33	Espectros FTIR da madeira de <i>Pinus elliottii</i> preservada com QCC, concentração de 4%, antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo <i>Ganoderma applanatum</i>	76
Figura 34	Espectros FTIR da madeira de <i>Pinus elliottii</i> preservada com QCC, concentração de 6%, antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo <i>Ganoderma applanatum</i>	77

Lista de Tabelas

Tabela 1	Parâmetros preferenciais de solo para a espécie <i>Eucalyptus dunnii</i>	20
Tabela 2	Durabilidade natural de algumas espécies de <i>Eucalyptus</i> e <i>Pinus</i>	27
Tabela 3	Caracterização dos componentes químicos da madeira por espectroscopia no infravermelho, sendo os compostos: 1 – Celulose; 2 – Hemicelulose; 3 – Lignina.....	35
Tabela 4	Distribuição e caracterização dos tratamentos da espécie <i>Eucalyptus dunnii</i> e <i>Pinus elliottii</i> submetidas ao ensaio de apodrecimento acelerado com o fungo <i>Ganoderma applanatum</i>	39
Tabela 5	Semanas de avaliação do experimento.....	39
Tabela 6	Equações para a determinação das propriedades físicas.....	43
Tabela 7	Classificação da classe de resistência com base na perda de massa e/ou massa residual.....	44
Tabela 8	Valores médios de massa específica e resumo da análise da variância para os tratamentos nas madeiras de <i>Eucalyptus dunnii</i> e <i>Pinus elliottii</i>	47
Tabela 9	Valores médios de teor de umidade e resumo da análise da variância para os tratamentos nas madeiras de <i>Eucalyptus dunnii</i> e <i>Pinus elliottii</i>	49
Tabela 10	Valores médios de dureza Janka e resumo da análise da variância para as madeiras tratadas e não tratadas de <i>Eucalyptus dunnii</i> e <i>Pinus elliottii</i>	51
Tabela 11	Valores percentuais médios de perda de massa, classes de resistência conforme a ASTM D 2017 (2005) e resumo da análise da variância dos tratamentos, provocada pelo fungo de podridão branca <i>Ganoderma applanatum</i> em madeiras de <i>Eucalyptus dunnii</i> e <i>Pinus elliottii</i>	54
Tabela 12	Valores percentuais médios do teor de umidade e resumo análise da variância dos tratamentos nas madeiras de <i>Eucalyptus dunnii</i> , antes e após ensaio de apodrecimento acelerado com o fungo <i>Ganoderma applanatum</i>	57

Tabela 13	Valores percentuais médios do teor de umidade e resumo análise da variância dos tratamentos nas madeiras de <i>Pinus elliotii</i> , antes e após ensaio de apodrecimento acelerado com o fungo <i>Ganoderma applanatum</i>	58
Tabela 14	Valores médios de tensão máxima e resumo da análise de variância, para a espécie <i>Eucalyptus dunnii</i> , antes e após ensaio de apodrecimento acelerado com o fungo <i>Ganoderma applanatum</i>	59
Tabela 15	Valores médios de tensão máxima e resumo da análise de variância, para a espécie <i>Pinus elliotii</i> , antes e após ensaio de apodrecimento acelerado com o fungo <i>Ganoderma applanatum</i>	60
Tabela 16	Correlação de Pearson entre a perda de massa e variação do teor de umidade e dureza para as espécies <i>Eucalyptus dunnii</i> e <i>Pinus elliotii</i>	61
Tabela 17	Variação na intensidade relativa nas bandas de lignina e carboidratos para avaliar alterações na composição química de amostras de madeira tratadas e in natura de <i>Eucalyptus dunnii</i> , antes e após o ataque do fungo de podridão branca <i>Ganoderma applanatum</i>	79
Tabela 18	Variação na intensidade relativa nas bandas de lignina e carboidratos para avaliar alterações na composição química de amostras de madeira tratadas e in natura de <i>Pinus elliotii</i> , antes e após o ataque do fungo de podridão branca <i>Ganoderma applanatum</i>	81

Sumário

1	Introdução.....	15
2	Objetivos	18
2.1	Objetivo geral	18
2.2	Objetivos específicos	18
3	Revisão de Literatura	19
3.1	Gênero <i>Eucalyptus</i>	19
3.2	Gênero <i>Pinus</i>	21
3.3	Composição química da madeira	23
3.4	Durabilidade natural.....	27
3.5	Preservação da madeira	29
3.6	Produtos preservantes de madeira utilizados no estudo	31
3.7	Propriedades físicas e mecânicas da madeira	32
3.8	Espectroscopia no infravermelho.....	33
4	Metodologia	36
4.1	Fluxograma de trabalho com as etapas desenvolvidas	36
4.2	Obtenção do material e local de realização dos estudos	37
4.2.1	Preparo dos corpos de prova.....	37
4.3	Produtos preservantes utilizados	37
4.4	Caracterizações dos tratamentos e avaliação dos dados	38
4.5	Preparo da solução preservante e impregnação na madeira.....	39
4.6	Ensaio biológico de apodrecimento acelerado	40
4.7	Caracterizações tecnológicas das madeiras	42
4.7.1	Propriedades físicas	42
4.7.2	Classes de resistência.....	43
4.7.3	Propriedades mecânicas.....	44
4.8	Caracterização das propriedades químicas da madeira por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	44
4.9	Análise e processamento dos dados	46

5 Resultados e Discussão	47
5.1 Massa específica	47
5.2 Teor de umidade	49
5.3 Dureza	50
5.4 Perda de massa	53
5.5 Teor de umidade após ensaio de apodrecimento acelerado	56
5.6 Dureza Janka após ensaio de apodrecimento acelerado	58
5.7 Correlação entre a perda de massa e propriedades tecnológicas	61
5.8 Avaliação da deterioração dos componentes químicos por espectroscopia FTIR	62
6 Conclusões	83
Referências	84
Apêndices	100

1 Introdução

Com o intuito de suprir a atual demanda do setor industrial madeireiro para as diversas aplicações da madeira, constatou-se que a inserção dos gêneros *Eucalyptus* e *Pinus* no mercado, tornou-se uma fonte viável de matéria-prima. Além de apresentarem uma taxa de desenvolvimento elevada (REISSMANN; WISNEWSKI, 2005; SANTOS, 2013), adaptam-se aos diversos fatores climáticos representando assim uma fonte renovável de matéria-prima com relevante interesse comercial no setor madeireiro pela madeira de qualidade que fornecem.

Porém, pela qualidade desse material estar atrelado as suas propriedades tecnológicas, dentre elas a durabilidade natural, e por ser um material orgânico rico em carbono e oxigênio, a madeira apresenta susceptibilidade a degradação por organismos xilófagos. Dutton et al. (1993) argumentaram que esses organismos encontram sua fonte de nutrição principalmente dos componentes poliméricos presentes na parede celular da madeira, afetando e comprometendo as propriedades físicas e mecânicas do material, ocasionando uma diminuição da vida útil e comprometendo a qualidade do produto final.

Uma alternativa viável para atenuar, controlar ou até mesmo erradicar os efeitos adversos provocados por esses organismos na madeira, é a realização de tratamentos preservativos na madeira (LIMA et al., 2014). Esse processo pode ser desenvolvido utilizando-se substâncias preservantes de origem química. Galvão et al. (2004) descreveram que preservativos ou preservadores da madeira são produtos químicos introduzidos dentro de sua estrutura, visando torná-la tóxica aos fungos e insetos xilófagos.

Diante disto, pode-se aumentar a vida útil do material, bem como, estender a possibilidade de utilizações do mesmo. Para tanto, antes de efetuar um tratamento, faz-se necessária a seleção de um método. Existem basicamente duas classes de tratamentos: os que utilizam pressão para a impregnação da solução preservante ou industriais, e os caseiros ou sem pressão.

Dentre os processos industriais destaca-se o processo de vácuo pressão, no qual gera-se um vácuo na câmara de tratamento das madeiras visando a retirada do ar. Em seguida, preenche-se a câmara com solução por diferença de concentração entre o ambiente interno e externo à autoclave de tratamento e então, aplica-se pressão positiva em relação a atmosfera, forçando a passagem da solução pelo

interior da madeira. Após a seleção do método, é necessário avaliar qual o tipo de produto deverá ser empregado.

No setor madeireiro nacional existem diversos produtos preservantes da madeira e distintas formas de aplicação dos mesmos. Contudo, mesmo apresentando eficiência comprovada, sua utilização é restrita, pois alguns acabam por se tornar nocivos ao homem e ao ambiente. Nesse quadro atual estão inseridos o arseniato de cobre cromatado (CCA) e o borato de cobre cromatado (CCB).

No caso do CCA, é um dos preservantes mais eficientes no controle e erradicação de organismos xilófagos, porém, após aplicado na madeira, dependendo de sua formulação, o elemento químico arsênio é passível de sofrer lixiviação, ficando disponível para o ambiente e o homem, causando impactos indesejados à ambos (VIDAL et al., 2015). Considerando esse potencial risco de toxicidade, o arsênio foi substituído pelo boro, originando o CCB.

O CCB não possui os mesmos índices de toxidade apresentados pelo CCA (TIBURTINO et al., 2015), porém, mesmo sendo um produto eficiente no controle ao ataque de organismos xilófagos, possui um problema de lixiviação excessiva, ocasionado uma proteção menos efetiva da madeira. Visando solucionar esse problema, existem produtos já estabelecidos e eficientes, porém, menos divulgados que os dois supracitados. É nesse contexto que estão inseridos preservantes à base de piretróides sintéticos e carbamatos (PSC), e quelatos de cobre e carbamatos (QCC).

Os produtos à base de PSC apresentam eficiência na preservação de madeiras susceptíveis à degradação por distintos tipos de fungos, dentre eles os apodrecedores, além de reduzir a higroscopicidade da madeira (aumentando a estabilidade dimensional) por conter em sua formulação substâncias repelentes a água. Apresentam baixa toxicidade ao homem e ao ambiente em função dos seus componentes químicos (os piretróides sintéticos e os carbamatos são empregados em pastilhas ou outros produtos inseticidas utilizados no combate a mosquitos), assim como produtos à base de QCC.

Estes são comumente aplicados em madeiras verdes, recém serradas, e a principal função é prevenir o ataque de fungos manchadores e os emboloradores, os quais causam decréscimo na qualidade do produto final, diminuindo seu valor agregado, sendo que estudos relacionados a sua eficiência na preservação de madeiras submetidas a deterioração por fungos apodrecedores são escassos.

Diante desse cenário e considerando o exposto acima, torna-se de suma importância a realização de pesquisas que visem comprovar a eficiência de produtos preservantes presentes no mercado (contudo menos divulgados em relação aos produtos mais utilizados como o CCA e CCB, os quais apresentam um grau de toxicidade superior ao ambiente e homem), como produtos alternativos para serem empregados na preservação de madeiras em detrimento a utilização dos produtos á base de boro e arsênio, comprovadamente nocivos ao homem e ambiente.

2 Objetivos

2.1 Objetivo geral

O presente estudo teve por objetivo avaliar a eficiência de diferentes produtos preservantes da madeira contra o ataque do fungo de podridão branca *Ganoderma applanatum*, visando a melhora e conservação das propriedades tecnológicas das madeiras de *Pinus elliottii* e *Eucalyptus dunnii*.

2.2 Objetivos específicos

- Testar três princípios ativos de produtos preservantes de madeira (borato de cobre cromatado; piretróide sintético e carbamato; quelato de cobre e carbamato), bem como, três concentrações diferentes de cada produto em duas espécies florestais de interesse (*Pinus elliottii* e *Eucalyptus dunnii*), submetidas a ensaios de apodrecimento acelerado com o fungo de podridão branca *Ganoderma applanatum*;
- Avaliar a perda de massa, teor de umidade de equilíbrio e dureza Janka, das madeiras após a aplicação dos produtos preservantes e período de exposição ao fungo;
- Verificar para as duas espécies a correlação existente entre a perda de massa a variação do teor de umidade de equilíbrio e dureza Janka;
- Analisar qualitativamente a variação decorrente da deterioração pelo fungo de podridão branca na composição química da madeira por meio da técnica de espectroscopia no infravermelho;

3 Revisão de Literatura

3.1 Gênero *Eucalyptus*

A grande maioria das espécies pertencentes ao gênero *Eucalyptus* são nativos da Austrália (LUTINSKI, et al., 2006). Calil Neto (2011) destacou que existem aproximadamente 700 espécies de eucaliptos, sendo que no início do século XX foram inseridas no Estado de São Paulo algumas espécies do gênero por Edmundo Navarro de Andrade, na época, funcionário da Companhia Paulista de Estradas de Ferro.

No geral, segundo Rocha (2000), a madeira proveniente de reflorestamento do gênero *Eucalyptus*, apresenta uma elevada produtividade em um ciclo curto de tempo, concordando com o descrito por Santana (2009) e Santos (2013), os quais reiteraram a elevada produtividade obtida através do rápido crescimento da madeira de eucalipto.

Outro fator favorável à utilização da madeira de eucalipto é que esse gênero apresenta uma grande importância devido as suas múltiplas possibilidades de utilizações, tais como: produtos sólidos de madeira (tábuas, vigas, pilares) celulose e papel, chapas de fibras, além de finalidades energéticas na forma de lenha e carvão vegetal (BROCCO et al., 2012; SOUZA JUNIOR, 2012).

Conforme Souza et al. (2007), além de apresentarem elevada capacidade de produção, esses indivíduos possuem características silviculturais que são desejáveis no mercado industrial madeireiro, como fuste retilíneo, madeira de boa qualidade e boa adaptação a condições de desenvolvimento desfavoráveis. Dentre algumas das espécies de eucalipto mais plantadas no Brasil, Rocha (2000) destacou o *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus grandis* e o *Eucalyptus saligna*, principalmente para as indústrias de celulose, papel e chapas.

Segundo dados apresentados pela IBÁ (2016), considerando 2015 o ano base do estudo, aproximadamente 5,63 milhões de hectares de eucaliptos plantados ocupavam o território nacional, para as mais distintas finalidades, concentrados principalmente nas regiões Sul e Sudeste do Brasil.

Paludzyszyn Filho e Santos (2013) visando a utilização da madeira de eucalipto para serraria, argumentaram que o *Eucalyptus benthamii* e *Eucalyptus viminalis* não apresentam características adequadas, enquanto o *Eucalyptus grandis* e o *Eucalyptus urograndis* apresentam-se como mais apropriados para tal fim. Os mesmos autores

ainda citaram que o *Eucalyptus dunnii* representa uma solução satisfatória para suprir a demanda por madeira serrada em regiões sujeitas a climas e frio intensos.

Eucalyptus dunnii Maiden

A espécie *Eucalyptus dunnii*, segundo Paludzyszyn Filho et al. (2006), ocorre naturalmente na Austrália, entre o sudeste de Queensland e o noroeste de New South Wales. No Brasil, Rocha; Trujillo (2006) ressaltaram que essa espécie possui seu principal emprego na região Sul, devido à sua resistência a geadas. Porém, Paludzyszyn Filho e Santos (2013) argumentaram que o *Eucalyptus dunnii* apresenta uma resistência à geada inferior em comparação à outra espécie empregada em regiões susceptíveis ao frio, o *Eucalyptus benthamii*.

Segundo McMahon et al. (2010), o *Eucalyptus dunnii* é uma espécie de rápido crescimento, com indivíduos que podem atingir 50 metros em altura, sendo aproximadamente 30-35 metros de fuste sem galhos, apresentando um diâmetro à altura do peito de aproximadamente 1,5 metros ou superior. A tabela 1 apresenta alguns parâmetros de preferência e tolerância relacionados ao tipo de solo para a referida espécie.

Tabela 1 – Parâmetros preferenciais de solo para a espécie *Eucalyptus dunnii*.

Parâmetro	Preferência relacionada ao tipo de solo
Salinidade	Baixa
Profundidade	Profundo
pH	Ácido à neutro (4 – 8)
Fertilidade	Alta
Drenagem	Bem drenados
Textura	Média

Fonte: Adaptado MCMAHON et al. (2010).

O *Eucalyptus dunnii* encontra-se no primeiro lugar das espécies plantadas em climas temperados visando a sua múltipla utilização, uma vez que, possui um incremento médio anual de três centímetros em diâmetro e três metros em altura, e que por apresentar uma densidade próxima à 500 kg/m³, a madeira pode ser empregada em estruturas leves, na indústria de celulose e para fins energéticos

(PALUDZYSZYN FILHO et al., 2006). Souza (2006) relatou que sua madeira possui características semelhantes com a da espécie *Eucalyptus grandis*, possibilitando assim seu emprego para as mesmas finalidades.

McMahon et al. (2010) recomendaram a utilização da madeira, com densidade básica de aproximadamente 0,610 g/cm³, principalmente em: madeira sólida (construção, móveis, embalagens, postes e lenha), madeira processada (polpa para celulose, papel, carvão ativado e carvão), painéis de madeira e laminados.

Quanto ao emprego de técnicas de preservação, Lima et al. (2014) obtiveram resultados satisfatórios impregnando solução de preservante CCA-C em madeiras de *Eucalyptus saligna*, *Eucalyptus camaldulensis*, *Corymbia citriodora*, *Eucalyptus maculata*, *Eucalyptus urophila x grandis* e *Eucalyptus lacrimans* utilizando processo em autoclave, avaliando a eficiência do mesmo pela quantidade de produto retido na madeira em conformidade com as especificações do fabricante.

Borges (2008), após tratamento preservativo em madeiras de *Corymbia maculata* com 18 anos de idade utilizando o produto CCA e método industrial pelo processo Bethell (célula cheia), observou que o na região do cerne não ocorreu penetração satisfatória do produto, sendo que o oposto ocorreu no alburno.

3.2 Gênero *Pinus*

O gênero *Pinus* pertence à família Pinaceae, grupo das gimnospermas e na ordem das coníferas. Souza et al (2007) descreveram que sua ocorrência natural varia de países da América Central até estados do Sul dos Estados Unidos. Calil Neto (2011) comentou a respeito da adaptação das espécies de pinus no Brasil, onde a diversidade de espécies e raças geográficas testadas, provenientes não só dos Estados Unidos, mas também do México, da América Central, das ilhas caribenhas e da Ásia foi fundamental para que se pudesse traçar um perfil das características de desenvolvimento de cada espécie para viabilizar plantios comerciais nos mais variados sítios ecológicos existentes no país.

Segundo Barros Filho (2009) e Munhoz (2011), as florestas plantadas de pinus no Brasil começaram a ser implantadas devido ao estímulo do governo por leis e incentivos fiscais na década de 60, onde a ideia principal era reduzir a exploração da espécie *Araucaria angustifolia*. No Brasil, considerando os dados apresentados pelo

IBÁ (2016), referentes ao ano base de 2015, existem aproximadamente 1,6 milhões de hectares plantados com pinus no país, concentrados principalmente na região Sul.

A BRACELPA (2015) destacou que o pinus apresenta tolerância quando implantado em regiões com baixas temperaturas, além de locais com solos rasos e pouco férteis. Reissmann; Wisnewski (2005) ainda ressaltaram a elevada produtividade de madeira referente a algumas espécies desse gênero. Assim sendo, devido a essas características, em conjunto com suas propriedades tecnológicas, e ampla possibilidade de utilizações, apresenta-se como uma madeira muito apreciada no cenário industrial madeireiro nacional.

Dentre as possíveis utilizações para a madeira de pinus, Carneiro (2013) destacou que as mesmas estão atreladas principalmente a fabricação de móveis, a indústria de celulose e papel, fábrica de compensados, confecção de chapas de fibras e a obtenção de resina, sendo que essas espécies podem ser empregadas na construção civil.

Conforme Missio et al. (2015), dentre as várias espécies de pinus, o *Pinus elliottii* e o *Pinus taeda* tornaram-se fontes importantes de matéria prima, por apresentarem um ciclo de desenvolvimento rápido em função da adaptação as condições climáticas em distintas regiões, obtendo assim um espaço considerável no mercado consumidor madeireiro, com possibilidade de utilizações na construção civil, para a fabricação de papel e celulose, e até mesmo de embalagens, dentre outros fins.

Pinus elliottii Engelm.

Conforme Aguiar et al. (2011), visando a utilização para os mais diversificados fins industriais, a segunda espécie de conífera mais empregada no Sul e Sudeste do Brasil é o *Pinus elliottii*. Segundo Gilman; Watson (1994), essa espécie é capaz de atingir aproximadamente 30 metros de altura e 1,2 metros de diâmetro. Os mesmos autores citam que essa espécie é caracterizada por apresentar um ritmo de crescimento rápido, a textura da madeira é fina, apresentando elevada tolerância a períodos de seca, bom crescimento em solos nutricionalmente pobres, não sendo recomendada sua utilização em solos com pH elevados.

Em seus estudos, Mattos et al. (2011) encontraram uma massa específica básica de aproximadamente 0,46g/cm³ no DAP, para o *Pinus elliottii*, enquanto

Gilman; Watson (1994) descreveram uma densidade de aproximadamente 0,59g/cm³ para a referida espécie florestal. Floriano et al. (2009) recomendaram o uso da madeira de *Pinus elliottii* no Rio Grande do Sul para a extração de resina e utilizações em indústrias químicas (principalmente o breu e terebintina), fabricação de móveis e na construção civil.

Acerca da preservação da madeira, Bernardis; Popoff (2009) obtiveram sucesso na preservação da madeira utilizando o preservativo CCA, conseguindo aumentar a classe de durabilidade (de não resistente para altamente resistente pela norma ASTM D 2017 (2005) em ensaio com o fungo podridão branca *Pycnoporus sanguineus*. Bobadilla et al. (2007) utilizando o produto hidrossolúvel CCA – C trataram amostras de madeira *Pinus taeda* e comprovaram a eficácia da preservação das madeiras pela baixa perda de massa em relação à testemunha, quando submetidas ao ataque do fungo de podridão branca *Ganoderma applanatum*.

3.3 Composição química e durabilidade natural da madeira

Klock et al. (2005) caracterizaram a madeira como sendo um material polimérico, formado pela união de diversos polímeros originados de um monômero precursor (glucose – C₆H₁₂O₆), os quais agrupam-se de forma distinta nos três anatômicos, formando assim um material bastante heterogêneo e poroso.

Monômeros são macromoléculas repetitivas, unidas por meio de reações de polimerização, sendo que uma forma eficiente para a classificação dos polímeros diz respeito a estrutura organizacional de sua molécula, a qual pode ser linear ou ramificada (ASKELAND; PHULÉ, 2008).

Já Figueroa (2008) descreveu a madeira como sendo um material lenhoso, formado pela disposição das células em diferentes sentidos anatômicos, unidas pela lignina, a qual apresenta função de cimentar as diferentes células que formam o lenho. Severo et al. (2006) destacaram que a madeira é formada por componentes fundamentais e acidentais. Segundo Silva (2002), a celulose, hemicelulose e lignina são os componentes principais ou fundamentais da madeira.

Conforme Stangerlin (2012), aproximadamente 45% da construção química da madeira é de celulose, a qual caracteriza-se como um homopolímero de elevado grau de polimerização e de estrutura linear. Já Klock et al. (2005), descreveram a celulose

como um polímero de cadeia linear, formando uma estrutura parcialmente cristalina e organizada. Os mesmos autores relatam que a união de um grande número de unidades repetidas, derivadas da condensação da D-glucose ($C_6H_{12}O_6$), compõem a celulose (como esquematizado na Figura 1). Rowell et al. (2005) ressaltaram que a moléculas de celulose ficam orientadas aleatoriamente, sendo que a ligação é feita por pontes de hidrogênio, do tipo intra e intermolecular.

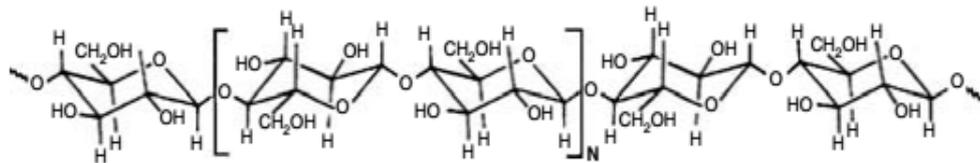


Figura 1 – Estrutura parcial da celulose com cadeias de moléculas de glucose.

Fonte: Adaptado ROWELL et al. (2005).

No que tange as fibras de madeira, as mesmas são formadas pela estruturação das paredes celulares, que por sua vez, são resultantes da agregação de microfibrilas, constituídas da união de diversas moléculas de celulose (FIGUEROA, 2008). De acordo com Stangerlin (2012), a agregação de feixes de microfibrilas, formados pela união de diversas moléculas de celulose (Figura 2) formam duas regiões distintas, uma altamente ordenada (cristalina) e outra com um grau de ordenação inferior (amorfa).

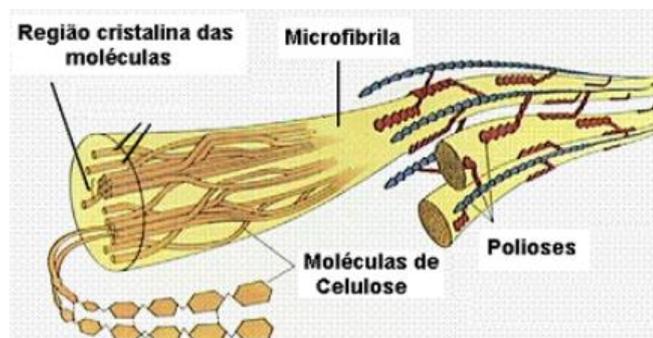


Figura 2 – Formação das microfibrilas, zona cristalina e amorfas.

Fonte: KLOCK et al. (2005)

Segundo Gomes (2007), a diferença entre a celulose e a hemicelulose encontra-se no grau de polimerização e estrutura, pois, enquanto a primeira apresenta estrutura linear e elevado grau de polimerização, a segunda possui uma estrutura ramificada e cadeias com menor grau de polimerização. Rowell et al. (2005) relataram que grande parte das estruturas desse componente químico (hemiceluloses) são de difícil determinação.

Klock et al. (2005) mencionaram que as polioes apresentam quantidades aproximadas de 27 e 30% em coníferas e folhosas, e que, enquanto na celulose o composto predominante é a β -D-Glucose, as hemiceluloses ou polioes são constituídas por hexoses (glucose, manose e galactose) e pentoses (xilose e arabinose), visualizado na figura 3.

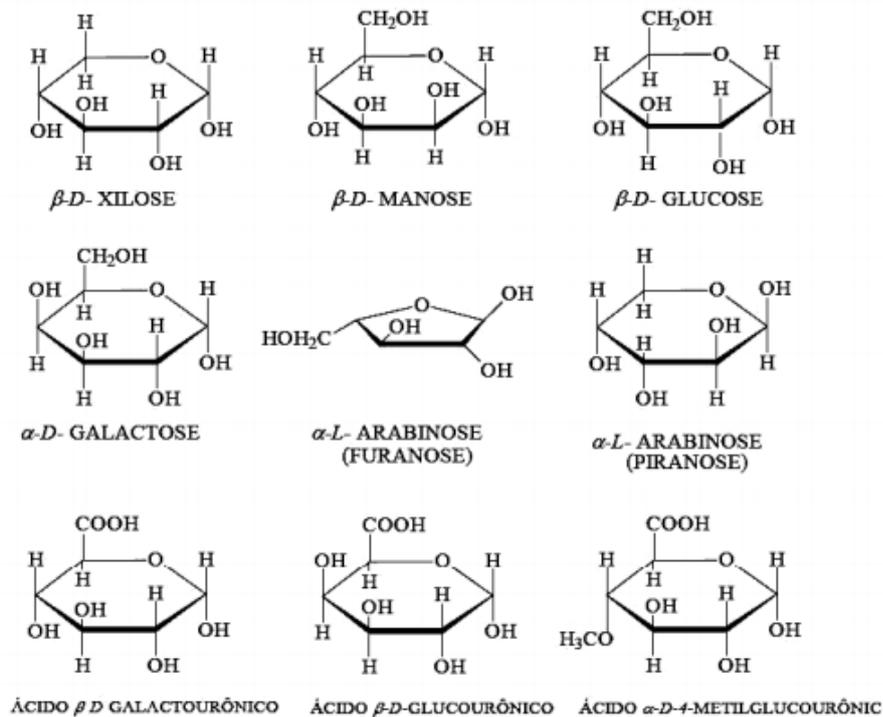


Figura 3 – Açúcares que compõem as polioes.

Fonte: D'ALMEIDA (1988).

Rowell et al. (2005) destacaram que além de estarem intimamente ligadas à celulose, as hemiceluloses são solúveis em meio alcalino e são facilmente hidrolisadas por ácidos. Melo (2013) argumentou que a hemicelulose é o componente mais hidrófilo da madeira, ou seja, apresenta grande capacidade de adsorção e desorção de umidade.

