

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Engenharias
Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais
Mestrado em Ciências Ambientais

Dissertação



Uso do líquido pirolenhoso na preservação da madeira de
Pinus elliottii

Fabiana Fernandes Laroque

Pelotas, 2022

Fabiana Fernandes Laroque

**Uso do líquido pirolenhoso na preservação da madeira de
*Pinus elliottii***

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, do Centro de Engenharias da Universidade Federal de Pelotas – UFPel, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciências Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Beltrame

Co orientadora: Dra. Sílvia Helena Fuentes da Silva

Pelotas, 2022

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

L326u Laroque, Fabiana Fernandes

Uso do líquido pirolenhoso na preservação da madeira de *Pinus elliottii* / Fabiana Fernandes Laroque ; Rafael Beltrame, orientador ; Sílvia Helena Fuentes da Silva, coorientadora. – Pelotas, 2022.

68 f. : il.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Centro de Engenharias, Universidade Federal de Pelotas, 2022.

1. Tratamento da madeira. 2. Produto orgânico. 3. Preservantes. 4. Agentes xilófagos. I. Beltrame, Rafael, orient. II. Silva, Sílvia Helena Fuentes da, coorient. III. Título.

CDD : 363.7

Fabiana Fernandes Laroque

Uso do líquido pirolenhoso na preservação da madeira de *Pinus elliottii*

Dissertação de mestrado, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Ciências Ambientais, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Centro de Engenharias, Universidade Federal de Pelotas.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Rafael Beltrame (Orientador)
Universidade Federal de Pelotas – PPGCAmb

Dra. Sílvia Fuentes – Co orientadora
Universidade Federal de Pelotas - PPGCEM

Dra. Ivandra Ignes de Santi
Universidade Federal de Pelotas

Profª Drª. Marília Lazzarotto
Universidade Federal de Pelotas

Agradecimentos

Agradeço ao programa PPGCAmb a possibilidade de realizar o presente estudo, que tem grande importância em minha carreira profissional e educacional.

Agradeço a todos os colegas e amigos que me ajudaram nesse trabalho tão significativo para mim.

Aos coordenadores e professores do programa PPGCAmb.

Ao meu orientador professor Dr. Rafael Beltramee demais professores, que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Muito obrigada!

Resumo

LAROQUE, Fabiana Fernandes. **Uso do líquido pirolenhoso na preservação da madeira de *Pinus elliottii***. Orientador: Prof. Dr. Rafael Beltrame. 2022. 68 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Centro de Engenharias. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2022.

Resultante da carbonização da madeira, o líquido pirolenhoso (LP) é considerado um subproduto orgânico que muitas vezes é descartado. Por outro lado, com frequência, são realizadas pesquisas mediante