As ligninas são formadas principalmente por polímeros aromáticos amorfos altamente complexos de fenilpropano (ROWELL et al., 2005). Segundo Stangerlin (2012), apresenta um baixo grau de polimerização, assemelhando-se nesse aspecto as hemiceluloses. Já Figueroa (2008) mencionou que lignina é formada por unidades fenilpropânicas, e a estrutura molecular e a composição química diferem dos demais constituintes primários da madeira.

Conforme Rowell et al. (2005), os precursores primários álcool coniferílico, álcool sinapílico e álcool *p*-cumarílico, por meio de um processo de polimerização iniciado pela ação de enzimas, originam a lignina. A estrutura química dos três precursores primários é apresentada na figura 4.

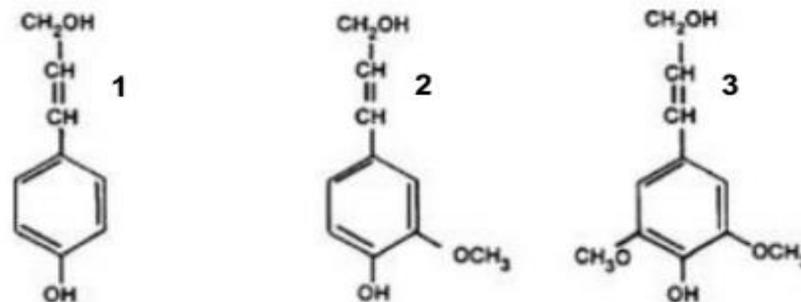


Figura 4 – Estrutura química dos precursores primários da lignina: 1 – álcool *p*-cumarílico; 2 – álcool coniferílico; 3 – álcool sinapílico.

Fonte: Adaptado ROWELL et al. (2005).

A quantidade de lignina na madeira varia entre coníferas e folhosas: aproximadamente 20 à 25% nas folhosas e 25 à 30% em coníferas (ROWELL et al., 2005; KLOCK et al., 2005). Conforme Silveira; Milagres (2009), trata-se de um componente químico de suma importância, já que é responsável pela resistência mecânica, e transporte de nutrientes e metabólitos às árvores estão fisiologicamente ativas.

Gomes (2007) relatou que os extrativos são formados por diversos componentes químicos não estruturais da madeira. Conforme Klock et al. (2005), representam aproximadamente 3% e 5% da composição química da madeira de folhosas e coníferas, respectivamente. Fenóis, terpenos, esteroides, ceras, ácidos e

álcoois graxos, gorduras e resinas, além de outros componentes químicos de baixo peso molecular, formam os extrativos presentes na madeira. (ROWELL et al., 2005).

Os extrativos apresentam fundamental importância na madeira, pois dependendo de sua composição química e quantidade, segundo Rocha (2011), influenciam diretamente a durabilidade natural desse material complexo, uma vez que, alguns deles possuem ação inseticida ou fungicida, repelindo o ataque de organismos xilófagos.

3.4 Durabilidade natural

Gomes; Ferreira (2002) e Paes (2002) mencionaram que a resistência que a madeira oferece à degradação devido à ação de agentes físicos, químicos e biológicos acaba por caracterizar sua durabilidade natural. A organização Australian Standard 5604 (2005) agrupou algumas espécies florestais em classes, apresentando as respectivas estimativas de durabilidade natural (Tabela 2).

Tabela 2 – Durabilidade natural de algumas espécies de *Eucalyptus* e *Pinus*.

Gênero	Espécie	Durabilidade natural		
		Classe	Tipo	Expectativa (anos)
<i>Eucalyptus</i>	<i>E. citriodora</i>	2	Alta	15 – 25
	<i>E. dunnii</i>	4	Baixa	< 5
	<i>E. grandis</i>	3	Moderada	5 – 15
	<i>E. saligna</i>	3	Moderada	5 – 16
<i>Pinus</i>	<i>P. caribaea</i>	4	Baixa	< 5
	<i>P. elliottii</i>	4	Baixa	< 5
	<i>P. patula</i>	4	Baixa	< 5
	<i>P. taeda</i>	4	Baixa	< 5

Fonte: Adaptado AUSTRALIAN STANDARD 5604 (2005).

Conforme Jesus et al. (1998), a resistência natural da madeira, desconsiderando a aplicação de tratamentos preservantes, possibilita à realização de uma análise capaz de fornecer uma estimativa da vida útil, e susceptibilidade ao ataque de organismos xilófagos.

Pala (2007) mencionou que devido sua origem e composição química, a madeira acaba por se tornar susceptível ao ataque de agentes biológicos, como bactérias, fungos, insetos (cupins) e as brocas marinhas. Isso ocorre devido aos organismos xilófagos possuírem enzimas específicas capazes de metabolizar em unidades digeríveis, os polímeros presentes da parede celular da madeira (OLIVEIRA et al., 1986).

Conforme Rocha (2001), os maiores danos recorrentes em amostras de madeira causada por agentes xilófagos são provocados pela ação de térmitas. Motta et al. (2013) complementaram que os cupins e os fungos são os organismos xilófagos comumente recorrente nas madeiras quando as condições aos seus respectivos desenvolvimentos são favoráveis.

Excetuando-se bactérias, os agentes biológicos que atacam a madeira em maiores proporções são os fungos, uma vez que apresentam uma elevada taxa de proliferação e ocorrência em praticamente todos os locais aonde a madeira é empregada (MORESCHI, 2013).

Arantes; Milagres (2009) destacaram que os fungos pertencentes ao grupo dos basidiomicetos são os principais deterioradores de madeira. Segundo Conceição (2010), os fungos apodrecedores podem ser divididos em três grandes grupos, baseados na morfologia de degradação: podridão branca, podridão parda e podridão mole.

Os fungos de podridão branca são assim denominados devido à coloração que a madeira adquire após a degradação. Enquanto uns fungos de podridão branca degradam simultaneamente a celulose, hemicelulose e lignina (COUTURIER et al., 2015), outros atacam de maneira preferencial a lignina nos estágios iniciais de desenvolvimento nas madeiras (AGUIAR; FERRAZ, 2011). A característica esbranquiçada da madeira resultante do ataque dos fungos de podridão parda deve-se à degradação da lignina, celulose e hemicelulose (SCHMIDT, 2006; ARANTES; MILAGRES, 2009).

Stangerlin (2012) relatou que independentemente do agente deteriorador, as alterações indesejáveis provocadas pelo ataque desses organismos na madeira podem influenciar diretamente suas propriedades físicas, químicas e mecânicas.

Para tanto, Dutton et al. (1993) argumentaram que a secreção de oxalatos por parte de fungos apodrecedores enfraquece a parede celular da madeira, aumentando o tamanho dos poros, facilitando assim a penetração de enzimas lignocelulósicas, as

quais degradam e enfraquecem a parede celular, comprometendo as propriedades tecnológicas da madeira. Pala (2007) mencionou que por meio da ação de enzimas liberadas pelos fungos, os constituintes primários da madeira (celulose, polioses e lignina) são convertidas em substâncias menores, ficando disponíveis para esses xilófagos.

Oliveira et al. (2005) acrescentaram que as propriedades de resistência da madeira após à exposição aos fungos apodrecedores são significativamente afetadas, pois os fungos de podridão branca causam uma extensa deslignificação da madeira (FACKLER et al., 2012). Contudo, Lima (2012) argumentou que a proteção de madeiras susceptíveis ao ataque de organismos xilófagos pode ser efetuada por meio da preservação das mesmas.

3.5 Preservação da madeira

A preservação da madeira é efetuada visando o aumento da resistência de madeiras susceptíveis a degradação por organismos xilófagos (LIMA, 2012; LIMA et al., 2014). Vidal et al. (2015) argumentaram que tais tratamentos são fundamentais para o aumento da vida útil de madeiras em serviços, considerando que as mesmas ficam constantemente expostas a agentes deterioradores.

Contudo, Lebow (2010) ressaltou que é mais difícil efetuar o tratamento no cerne em relação ao alburno das madeiras. Considerando-se o tratamento preservante, as coníferas apresentam uma maior facilidade de fluxo de substâncias em relação às folhosas, devido principalmente a sua constituição anatômica.

Para a realização dos tratamentos de preservação da madeira, faz-se necessário o emprego de produtos preservantes, os quais podem ter origem química ou natural. Silva (2008) destacou que esses preservativos são aplicados visando aumentar a resistência da madeira ao ataque de organismos xilófagos. Galvão et al. (2004) complementaram que um preservante de madeira eficiente não deve sofrer com lixiação e evaporação, e apresentar uma penetração profunda na madeira.

Lima (2012) classificou os produtos preservantes em dois grupos, baseado nas características químicas e físicas dos produtos: um grupo enquadra os oleosos e oleossolúveis, enquanto no outro encontram-se os hidrossolúveis. Os hidrossolúveis são diluídos em água, enquanto os oleossolúveis diluem-se em solventes orgânicos,

como o álcool ou acetona. Segundo Rowell (2014), os preservantes oleossolúveis apresentam polaridade oposta à da madeira, ocasionado quando impregnados, substituições de alguns grupos funcionais da parede celular, provocando a modificação de algumas propriedades tecnológicas.

Os preservantes oleosos são pouco utilizados em madeiras sujeitas ao contato humano e no interior de habitações, uma vez que, a madeira fica com aspecto oleoso e pode liberar odores, além de coloração mais escura. Já os preservantes solúveis em água, caso não contenham em sua formulação componentes repelentes à água, não provém à madeira estabilidade dimensional (ARCHER; LEBOW, 2006).

James (1980) ressaltou que a variação no teor de umidade de equilíbrio, a qual está diretamente relacionada com a estabilidade dimensional da madeira, deve-se principalmente aos sais metálicos constituintes das respectivas soluções preservantes e suas respectivas naturezas higroscópicas, devido principalmente a sua polaridade. A madeira e os sais metálicos são polares, portanto, possuem afinidade. No entanto, para se obter uma preservação eficiente, além da determinação e conhecimento do produto empregado, é necessário o emprego de métodos e processos para a impregnação do preservativo na estrutura da madeira.

Segundo Lima et al. (2014), esses processos podem ser de dois tipos: caseiros ou sem pressão e industriais, os quais utilizam pressão. As imersões rápida e prolongada, de difusão simples e dupla, banho quente-frio, substituição de seiva e pincelamento são os métodos sem pressão ou caseiros mais utilizados no tratamento preservativo de madeiras (LEPAGE, 1986). Os processos caseiros são viáveis financeiramente, pois não necessitam de grande aporte financeiro para serem efetuados (SOUZA et al., 2014), ao contrário, de usinas de preservação industriais.

Amaral (2012) destacou que uma penetração e distribuição mais homogênea do preservativo no interior da madeira podem ser obtidas pela aplicação de processos industriais de preservação. Existem basicamente dois tipos de processos sob pressão, o de célula cheia e vazia, sendo que o que diferencia ambos é a aplicação de um vácuo inicial no processo de célula cheia (SANTINI, 1988).

Já Galvão et al. (2004) argumentaram que com o uso adequado do processo com vácuo e pressão, a impregnação de produtos preservativos na madeira é efetuada de forma eficiente. Nesse processo, após o ajuste da carga de madeira, fecha-se a autoclave aplicando-se um vácuo inicial para retirada de ar da câmara e do interior da madeira. Na sequência, por diferença de pressão, abre-se a válvula para

o recipiente/tanque contendo a solução preservante (lado externo da autoclave), até que a mesma preencha completamente a autoclave. Então, aplica-se pressão positiva visando forçar a impregnação do produto no interior da madeira.

Vidal et al. (2015) ressaltaram que a penetração e posterior retenção do produto preservativo na madeira determinam a eficácia de um tratamento preservante, em conformidade com as exigências técnicas mínimas requeridas.

3.6 Produtos preservantes de madeira utilizados no estudo

Conforme Galvão et al. (2004); Brand et al. (2006); Teixeira (2012), o CCA e o CCB são produtos altamente eficazes na preservação da madeira, sendo amplamente comercializados pelas indústrias. Contudo, enquanto o CCA contém em sua composição química o arsênio, que é altamente tóxico ao homem e ao ambiente, o CCB sofre com o problema de lixiviação excessiva, pelo fato do boro apresentar deficiência de fixação da solução na madeira quando submetido a diferentes gradientes de umidade.

Vidal et al. (2015) concluíram que considerando a utilização comercial de preservantes de madeira em um curto espaço de tempo no Brasil, existe a escassez de evidências sobre a efetividade de produtos alternativos, em substituição ao emprego do CCA e CCB. O quelato de cobre apresenta como vantagem uma baixa toxicidade em relação aos mamíferos, além de ser um preservante fungicida eficiente (PORTO, 2010) aplicado em combinação com carbamatos.

Avelar (2012) destacou que os carbamatos são biocidas comumente empregados como pesticidas na agricultura e preservantes de madeiras. Galvão et al. (2004) relataram que o carbamato IPBC não é um inseticida eficaz, fazendo-se necessária sua aplicação em combinação com piretróides sintéticos, possibilitando uma eficiência satisfatória na preservação de madeiras expostas à deterioração por fungos apodrecedores.

Conforme Santos et al. (2007), por necessitarem de uma pequena quantidade de composto para executar suas ações e apresentarem baixa toxicidade aos mamíferos e ao ambiente, além de serem inseticidas eficientes na proteção contra o ataque de uma grande quantidade de insetos, os piretróides acabam por se tornar

compostos viáveis de serem empregados no cenário atual de preservação da madeira.

Contudo, existem recomendações de quantidades de compostos à serem adotadas para a adição em produtos preservantes, uma vez que quando aplicados em demasia, esses produtos podem ter sua toxicidade aumentada, tornando-se nocivos ao homem e ao ambiente. Na figura 5 observa-se algumas recomendações de quantidades de compostos químicos que constam em soluções preservantes.

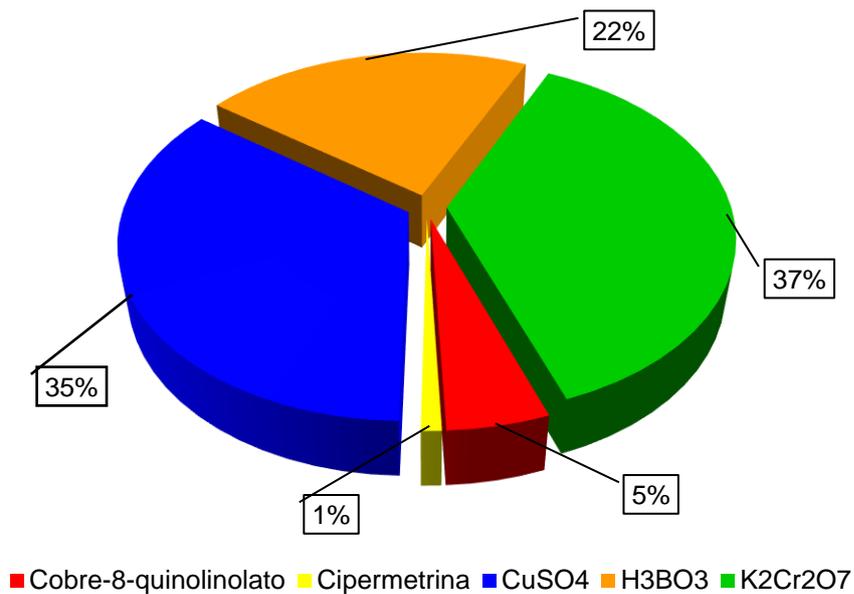


Figura 5 – Percentual aproximado de compostos químicos empregados em soluções preservantes.

Fonte: Adaptado LEPAGE (1986); GALVÃO et al. (2004).

3.7 Propriedades físicas e mecânicas da madeira

A utilização correta e o processamento adequado da madeira estão correlacionados diretamente com a determinação das suas propriedades físicas e mecânicas (SANTINI et al., 2000; ARAÚJO, 2007; FIEDLER et al., 2009). A densidade ou massa específica e a retratibilidade são propriedades físicas fundamentais à serem previamente determinadas para o emprego adequado da madeira (PALHARINI et al., 2014).

A retratibilidade (contração e inchamento) está diretamente associada com o teor de umidade da madeira, sendo que conforme Gomes et al. (2006) e Melo (2013), a madeira é um material higroscópico, capaz de absorver ou perder água, gerando

instabilidade dimensional. Calonego et al. (2013) em seus estudos observaram que após o ensaio de apodrecimento acelerado com fungos de podridão parda e branca (*Gloeophyllum trabeum* e *Pycnoporus sanguineus*, respectivamente), ocorreu aumento no teor de umidade de equilíbrio das amostras controle da espécie *Eucalyptus grandis*.

A massa específica é afetada diretamente pelas variações do teor de umidade da madeira, e por consequência, a resistência mecânica também sofre variações (ARAÚJO, 2007). Segundo Fiedler et al. (2009), a massa específica é representada pela quantidade de massa lenhosa, considerando toda a composição química da madeira, em uma unidade definida de volume. Essa propriedade física em especial fornece informações importantes acerca da resistência mecânica e rigidez da madeira (TREVISAN et al., 2008), em conjunto com o teor de umidade.

Colenci; Ballarin (2008) em seu estudo, considerando lotes de madeiras com densidades semelhantes, que maiores teores de umidade ocasionaram redução na resistência mecânica, determinada essa pelo ensaio de dureza Janka. Os mesmos autores complementam que esse ensaio consiste na resistência que a madeira oferece a penetração de meia esfera com aproximadamente 1 cm² de diâmetro, tornando-se uma importante ferramenta para a caracterização da resistência da madeira. Além do teor de umidade, Stangerlin et al. (2013) expondo madeiras de *Cariniana micranta*, *Dipteryx odorata* e *Simarouba amara* ao ataque dos fungos apodrecedores observaram que a perda de massa causou uma redução na dureza, caracterizada pelo ensaio de dureza Rockwell.

3.8 Espectroscopia no infravermelho

A interação da radiação eletromagnética com a matéria é analisada pela espectroscopia (SANTOS, 2005). Pode ser definida como uma análise qualitativa e semiquantitativa da determinação dos compostos químicos presentes na madeira, uma vez que, considera que cada substância química é capaz de absorver, transmitir ou refletir radiação no espectro do infravermelho.

Trata-se de uma técnica precisa, que entre muitas possibilidades de utilização, pode ser empregada na caracterização de materiais de origem orgânica, como a madeira. Conforme Alabarse (2009), esse método possibilita à análise e

caracterização de materiais cristalinos e/ou amorfos. Sendo assim, e considerando materiais de origem vegetal, Gehlen (2014) empregou esta técnica de caracterização para a identificação da composição química de fibras vegetais, enquanto Carneiro (2012), estudou a adesão de nanopartículas de sílica obtidas por diferentes tratamentos na estrutura da madeira.

Porém, Lopes; Fascio (2004) relataram que uma das principais dificuldades envolvidas no processo de caracterização por espectroscopia é a correta identificação dos espectros gerados, devido à grande quantidade de informações presentes nesses espectros. Segundo Alabarse (2009), a técnica FTIR considera entre outras coisas, a frequência vibracional das ligações entre os átomos do material (Figura 6).

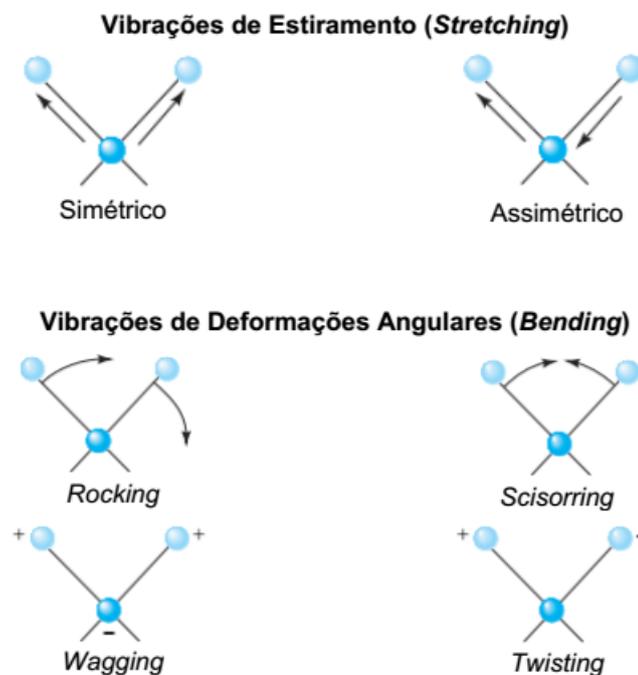


Figura 6 – Modos vibracionais normais de moléculas.

Fonte: Adaptado SKOOG et al. (2006).

Portanto, as informações espectrais são resultantes da detecção da radiação absorvida provenientes das vibrações das respectivas moléculas (CARNEIRO, 2012). Para Aranha (2007), as massas atômicas, os átomos vizinhos e a energia das ligações determinam a frequência das vibrações. Conforme Oliveira (2010), o estiramento (deformação axial) e a deformação angular, os quais podem ser simétricos ou assimétricos, caracterizam o tipo de vibração molecular. Dentre estas, Figueira (2012)

destaca que as vibrações de deformação podem ser simétricas e assimétricas no plano (*scissoring* ou *rocking*), e simétricas ou assimétricas fora do plano (*wagging* ou *twisting*).

Sendo assim, a energia vibracional é dependente do tipo de interação (refletância, transmitância ou absorvância) da radiação eletromagnética com a matéria, bem como, é característica de cada tipo de ligação existente entre os átomos, possibilitando assim a distinção e identificação de diversos compostos químicos presentes na madeira, como a celulose, hemiceluloses e lignina (Tabela 3).

Tabela 3 – Caracterização dos componentes químicos da madeira por espectroscopia no infravermelho, sendo os compostos: 1 – Celulose; 2 – Hemicelulose; 3 – Lignina.

Banda (cm ⁻¹)	Grupo Funcional / Tipo de Vibração	Compostos	Referencial
3418	Estiramento grupos OH	1	Merlini (2011)
3324		1	Merlini (2011)
1736	Ligações C=O não conjugadas	2	Almeida Costa et al. (2011); Zhang et al. (2015)
1633	Estiramento ligações C=C anéis aromáticos	3	Cruz et al. (2009)
1621	Estiramento grupos carbonil conjugados	3	Merlini (2011)
1610	Ligação C=C	3	Muniandy et al. (2012)
1512	Estiramento ligações C=C anéis aromáticos	3	Cruz et al. (2009)
1510	Ligações C=C anéis aromáticos	3	Almeida Costa et al. (2011)
1504	Estiramento ligação C–C	1	Pires et al. (2012)
1458	Deformação assimétrica grupo metila	1	Pires et al. (2012)
1375	Deformações angulares ligações C–H	2	Almeida Costa et al. (2011)
1247	Estiramento grupos acetil	2 / 3	Merlini (2011); Zhang et al. (2015)
1158	Grupo C–O–C	1	Pires et al. (2012)
1030	Estiramento ligações C–O–C	1 / 2 / 3	Gehlen (2014)
899	Deformações angulares ligações C–H	1	Almeida Costa et al. (2011)

4 Metodologia

4.1 Fluxograma de trabalho com as etapas desenvolvidas

O fluxograma abaixo (Figura 7) foi elaborado visando a melhor compreensão acerca das etapas e metodologias utilizadas para o desenvolvimento do presente estudo.

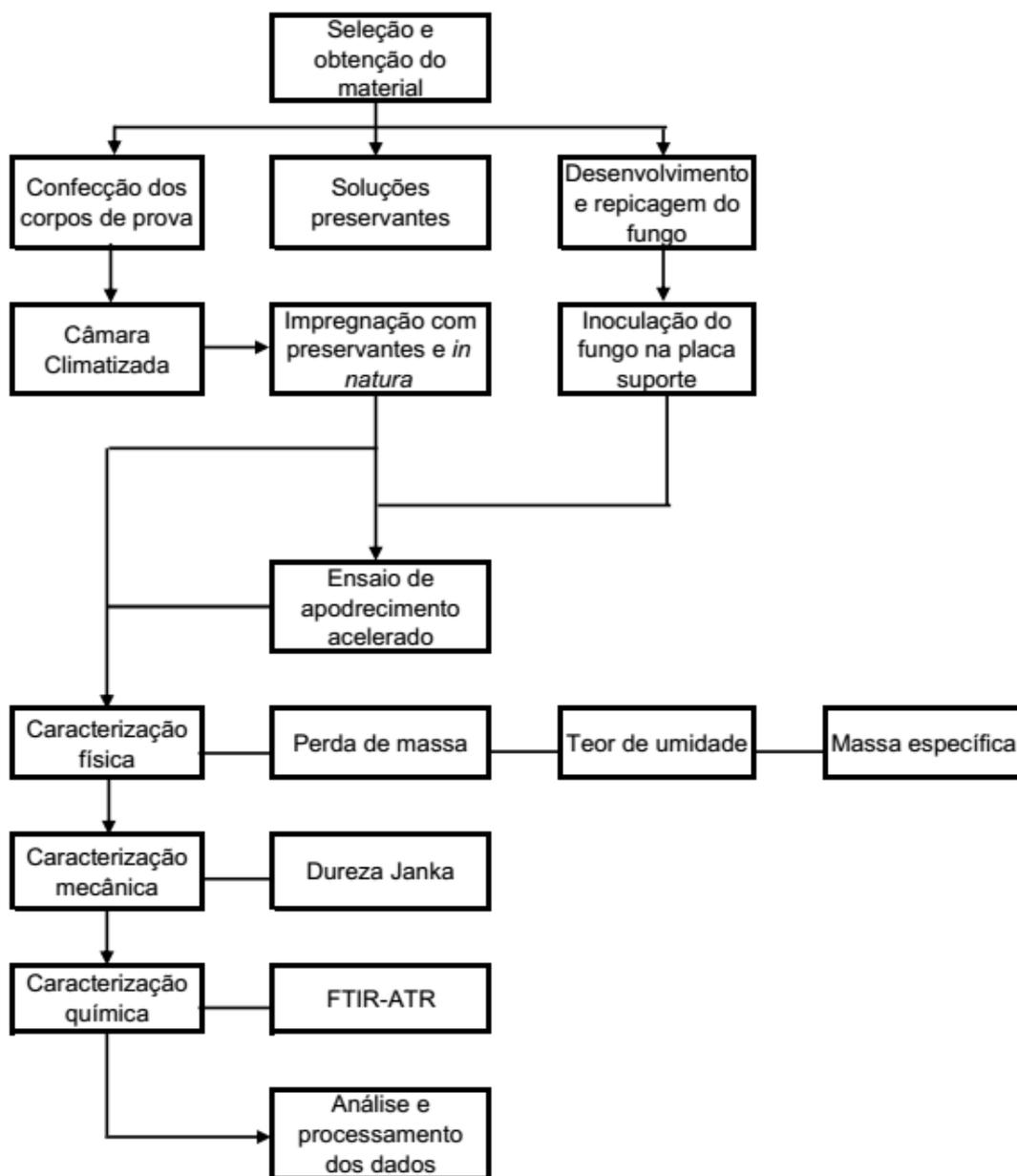


Figura 7 – Caracterização esquemática das etapas desenvolvidas no estudo.

Fonte: O AUTOR (2017).

4.2 Obtenção do material e local de realização dos estudos

As madeiras de *Eucalyptus dunnii* com 28 anos e *Pinus elliottii* de aproximadamente 15 anos, foram doadas pela CMPC Celulose Rio-Grandense e Serraria Barroco, respectivamente. Os ensaios foram conduzidos nos laboratórios de Propriedades Físicas e Mecânicas da Madeira, nas instalações pertencentes ao curso de Engenharia Industrial Madeireira.

4.2.1 Preparo dos corpos de prova

Para a realização do estudo, foram confeccionados dois tipos de amostras de madeira: os corpos de prova e as placas suporte, conforme a figura 8. Os corpos de prova de *Pinus elliottii* e *Eucalyptus dunnii* foram utilizados para os tratamentos com preservantes e posterior inoculação com o fungo apodrecedor. Já a placa suporte (*Pinus elliottii*) foi utilizada somente para o desenvolvimento do fungo.

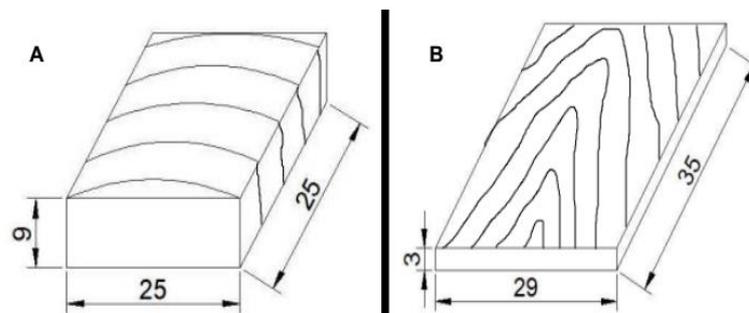


Figura 8 – Dimensionamento dos corpos de prova (A) e das placas suporte (B) em mm.

Fonte: O AUTOR (2017).

4.3 Produtos preservantes utilizados

Conforme boletim informativo da Montana Química, foram descritos os produtos preservantes empregados na presente pesquisa, bem como, suas principais características.

O produto hidrossolúvel 1 é um preservativo óxido, que apresenta como ingrediente ativo o CCB – borato (agente fixador) de cobre (fungicida) cromatado (inseticida). Este foi considerado como o produto de referência, uma vez que sua eficiência já está consolidada no mercado. O solvente utilizado para a diluição do produto foi a água destilada, sendo que o produto preservante em si possui ação fungicida e inseticida.

O produto oleossolúvel 1 apresenta à base de PSC – piretróides sintéticos (inseticida) e carbamatos (fungicida), possuindo portanto ação fungicida e inseticida. Para se obter a solução, diluiu-se o produto em acetona (solvente orgânico). Devido a presença de resinas e substâncias em sua composição, o produto à base de PSC torna-se repelente à água, diminuindo a instabilidade dimensional da madeira, além da possibilidade de aplicação em madeiras secas e que ficarão em contato direto com o solo

Já o produto preservante hidrossolúvel 2 é um preservativo de madeiras à base de QCC – quelato de cobre e carbamato, com função biocida. O quelato de cobre é o agente inseticida, enquanto o carbamato é caracterizado pela sua ação fungicida. Geralmente empregado para o tratamento preventivo de madeiras verdes contra o ataque de fungos manchadores ou emboloradores, sendo utilizada a água destilada como solvente para diluição do produto.

4.4 Caracterizações dos tratamentos e avaliações dos dados

O resumo dos princípios ativos dos preservantes utilizados, bem como, as respectivas concentrações e a quantidade de corpos de prova por tratamentos podem ser visualizadas na tabela 4.

Por sua vez, as coletas dos corpos de prova para obtenção dos dados foram feitas nas semanas de instalação e finalização do experimento, conforme a tabela 5.

Tabela 4 – Distribuição e caracterização dos tratamentos da espécie *Eucalyptus dunnii* e *Pinus elliottii* submetidas ao ensaio de apodrecimento acelerado com o fungo *Ganoderma applanatum*.

Tratamentos	Concentração	Corpos de prova por espécie
Controle	-	12
	2%	12
CCB	4%	12
	6%	12
	2%	12
PSC	4%	12
	6%	12
	2%	12
QCC	4%	12
	6%	12

Total: 120 corpos de prova por espécie

Em que: (CCB) borato de cobre cromatado; (QCC) quelato de cobre carbamato; (PSC) piretóides sintéticos e carbamatos.

Tabela 5 – Semanas de avaliação do experimento.

Coleta	Semana	Número de corpos de prova coletados por tratamento	
		<i>Eucalyptus dunnii</i>	<i>Pinus elliottii</i>
1	0	4	4
2	16	8	8

4.5 Preparo da solução preservante e impregnação na madeira

As concentrações das soluções preservantes foram elaboradas com base nas determinações técnicas apresentadas pela Montana Química Ltda., fabricante dos produtos. Os cálculos estão apresentados no Apêndice A.

Efetuuou-se a impregnação dos produtos preservantes na madeira por meio do processo vácuo-pressão, com a utilização de uma autoclave horizontal de pequeno porte (Figura 9) desenvolvida pelos pesquisadores do grupo de pesquisa Ciência da Madeira.

Para o processo de impregnação, com as amostras no interior da câmara da autoclave, foi gerado um vácuo com a utilização de uma bomba por um período de 15 minutos. Na sequência, devido a diferença de pressão do interior da câmara da

autoclave e do ambiente, adicionou-se à solução preservante. Após isso, aplicou-se uma pressão (utilizando um compressor) de 8 bar, permanecendo nessa condição durante 1 hora e 30 minutos. Efetuados os tratamentos, encaminharam-se os corpos de prova para câmara climatizada (20°C e 65% de UR) até a estabilização da massa, e início do ensaio biológico.

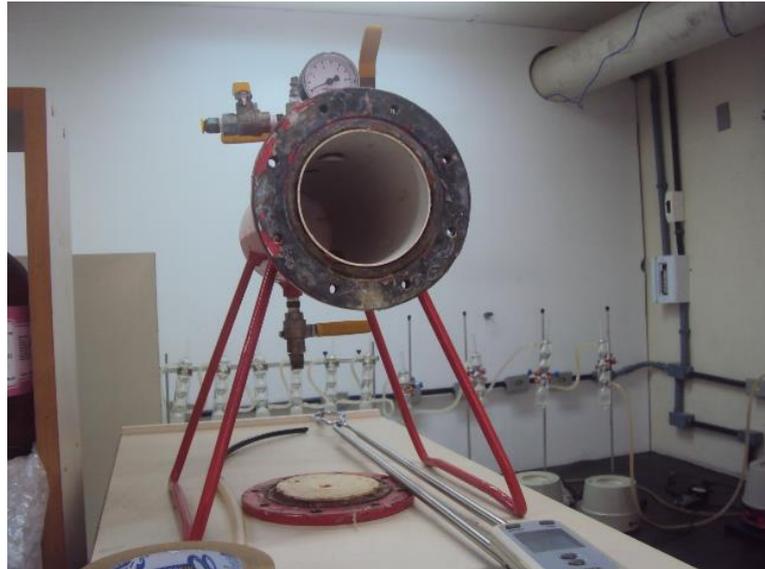


Figura 9 – Autoclave horizontal utilizada para impregnação dos produtos na madeira.

Fonte: O AUTOR (2017).

Antes de serem expostos ao ataque dos fungos, os corpos de prova tratados de cada espécie (*Eucalyptus dunni* e *Pinus elliottii*), os sem tratamentos e os blocos de correção (utilizados para a correção de perda de massa provocada pela ação da umidade e do solo), foram secos em estufa sob temperatura de 50°C até massa constante, possibilitando assim a determinação de sua massa inicial. Na sequência, essas amostras passaram por um processo de autoclavagem de 1 hora de duração visando sua esterilização, à temperatura de 120°C e pressão de 1atm.

4.6 Ensaio biológico de apodrecimento acelerado

O ensaio biológico de apodrecimento acelerado com o fungo apodrecedor *Ganoderma applanatum* foi conduzido conforme adaptação da normatização ASTM D

2017 (2005), e auxílio do procedimento metodológico adotado por Modes et al. (2012). Inicialmente, foram determinadas em laboratório por meio de análises físicas do solo, o teor de umidade inicial, a capacidade de retenção e o pH, ficando este último em 6,0, sendo que a norma recomenda que o pH fique entre 6,0 e 8,0.

Já a umidade e a capacidade de retenção foram determinadas por meio do método gravimétrico, ou seja, uma pequena amostra de solo teve sua massa inicial determinada com o auxílio de uma balança analítica (com precisão de $\pm 0,001\text{g}$), sendo posteriormente seco em estufa ($103 \pm 2^\circ\text{C}$ de temperatura, por um período de 72 horas), e então calculou-se o teor de umidade inicial com base no percentual de perda de massa.

Isso possibilitou com o auxílio das especificações presentes na norma supracitada (ASTM D 2017, 2005), calcular a capacidade de retenção do solo, e que a umidade do mesmo fosse corrigida para 130%, com a adição de água destilada. Após o ajuste do teor de umidade do solo, utilizaram-se frascos de vidro com 500ml de capacidade, os quais foram preenchidos com 100 g de solo (peneirado em uma malha de 4,75 mm de abertura), adicionando-se então à água destilada e placas suporte com o alburno de *Pinus elliottii* (Figura 10).



Figura 10 – Frasco com solo e placa suporte utilizados no experimento de apodrecimento acelerado.

Fonte: O AUTOR (2017).

Após a inserção das placas suporte, os frascos foram tampados e passaram por duas autoclavagens à temperatura de 120°C e pressão de 1 atm, por um período de 40 minutos. Para o ensaio de apodrecimento acelerado, utilizou-se o fungo causador da podridão branca *Ganoderma applanatum*, proveniente de isolados cedidos pelo Setor de Biodegradação e Preservação da Madeira – Laboratório de Produtos Florestais (LPF) do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), localizado em Brasília – DF.

Em uma capela de fluxo laminar, executou-se a repicagem das colônias fúngicas, crescidas em meio extrato-de-malte-ágar (MEA), por meio da retirada de um disco de aproximadamente 5 mm da colônia, colocando-as sobre as placas suporte, dos frascos autoclavados. Os frascos com o fungo apodrecedor permaneceram incubados para desenvolvimento do fungo sobre a placa suporte por um período de 30 dias em câmara climatizada (com condições de 20°C e 65%, de temperatura e umidade relativa, respectivamente), com ausência de luminosidade.

Após a proliferação do fungo sobre a placa suporte, novamente no interior da capela de fluxo laminar, os frascos colonizados receberam então as amostras dos blocos de correção, sem tratamento e tratadas, ficando acondicionadas novamente na câmara climatizada por um período de 16 semanas, conforme procedimento experimental adotado por Modes et al. (2012).

Posteriormente ao período de ensaios, os corpos de prova deteriorados foram retirados dos frascos, e utilizando-se uma espátula, retirou-se o micélio do fungo que recobria os corpos de prova. Após removido o micélio, encaminhou-se os corpos de prova para uma estufa (50°C até a estabilização da massa), possibilitando em seguida analisar a influência da deterioração pelo ataque do fungo de podridão branca *Ganoderma applanatum* nas propriedades tecnológicas de interesse das madeiras de *Eucalyptus dunnii* e *Pinus elliottii*.

4.7 Caracterizações tecnológicas das madeiras

4.7.1 Propriedades físicas

A massa específica básica, aparente, e o teor de umidade de equilíbrio foram determinados utilizando-se as equações descritas na tabela 6. Para tanto, as pesagens foram efetuadas em balança analítica de precisão (precisão de $\pm 0,001\text{g}$), após as estabilizações das massas nas respectivas condições pré-determinados para a determinação dos parâmetros tecnológicos. Os volumes foram obtidos por meio da utilização de um paquímetro digital, com precisão de $\pm 0,0001\text{mm}$.

Tabela 6 – Equações para a determinação das propriedades físicas.

Propriedade Física	Equação
Massa Específica Aparente	$\mu_{\text{ap}} (12\%) = \frac{P_{12}}{V_{12}}$
Massa Específica Básica	$\mu_{\text{b}} = \frac{P_0}{V_s}$
Perda de massa	$PM = \left(\frac{P_i - P_f}{P_i} \right) * 100$
Teor de Umidade de Equilíbrio	$TUE = \left(\frac{P_{12} - P_0}{P_0} \right) * 100$

Em que: $\mu_{\text{ap}} (12\%)$: massa específica aparente à 12% de teor de umidade (g/cm^3); P_{12} : massa à 12% de umidade (g); V_{12} : volume à 12% de teor de umidade (cm^3); μ_{b} : massa específica básica (g/cm^3); P_0 : massa à 0% de umidade (g); V_s : volume saturado (cm^3); PM : perda de massa (%); P_i : massa inicial da amostra após secagem à 50°C , antes do ensaio com o fungo *Ganoderma applanatum* (g); P_f : massa final da amostra após secagem à 50°C , depois do ensaio com o fungo *Ganoderma applanatum* (g); TUE : teor de umidade de equilíbrio (%);

4.7.2 Classes de resistência

Determinou-se a perda de massa das amostras expostas ao fungo apodrecedor, com base na adaptação da metodologia apresentada pela norma ASTM D 2017 (2005), e na tabela abaixo (Tabela 7), para posterior obtenção da classe de resistência.

Tabela 7 – Classificação da classe de resistência com base na perda de massa e/ou massa residual.

Perda de Massa (%)	Massa Residual (%)	Classe de Resistência
0 – 10	100 – 90	Altamente resistente
11 – 24	89 – 76	Resistente
25 – 44	75 – 56	Moderadamente resistente
> 45	< 55	Pouco resistente ou sem resistência

Fonte: Adaptado da AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM, 2005).

4.7.3 Propriedades mecânicas

A influência da exposição das amostras de madeira ao fungo apodrecedor foi verificada por meio do ensaio mecânico de dureza Janka. Para tanto, o ensaio foi conduzido conforme a norma D 143 (2014), da American Society for Testing and Materials – ASTM, em uma máquina universal de ensaios EMIC, com capacidade de carga de 300 kN. Os valores de dureza Janka, em kgf/cm², foram obtidos diretamente no software computacional TESC, interligado ao equipamento. Em detalhe na figura 11, o corpo de prova de *Pinus elliottii* antes e após ensaio de dureza Janka.

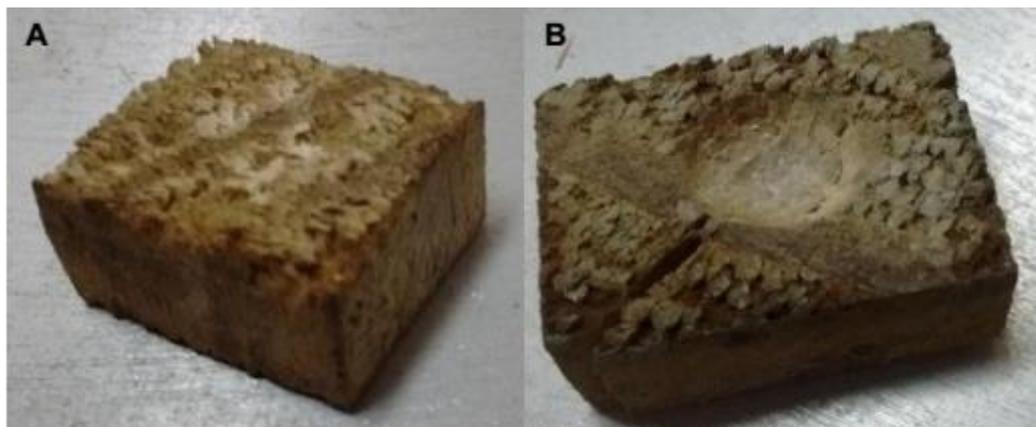


Figura 11 – Amostra de madeira de *Pinus elliottii*, antes (A) e após (B) ensaio de dureza Janka.

Fonte: O AUTOR (2017).

4.8 Caracterização de propriedades químicas da madeira por Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Para a análise dessas propriedades, os corpos de prova foram moídos em moinho de facas tipo Willey, passando por um conjunto de peneiras com malhas de 40 e 60 meshes, respectivamente. O pó retido na peneira de 60 meshes foi utilizado para a análise espectroscópica.

Executou-se a análise qualitativa dos compostos químicos primários (celulose, hemicelulose e lignina) por meio da espectroscopia FTIR, em conjunto com os tratamentos executados nas amostras e posterior deterioração pelo ataque do fungo de podridão branca *Ganoderma applanatum*. A execução da pesquisa foi efetuada com a utilização de um espectrometro por transformada de Fourier (FTIR), marca PerkinElmer, modelo Spectrum Two (Figura 12).



Figura 12 – Equipamento para espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier empregado na análise química qualitativa.

Fonte: O AUTOR, 2017.

As leituras, considerando o parâmetro de transmitância, foram realizadas na região do “*fingerprint*”, compreendida entre 1.800cm^{-1} à 800cm^{-1} , com uma resolução de 4cm^{-1} . Os resultados obtidos foram a média de 32 leituras efetuadas pelo aparelho, e agrupadas na forma de um espectro total, após a normalização dos espectros na banda de 1030cm^{-1} , usualmente empregada na análise de amostras de madeira.

4.9 Análise e processamento dos dados

Para a análise estatística dos resultados obtidos no estudo utilizou-se o software Sisvar. A comparação das médias dos tratamentos foi determinada pelo teste Scott-Knott, com um nível de probabilidade de erro de 5%, e um intervalo de confiança de 95% para a análise da variância.

Verificou-se por meio da correlação de Pearson, com o auxílio do software Statgraphics Centurion a relação existente entre a perda de massa provocada pelo fungo de podridão branca *Ganoderma applanatum* e as propriedades tecnológicas.

5 Resultados e Discussão

5.1 Massa específica

A massa específica é caracterizada como um indicador de referência visando a determinação da qualidade da madeira (PALHARINI et al., 2014). De acordo com os valores médios de massa específica aparente e básica expostas na tabela 8, Carvalho (1996) classifica a madeira de *Pinus elliottii* como leve (0,400 – 0,490g/cm³), sendo considerada moderadamente pesada (0,650 – 0,799g/cm³) o *Eucalyptus dunnii*.

Tabela 8 – Valores médios de massa específica e resumo da análise da variância para os tratamentos nas madeiras de *Eucalyptus dunnii* e *Pinus elliottii*.

Tratamentos	<i>Eucalyptus dunnii</i>		<i>Pinus elliottii</i>	
	μ_{ap} (g/cm ³)	μ_b (g/cm ³)	μ_{ap} (g/cm ³)	μ_b (g/cm ³)
Controle	0,793 b	0,704 a	0,481 a	0,426 a
CCB 2%	0,803 b	0,704 a	0,496 a	0,431 a
CCB 4%	0,822 a	0,718 a	0,482 a	0,420 a
CCB 6%	0,801 b	0,698 a	0,501 a	0,437 a
PSC 2%	0,811 a	0,719 a	0,466 b	0,414 a
PSC 4%	0,779 b	0,689 a	0,459 b	0,403 a
PSC 6%	0,783 b	0,686 a	0,466 b	0,409 a
QCC 2%	0,810 a	0,710 a	0,490 a	0,431 a
QCC 4%	0,828 a	0,726 a	0,479 a	0,420 a
QCC 6%	0,791 b	0,693 a	0,471 b	0,414 a
CV (%)	4,78	4,79	6,91	6,89
Valor P	0,0359 *	0,0631 ^{ns}	0,0373 *	0,1036 ^{ns}
Valor F	2,09 *	1,87 ^{ns}	2,08 *	1,67 ^{ns}

Em que: Médias nas colunas seguidas pela mesma letra, não diferem entre si conforme o teste Scott-Knott, em uma probabilidade de erro de 5%; * = significativamente diferente em 5% de erro; ^{ns} = não apresenta diferença significativa com 5% de erro; CCB (borato de cobre cromatado); PSC (piretróides sintéticos e carbamatos); QCC (quelato de cobre e carbamatos).

Pode-se verificar que os tratamentos com os novos produtos preservantes causaram uma alteração significativa na massa específica aparente (μ_{ap}) (probabilidade de erro de 5%), tanto para a espécie *Eucalyptus dunnii*, quanto para o *Pinus elliottii*, diferindo dos resultados encontrados por Suirezs (2005), a qual não

obteve alteração significativa para esse parâmetro após impregnar arseniato de cobre cromatado (CCA) em madeira de *Pinus taeda*.

Em geral, os produtos hidrossolúveis com os princípios ativos de borato de cobre cromatado (CCB) e quelato de cobre carbamato (QCC), aumentaram a μ_{ap} em aproximadamente 1,98 e 2,10%, respectivamente, enquanto o produto oleossolúvel, à base de piretóides sintéticos e carbamatos (PSC) ocasionou um decréscimo de 0,25%, para a madeira de *Eucalyptus dunnii*. Contudo, para a espécie *Pinus elliottii*, verifica-se que o CCB aumentou (3,5%), enquanto houve redução na massa específica aparente com os tratamentos com os produtos à base de PSC (3,5%) e QCC (0,2%).

De maneira semelhante ao presente estudo, Vivian et al. (2012) não obtiveram uma mudança significativa na μ_b de madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana* tratadas com CCA. Porém, Faria et al. (2015), utilizando o mesmo produto, observaram um aumento na μ_b após tratamento preservativo em madeira de *Eucalyptus camaldulensis*.

Ainda de acordo com a tabela acima, a massa específica básica (μ_b) do grupo controle tanto para as duas espécies não apresentaram diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade de erro. O valor de μ_b referente ao *Eucalyptus dunnii* foi superior aos encontrados por Paludzyszyn Filho et al. (2006) e Batista et al. (2010): respectivamente 500kg/m³ e 560kg/m³, enquanto Rocha (2000) obteve 620kg/m³ para a espécie *Eucalyptus dunnii* com aproximadamente 16,5 anos de idade.

Além da idade, Vale et al. (2009) destacaram que as variações de massa específica em uma mesma espécie podem estar atreladas a questões como organização e estrutura das células que compõem a parede celular, lenhos adulto ou juvenil e lenho inicial ou tardio. Já Mattos et al. (2011), obtiveram uma μ_b semelhante a este estudo para a espécie *Pinus elliottii* (0,460g/cm³).

A variação entre os valores da μ_{ap} e μ_b pode ser explicada pela diferença de condição de umidade em que são feitas as aquisições dos valores de parâmetros de massa e volume. A massa específica aparente considera peso e volume a um mesmo teor de umidade (no presente estudo o teor de umidade de referência é de 12%), e por sua vez, a massa específica básica considera o peso e volume da madeira à 0 e 100% de umidade, respectivamente.

5.2 Teor de umidade

Na tabela 9 são apresentados os valores médios de teor de umidade de equilíbrio (TUE) para as madeiras de *Eucalyptus dunnii* e *Pinus elliottii* tratadas com os novos produtos preservantes em relação com o grupo controle das referidas espécies.

Tabela 9 – Valores médios de teor de umidade e resumo da análise da variância para os tratamentos nas madeiras de *Eucalyptus dunnii* e *Pinus elliottii*.

Tratamentos	<i>Eucalyptus dunnii</i>	<i>Pinus elliottii</i>
Controle	12,74 a	13,01 a
CCB 2%	14,12 b	15,05 c
CCB 4%	14,51 c	14,74 c
CCB 6%	14,75 d	14,72 c
PSC 2%	12,89 a	12,70 a
PSC 4%	12,94 a	13,99 b
PSC 6%	14,21 b	13,97 b
QCC 2%	14,04 b	13,82 b
QCC 4%	14,08 b	14,01 b
QCC 6%	14,04 b	13,91 b
CV (%)	1,71	2,89
Valor P	0,0000 *	0,0000*
Valor F	108,67 *	39,69 *

Em que: Médias nas colunas seguidas pela mesma letra, não diferem entre si conforme o teste Scott-Knott, em uma probabilidade de erro de 5%; * = significativamente diferente em 5% de erro; ^{ns} = não apresenta diferença significativa com 5% de erro CCB (borato de cobre cromatado); PSC (piretróides sintéticos e carbamatos); QCC (quelato de cobre e carbamatos).

Constata-se que os tratamentos com os produtos preservantes, em sua maioria, alteraram significativamente o TUE da madeira. Da mesma forma, Vivian et al. (2012) impregnando solução preservante de CCA em seus estudos, obtiveram aumentos semelhantes no teor de umidade de equilíbrio das madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana*: 13,47% à 14,47% e 15,29 à 15,47%, respectivamente, semelhantes aos desta pesquisa.

Ainda de acordo com a tabela 9, é possível observar o percentual de variação de teor de umidade das madeiras tratadas de *Eucalyptus dunnii* e *Pinus elliottii* em relação aos respectivos grupos controle. Percebe-se que os tratamentos com maior efeito sobre essa propriedade na madeira de *Eucalyptus dunnii* são os hidrossolúveis CCB (13,48%) e QCC (10,28%), enquanto as amostras tratadas com PSC acarretaram aumento de aproximadamente 4,91%.

Já na madeira de *Pinus elliottii*, as amostras tratadas com produtos à base de PSC e QCC apresentaram valores percentuais de acréscimo no teor de umidade da madeira (4,13% e 6,95%), enquanto o ingrediente ativo CCB proporcionou aumento de aproximadamente 14% no teor de umidade de equilíbrio da madeira, em relação ao grupo controle.

Em síntese, quanto maior o TUE da madeira, maior é sua capacidade na troca de umidade com o ambiente ao qual está condicionada até que ocorra o equilíbrio higroscópico. Contudo, segundo James (1980), a variação no teor de umidade pela aplicação de produtos preservantes está associada a adsorção de sais metálicos na parede celular da madeira, os quais são altamente higroscópicos, possuindo assim afinidade com a água.

Além da água e a madeira serem ambas de natureza polar, Oliveira et al. (2010) destacaram que a interação entre moléculas de água e polissacarídeos constituintes das microfibrilas por meio de ligações por pontes de hidrogênio facilita a adsorção de água por parte da madeira.

Já os fluídos apolares, como os produtos oleosos, dissolvidos em solventes orgânicos como acetona, segundo Rowell (2014), possuem a capacidade de reduzir a higroscopicidade da madeira, devido principalmente a substituição de alguns grupos hidroxilas na parede celular dos polímeros por grupos acetil do preservante, limitando assim a adsorção de umidade pela madeira. No caso do PSC, a composição química do preservante pode explicar a menor variação do teor de umidade, pois esse produto contém compostos hidrofílicos repelentes a água, dificultando assim a absorção de umidade.

5.3 Dureza

Visualiza-se na tabela 10 que para a madeira de *Eucalyptus dunnii* não houve uma alteração estatisticamente significativa, com 5% de probabilidade de erro, na dureza para as madeiras tratadas em relação ao grupo controle.

Quanto à dureza Janka, Caixeta et al. (2003) analisando 42 clones de diversos gêneros de *Eucalyptus*, determinaram uma dureza média de 834kgf/cm², complementado por Cherelli (2015), que considerando a parte do cerne, obteve os valores de dureza de algumas espécies de eucalipto: *Corymbia maculata* (753,6kgf/cm²), *Eucalyptus tereticornis* (979,9 kgf/cm²), *Eucalyptus saligna* (895,3kgf/cm²) e *Eucalyptus grandis* (610,8kgf/cm²), também superiores ao encontrado no presente estudo (544,9kgf/cm²), para madeiras sem nenhum tipo de tratamento.

Tabela 10 – Valores médios de dureza Janka e resumo da análise da variância para as madeiras tratadas e não tratadas de *Eucalyptus dunnii* e *Pinus elliottii*.

Tratamentos	Dureza Janka (kgf/cm ²)	
	<i>Eucalyptus dunnii</i>	<i>Pinus elliottii</i>
Controle	544,9 a	471,5 a
CCB 2%	564,9 a	512,8 a
CCB 4%	544,0 a	515,8 a
CCB 6%	567,1 a	496,8 a
PSC 2%	568,0 a	497,1 a
PSC 4%	536,3 a	466,4 a
PSC 6%	550,3 a	449,4 b
QCC 2%	554,9 a	435,8 b
QCC 4%	567,8 a	399,9 b
QCC 6%	540,3 a	434,4 b
CV (%)	7,11	8,80
Valor P	0,9276^{ns}	0,0051 *
Valor F	0,39^{ns}	3,44 *

Em que: Médias nas colunas seguidas pela mesma letra, não diferem entre si conforme o teste Scott-Knott, em uma probabilidade de erro de 5%; * = significativamente diferente em 5% de erro; ^{ns} = não apresenta diferença significativa com 5% de erro; CCB (borato de cobre cromatado); PSC (piretróides sintéticos e carbamatos); QCC (quelato de cobre e carbamatos).

Por sua vez, essa discrepância entre os valores determinados e obtidos por outros autores está correlacionada as propriedades estruturais e anatômicas das madeiras, variando para diferentes espécies, como presença e quantidade de cerne

e albarno, porosidade, densidade, teor de umidade, lenho inicial e tardio, dentre outras.

Já para a espécie *Pinus elliottii* (Tabela 10), verifica-se que houve diferença estatisticamente significativa à 5% de probabilidade de erro entre os tratamentos. A espécie apresentou um valor médio de dureza Janka de 471,5kgf/cm², sendo este superior aos valores determinados por Trianoski et al. (2014) para a espécie de *Pinus taeda* (345,5kgf/cm²) e Santini et al. (2000), para madeira de *Pinus elliottii* com 13 anos de idade (326kgf/cm²), considerando madeiras sem nenhum tipo de tratamento.

Lebow (2010) destacou que é comum a ocorrência de mudanças químicas que causem a redução da resistência mecânica da madeira pela aplicação de preservantes hidrossolúveis a base de sais, principalmente aqueles compostos por cromo, cobre, arsênio e amônia, os quais são altamente reativos com a madeira. Conforme o mesmo autor, se o tratamento e posterior secagem da madeira não for efetuado dentro de limites aceitáveis, possivelmente poderão ocorrer reduções significativas nos parâmetros relacionados as propriedades mecânicas.

Já Pinheiro; Lahr (2002), argumentaram que preservativos hidrossolúveis aplicados por meio de processos utilizando vácuo e pressão podem alguns casos elevar os valores dos parâmetros relacionados às propriedades mecânicas, observado isto em alguns tratamentos.

Após os processos de impregnação com preservantes e posterior estabilização dos corpos de prova, realizou-se o ensaio de dureza Janka. Silva (2008) relata que a impregnabilidade da madeira é uma propriedade a ser conhecida antes de ser iniciado o processo de preservação, uma vez que ela esta diretamente relacionada a capacidade de fluxo de solução preservante no interior da madeira e conseqüente adesão do produto à parede celular.

Ainda observando a tabela 10, verifica-se que a aplicação dos produtos resultou em um aumento de médio de dureza: 2,53% (CCB), 1,22% (PSC) e 1,73% (QCC), para a madeira de *Eucalyptus dunnii*, em relação ao respectivo grupo controle. Essas variações podem estar associadas principalmente com a dificuldade de impregnação do produto dissolvido no interior das amostras de madeira, impossibilitando assim uma adesão eficaz por meio de reações químicas, da madeira com o fixador da solução preservante e demais componentes químicos da mesma.

Já para a espécie *Pinus elliottii* as variações foram superiores em relação as visualizadas para a madeira de *Eucalyptus dunnii*, devido possivelmente a questões

anatômicas e químicas dessa espécie em especial, a qual possibilita uma maior interação entre os componentes químicos da solução preservante com a estrutura da madeira. Comparando com a dureza média do grupo controle da madeira de *Pinus elliottii*, percebe-se que os tratamentos com produtos à base de PSC e QCC reduziram a dureza (0,11% e 10,21%, respectivamente), enquanto a impregnação com CCB ocasionou o aumento dessa propriedade (7,84%).

Segundo Kretschmann (2010), os preservativos oleosos causam uma indesejada perda de força no que tange as propriedades mecânicas, devido à falta de reação química com a madeira, e essa queda de qualidade nos parâmetros relacionados as propriedades mecânicas, pode estar associada a questões como excesso de temperatura e pressão durante a execução do tratamento.

Porém, no presente estudo, o processo de tratamento preservativo foi conduzido em temperatura ambiente (25°C) e pressão de 8 bar, podendo contribuir para o fato de diminuição da dureza o solvente utilizado (acetona), o qual pode ter ocasionado, em conjunto com a composição química do preservante, a deterioração dos compostos químicos principais da madeira (celulose, hemicelulose e lignina) por despolimerização.

5.4 Perda de massa

A tabela 11 apresenta os valores médios de PM sofrida pelas madeiras de *Eucalyptus dunnii* e *Pinus elliottii*, sem tratamento e tratadas com produtos preservantes, após ensaio de apodrecimento acelerado com o fungo de podridão branca *Ganoderma applanatum*.

Ambas as espécies em questão apresentaram diferenças estatisticamente significativas (com 5% de probabilidade de erro) entre seus respectivos tratamentos, sendo os três produtos considerados eficientes na preservação de ambas as madeiras, mas apresentando diferenças entre eles.

A perda de massa média observada após um período de 16 semanas nas amostras referência (controle) de *Eucalyptus dunnii* e *Pinus elliottii* foram de 4,87 e 11,90%, respectivamente. De acordo com a tabela 7, é possível enquadrar a espécie de *Eucalyptus dunnii* como altamente resistente e o *Pinus elliottii* moderadamente

resistente, conforme a norma D 2017, da American Society for Testing and Materials (ASTM, 2005).

Tabela 11 – Valores percentuais médios de perda de massa, classes de resistência conforme a ASTM D 2017 (2005) e resumo da análise da variância dos tratamentos, provocada pelo fungo de podridão branca *Ganoderma applanatum* em madeiras de *Eucalyptus dunnii* e *Pinus elliottii*.

Tratamentos	<i>Eucalyptus dunnii</i> (E)		<i>Pinus elliottii</i> (P)	
	PM (%)	Clas. Resist.	PM (%)	Clas. Resist.
Controle	4,87 c	A R	11,90 e	R
CCB 2%	1,23 a	A R	2,49 c	A R
CCB 4%	1,56 a	A R	2,57 c	A R
CCB 6%	1,94 b	A R	3,37 d	A R
PSC 2%	1,97 b	A R	2,51 c	A R
PSC 4%	2,02 b	A R	0,91 a	A R
PSC 6%	1,28 a	A R	0,86 a	A R
QCC 2%	1,95 b	A R	1,88 b	A R
QCC 4%	1,91 b	A R	2,21 c	A R
QCC 6%	1,63 a	A R	1,57 b	A R
CV (%)	22,66		22,04	
Valor P	0,0000 *		0,0000 *	
Valor F	40,32 *		185,26 *	

Em que: Médias nas colunas seguidas pela mesma letra, não diferem entre si conforme o teste Scott-Knott, em uma probabilidade de erro de 5%; * = significativamente diferente em 5% de erro ($P < 0,05$); ns = não apresenta diferença significativa com 5% de erro ($P > 0,05$); CCB (borato de cobre cromatado); PSC (piretróides sintéticos e carbamatos); QCC (quelato de cobre e carbamatos).

Vivian et al. (2015), expondo madeiras de *Eucalyptus cloeziana* tratadas e não tratadas com CCA ao ensaio de apodrecimento acelerado com o fungo de podridão branca *Trametes versicolor*, obtiveram perdas de massa de aproximadamente 28,8% (controle) e 5,1% (tratada). Enquanto Carvalho et al. (2015), utilizando a mesma espécie de fungo determinaram uma perda de massa de aproximadamente 32,5% para a espécie *Eucalyptus dunnii in natura*, sendo ambos os valores muito superiores aos encontrados no presente estudo, observando a madeira de folhosa.

Contudo, Modes et al. (2012) realizando um ensaio de apodrecimento em laboratório com o fungo de podridão branca *Pycnoporus sanguineus*, encontraram valores inferiores aos citados acima em relação a algumas espécies florestais: *Araucaria angustifolia* (25,54%), *Carya illinoensis* (1,51%), *Eucalyptus grandis*

(6,06%), *Hovenia dulcis* (14,00%), *Luehea divaricata* (2,02%), *Platanus x acerifolia* (0,54%) e *Peltophorum dubium* (4,39%).

As figuras 13 e 14 apresentam alguns corpos de prova tratados e não tratados de *Eucalyptus dunnii* e *Pinus elliottii* com o fungo de podridão branca após o período de 16 semanas.

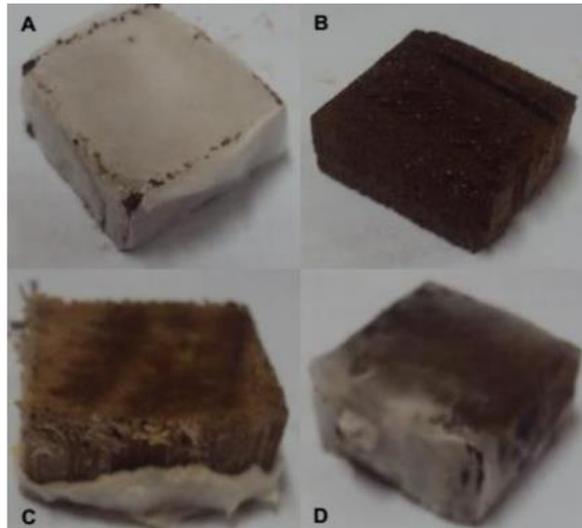


Figura 13 – Amostras de *Eucalyptus dunnii* com o fungo de podridão branca *Ganoderma applanatum* após período de 16 semanas: A = controle; B = CCB 4%; C = PSC 4%; D = QCC 4%.

Fonte: O AUTOR (2017).

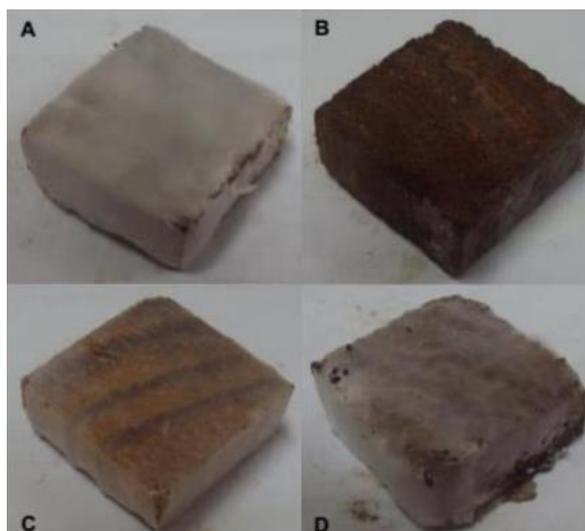


Figura 14 – Amostras de *Pinus elliottii* com o fungo de podridão branca *Ganoderma applanatum* após período de 16 semanas: A = controle; B = CCB 4%; C = PSC 4%; D = QCC 4%.

Fonte: O AUTOR (2017).

Já para a madeira de *Pinus elliottii*, Bernardis; Popoff (2009) obtiveram uma perda de massa de aproximadamente 25% quando exposta ao fungo *Pycnoporus sanguineus*, enquanto Bobadilla et al. (2007) verificaram um decréscimo de 45% na massa da madeira de *Pinus taeda*, ambos bem superiores aos determinados no presente estudo. Isso pode estar relacionado com as condições em que foram conduzidos os ensaios, sendo que Stangerlin et al. (2013), Almeida Costa et al. (2011) e Paes et al. (2007) empregaram aproximadamente 75% de umidade e 27°C de temperatura para propiciar o desenvolvimento do fungo.

Ainda de acordo com a tabela 11 é possível verificar que em relação as madeiras de *Eucalyptus dunnii* os produtos à base de CCB, PSC e QCC apresentaram respectivamente perda de massa em comparação ao grupo controle de: 32,4%; 36,1% e 37,6%. Como discutido anteriormente, geralmente folhosas apresentam maiores dificuldades de impregnação em relação as coníferas, comprometendo a eficácia dos tratamentos.

Quanto a perda de massa sofrida em amostras de madeiras tratadas de *Pinus elliottii*, nota-se que os tratamentos que apresentaram menor efetividade foram os com o hidrossolúvel CCB, o qual apresentou uma perda de massa média em relação ao grupo controle de 23,6%.

Os produtos à base de PSC e QCC proporcionaram uma proteção mais eficiente à madeira de *Pinus elliottii* em relação as amostras tratadas com CCB, pois as mesmas apresentaram uma perda de massa média de aproximadamente 12% e 15,8%. Isso pode estar relacionado a melhor adesão dos princípios ativos dos preservantes na madeira, por meio de reações químicas.

No que tange ao princípio ativo PSC, cabe ressaltar que nas duas espécies florestais tratadas, independente da concentração, ocorreu o surgimento de gotículas de água na madeira, possivelmente pela relação de falta de afinidade do respectivo produto em questão com a água, devido à polaridade, dificultando assim a absorção de umidade e dificultando o recobrimento das amostras de madeira pelo micélio do fungo, acarretando aumento na eficácia de preservação da madeira.

5.5 Teor de umidade após ensaio de apodrecimento acelerado

Ao avaliar a variação do teor de umidade da madeira de *Eucalyptus dunnii* e *Pinus elliottii*, devido à deterioração provocada pelo fungo de podridão branca *Ganoderma applanatum* (Tabelas 12 e 13, respectivamente), percebe-se que houve diferença significativa entre todos os tratamentos e dentro de um mesmo tratamento (testemunhas e deterioradas), com diferenças estatísticas de 5% de probabilidade de erro.

Tabela 12 – Valores percentuais médios do teor de umidade e resumo análise da variância dos tratamentos nas madeiras de *Eucalyptus dunnii*, antes e após ensaio de apodrecimento acelerado com o fungo *Ganoderma applanatum*.

Tratamentos	TU (%)		CV (%)	Valor P	Valor F	Variação TU (%)
	Testemunhas	Deterioradas				
Controle	12,74 A a	18,56 D b	3,67	0,0000 *	530,54 *	45,67
CCB 2%	14,12 B a	15,56 A b	2,10	0,0000 *	104,24 *	10,20
CCB 4%	14,51 C a	16,30 B b	1,31	0,0000 *	386,78 *	12,36
CCB 6%	14,75 D a	17,02 C b	1,96	0,0000 *	263,24 *	15,39
PSC 2%	12,89 A a	15,24 A b	3,65	0,0000 *	104,33 *	18,25
PSC 4%	12,94 A a	15,25 A b	3,84	0,0000 *	90,50 *	17,85
PSC 6%	14,21 B a	15,89 B b	2,68	0,0000 *	85,45 *	11,85
QCC 2%	14,04 B a	16,28 B b	2,83	0,0000 *	135,75 *	16,00
QCC 4%	14,08 B a	16,28 B b	2,00	0,0000 *	260,22 *	15,65
QCC 6%	14,04 B a	15,89 B b	1,63	0,0000 *	284,33 *	13,19
CV (%)	1,71	3,45				
Valor P	0,0000 *	0,0000 *				
Valor F	108,67 *	24,67 *				

Em que: Médias seguidas pela mesma letra, maiúsculas nas colunas e minúsculas nas linhas respectivamente, não diferem entre si conforme o teste Scott-Knott, em uma probabilidade de erro de 5%; * = significativamente diferente em 5% de erro ($P < 0,05$); ns = não apresenta diferença significativa com 5% de erro ($P > 0,05$); CCB (borato de cobre cromatado); PSC (piretróides sintéticos e carbamatos); QCC (quelato de cobre e carbamatos).

Verifica-se que o ataque do fungo ocasionou um aumento no TUE em todos os tratamentos, sendo mais acentuado no grupo controle, por não contar com nenhum tipo de preservante, permitindo assim maior deterioração por parte do agente xilófago, aumentando a permeabilidade das amostras.

Conforme Prata (2010), geralmente espécies mais densas, apresentam menor quantidade e/ou diâmetro de poros, podendo apresentar tilos ou elevado teor de extrativos, comprometendo assim sua permeabilidade, limitando o fluxo de preservante no interior das amostras tratadas.

Tabela 13 – Valores percentuais médios do teor de umidade e resumo análise da variância dos tratamentos nas madeiras de *Pinus elliottii*, antes e após ensaio de apodrecimento acelerado com o fungo *Ganoderma applanatum*.

Tratamentos	TU (%)		CV (%)	Valor P	Valor F	Variação TU (%)
	Testemunhas	Deterioradas				
Controle	13,01 A a	28,32 C b	7,61	0,0000 *	530,11 *	117,64
CCB 2%	15,05 C a	17,90 B b	3,37	0,0000 *	131,87 *	19,02
CCB 4%	14,74 C a	17,79 B b	2,07	0,0000 *	408,11 *	20,66
CCB 6%	14,72 C a	18,76 B b	3,83	0,0000 *	199,99 *	27,43
PSC 2%	12,70 A a	15,63 A b	3,23	0,0000 *	204,88 *	23,06
PSC 4%	13,99 B a	15,29 A b	5,02	0,0010 *	15,45 *	9,36
PSC 6%	13,97 B a	14,91 A b	1,70	0,0000 *	72,54 *	6,78
QCC 2%	13,82 B a	15,80 A b	2,98	0,0000 *	98,72 *	14,30
QCC 4%	14,01 B a	16,45 A b	3,60	0,0000 *	98,23 *	17,43
QCC 6%	13,91 B a	15,70 A b	2,50	0,0000 *	113,77 *	12,82
CV (%)	2,89	5,24				
Valor P	0,0000*	0,0000 *				
Valor F	39,69 *	146,31 *				

Em que: Médias seguidas pela mesma letra, maiúsculas nas colunas e minúsculas nas linhas respectivamente, não diferem entre si conforme o teste Scott-Knott, em uma probabilidade de erro de 5%; * = significativamente diferente em 5% de erro ($P < 0,05$); ns = não apresenta diferença significativa com 5% de erro ($P > 0,05$); CCB (borato de cobre cromatado); PSC (piretróides sintéticos e carbamatos); QCC (quelato de cobre e carbamatos).

Para efeito de comparação, Calonego et al. (2013) observaram um aumento de 9,2% para 244,3% no teor de umidade da madeira de *Eucalyptus grandis* submetida a ensaio de apodrecimento acelerado com o fungo *Pycnoporus sanguineus*.

Alcântara et al. (2015) relataram em seus estudos que os fungos *Pleorotus ostreatus* (podridão branca) e *Lentinula edodes* (podridão parda) causaram elevada retenção de umidade no interior da madeira de *Eucalyptus dunnii*, dificultando assim sua secagem, e comprometendo a qualidade desse material.

5.6 Dureza Janka após ensaio de apodrecimento acelerado

Nas tabelas 14 e 15 encontram-se os resultados relacionados a variação de dureza provocada pelo ataque do fungo de podridão branca *Ganoderma applanatum*

em madeiras de *Eucalyptus dunnii* e *Pinus elliottii*, respectivamente. De acordo com as tabelas, verifica-se que existem diferenças significativas (em 5% de probabilidade de erro) entre os diferentes tratamentos relacionados as madeiras expostas a deterioração pelo xilófago na madeira de *Eucalyptus dunnii* (Tabela 14).

Tabela 14 – Valores médios de tensão máxima e resumo da análise de variância, para a espécie *Eucalyptus dunnii*, antes e após ensaio de apodrecimento acelerado com o fungo *Ganoderma applanatum*.

Tratamentos	Dureza (kgf/cm ²)		CV (%)	Valor P	Valor F	Variação Dur. (%)
	Testemunhas	Deterioradas				
Controle	544,9 A a	448,2 B b	13,19	0,0320 *	6,20 *	- 21,55
CCB 2%	564,9 A a	566,8 A a	7,09	0,9387 ^{ns}	0,01 ^{ns}	0,33
CCB 4%	544,0 A a	570,6 A a	8,69	0,3942 ^{ns}	0,79 ^{ns}	4,66
CCB 6%	567,1 A a	549,3 A a	6,95	0,4670 ^{ns}	0,57 ^{ns}	- 3,24
PSC 2%	568,0 A a	545,9 A a	9,33	0,5000 ^{ns}	0,49 ^{ns}	- 4,05
PSC 4%	536,3 A a	570,8 A a	9,39	0,3084 ^{ns}	1,15 ^{ns}	6,04
PSC 6%	550,3 A a	561,7 A a	10,01	0,7048 ^{ns}	0,11 ^{ns}	2,03
QCC 2%	554,9 A b	602,8 A a	4,72	0,0181 *	7,96 *	7,95
QCC 4%	567,8 A a	584,8 A a	11,18	0,6783 ^{ns}	0,18 ^{ns}	2,91
QCC 6%	540,3 A a	578,3 A a	5,82	0,0887 ^{ns}	3,56 ^{ns}	6,57
CV (%)	7,11	9,44				
Valor P	0,9276 ^{ns}	0,0000 *				
Valor F	0,40 ^{ns}	5,06 *				

Em que: Médias seguidas pela mesma letra, maiúsculas nas colunas e minúsculas nas linhas respectivamente, não diferem entre si conforme o teste Scott-Knott, em uma probabilidade de erro de 5%; * = significativamente diferente em 5% de erro ($P < 0,05$); ^{ns} = não apresenta diferença significativa com 5% de erro ($P > 0,05$); CCB (borato de cobre cromatado); PSC (piretróides sintéticos e carbamatos); QCC (quelato de cobre e carbamatos).

Já na madeira de *Pinus elliottii* a diferença significativa foi observada somente nos tratamentos referentes às testemunhas (Tabela 15). Consequentemente, em ambas as espécies (*Eucalyptus dunnii* e *Pinus elliottii*), o grupo controle diferiu significativamente entre as testemunhas e amostras deterioradas.

Tabela 15 – Valores médios de tensão máxima e resumo da análise de variância, para a espécie *Pinus elliottii*, antes e após ensaio de apodrecimento acelerado com o fungo *Ganoderma applanatum*.

Tratamentos	Dureza (kgf/cm ²)		CV (%)	Valor P	Valor F	Variação Dur. (%)
	Testemunhas	Deterioradas				
Controle	471,5 A a	373,0 B b	11,78	0,0072 *	11,31 *	- 20,89
CCB 2%	512,8 A a	446,8 A a	13,90	0,1292 ^{ns}	2,74 ^{ns}	- 12,87
CCB 4%	515,8 A a	457,8 A a	14,85	0,2108 ^{ns}	1,79 ^{ns}	- 11,24
CCB 6%	496,8 A a	416,6 A a	16,33	0,1006 ^{ns}	3,27 ^{ns}	- 16,14
PSC 2%	497,1 A a	475,2 A a	14,15	0,6122 ^{ns}	0,27 ^{ns}	- 4,41
PSC 4%	466,4 A a	398,2 B a	14,36	0,0953 ^{ns}	3,39 ^{ns}	- 14,62
PSC 6%	449,4 B a	397,5 B a	13,09	0,1497 ^{ns}	2,44 ^{ns}	- 11,55
QCC 2%	435,8 B a	381,2 B a	12,11	0,0954 ^{ns}	3,39 ^{ns}	- 12,53
QCC 4%	399,9 B a	447,6 A a	19,85	0,3847 ^{ns}	0,83 ^{ns}	11,93
QCC 6%	434,4 B a	459,2 A a	15,76	0,5823 ^{ns}	0,32 ^{ns}	5,71
CV (%)	8,80	17,26				
Valor P	0,0051 *	0,0567 ^{ns}				
Valor F	3,44 *	1,96 ^{ns}				

Em que: Médias seguidas pela mesma letra, maiúsculas nas colunas e minúsculas nas linhas respectivamente, não diferem entre si conforme o teste Scott-Knott, em uma probabilidade de erro de 5%; * = significativamente diferente em 5% de erro ($P < 0,05$); ^{ns} = não apresenta diferença significativa com 5% de erro ($P > 0,05$); CCB (borato de cobre cromatado); PSC (piretróides sintéticos e carbamatos); QCC (quelato de cobre e carbamatos).

Mehdi Malakani et al. (2014) argumentaram que as variações ocorridas na composição química da madeira durante os ensaios de apodrecimento acelerado provocam uma redução significativa no peso e na resistência da madeira. Devido as enzimas liberadas pelos fungos para a conversão dos polissacarídeos da parede celular em monossacarídeos, a penetração das hifas nas paredes e lúmens celulares acabam enfraquecendo as mesmas, causando assim um decréscimo nos parâmetros relacionados a resistência mecânica.

Winandy; Morell (1993) concluíram que a perda de resistência mecânica da madeira estava fortemente correlacionada com a degradação da hemicelulose e que a despolimerização da celulose pode contribuir para tal decréscimo. Uma vez que os xilófagos responsáveis pela podridão branca não fazem muita distinção em degradar os componentes químicos da madeira, como foi citado anteriormente.

Contudo, há de se considerar que os fungos apodrecedores apresentam diferentes mecanismos em diferentes estágios de degradação dos componentes

químicos da madeira, podendo estar correlacionado com as variações de dureza expostas nas tabelas supracitadas.

Já Mahajan (2011), tendo em vista que a lignina é caracterizada como o polímero responsável por conferir resistência mecânica a madeira, é correto admitir que a sua degradação, em conjunto com a holocelulose, contribuem para a diminuição da dureza das amostras.

Para efeitos de comparação, Mehdi Malakani et al. (2014) avaliando a dureza Brinell em madeiras de *Fagus orientalis* deterioradas pelo fungo de podridão branca *Coriolus versicolor*, obtiveram uma redução de dureza de aproximadamente 85% em relação as testemunhas.

5.7 Correlação entre a perda de massa e propriedades tecnológicas

A tabela 16 apresenta a correlação entre a PM, variação do TUE e variação da dureza para os tratamentos nas madeiras de *Eucalyptus dunnii* e *Pinus elliottii* submetidos ao ensaio de apodrecimento acelerado com o fungo de podridão branca *Ganoderma applanatum*.

Tabela 16 – Correlação de Pearson entre a perda de massa e variação do teor de umidade e dureza para as espécies *Eucalyptus dunnii* e *Pinus elliottii*.

<i>Eucalyptus dunnii</i>			
	PM	TUE	Dureza
PM	1		
TUE	0,9956 *	1	
Dureza	- 0,8498 *	- 0,8670 *	1
<i>Pinus elliottii</i>			
	PM	TUE	Dureza
PM	1		
TUE	0,9979 *	1	
Dureza	- 0,4215 ^{ns}	- 0,4243 ^{ns}	1

Em que: PM = perda de massa após ensaio de apodrecimento acelerado com o fungo de podridão branca *Ganoderma applanatum* (%); TU = variação do teor de umidade de equilíbrio (%); Dureza = variação percentual da tensão máxima obtida pelo ensaio de dureza Janka (%); * = significativamente diferente em 5% de erro ($P < 0,05$); ^{ns} = não apresenta diferença significativa com 5% de erro ($P > 0,05$);

Para a espécie de *Eucalyptus dunnii* verifica-se correlação significativa entre todas as variáveis tecnológicas, sendo que a perda de massa relaciona-se proporcionalmente com o teor de umidade (Apêndice C) e inversamente com a dureza (Apêndice E). Esta última possui correlação alta e inversamente proporcional com o teor de umidade da madeira. Contudo, o *Pinus elliottii* mantém correlação alta e proporcional entre a perda de massa e o teor de umidade (Apêndice B), sendo que as demais variáveis não correlacionam-se de forma significativa, principalmente a dureza em relação a perda de massa (Apêndice D).

Para efeito de comparação, Mehdi Malakani et al. (2014) observaram que a perda de massa de aproximadamente 30% provocada pelo fungo *Coriolus versicolor* na madeira de *Fagus orientalis* diminuiu a dureza Brinell de 5746,1N para 868,4N.

Já Stangerlin et al. (2013), submetendo as madeiras de Simarouba amara, *Cariniana micranta* e *Dipteryx odorata* a ensaios de apodrecimento acelerado com o fungo de podridão branca *Trametes versicolor*, verificaram que a dureza Rockwell das madeiras decresceu com o aumento de perda de massa. Os resultados provenientes dos estudos de ambos os autores corroboram com os do presente estudo, guardadas as devidas proporções devido ao emprego de espécies de madeiras e fungos distintos, além das técnicas de caracterização de dureza empregadas.

Em referência a relação entre a perda de massa e o teor de umidade, Calonego et al. (2013) determinaram uma relação positiva entre a perda de massa e a variação do teor de umidade, após realização de ensaio de apodrecimento acelerado com o fungo *Pycnoporus sanguineus* em madeiras de *Eucalyptus grandis*, pois o aumento da perda de massa (0 à 34,32%) ocasionou elevação também do teor de umidade (9,2 à 244,3%). Em geral, a medida que ocorre aumento no teor de umidade, a resistência mecânica diminui, devido a interação da umidade com a parede celular da madeira.

5.8 Avaliação da deterioração dos componentes químicos por espectroscopia FTIR

Observando os apêndices de F à H, e I à K (referentes à influência da impregnação de diferentes produtos preservantes em madeiras de *Eucalyptus dunnii* e *Pinus elliottii*, respectivamente), é correto afirmar que o emprego dos tratamentos

com diferentes produtos preservantes não acarretou deslocamento dos picos, contudo, ocorreram variações em suas intensidades.

Nesse caso, a impregnação e posterior fixação de produtos preservantes, os quais contém em sua composição química diversos tipos de grupos funcionais (alquenos, alcanos e éteres, por exemplo) na madeira se dá por reações químicas entre a mesma e os ingredientes ativos do produto, alterando tipos de ligações e grupos funcionais, ocasionando assim variações na intensidade e deslocamento de picos, relacionados a formação de diferentes compostos químicos.

No caso da madeira, uma análise mais precisa acerca das variações nos componentes químicos pode ser efetuada na região denominada “*fingerprint*”. Segundo Owen; Thomas (1989), Pandey (1999), Rana (2008) e Stangerlin (2012), a região do espectro compreendida entre $1800-600\text{cm}^{-1}$ é a melhor para identificação da madeira (*fingerprint*), já que concentram-se as principais modificações dos compostos químicos desse material (CADEMARTORI, 2012).

Na região de impressão digital da madeira, observa-se um pico em 1740cm^{-1} correspondente ao grupo carbonílico (C=O) e estiramentos dos grupos carbonil não conjugados, caracterizando a hemicelulose. Já a faixa compreendida próxima a 1630cm^{-1} corresponde ao estiramento dos grupos carbonil não conjugados ligações C=C dos anéis aromáticos da lignina, enquanto 1435cm^{-1} , 1340cm^{-1} e 1230cm^{-1} representam vibrações de deformações assimétricas nos grupos metila da celulose, deformações angulares das ligações C-H das hemiceluloses e estiramentos dos grupos acetil da lignina e hemicelulose, respectivamente. Por sua vez, a banda de 890cm^{-1} corresponde as deformações angulares nas ligações C-H da celulose.

As figuras 15 à 24, e 25 à 34, apresentam os espectros resultantes dos tratamentos com produtos preservantes, antes e após o ensaio de apodrecimento acelerado com o fungo de podridão branca *Ganoderma applanatum* para as madeiras de *Eucalyptus dunnii* e *Pinus elliottii*.

Observa-se na figura 15 que nos espectros relacionados aos tratamentos do grupo controle da madeira de *Eucalyptus dunnii*, no geral, não ocorreram alterações nos locais das bandas, contudo, as intensidades sofreram alterações. Conforme Yilgor et al. (2013) e Zhang et al. (2015), a alteração das intensidades dos picos é um indicativo de modificação de quantidades de compostos químicos, seja pela deterioração de compostos químicos, ou por alterações nas forças de ligações dos componentes.

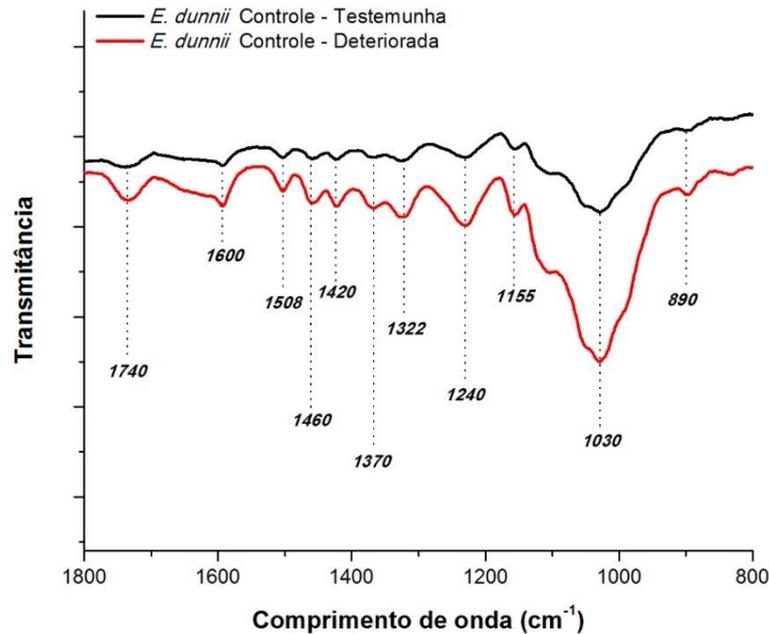


Figura 15 – Espectros FTIR da madeira de *Eucalyptus dunnii* antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo *Ganoderma applanatum*.

Fonte: O AUTOR (2017).

Já acerca das figuras 16, 17 e 18 tratadas em diferentes concentrações com o produto contendo borato de cobre cromatado (CCB), percebe-se que os espectros de intensidade das madeiras deterioradas dos fungos são superiores aos das amostras controle (precisamente na concentração de 4% - Figura 17), sendo que notadamente na concentração de 2% (Figura 16) houve decréscimo na intensidade do espectro relacionado as amostras deterioradas em comparação com as testemunhas, possivelmente pela deterioração dos componentes químicos.

Na figura 16, verifica-se a diminuição do pico na banda de 890cm^{-1} , caracterizada pelas deformações angulares sofridas fora do plano dos grupos O-H (SHANG et al., 2013) da celulose, e demais bandas indicando degradação das mesmas, porém em pouca quantidade, podendo estar relacionada a baixa perda de massa recorrente do ensaio de apodrecimento acelerado com o fungo de podridão branca *Ganoderma applanatum*. Já os espectros com os tratamentos à 6% (Figura 21) mantiveram-se praticamente constantes, com pequeno aumento de intensidade na banda de 1030cm^{-1} , correspondente a lignina.

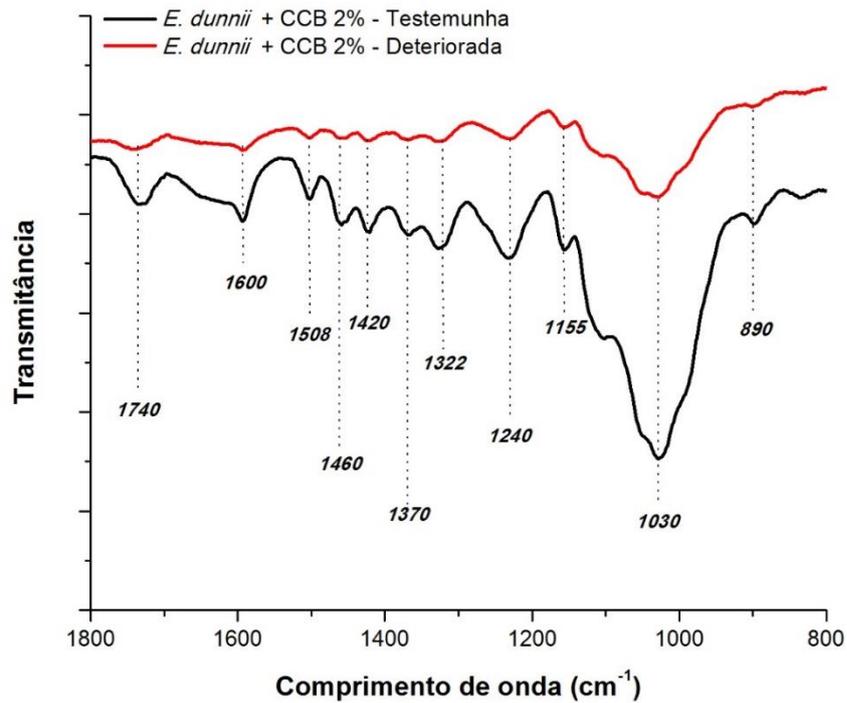


Figura 16 – Espectros FTIR da madeira de *Eucalyptus dunnii* preservada com CCB, concentração de 2%, antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo *Ganoderma applanatum*.

Fonte: O AUTOR (2017).

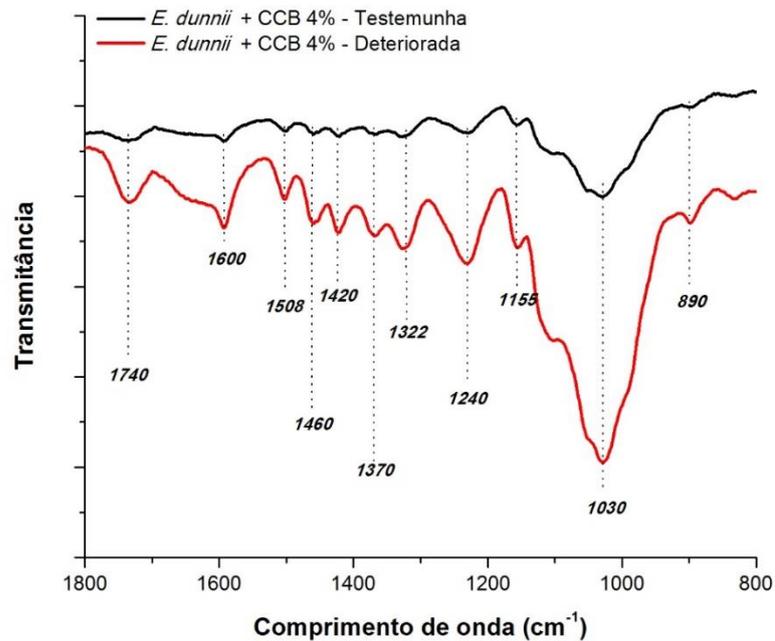


Figura 17 – Espectros FTIR da madeira de *Eucalyptus dunnii* preservada com o CCB, concentração de 4%, antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo *Ganoderma applanatum*.

Fonte: O AUTOR (2017).

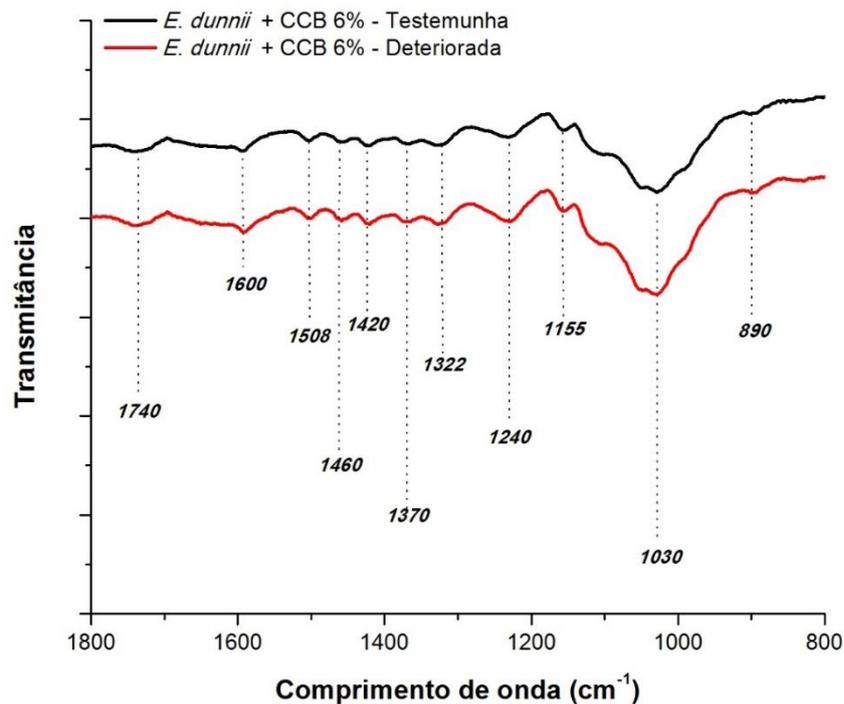


Figura 18 – Espectros FTIR da madeira de *Eucalyptus dunnii* preservada com CCB, concentração de 6%, antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo *Ganoderma applanatum*.

Fonte: O AUTOR (2017).

Nas figuras 19 a 21 estão apresentados os espectros de madeiras de *Eucalyptus dunnii* preservadas com piretróides sintéticos e carbamatos (PSC), e posteriormente submetidas ao ensaio de apodrecimento acelerado. Percebe-se que a deterioração causada pelos fungos causou um pequeno decréscimo nas intensidades das bandas relacionadas ao espectro da concentração de 6% (Figura 21), indicando boa proteção da madeira.

Porém, as intensidades das bandas relacionadas aos tratamentos de 2 e 4% (Figuras 19 e 20), indicaram uma deterioração elevada dos grupos funcionais correspondentes aos componentes químicos pela atividade enzimática do fungo, principalmente na região entre 2000cm^{-1} e 800cm^{-1} , pela acentuada redução dos espectros provenientes do ensaio de deterioração com o fungo de podridão branca *Ganoderma applanatum*.

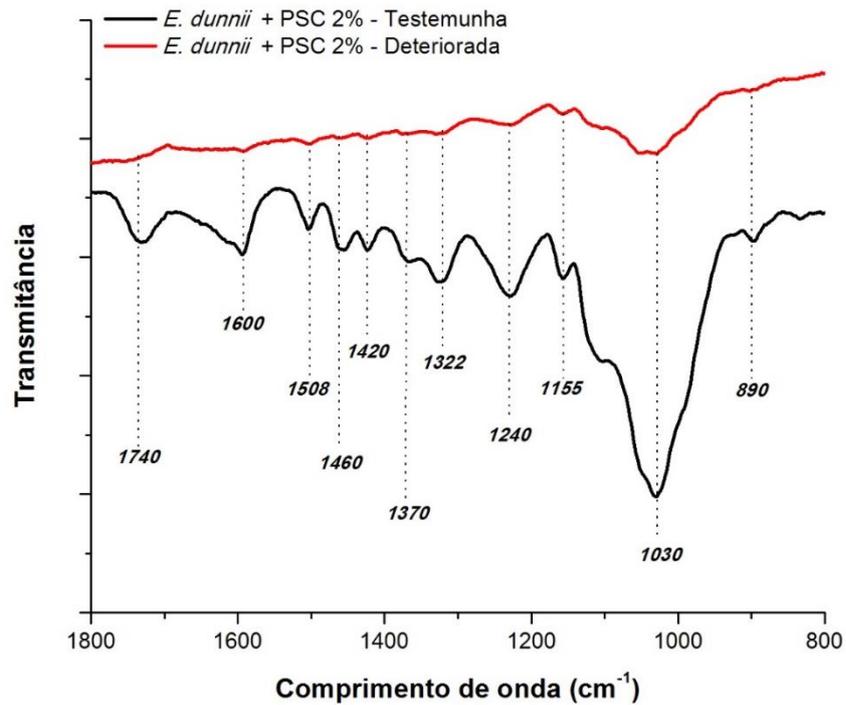


Figura 19 – Espectros FTIR da madeira de *Eucalyptus dunnii* preservada com PSC, concentração de 2%, antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo *Ganoderma applanatum*.

Fonte: O AUTOR (2017).

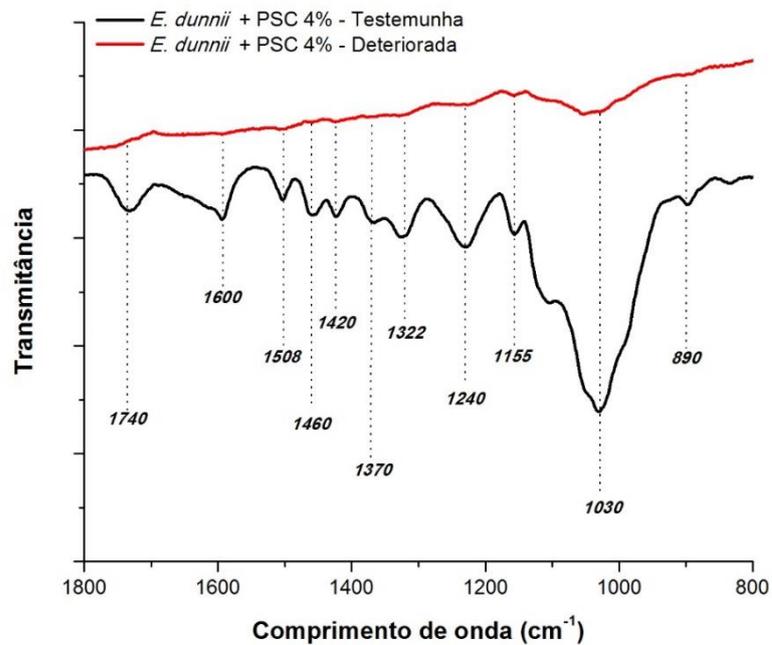


Figura 20 – Espectros FTIR da madeira de *Eucalyptus dunnii* preservada com PSC, concentração de 4%, antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo *Ganoderma applanatum*.

Fonte: O AUTOR (2017).

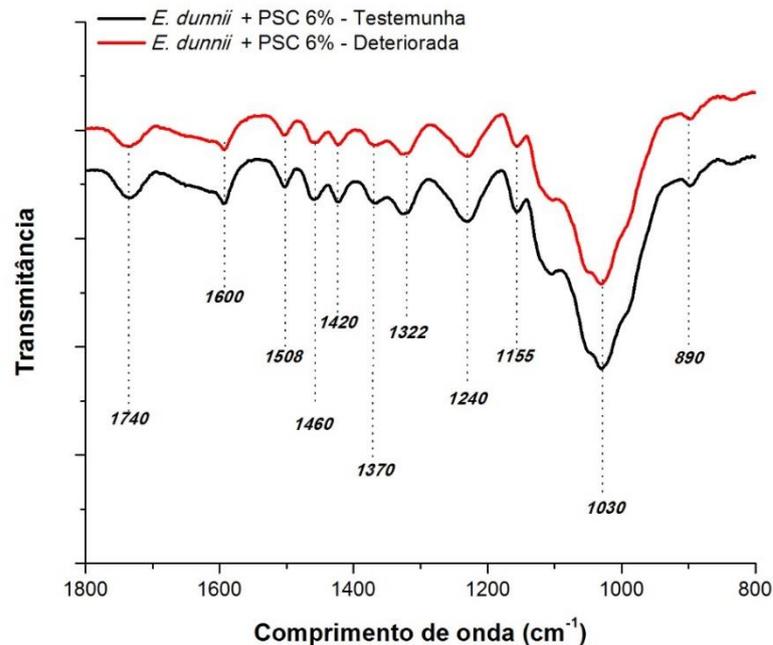


Figura 21 – Espectros FTIR da madeira de *Eucalyptus dunnii* preservada com PSC, concentração de 6%, antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo *Ganoderma applanatum*.

Fonte: O AUTOR (2017).

Os espectros FTIR com as madeiras de eucalipto tratadas com o preservante hidrossolúvel à base de quelato de cobre carbamato (QCC) podem ser visualizados nas figuras 22, 23 e 24, sendo que ocorreram aumentos nas intensidades após ensaio de apodrecimento acelerado nas concentrações de 2 e 6%, sendo que a concentração de 4% (Figura 23) obteve aumento reduzido em relação ao espectro do grupo controle.

Na região entre 1800 e 800 cm^{-1} visualiza-se um aumento de intensidade, considerando as amostras submetidas ao ensaio de apodrecimento acelerado, possivelmente pela deterioração provocada pelo ataque do fungo, o qual permitiu que os grupos funcionais vbrassem com maior intensidade. As vibrações nos grupos funcionais C-H e O-H tem sido recorrentemente utilizadas para a análise e descrição de dados relacionados à composição química (FACKLER et al., 2012).

Segundo Backa et al. (2001), grande parte da lignina degradada por fungos de podridão branca é realizada por processos de natureza oxidativa, ocasionando o surgimento de novos grupos funcionais, acarretando em variações de intensidade e deslocamento de picos.

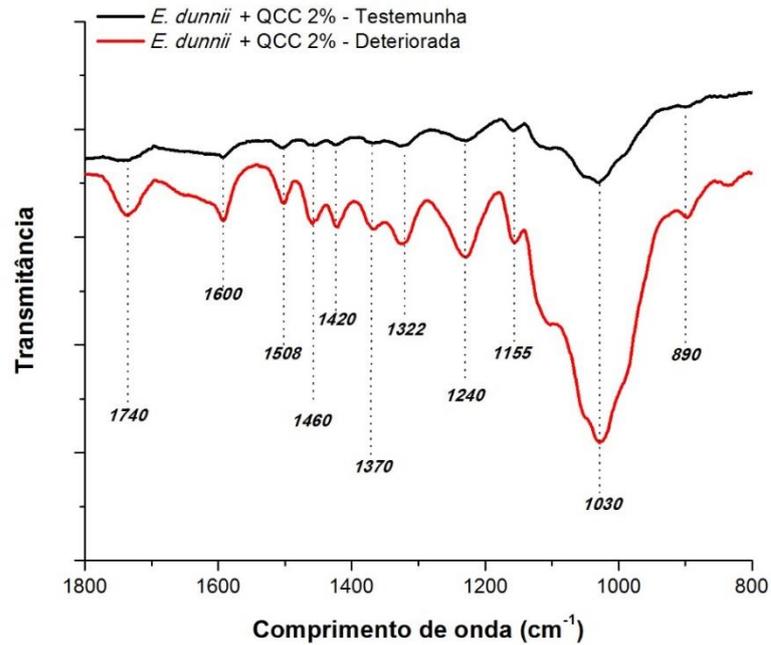


Figura 22 – Espectros FTIR da madeira de *Eucalyptus dunnii* preservada com QCC, concentração de 2%, antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo *Ganoderma applanatum*.

Fonte: O AUTOR (2017).

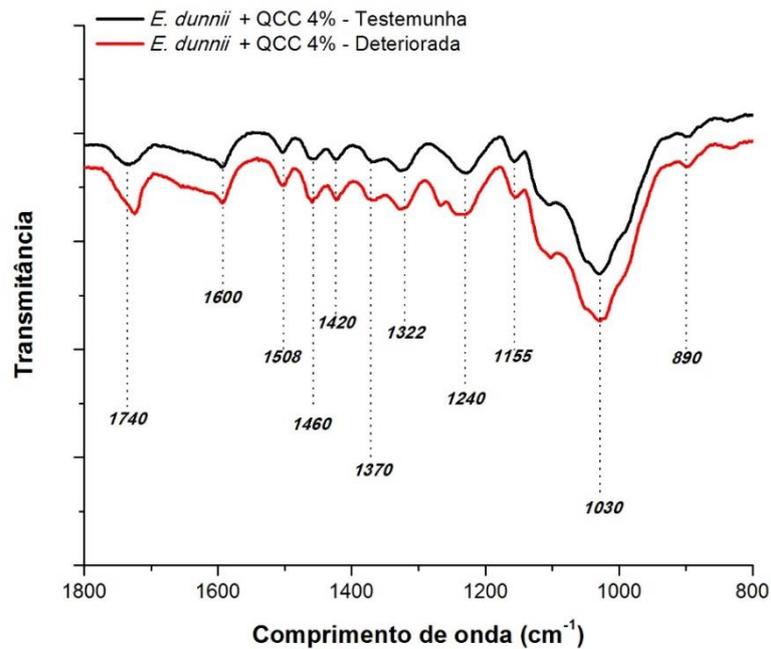


Figura 23 – Espectros FTIR da madeira de *Eucalyptus dunnii* preservada com QCC, concentração de 4%, antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo *Ganoderma applanatum*.

Fonte: O AUTOR (2017).

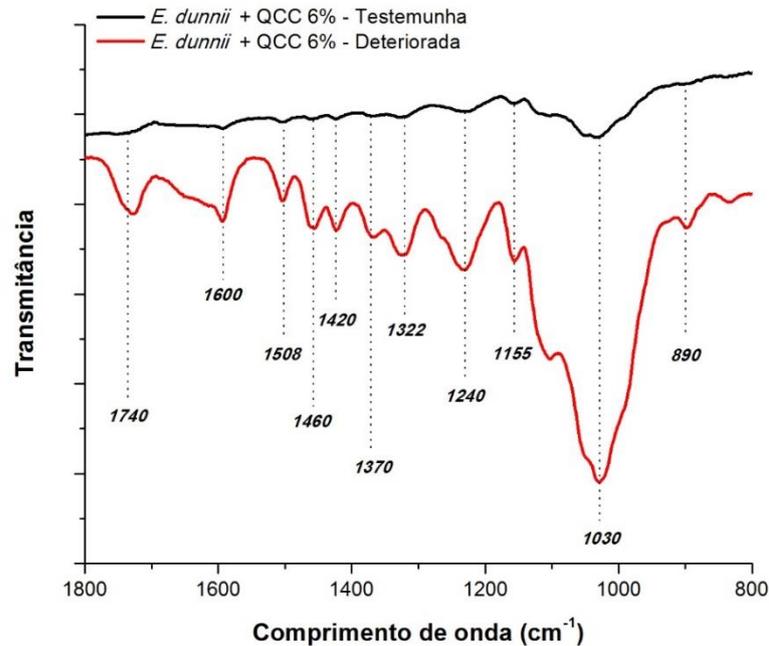


Figura 24 – Espectros FTIR da madeira de *Eucalyptus dunnii* preservada com QCC, concentração de 6%, antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo *Ganoderma applanatum*.

Fonte: O AUTOR (2017).

A elevação da intensidade na banda de 1368cm^{-1} está relacionada com o aumento de concentração de lignina residual na madeira deteriorada, pela progressiva perda de carboidratos (DARWISH et al., 2013).

As figuras de 25 à 34 mostram os espectros resultantes dos tratamentos da madeira de *Pinus elliottii* submetida ao ensaio de apodrecimento acelerado com o fungo de podridão branca *Ganoderma applanatum*. Popescu et al. (2010) relataram que em regiões as quais as vibrações predominantes são dos grupos O-H e C-H, cada grupo vibra em uma frequência bem definida, sendo que a variação da intensidade do espectro pode estar relacionada com a força de ligação do hidrogênio.

Na madeira do grupo controle (Figura 25), visualiza-se que os espectros relacionados ao *fingerprint* são muito semelhantes, contudo, é perceptível a diminuição da intensidade das bandas em 1508cm^{-1} , 1420cm^{-1} , 1370cm^{-1} e 1030cm^{-1} . Mudanças nos picos relacionados à vibração de deformação em forma de tesoura do metileno pertencente a celulose (1425cm^{-1}) e deformação do grupo C-H da celulose e hemicelulose (1370cm^{-1}) possuem seu decréscimo associado ao ataque de fungos (TOMAK et al., 2013). No caso do espectro deteriorado em 1030cm^{-1} visualiza-se a

ocorrência de deslocamento do pico característico do composto guaiacil, característico da lignina, indicando deterioração da mesma.

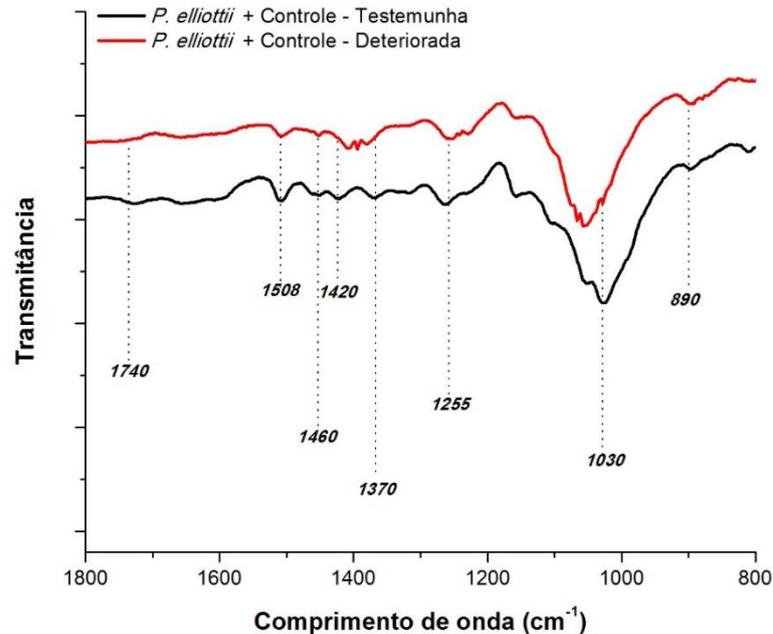


Figura 25 – Espectros FTIR da madeira de *Pinus elliotii* antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo *Ganoderma applanatum*.

Fonte: O AUTOR (2017).

Observando os espectros relacionados as madeiras tratadas com o produto hidrossolúvel à base de CCB, com concentrações de 2, 4 e 6% (Figura 26,27 e 28, respectivamente), nota-se que conforme ocorre o aumento de concentração do produto, diminuiu a intensidade dos picos relacionados aos espectros das amostras deterioradas. Pandey (1999) argumentou que elevados teores de holocelulose são representados na banda de 1740cm^{-1} , devido a vibrações recorrentes em C=O.

Ao que tudo indica, conforme ocorreu aumento da concentração, maior foi a quantidade de solução possivelmente lixiviada, tornando assim a proteção menos eficaz, devido à falta de sítios para que ocorressem reações químicas de fixação dos componentes químicos do preservante. Isso é comprovado pelas análises das propriedades físicas e mecânicas discutidas anteriormente, as quais apresentaram decréscimo (para esse produto em específico) nas propriedades das madeiras analisadas.

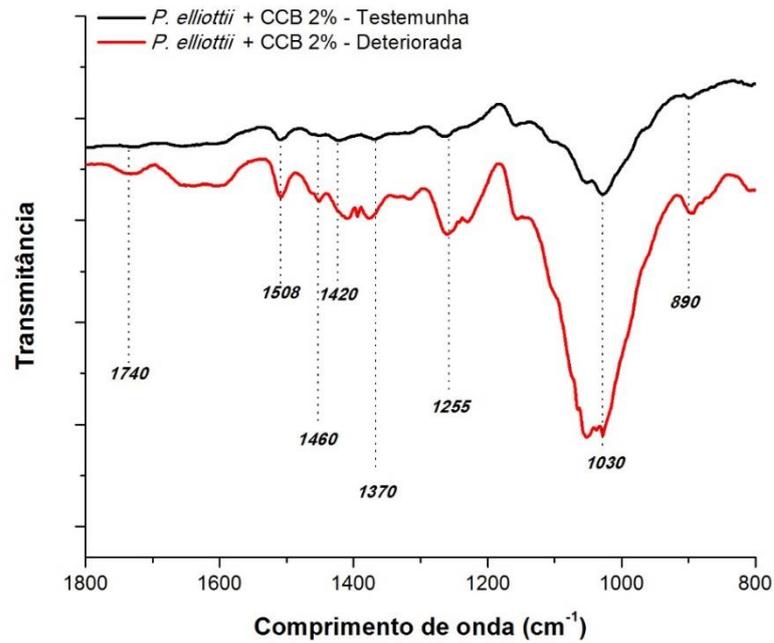


Figura 26 – Espectros FTIR da madeira de *Pinus elliotii* preservada com CCB, concentração de 2%, antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo *Ganoderma applanatum*.

Fonte: O AUTOR (2017).

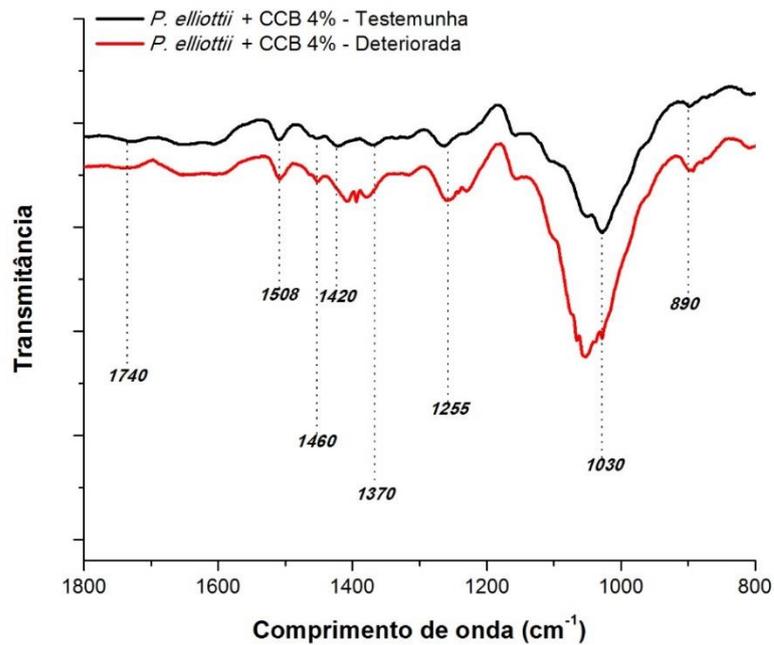


Figura 27 – Espectros FTIR da madeira de *Pinus elliotii* preservada com CCB, concentração de 4%, antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo *Ganoderma applanatum*.

Fonte: O AUTOR (2017).

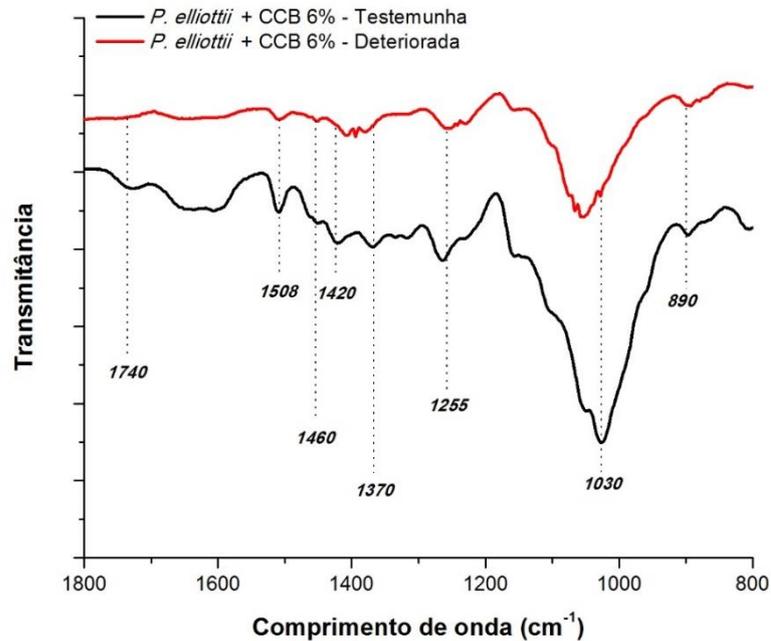


Figura 28 – Espectros FTIR da madeira de *Pinus elliotii* preservada com CCB, concentração de 6%, antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo *Ganoderma applanatum*.

Fonte: O AUTOR (2017).

Devido a ação de enzimas que os fungos utilizam para degradar a madeira, novos compostos são liberados durante o processo, ocasionando assim deslocamento ou surgimento de novos picos em diferentes bandas. Darwish et al. (2013) relataram que o aumento de intensidades nas bandas de 1030cm^{-1} (grupo funcional C-O) está relacionado com a hidrólise de ligações envolvendo dois anéis de glucopiranoose, e conseqüente formação de mais grupos de aldeídos.

Diferentemente do produto acima citado, os espectros FTIR obtidos para os tratamentos testemunha e deteriorados pelo fungo *Ganoderma applanatum* referentes ao preservante contendo piretróides sintéticos e carbamatos como ingredientes ativos nas madeiras de *Pinus elliotii*, apresentados nas figuras 29, 30 e 31, demonstram que na região de impressão digital da madeira, para as concentrações de 4 e 6% não ocorreram mudanças significativas nas intensidades dos picos, contudo na banda de 1030cm^{-1} constata-se deslocamento do pico, causado pela hidrólise de ligações e liberação de outros compostos químicos. Já nos espectros com concentração de 2% (Figura 29), verifica-se aumento nos picos relacionados ao espectro provenientes das amostras deterioradas.

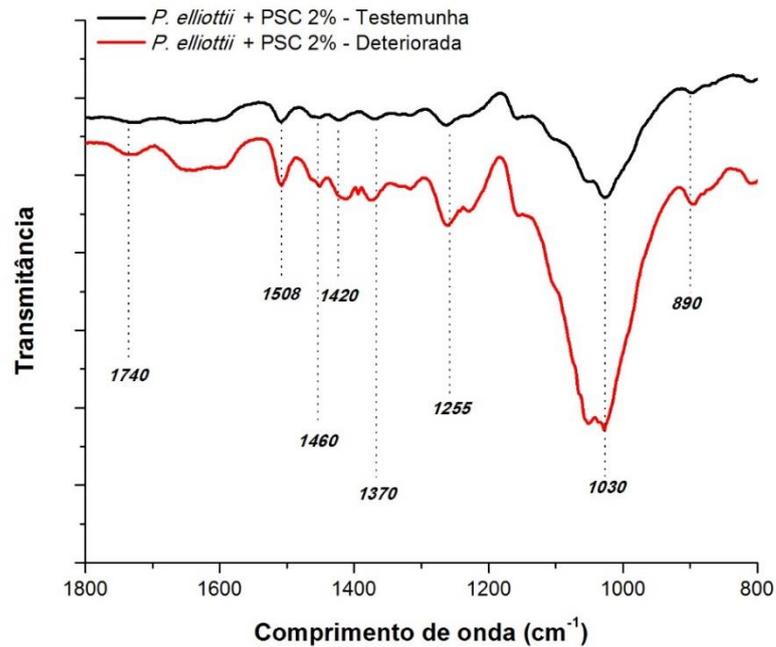


Figura 29 – Espectros FTIR da madeira de *Pinus elliottii* preservada com PSC, concentração de 2%, antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo *Ganoderma applanatum*.

Fonte: O AUTOR (2017).

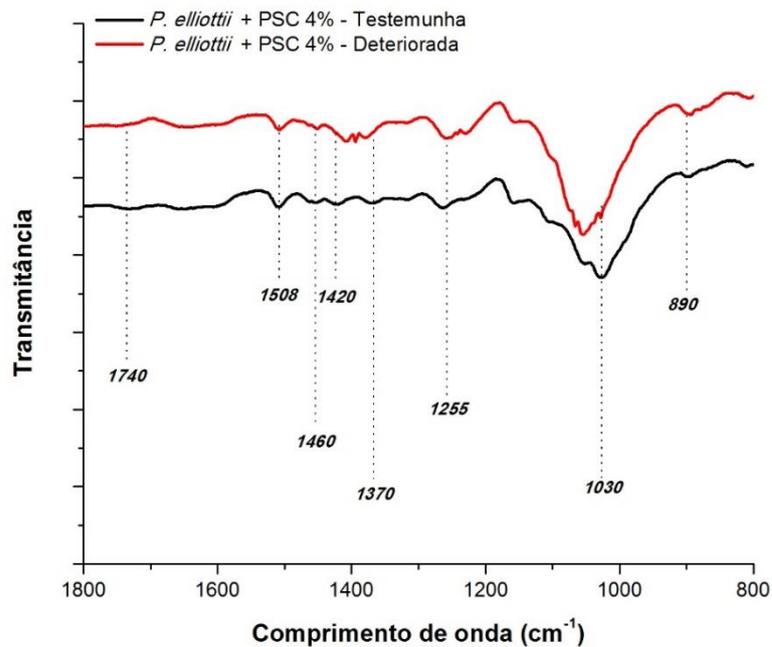


Figura 30 – Espectros FTIR da madeira de *Pinus elliottii* preservada com PSC, concentração de 4%, antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo *Ganoderma applanatum*.

Fonte: O AUTOR (2017).

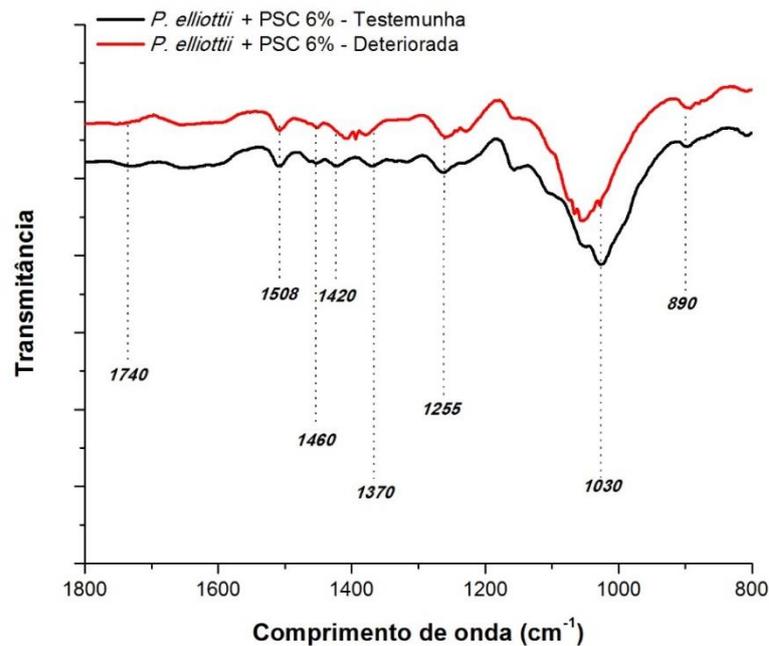


Figura 31 – Espectros FTIR da madeira de *Pinus elliotii* preservada com PSC, concentração de 6%, antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo *Ganoderma applanatum*.

Fonte: O AUTOR (2017).

Isso não significa que não ocorreu degradação, pois conforme Pozo et al. (2006), enquanto as bandas de 1058cm^{-1} e 1229cm^{-1} diminuem de intensidade com a perda de massa pelo teor de lignina residual e holocelulose ocasionada pela deterioração provocada pelo fungo, a banda em 1698cm^{-1} aumenta em conjunto com a perda de massa.

Blanchette (1984) concluiu por meio da execução de seus estudos que independentemente da degradação de todos os componentes primários da madeira, os fungos de podridão branca possuem seletividade pela deslignificação. Enquanto que Almeida Costa et al. (2011) argumentaram que fungos de podridão branca não possuem especificidade quando à degradação da celulose, hemicelulose e lignina. Durante todas as fases do processo de deterioração da madeira pelos fungos de podridão branca, os carboidratos e a lignina são degradados praticamente de forma simultânea (SCHMIDT, 2006).

Nas figuras 32, 33 e 34 percebe-se decréscimo em todas as bandas localizadas na região do *fingerprint* (1800cm^{-1} – 800cm^{-1}), mostrando a ocorrência de degradação dos três composto primários da madeira de *Pinus elliotii*.

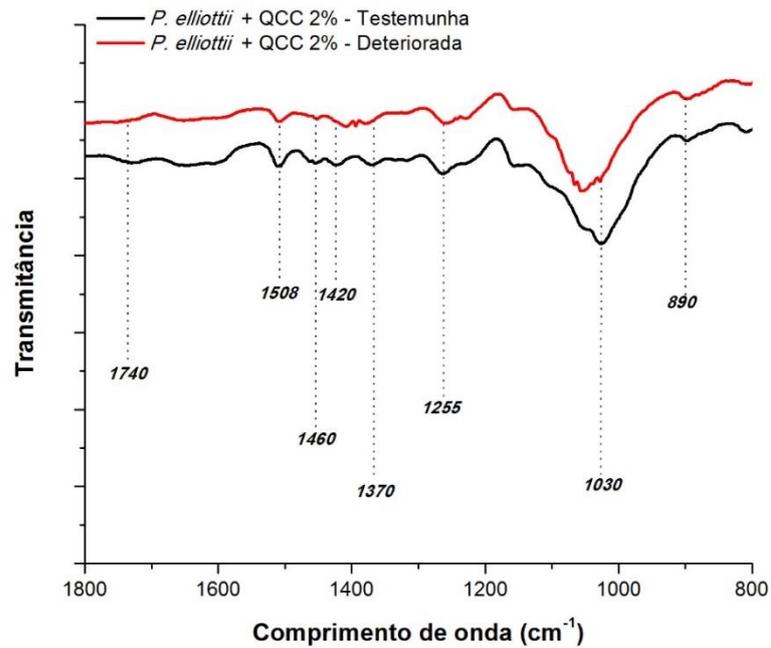


Figura 32 – Espectros FTIR da madeira de *Pinus elliotii* preservada com QCC, concentração de 2%, antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo *Ganoderma applanatum*.

Fonte: O AUTOR (2017).

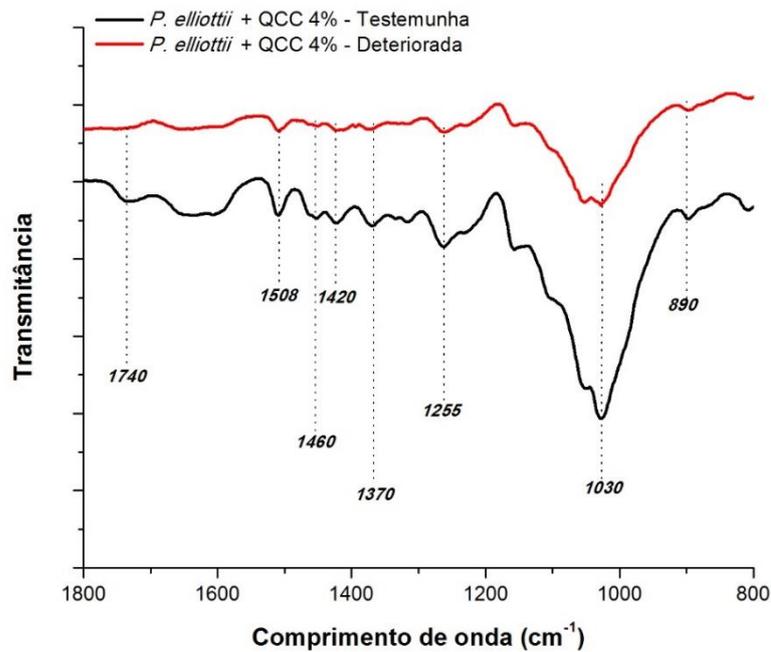


Figura 33 – Espectros FTIR da madeira de *Pinus elliotii* preservada com QCC, concentração de 4%, antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo *Ganoderma applanatum*.

Fonte: O AUTOR (2017).

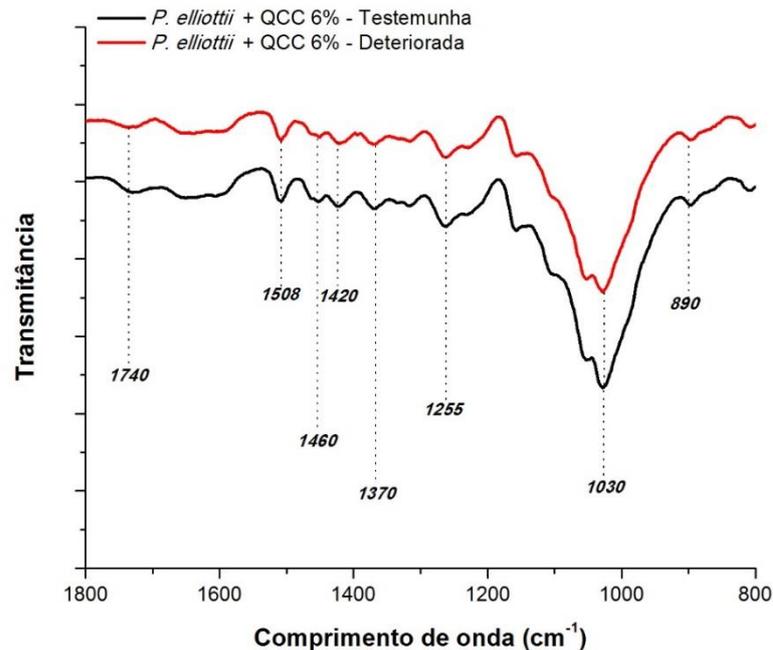


Figura 34 – Espectros FTIR da madeira de *Pinus elliotii* preservada com QCC, concentração de 6%, antes e após realização de ensaio de apodrecimento com o fungo *Ganoderma applanatum*.

Fonte: O AUTOR (2017).

A maior variação de espectros antes e após o ensaio de apodrecimento acelerado foi verificado na concentração de 4% do produto hidrossolúvel 2, o qual os ingredientes ativos são o quelato de cobre e carbamatos (Figura 34), indicando que (baseado puramente na análise qualitativa) este foi o tratamento com menor efetividade na preservação dessa espécie de madeira ao fungo de podridão branca *Ganoderma applanatum*, corroborado pela respectiva perda de massa. Assim como nos tratamentos anteriores, percebe-se a degradação principalmente em relação as bandas dos polissacarídeos e lignina (1740cm^{-1} até 1030cm^{-1}).

Yilgor et al. (2013) em seus estudos atribuíram que os picos em 1734cm^{-1} e 1235cm^{-1} eram resultantes de vibrações dos grupos C=O não conjugados nas xilanas, das hemiceluloses. Pastore et al. (2008) e Fackler et al. (2007) complementam que a banda em 1739cm^{-1} corresponde a vibração por estiramento dos grupos carbonílicos dos aldeídos e cetonas presentes na lignina e nas xilanas da hemicelulose, enquanto que os anéis aromáticos identificados pelas vibrações das ligações C=C insaturadas caracterizam a lignina.

Santos et al. (2015) descreveram que o pico localizado na banda de 1610cm^{-1} corresponde a ligação C=C do grupo alqueno, pertencente a lignina. As vibrações do esqueleto aromático prolongado por carbonila no pico em 1597cm^{-1} caracterizam a lignina (POZO et al., 2006). Nos picos das bandas de 1510cm^{-1} e 1455cm^{-1} são constatadas a presença de lignina pela vibração do esqueleto aromático e deformação do metil e carbeno nas xilanas (TOMAK et al., 2013).

Os mesmos autores ainda complementam que os picos localizados em 1425cm^{-1} , 1373cm^{-1} e 1234cm^{-1} , são característicos respectivamente da celulose (vibração de deformação do carbeno), holocelulose (deformação de hidroxilas) e a lignina com a xilana (pelo núcleo siringil do primeiro e vibração do grupo funcional C-O no segundo).

Yilgor et al. (2013) explicaram que o pico em 1157cm^{-1} caracteriza a celulose e hemicelulose, pela vibração do grupo funcional C-O-C. Popescu et al. (2010) destacaram que os carboidratos influenciam de maneira preponderante na banda de 1059cm^{-1} . Darwish et al. (2013) justificaram que o aumento da intensidade da banda em 1030cm^{-1} deve-se ao aumento da lignina guaiacil relativa aos componentes dos carboidratos, enquanto a diminuição da intensidade do pico em 898cm^{-1} é ocasionada pela deterioração da celulose.

Visando aumentar a confiabilidade dos resultados obtidos junto a análise qualitativa dos componentes químicos por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, realizou-se uma análise complementar das variações de celulose, hemicelulose, lignina e carbonilas por meio de razões obtidas referentes as intensidades dos espectros nas bandas de 890cm^{-1} , 1420cm^{-1} , 1508cm^{-1} e 1740cm^{-1} . Para tanto, selecionou-se a banda de 1508cm^{-1} (lignina) como referência, uma vez que esta é caracterizada por não sofrer interferência devido a presença de outros compostos, apresentando assim elevada pureza (ALMEIDA COSTA et al., 2011).

Nas tabelas 17 e 18 estão descritas algumas intensidades relativas aos tratamentos das espécies *Eucalyptus dunnii* e *Pinus elliottii*, respectivamente, *in natura* e submetidos ao ensaio de apodrecimento acelerado com o fungo de podridão branca *Ganoderma applanatum*.

Para a madeira de *Eucalyptus dunnii*, observando a intensidade relativa resultante das bandas I_{1508}/I_{890} e I_{1508}/I_{1420} verifica-se que ocorreu um aumento na razão das amostras deterioradas em relação às testemunhas, principalmente nos tratamentos do grupo controle, CCB 6%, QCC 2% e QCC 4%, indicando que a taxa

de degradação da lignina foi superior a de celulose. No entanto, nos tratamentos em que foram utilizadas diferentes concentrações de PSC, constata-se a ocorrência de diminuição na razão, proporcionada pela taxa superior de degradação da holocelulose (celulose e hemicelulose) em relação à lignina.

Tabela 17 – Variação na intensidade relativa nas bandas de lignina e carboidratos para avaliar alterações na composição química de amostras de madeira tratadas e *in natura* de *Eucalyptus dunnii*, antes e após o ataque do fungo de podridão branca *Ganoderma applanatum*.

Tratamento		Relação I _{Lignina} / I _{Carboidrato}			
		I ₁₅₀₈ /I ₁₈₉₀	I ₁₅₀₈ /I ₁₄₂₀	I ₁₅₀₈ /I ₁₅₀₈	I ₁₅₀₈ /I ₁₇₄₀
Controle	Testemunha	0,986	0,997	1,000	1,006
	<i>G. applanatum</i>	1,002	1,001	1,000	1,006
CCB 2%	Testemunha	1,013	1,009	1,000	1,006
	<i>G. applanatum</i>	0,986	0,999	1,000	1,006
CCB 4%	Testemunha	0,988	1,000	1,000	1,006
	<i>G. applanatum</i>	1,013	1,008	1,000	1,004
CCB 6%	Testemunha	0,987	1,000	1,000	1,006
	<i>G. applanatum</i>	0,988	1,000	1,000	1,004
PSC 2%	Testemunha	1,005	1,002	1,000	1,007
	<i>G. applanatum</i>	0,979	0,996	1,000	1,006
PSC 4%	Testemunha	1,002	1,001	1,000	1,006
	<i>G. applanatum</i>	0,977	0,995	1,000	1,006
PSC 6%	Testemunha	1,000	1,000	1,000	1,006
	<i>G. applanatum</i>	0,993	0,999	1,000	1,006
QCC 2%	Testemunha	0,982	0,996	1,000	1,006
	<i>G. applanatum</i>	1,007	1,003	1,000	1,008
QCC 4%	Testemunha	0,993	0,999	1,000	1,006
	<i>G. applanatum</i>	0,992	1,000	1,000	1,008
QCC 6%	Testemunha	0,981	0,996	1,000	1,006
	<i>G. applanatum</i>	1,014	1,004	1,000	1,006

Em que: CCB (borato de cobre cromatado); PSC (piretróides sintéticos e carbamatos); QCC (quelato de cobre e carbamatos).

Esse comportamento ocorreu em estudos realizados por Almeida Costa et al. (2011), considerando madeiras de *Simarouba amara* submetidas ao ataque do fungo de podridão branca *Trametes versicolor*.

Quanto as razões das intensidades relativas I_{1508}/I_{1740} (lignina e carbonila), as mesmas mantiveram-se praticamente constantes, indicando que a degradação desses componentes era feita basicamente de forma simultânea, não ocorrendo assim preferência por parte do fungo, e que as amostras de madeiras tratadas não apresentaram grandes diferenças em relação às testemunhas.

Segundo Pandey; Nagveni (2007), considerando os fungos apodrecedores não seletivos, a lignina e os carboidratos são removidos à uma taxa semelhante, causando assim uma deterioração homogênea das madeiras.

Na tabela 18 são apresentadas as intensidades relativas referentes ao *Pinus elliottii*. Verifica-se que a razão na banda de I_{1508}/I_{890} , dos grupos controle e PSC 6%, não apresentaram alterações entre as amostras testemunhas e deterioradas, indicando não haver preferência de degradação entre celulose e lignina.

Contudo, em tratamentos como o CCB 2 e 4%, PSC 2 e 4%, e QCC 2% nota-se o aumento da razão para as amostras deterioradas em relação às testemunhas, indicando que a lignina sofreu uma taxa de degradação superior em relação à celulose.

Na relação entre a lignina e os carboidratos (I_{1508}/I_{1400}), observa-se o aumento da razão nas amostras deterioradas de praticamente todos os tratamentos (exceto o CCB 6%) em relação às testemunhas. Isso indica maior deterioração dos carboidratos, quando comparados com a lignina.

A redução das intensidades na banda da carbonila (I_{1508}/I_{1740}) indica uma deterioração superior dessa em comparação com a lignina, sendo que esta varia entre os tratamentos. Isso indica que a deterioração dos fungos apresentou comportamento distinto frente aos diferentes tratamentos aplicados. No grupo controle, verifica-se que as amostras deterioradas apresentaram um pequeno aumento, possibilitando assim inferir que ocorreu uma taxa de deterioração de lignina superior em comparação à carbonila.

Tabela 18 – Variação na intensidade relativa nas bandas de lignina e carboidratos para avaliar alterações na composição química de amostras de madeira tratadas e *in natura* de *Pinus elliottii*, antes e após o ataque do fungo de podridão branca *Ganoderma applanatum*.

Tratamento		Relação I _{Lignina} / I _{Carboidrato}			
		I ₁₅₀₈ /I ₈₉₀	I ₁₅₀₈ /I ₁₄₀₀	I ₁₅₀₈ /I ₁₅₀₈	I ₁₅₀₈ /I ₁₇₄₀
Controle	Testemunha	0,985	0,995	1,000	1,000
	<i>G. applanatum</i>	0,985	1,003	1,000	1,002
CCB 2%	Testemunha	0,980	0,998	1,000	1,003
	<i>G. applanatum</i>	1,006	1,006	1,000	0,989
CCB 4%	Testemunha	0,984	1,001	1,000	1,000
	<i>G. applanatum</i>	0,995	1,006	1,000	0,995
CCB 6%	Testemunha	1,012	1,014	1,000	0,984
	<i>G. applanatum</i>	0,991	1,006	1,000	0,999
PSC 2%	Testemunha	0,981	0,995	1,000	1,000
	<i>G. applanatum</i>	1,010	1,002	1,000	0,981
PSC 4%	Testemunha	0,981	0,995	1,000	1,001
	<i>G. applanatum</i>	0,990	1,003	1,000	0,997
PSC 6%	Testemunha	0,986	0,995	1,000	0,999
	<i>G. applanatum</i>	0,986	1,001	1,000	0,995
QCC 2%	Testemunha	0,983	0,994	1,000	0,997
	<i>G. applanatum</i>	0,986	1,000	1,000	1,000
QCC 4%	Testemunha	1,000	0,996	1,000	0,991
	<i>G. applanatum</i>	0,987	0,997	1,000	0,998
QCC 6%	Testemunha	1,000	0,995	1,000	0,993
	<i>G. applanatum</i>	0,999	0,996	1,000	0,992

Em que: CCB (borato de cobre cromatado); PSC (piretróides sintéticos e carbamatos); QCC (quelato de cobre e carbamatos).

Diante dos todos os resultados supracitados, nota-se a importância de se ter conhecimento acerca dos produtos utilizados para preservação das madeiras, uma vez que, os mesmos apresentaram elevada eficiência visando a preservação das madeiras, mesmo causando mudanças nas propriedades tecnológicas.

Essas variações já eram esperadas, pois para que haja uma boa fixação na parede celular e posterior preservação da madeira, faz-se necessária a interação dos

compostos do produto com a madeira, possibilitando a ocorrência de alterações químicas que afetam as demais propriedades desse material heterogêneo.

Quanto a análise das variações dos componentes químicos principais decorrentes de processos de deterioração por parte da submissão das amostras a deterioração pelo fungo de podridão branca *Ganoderma applanatum*, verifica-se que a técnica aplicada em conjunto com a análise das intensidades relativas as bandas de interesse, possibilitaram uma melhor compreensão acerca da deterioração dos componentes químicos das madeiras tratadas e *in natura*, e da ação do fungo sobre os mesmos.

6 Conclusões

- Os tratamentos preservantes causaram alteração nas propriedades tecnológicas das madeiras, principalmente os hidrossolúveis, contudo, seus resultados são semelhantes aos encontrados na literatura;
- Todos os princípios ativos demonstraram ser eficientes no combate ao fungo de podridão branca *Ganoderma applanatum*, porém, o produto a base de piretroides sintéticos e carbamatos (PSC) destacou-se dentre os demais, independente da concentração;
- A perda de massa ocasionou um aumento no teor de umidade de equilíbrio da madeira e decréscimo na dureza, possivelmente pelas alterações nos componentes químicos principais, decorrentes da interação dos compostos dos princípios ativos dos produtos com a madeira e deterioração causada pelos fungos;
- A espectroscopia de infravermelho em conjunto com a análise por intensidade relativa das bandas, mostraram-se como ferramentas eficientes na análise da deterioração dos compostos químicos das madeiras tratadas, bem como, a alteração das características químicas pelos tratamentos preservantes;

Referências

AGUIAR, A.; FERRAZ, A. Mecanismos envolvidos na biodegradação de materiais lignocelulósicos e aplicações tecnológicas correlatas. **Química nova**, v. 34, n. 10, p. 1729-1738, 2011.

AGUIAR, A. V.; SOUSA, V. A.; FRITZSONS, E.; PINTO JUNIOR, J. E. Programa de melhoramento de pinus da Embrapa Florestas. **Documentos – 233**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), Colombo, PR, 83 p., 2011.

ALABARSE, F. G. **Análise da estabilidade estrutural da esmectita sob altas pressões e altas temperaturas**. 2009. 113 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal de Porto Alegre, Porto Alegre, 2009.

ALCÂNTARA, M. C.; LIMA, E. A. de; GOES, B. C.; HELM, C. V.; AUER, C. G.; ZEFERINO, I. Efeitos do ataque de fungos de podridão nas características da madeira de eucalipto. In: Congresso Florestal Paranaense, 5., Curitiba. Novas tecnologias florestais. **Anais...** Associação Paranaense de Empresas de Base Florestal, Curitiba, 2015. 6 p.

ALMEIDA COSTA, M.; COSTA, A. F.; PASTORE, T. C. M.; BRAGA, J. W. B.; GONÇALEZ, J. C. Caracterização do ataque de fungos apodrecedores de madeiras através da colorimetria e da espectroscopia de infravermelho. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 21, n. 3, p. 567-577, 2011.

AMARAL, L. S. **Penetração e retenção do preservante em *Eucalyptus* com diferentes diâmetros**. 2012. 82 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard test method of accelerated laboratory test of natural decay resistance of woods. **ASTM D 2017**. Annual book of ASTM standards. ASTM, West Conshohocken, PA. 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard test methods for small clear specimens of timber. **ASTM D 143 – 94**. Philadelphia, 2014.

ARANHA, I. B. **Preparação, caracterização e propriedades de argilas organofílicas**. 2007. 91 f. Tese (Doutorado em Ciência) – Departamento de Química orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

ARANTES, V.; MILAGRES, A. M. F. Relevância de compostos de baixa massa molar produzidos por fungos e envolvidos na biodegradação da madeira. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1586-1595, 2009.

ARAUJO, H. J. B. Relações funcionais entre propriedades físicas e mecânicas de madeiras tropicais brasileiras. **Floresta**, Curitiba, v. 37, n. 3, p. 399-416, 2007.

ARAUJO, H. J. B.; MAGALHÃES, W. L. E.; OLIVEIRA, L. C. Durabilidade de madeira de eucalipto citriodora (*Corymbia citriodora* (Hook.) K.D. Hill & L.A.S. Johnson) tratada com CCA em ambiente amazônico. **Acta Amazonica**, vol. 42 (1), p. 49-58, 2012.

ARCHER, K.; LEBOW, S. Wood preservation. In: WALKER, John C. F. (Org.). **Primary wood processing: principles and practice**. 2.ed. Dordrecht: Springer, 2006. p. 297-338.

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e Engenharia de Materiais**. 7.ed. São Paulo: Guanabara, 2008. 594p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL (BRACELPA). **Pinus**. 2015. Disponível em: <<http://bracelpa.org.br/bra2/?q=node/137>>. Acesso em: 26/08/2016.

AUSTRALIAN STANDARD. **AS 5604: timber preservation and durability**. Sydney, 2005.

AVELAR, L. M. M. P. R. **Ensaio de biocontaminação por microfungos em vários tipos de polímeros**. 2012. 70 f. Dissertação (Mestrado em Biodiversidade e Biotecnologia Vegetal) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal, 2012.

BACKA, S.; BROLIN, A.; NILSSON, T. **Characterisation of fungal degraded birch wood by FTIR and Py-GC**. *Holzforschung*, v. 55, n. 3, p. 225-232, 2001.

BARROS FILHO, R. M. **Painéis aglomerado a base de bagaço de cana-de-açúcar e resinas uréia formaldeído e melamina formaldeído**. 2009. 117 f. Dissertação (Mestre em Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Rede Temática em Engenharia de Materiais REDEMAT (UFOP – CETEC – UEMG), Ouro preto, 2009.

BATISTA, D. C.; KLITZKE, R. J.; SANTOS, C. V. T. Densidade básica e retratibilidade da madeira de clones de três espécies de *Eucalyptus*. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 20, n. 4, p. 665-674, 2010.

BERNARDIS, A. C.; POPOFF, O. Durability of *Pinus elliottii* wood impregnated with quebracho colorado (*Schinopsis balansae*) bio-protectives extracts and CCA. **Maderas: ciencia y tecnología**, Concepción, v. 11, n. 2, p. 107-115, 2009.

BIANCHI, O.; DEL CASTEL, C.; OLIVEIRA, R. V. B.; BERTUOLI, P. T.; HILLIG, E. Avaliação da degradação não-isotérmica de madeira através de termogravimetria-TGA. **Revista Polímeros**, São Carlos, v. 20, n. especial, p. 395-400, 2010.

BLANCHETTE, R. A. Screening wood decayed by white rot fungi for preferential lignin degradation. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v. 3, n. 48, p.647-653, 1984.

BOBADILLA, E. A.; SUIREZS, T. M.; PERYRA, O.; WEBER, E.; SILVA, F.; STEHR, A. M. Durabilidad de la madera del *Pinus taeda* L. impregnado con arseniato de cobre cromatado, frente a hongos xilófagos, Misiones, Argentina. **Floresta**, Curitiba, v. 37, n. 1, p. 15-20, 2007.

BORGES, C.C. **Potencialidade do uso de cruzetas de madeira tratada**. 2008. 107 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

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

BROCCO, V. F.; LOIOLA, P. L.; PAES, J. B.; OLIVEIRA, J. T. S. Efeito do tempo e pressão de tratamento nas propriedades mecânicas das madeiras de eucalipto. **Enciclopédia Biosfera**, Goiânia, v. 8, n. 15, p. 777-787, 2012.

CADEMARTORI, P. H. G. **Propriedades tecnológicas da madeira termorretrificada de três espécies de *Eucalyptus***. 2012. 133 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2012.

CAIXETA, R. P.; TRUGILHO, P. F.; ROSADO, S. C. S.; LIMA, J. T. Propriedades e classificação da madeira aplicadas à seleção de genótipos de *Eucalyptus*. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 27, n. 1, p. 43-51, 2003.

CALIL NETO, C. **Madeira laminada colada (MLC): controle de qualidade em condições espécie-adesivo-tratamento preservativo**. 2011. 125 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

CALONEGO, F. W.; ANDRADE, M. C. N.; NEGRÃO, D. R.; ROCHA, C. D.; MINHONI, M. T. A.; LATORRACA, J. V.; SEVERO, E. T. D. Behavior of the brown-rot fungus *Gloeophyllum trabeum* on termally-modified *Eucalyptus grandis* wood. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 20, n. 3, p. 417-423, 2013.

CARNEIRO, M. E. **Obtenção de nanossílica de *Equisetum arvense* L. e a sua utilização na modificação de lâminas de madeira de *Schizolobium parahyba* var. *amazonicum* (Huber ex Ducke) Barneby**. 2012. 137 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

CARNEIRO, R. L. **Caracterização da capacidade fotossintética e da condutância estomática em árvores de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* e de *Pinus taeda* em Itatinga, São Paulo**. 2013. 85 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Recursos Florestais, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2013.

CARVALHO, A. Denominações convencionais para propriedades de madeira. In: ____ **Madeiras portuguesas: estrutura anatômica, propriedades, utilizações**. Instituto Florestal, Lisboa, v. 1, 1996, 415 p. Disponível em: <http://www.estv.ipv.pt/PaginasPessoais/jqomarcelo/Tim3/tim3_TP1_Na2.pdf>. Acesso em: 28/12/2016.

CARVALHO, D. E.; SANTINI, E. J.; GOUVEIA, F. N.; ROCHA, M. P. Resistência natural de quatro espécies florestais submetidas a ensaio com fungos apodrecedores. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 22, n. 2, p. 271-276, 2015.

CHERELLI, S. G. **Cerne e alburno em eucaliptos: influência da espécie e da idade nas propriedades tecnológicas**. 2015. 165 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de Botucatu, São Paulo, 2015.

COLENCI, R. A.; BALLARIN, A. W. Utilização de dureza Brinell na avaliação de resistência mecânica de madeiras. **Revista Energia na Agricultura**, Botucatu, v. 23, n. 1, p. 88-99, 2008.

CONCEIÇÃO, T. A. **Estudo da produção de enzimas ligninolíticas por fungos agaricomycetes cultivados em resíduos agro-industriais do estado da Bahia**. 2010. 93 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, Universidade Estadual de Feira de Santana, Feira de Santana, 2010.

COUTORIER, M.; NAVARRO, D.; CHEVRET, D.; HENRISSAT, B.; PIUMI, F.; RUIZ-DUEÑAS, F. J.; MARTINEZ, A. T.; GRIGORIEV, I. V.; RILEY, R.; LIPZEN, A.; BERRIN, J.; MASTER, E. R.; ROSSO, M. Enhanced degradation of softwood versus hardwood by the white-rot fungus *Pycnoporus coccineus*. **Biotechnol Biofuels**, 8:16, 2015.

CRUZ, S. F.; FILHO, G. R.; VIEIRA, J. G.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; PASQUINI, D. Síntese e caracterização de metilcelulose a partir da celulose extraída do caroço de manga. **Anais...** 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu, Paraná, 2009.

D' ALMEIDA, M. L. O. **Cellulose e Papel – Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica**, v. 2, 2ª ed., São Paulo, Senai-IPT, 1988. p. 559.

DARWISH, S. S.; EL HADIDI, N. M. N.; MANSOUR, M. The effect of fungal decay on *Ficus sycomorus* wood. **International Journal of Conservation Science**, v. 4, n. 3, p. 271-282, 2013.

DUTTON, M. V.; EVANS, C. S.; ATKEY, P. T.; WOOD, D. A. Oxalate production by Basidiomycetes, including the white-rot species *Coriolus versicolor* and *Phanerochaete chrysosporium*. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Springer-Verlag, 39, p. 5-10, 1993.

FACKLER, K.; SCHWANNINGER, M.; GRADINGER, C.; HINTERSTOISSER, B.; MESSNER, K. Qualitative and quantitative changes of beech wood degraded by wood-rotting basidiomycetes monitored by Fourier transform infrared spectroscopic methods and multivariate data analysis. **FEMS Microbiol Lett**, 271, p. 162-169, 2007.

FACKLER, K.; SCHWANNINGER, M. How spectroscopy and microspectroscopy of degraded wood contribute to understand fungal wood decay. **Applied Microbiology and Biotechnology**, 96, p. 587–599, 2012.

FARIA, W. S.; RESENDE, D. R.; GUIMARÃES, I. L.; PROTÁSIO, T. P.; GUIMARÃES JUNIOR, J. B. Avaliação das propriedades físico-mecânicas da madeira de *Eucalyptus camaldulensis* tratado e não tratado com preservativo. **Enciclopédia Biosfera**, Goiânia, v. 11, n. 21, p. 287-293, 2015.

FIEDLER, N. C.; OLIVEIRA, J. T. S.; GUIMARÃES, P. P.; ALVES, R. T.; WANDERLEY, F. B.; OLIVEIRA, J. G. L.; MORA, R. Influência da massa específica aparente da madeira no ruído produzido durante o processamento secundário: estudo de caso. **Floresta**, Curitiba, v. 39, n. 2, p. 401-408, 2009.

FIGUEIRA, L. C. **Espectroscopia vibracional (no infravermelho e raman) e espectrofotometria de absorção uv-vis dos óleos de buriti (*Mauritia flexuosa*) e de patauí (*Oenocarpus bataua*)**. 2012. 72f. Dissertação (Mestrado em Recursos Naturais da Amazônia) – Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais da Amazônia, Universidade Federal do Oeste do Pará, Santarém, 2012.

FIGUEROA, M. J. M. **Influência da temperatura sobre a resistência mecânica do paricá**. 2008. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

FLORIANO, E. P.; SCHENEIDER, P. R.; FINGER, C. A. G.; FLEIG, F. D. Análise econômica da produção de *Pinus elliottii* na serra do sudeste, Rio Grande do Sul. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 19, n. 4, p. 393-406, 2009.

GALVÃO, A. P. M.; MAGALHÃES, W. L. E.; MATTOS, P. P. Processos práticos para preservar a madeira. **Documentos 96**, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), Embrapa Florestas, 2004, 49 p.

GEHLEN, L. R. **Efeito da utilização de fibras lignocelulósicas (açai e curauá) em compósitos com matriz de resina poliéster insaturado**. 2014. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

GILMAN, E. F.; WATSON, D. G. *Pinus elliottii* – slash pine. **Fact Sheet ST – 463**. Environmental Horticulture Department, Florida Cooperative Extension Service, Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida. 1994. 4 p.

GOMES, D. F. F.; SILVA, J. R. M.; BIANCHI, M. L.; TRUGILLHO, P. F. Avaliação da estabilidade dimensional da madeira acetilada de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, n. 70, p. 125-130, 2006.

GOMES, A. F. **Avaliação das características da madeira e da polpa de *Eucalyptus* mediante a aplicação de métodos não destrutivos na árvore viva**. 2007. 141 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Universidade Federal de Lavras, Lavras – MG, 2007.

GOMES, J. I.; FERREIRA, G. C. Durabilidade natural de quatro madeiras amazônicas em contato com o solo. **Comunicado Técnico – 66**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), Embrapa Florestas, 2002, 3 p.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES (IBÁ). **Relatório IBÁ 2016: ano base 2015**. 100 f. 2016.

JAMES, W.L. **Effects of wood preservatives on electric moisture-meter readings**. Madison: USDA. Forest Products Laboratory, 1980. 22p.

JESUS, M. A.; MORAIS, J. W.; ABREU, L. S.; CARDIAS, M. F. C. Durabilidade natural de 46 espécies de madeira amazônica em contato com o solo em ambiente florestal. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, n. 54, p. 81-92, 1998.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da madeira**. Apostila, 3ª edição, Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005. 86 p.

KRETSCHMANN, D. E. Mechanical properties of wood. In:_____. **Wood handbook: wood as an engineering material**. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, Wisconsin: U.S., 2010. Cap. 5, p.1-44.

LEBOW, S. T. Mechanical properties of wood. In:_____. **Wood handbook**: wood as an engineering material. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, Wisconsin: U.S., 2010. Cap. 15, p.1-27.

LEPAGE, E.S. **Manual de preservação de madeiras**. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT. Divisão de madeiras. São Paulo, v. I e II, 707p, 1986.

LIMA, F. C. C. **Avaliação de nove espécies de *Eucalyptus* spp. em tratamento preservativo industrial**. 2012. 94 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2012.

LIMA, F. C. C.; SARTORI, M. S.; SEVERO, E. T. D.; CALONEGO, F. W. Tratamento de seis espécies de *Eucalyptus* spp., utilizando arseniato de cobre cromatado (CCA-C) em método industrial com autoclave. **Revista Científica Eletrônica de Engenharia Florestal**, Garça, v. 23, n. 1, p. 71-80, 2014.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.

LUTINSKI, J.A.; LUTINSKI, C. J.; GARCIA, F. R. M. Primeiro registro de *Glycaspis brimblecombei* Moore 1964, (Hemiptera: Psyllidae) em eucalipto no Estado de Santa Catarina, Brasil. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.36, n.2, p.653-655, 2006.

MATTOS, B. D.; GATTO, D. A.; STANGERLIN, D. M.; CALEGARI, L.; MELO, R. R.; SANTINI, E. J. Variação axial da densidade básica da madeira de três espécies de gimnospermas. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, Pernambuco, v. 6, n. 1, p. 121-126, 2011.

MCMAHON, L.; GEORGE, B.; HEAN, R. *Eucalyptus dunnii*. **Prime facts**. Primefact 1071. A TreeSmart Factsheet. Department of Industry and Investment, State of New South Wales, 2010. 5 p.

MAHAJAN, S. **Characterization of the white-rot fungus, *Phanerochaete carnosa*, through proteomic methods and compositional analysis of decayed wood fibre**. 2011. 137 f. Thesis (Doctorate Degree in Philosophy) – Department of Chemical and Applied Chemistry, University of Toronto, Toronto, 2011.

MEHDI MALAKANI et al. Influence of fungal decay on chemi-mechanical properties of beech wood (*Fagus orientalis*). **Cellulose Chemistry And Technology**, v. 48, n. 1-2, p. 97-103, 2014.

MELO, R. R. Estabilidade dimensional de compostos de madeira. **Ciência da Madeira**, Pelotas, v. 4, n. 2, p. 152-175, 2013.

MERLINI, C. **Análise experimental de compósitos de poliuretano derivado de óleo de mamona e fibras de bananeira**. 2011. 104f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

MISSIO, A. L.; CADEMARTORI, P. H. G.; MATTOS, B. D.; WEILER, M.; GATTO, D. A. Propriedades mecânicas da madeira resinada de *Pinus elliottii*. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 45, n. 8, p. 1432-1438, 2015.

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

MORESCHI, J. C. **Biodegradação da madeira**. Biodegradação e preservação da madeira, v. 1, 53 f. Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

MOTTA, J. P.; OLIVEIRA, J. T. S.; PAES, J. B.; ALVES, R. C.; DAMBROZ, G. B. V. Resistência natural da madeira de *Tectona grandis* em ensaio de laboratório. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.43, n.8, p.1393-1398, 2013.

MUNHOZ, J. S. B. **Caracterização da produtividade florestal e dos padrões de crescimento de *Pinus taeda* L. no sul de Brasil através de análise de tronco**. 2011. 117 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Recursos Florestais, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2011.

MUNIANDY, K.; ISMAIL, H.; OTHMAN N. Effect of partial replacement of rattan poder by comercial fillers on the properties of natural rubber composites. **BioResources**, v. 7, n. 4, p. 4640-4657, 2012.

OLIVEIRA, A. M. et al. Agentes destruidores da madeira, In: LEPAGE, E. S. (Org.). **Manual de preservação de madeiras**. 2. ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1986. cap. 5, p. 99-256.

OLIVEIRA, J. T.; TOMASELLO, M.; SILVA, J. C. Resistência natural da madeira de sete espécies de eucalipto ao apodrecimento. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 29, n. 6, p. 993-998, 2005.

OLIVEIRA, R. R. **Aplicação da espectroscopia de infravermelho próximo para a determinação do caseinomacropéptideo em leite UAT**. 2010. 76f. Dissertação (Mestrado em Ciência Animal) – Escola de Veterinária, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2010.

OLIVEIRA, J. T. S.; TOMAZELLO FILHO, M.; FIEDLER, N. C. Avaliação da retratibilidade da madeira de sete espécies de *Eucalyptus*. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 34, n. 5, p. 929-936, 2010.

OWEN, N. L.; THOMAS, D. W. Infrared studies of "hard" and "soft" woods. **Applied Spectroscopy**, v. 43, n. 3, p. 451-455, 1989.

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**, Viçosa, v. 26, n. 6, p. 761-767, 2002.

PAES, J. B.; MELO, R. R.; LIMA, C. R. Resistência natural de madeiras a fungos xilófagos em condições de laboratório. **Revista Ciências Agrárias**, Belém, n. 47, p. 199-210, 2007.

PALA, H. Constituição e mecanismos de degradação biológica de um material orgânico: a madeira. **Construção em madeira**. n. 20, p. 54-63, 2007.

PALHARINI, K. M. Z.; PAIVA, C. S.; CARVALHO, D. M.; GUIMARÃES JUNIOR, J. B.; PROTÁSIO, T. P. Avaliação das propriedades físicas em madeiras de *Croton celtidifolius* e *Myracrodruon urundeuva*. **Enciclopédia Biosfera**, Goiânia, v. 10, n. 19, p. 2982-2989, 2014.

PALUDZYSZYN FILHO, E.; SANTOS, P. E. T.; FERREIRA, C. A. Eucaliptos indicados para plantio no Estado do Paraná. **Documentos – 129**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), Colombo, PR, 45 p., 2006.

PALUDZYSZYN FILHO, E.; SANTOS, P. E. T. Escolha de cultivares de eucaliptos em função do ambiente e do uso. **Comunicado Técnico – 316**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), Colombo, PR, 11 p., 2013.

PANDEY, K. K. A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, n. 12, p. 1969-1975, 1999.

PANDEY, K. K.; NAGVENI, H. C. Rapid characterization of brown and white rot degraded chir pine and rubberwood by FTIR spectroscopy. **Holz als Roh – und Werkstoff**, Bangalore, v. 65, n. 6, p. 477-481, 2007.

PASTORE, T. C. M.; OLIVEIRA, C. C. K.; RUBIM, J. C.; SANTOS, K. O. Efeito do intemperismo artificial em quatro madeiras tropicais monitorado por espectroscopia de infravermelho (DRIFT). **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2071-2075, 2008.

PINHEIRO, R. V.; LAHR, F. A. R. Influência da preservação química em propriedades mecânicas de espécies de reflorestamento. In: Encontro Brasileiro em Madeiras e em Estruturas de Madeira, 8., 2002, Uberlândia - MG. **Anais ...** Uberlândia, MG: Universidade Federal de Uberlândia, 2002. CD-ROM.

PIRES, E. N.; MERLINI, C.; AL-QURESHI, H. A.; SALMÓRIA, G. V.; BARRA, G. M. O. Efeito do tratamento alcalino de fibras de juta no comportamento mecânico de compósitos de matriz epóxi. **Polímeros**, v. 22, n. 4, p. 339-344, 2012.

POPESCU, C.; POPESCU, M.; VASILE, C. Characterization of fungal degraded lime wood by FT-IR and 2D IR correlation spectroscopy. **Microchemical Journal**, v. 95, p. 377–387, 2010.

PORTO, A. L. G. **Questões de preservação de bens culturais: a madeira como objeto de estudo**. 2010. 266 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Comissão de Pós-graduação, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2010.

POZO, C.; DÍAZ-VISURRAGA, J.; CONTRERAS, D.; FREER, J.; RODRÍGUEZ, J. Characterization of temporal biodegradation of radiata pine by *Gloeophyllum trabeum* through principal component analysis-based two-dimensional correlation FTIR spectroscopy. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 61, n. 2, p. 2878-2883, 2006.

PRATA, J. G. **Estudo da viabilidade tecnológica do uso de espécies de pinus tropicais para produção de painéis colados lateralmente (EDGE GLUED PANELS – EGP)**. 2010. 117 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

RANA, R. **Correlation between anatomical/chemical wood properties and genetic markers as a means of wood certification**. 2008. 125f. (Doutorado em filosofia) – Faculdade de Ciências Florestais e Ecologia Florestal, Universidade de Goettingen, Goettingen, 2008.

REISSMANN, C. B.; WISNEWSKI, C. Aspectos nutricionais de plantios de Pinus. In: GONÇALVES, J. L. M.; BENEDETTI, V. **Nutrição e fertilização florestal**. Piracicaba: IPEF, 2005, p. 135-165.

ROCHA, M. P. ***Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden e *Eucalyptus dunnii* Maiden como fontes de matéria prima para serrarias**. 2000. 186 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2000.

ROCHA, M.P. **Biodegradação e preservação da madeira**. 5.ed. Curitiba: Fundação de Pesquisas Florestais do Paraná, 2001. 94p. (Série Didática, 1).

ROCHA, M. P.; TRUGILHO, P. F. Qualidade de madeira serrada de *Eucalyptus dunnii* em função do método de desdobro e condição de umidade. **Cerne**, Lavras, v. 12, n. 4, p. 314-321, 2006.

ROCHA, C. D. **Efeito da vaporização na madeira de *Eucalyptus grandis* sobre as suas propriedades químicas e resistência natural a fungos e cupins**. 2011. 132 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agronômicas, Botucatu, 2011.

ROWELL, R. M.; PETTERSEN, R.; HAN, J. S.; ROWELL, J. S.; TSHABALALA, M. A. Cell wall chemistry. In:_____. **Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites**. Boca Raton, CRC Press LLC, 2005. p. 35-74.

ROWELL, R. M. Acetylation of wood – a review. **International Journal of Lignocellulosic Products**, v. 1, n. 1, p. 1-28, 2014.

SANTANA, W. M. S. S. **Crescimento, produção e propriedades da madeira de um clone de *Eucalyptus grandis* e *E. urophylla* com enfoque energético.** 2009. 104 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

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

SANTINI, E. J.; HASELEIN, C. R.; GATTO, D. A. Análise comparativa das propriedades físicas e mecânicas da madeira de três coníferas de florestas plantadas. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 10, n. 1, p. 85-93, 2000.

SANTOS, M. C. S. **Utilização da espectroscopia na região do infravermelho (ftir) e quimiometria na identificação do café torrado e moído adulterado.** 2005. 77 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Curso de Mestrado em Agronomia, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2005.

SANTOS, M. A. T.; AREAS, M. A.; REYES, F. G. R. Piretróides – uma visão geral. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v.18, n.3, p. 339-349, 2007.

SANTOS, C. V. F. **Caracterização físico-mecânica de elementos estruturais roliços perfilados de amaru.** 2013. 69 f. Monografia (Graduação em Engenharia Industrial Madeireira) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, campus experimental de Itapeva, Itapeva, 2013.

SANTOS, P. S. B.; SOARES, A. K.; FUENTES, S.; LABIDI, J.; GATTO, D. A. Caracterização da lignina obtida da madeira de diferentes espécies por meio do processo organosolv. In: II Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia da Madeira (CBCTEM), Belo Horizonte. **Anais...**, Belo Horizonte, 2015. 7 p.

SCHMIDT, O. Wood rot. In:_____. **Wood and tree fungi: biology, damage, protection, and use.** Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. p. 135-160.

SEVERO, E. T. D.; CALONEGO, F. W.; SANSÍGOLO, C. A. Composição química da madeira de *Eucalyptus citriodora* em função das direções estruturais. **Silva Lusitana**, v. 14, n. 1, p. 113-126, 2006.

SHANG, J.; YAN, S.; WANG, Q. Degradations mechanism and chemical component changes in *Betula platyphylla* wood by wood-rot fungi. **BioResources**, v. 8, n. 4, p. 6066-6077, 2013.

SILVA, J. C. **Caracterização da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden, de diferentes idades, visando a sua utilização na indústria moveleira.** 2002. 181 f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.

SILVA, J. P. A. G. **Especificações de tratamentos de preservação para elementos de madeira.** 2008. 147 f. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Civil 2007/2008) – Departamento de Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2008.

SILVEIRA, M. A. L.; MILAGRES, A. M. F. Obtenção e caracterização de lignina de madeiras. In: VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Uberlândia, **Anais...** Uberlândia, 2009. 6 p.

SKOOG, D. A, WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica.** Editora Thomson, Tradução 8ª edição, 1.026 p., 2006.

Disponível em:

<https://www.inesul.edu.br/site/documentos/QUIMICA_ANALITICA_SKOOG.pdf>.

Acesso em: 19/07/2016.

SOUZA, M. A. M. **Metodologias não destrutivas para avaliação das tensões de crescimento em *Eucalyptus dunnii* Maiden.** 2006. 90 f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Universidade federal do Paraná, Curitiba, 2006.

SOUZA, C. C.; MOREIRA, A. A.; SCHIMITH, R. S.; BRANDÃO, P. C.; SILVA, E. Técnicas de sensoriamento remoto como subsídios aos estudos de florestas implantadas no Brasil – uma revisão bibliográfica. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 17, n. 4, p. 409-417, 2007.

SOUZA JUNIOR, J. O. **Análise econômica em plantios de pinus e eucalipto no planalto serrano catarinense.** 2012. 174 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

SOUZA, J. T.; MENEZES, W. M.; BALENA, F. L. C.; BELTRAME, R.; FILIPINI, F. R. Tratamento preservante da madeira de *Eucalyptus benthamii* pelo método de substituição de seiva. **Ciência da Madeira**, Pelotas, v. 5, n. 1, p. 14-24, 2014.

STANGERLIN, D. M. **Monitoramento de propriedades de madeiras da Amazônia submetidas ao ataque de fungos apodrecedores**. 2012. 259 f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2012.

STANGERLIN, D. M.; COSTA, A. F.; PASTORE, T. C. M.; GARLET, A. Dureza Rockwell da madeira de três espécies amazônicas submetidas a ensaios de apodrecimento acelerado. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 43, n. 4, p. 623-630, 2013.

SUIREZS, T. M. Comportamiento de la madera de *Pinus taeda* impregnado con arseniato de cobre cromatado (CCA). **Floresta**, Curitiba, v.35, n. 1, 2005.

TEIXEIRA, J. G. **Efeito preservativo de produtos químicos naturais e do tratamento térmico na biodeterioração da madeira de *Pinus caribaea* Morelet**. 2012. 58 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais, Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, Rio de Janeiro, 2012.

TIBURTINO, R. F.; PAES, J. B.; BERALDO, A. L.; ARANTES, M. D. C.; BROCCO, V. F. Tratamento preservativo de duas espécies de bambu por imersão prolongada e Boucherie modificado. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 22, n. 1, p. 124-133, 2015.

TOMAK, E. D.; TOPALOGU, E.; GUMUSKAYA, E.; YILDIZ, U. C.; AY, N. An FT-IR study of the changes in chemical composition of bamboo degraded by brown-rot fungi. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 85, p. 131-138, 2013.

TREVISAN, R.; HASELEIN, C. R.; MELO, R. R.; STANGERLIN, D. M.; BELTRAME, R.; GATTO, D. A.; CALEGARI, L. Variação radial da massa específica básica da madeira de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden. **Floresta**, Curitiba, v. 38, n. 3, p. 553-559, 2008.

TRIANOSKI, R.; MATOS, J. L. M.; IWAKIRI, S.; PRATA, J. G. Avaliação das propriedades mecânicas da madeira de espécies de *Pinus* tropicais. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 42, n. 101, p. 21-28, 2014.

VALE, A. T.; ROCHA, L. R.; DEL MENEZZI, C. H. S. Massa específica básica da madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* cultivado em cerrado. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 37, n. 84, p. 387-394, 2009.

VIDAL, J. M.; EVANGELISTA, W. V.; SILVA, J. C.; JANKOWSKY, I. P. Preservação de madeiras no Brasil: histórico, cenário atual e tendências. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 25, n. 1, p. 257-271, 2015.

VIVIAN, M. A.; SANTINI, E. J.; MODES, K. S.; MORAIS, W. W. C. Qualidade do tratamento preservativo em autoclave para a madeira de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana*. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 40, n. 96, p. 445-453, 2012.

VIVIAN, M. A.; SANTINI, E. J.; MODES, K. S. M.; GARLET, A.; MORAIS, W. W. C. Resistência biológica da madeira tratada de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana* a fungos apodrecedores em ensaios de laboratório. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 25, n. 1, p. 175-183, 2015.

WINANDY, J. E.; MORELL, J. J. Relationship between incipient decay, strength, and chemical composition of douglas-fir heartwood. **Wood and Fiber Science**, v. 25, n. 3, p. 278-288, 1993.

YILGOR, N.; DOGU, D.; MOORE, R.; TERZI, E.; KARTAL, S. N. Evaluation of fungal deterioration in *Liquidambar orientalis* Mill. heartwood by FT-IR and light microscopy. **BioResources**, v. 8, n. 2, p. 2805-2826, 2013.

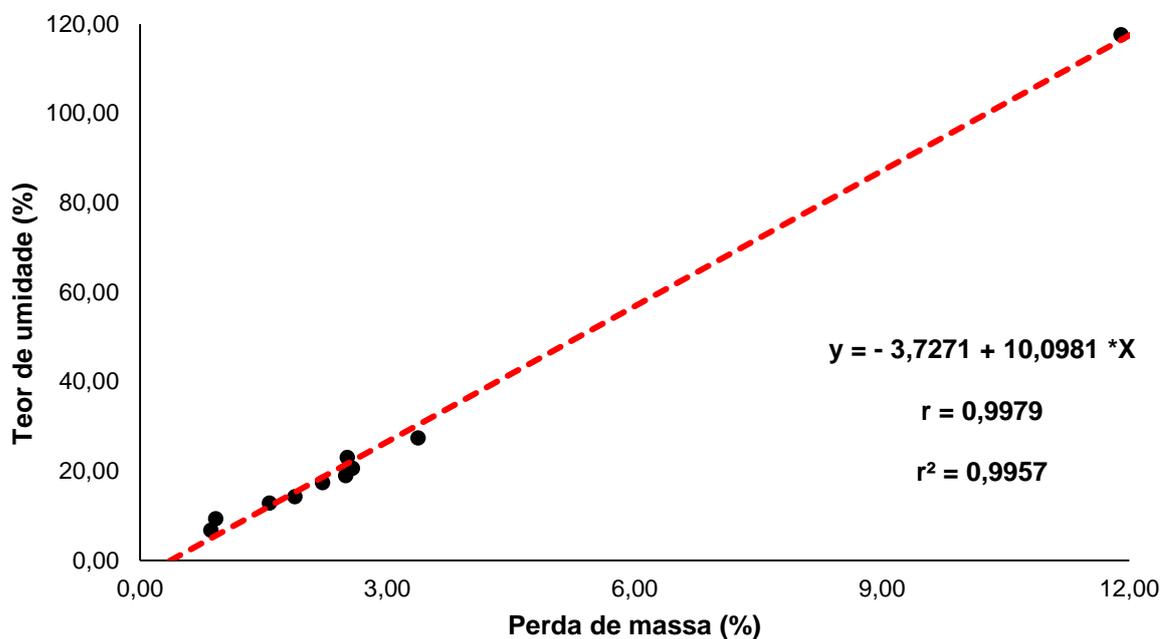
ZHANG, X.; WANG, F.; KEER, L. M. Influence of surface modification on the microstructure and thermo-mechanical properties of bamboo fibers. **Materials**, v. 8, p. 6597-6608, 2015.

Apêndices

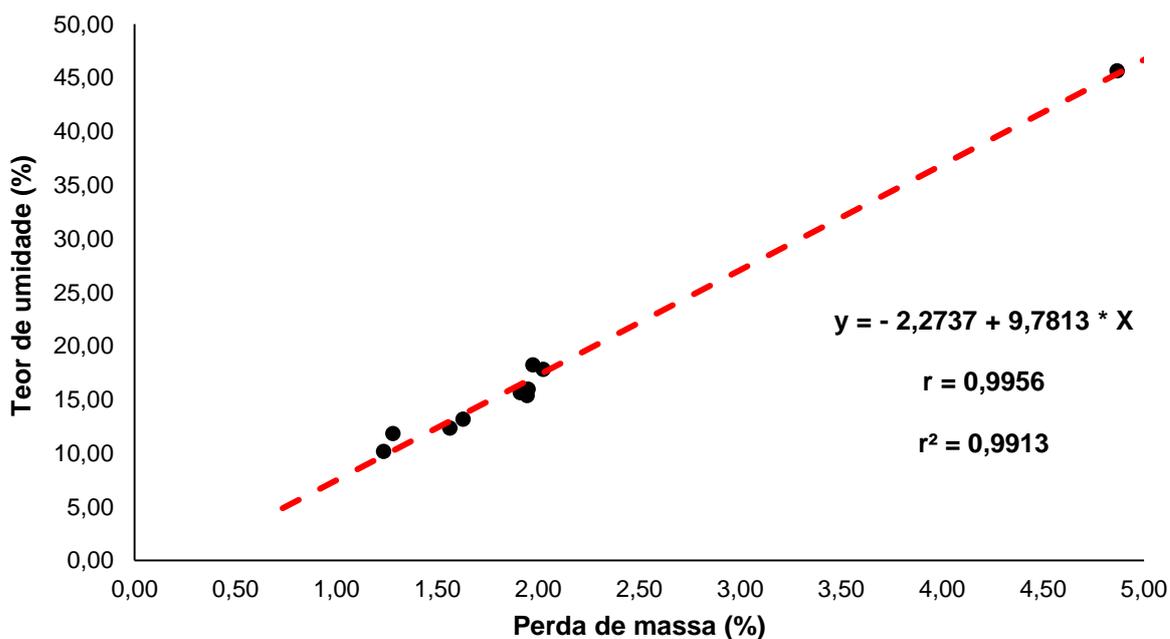
Apêndice A – Memorial de cálculos para quantidade e preparo das soluções preservantes aplicadas na pesquisa.

Volume da autoclave: $V_a = \pi * r^2 * h \rightarrow V_a = \pi * 5^2 * 30 \rightarrow V_a = 2.356,19\text{cm}^3$ ou 2,356L		
Volume ocupado por madeira e material vítreo: $V_m = 0,856\text{L}$		
Volume de solução necessária: $V_s = V_a - V_m \rightarrow V_s = 2,356 - 0,856 \rightarrow V_s = 1,5\text{L}$		
<u>Preparo da solução preservante</u>		
Princípio ativo	Concentração	Cálculo da quantidade de produto para 1,5L de solução
CCB	2%	$Q_{2\%} = \left(\frac{2\text{kg produto} * 1,5\text{L de solução}}{100\text{L de solvente}} \right) \rightarrow$ $Q_{2\%} = 0,03\text{kg ou } 30\text{g}$
	4%	$Q_{4\%} = \left(\frac{4\text{kg produto} * 1,5\text{L de solução}}{100\text{L de solvente}} \right) \rightarrow$ $Q_{4\%} = 0,06\text{kg ou } 60\text{g}$
	6%	$Q_{6\%} = \left(\frac{6\text{kg produto} * 1,5\text{L de solução}}{100\text{L de solvente}} \right) \rightarrow$ $Q_{6\%} = 0,09\text{kg ou } 90\text{g}$
PSC	2%	$Q_{2\%} = \left(\frac{2\text{L produto} * 1,5\text{L de solução}}{100\text{L de solvente}} \right) \rightarrow$ $Q_{2\%} = 0,03\text{L ou } 30\text{ml}$
	4%	$Q_{4\%} = \left(\frac{4\text{L produto} * 1,5\text{L de solução}}{100\text{L de solvente}} \right) \rightarrow$ $Q_{4\%} = 0,06\text{L ou } 60\text{ml}$
	6%	$Q_{6\%} = \left(\frac{6\text{L produto} * 1,5\text{L de solução}}{100\text{L de solvente}} \right) \rightarrow$ $Q_{6\%} = 0,09\text{kg ou } 90\text{ml}$
QCC	2%	$Q_{2\%} = \left(\frac{2\text{L produto} * 1,5\text{L de solução}}{100\text{L de solvente}} \right) \rightarrow$ $Q_{2\%} = 0,03\text{L ou } 30\text{ml}$
	4%	$Q_{4\%} = \left(\frac{4\text{L produto} * 1,5\text{L de solução}}{100\text{L de solvente}} \right) \rightarrow$ $Q_{4\%} = 0,06\text{L ou } 60\text{ml}$
	6%	$Q_{6\%} = \left(\frac{6\text{L produto} * 1,5\text{L de solução}}{100\text{L de solvente}} \right) \rightarrow$ $Q_{6\%} = 0,09\text{kg ou } 90\text{ml}$

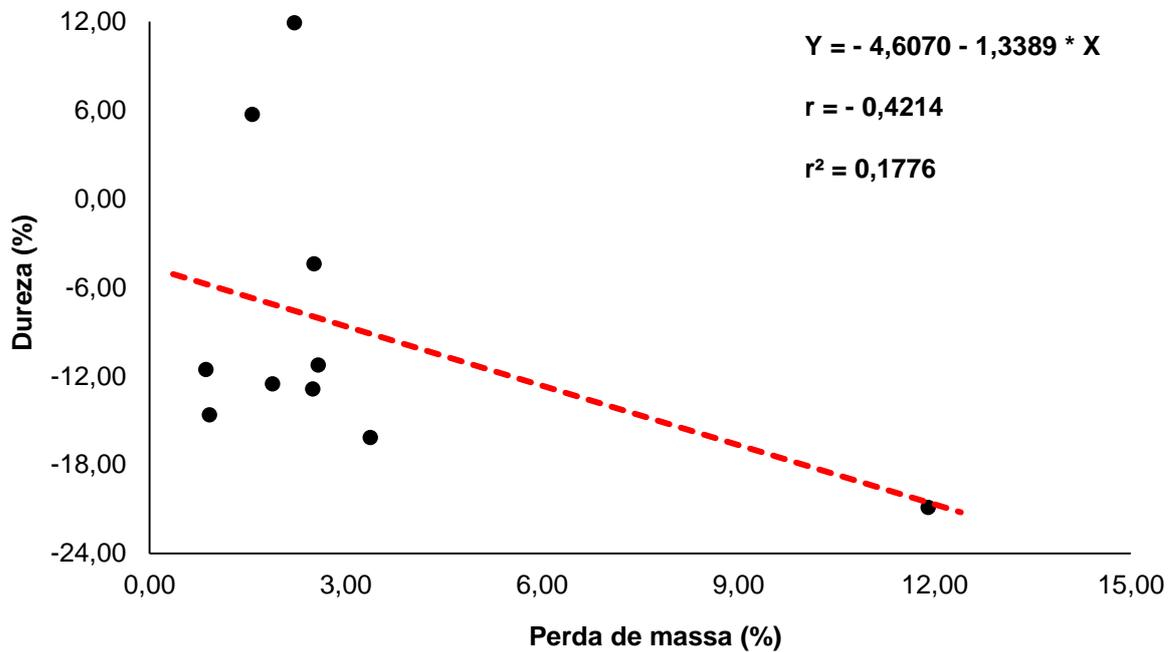
Apêndice B – Gráfico de dispersão e modelo linear ajustado para a variação do teor de umidade em função da perda de massa para a espécie *Pinus elliottii*.



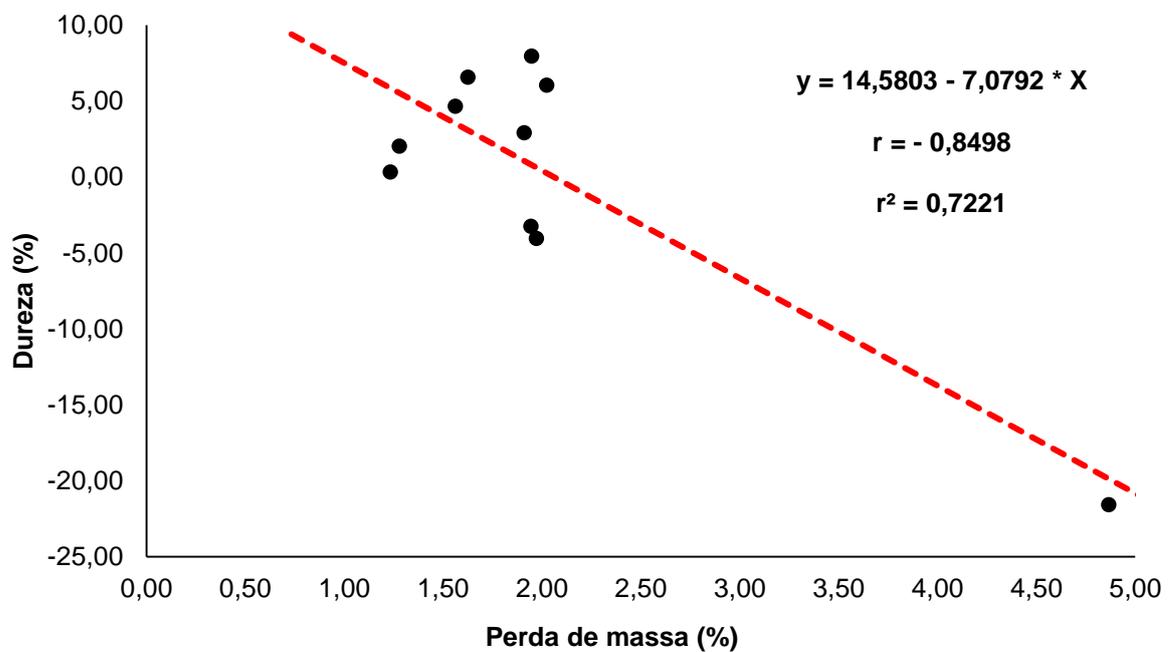
Apêndice C – Gráfico de dispersão e modelo linear ajustado para a variação do teor de umidade em função da perda de massa para a espécie *Eucalyptus dunnii*.



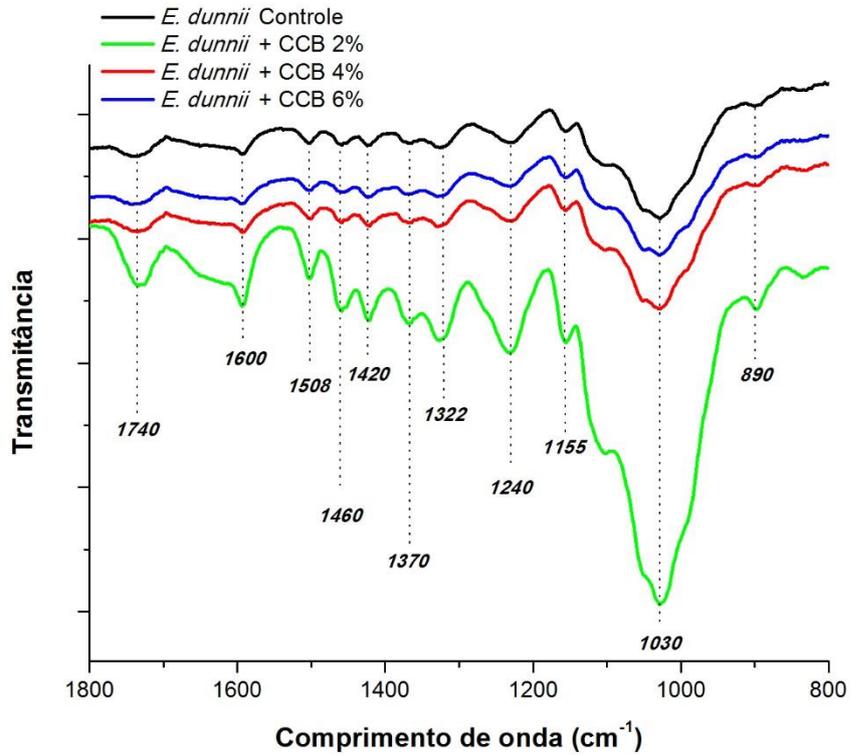
Apêndice D – Gráfico de dispersão e modelo linear ajustado para a variação da dureza em função da perda de massa para a espécie *Pinus elliottii*.



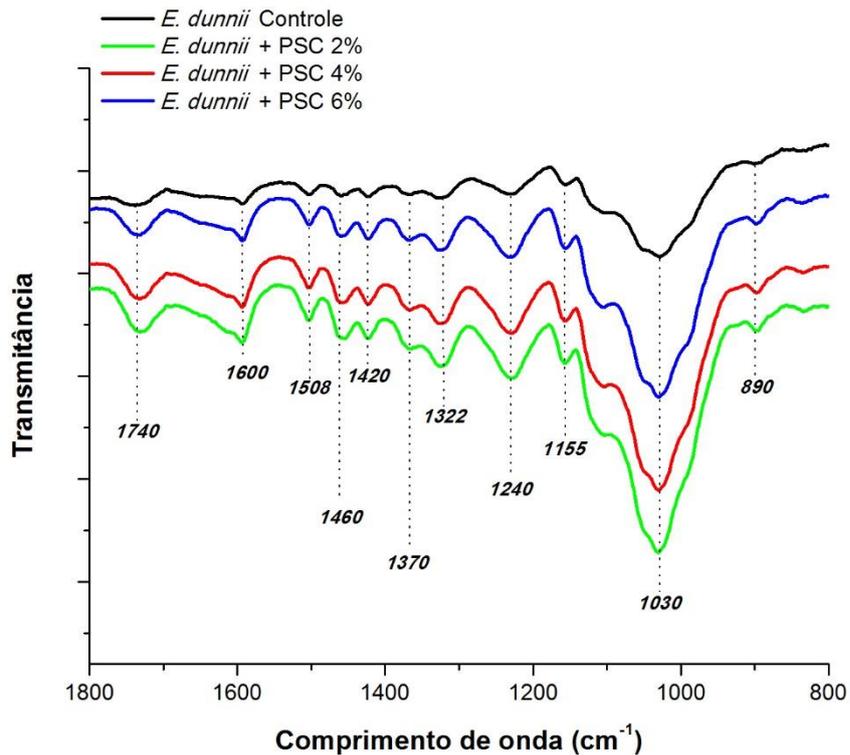
Apêndice E – Gráfico de dispersão e modelo linear ajustado para a variação de dureza em função da perda de massa para a espécie *Eucalyptus dunnii*.



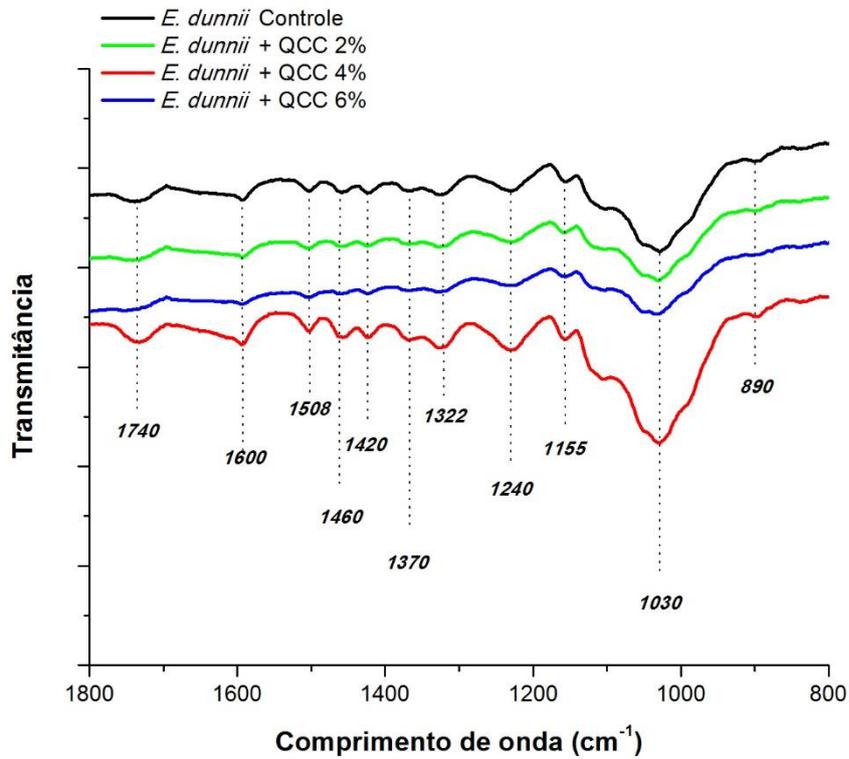
Apêndice F – Espectro FTIR de madeira de *Eucalyptus dunnii* tratada com produto preservante à base de borato de cobre cromatado (CCB).



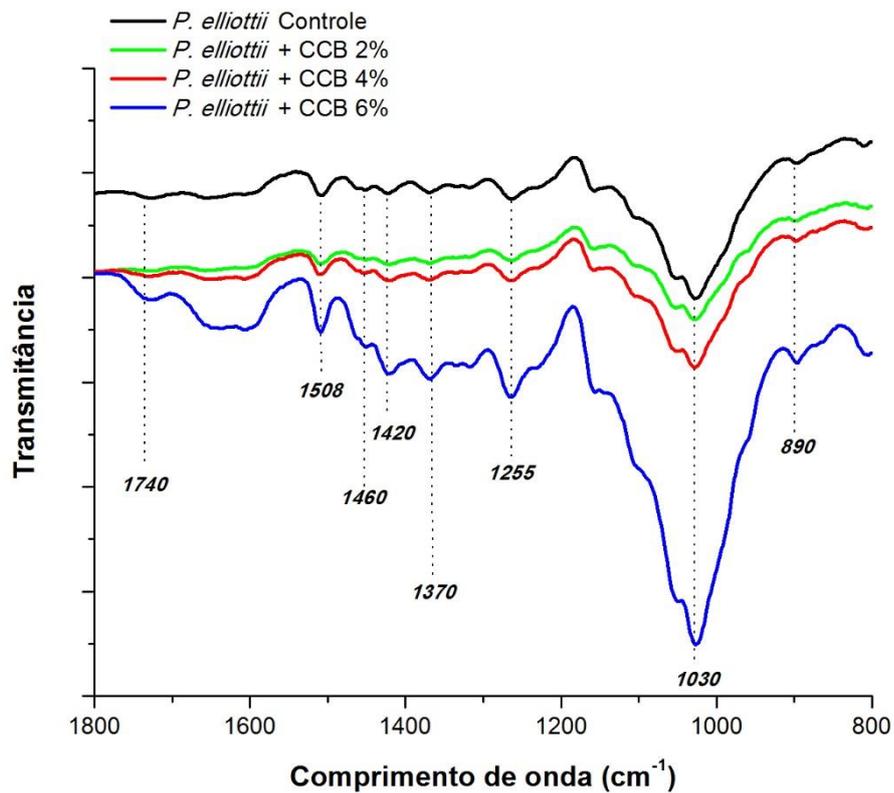
Apêndice G – Espectro FTIR de madeira de *Eucalyptus dunnii* tratada com produto preservante à base de piretróides sintéticos e carbamatos (PSC).



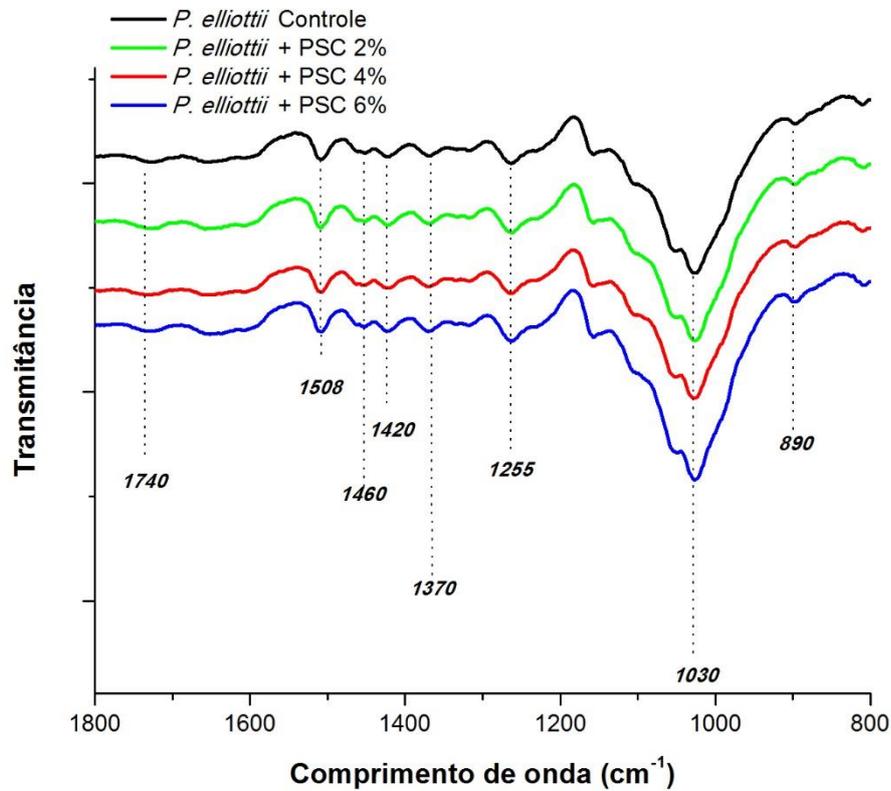
Apêndice H – Espectro FTIR de madeira de *Eucalyptus dunnii* tratada com produto preservante à base de quelato de cobre e carbamato (QCC).



Apêndice I – Espectro FTIR de madeira de *Pinus elliottii* tratada com produto preservante à base de borato de cobre cromatado (CCB).



Apêndice J – Espectro FTIR de madeira de *Pinus elliottii* tratada com produto preservante à base de piretróides sintéticos e carbamatos (PSC).



Apêndice K – Espectro FTIR de madeira de *Pinus elliottii* tratada com produto preservante à base de quelato de cobre e carbamato (QCC).

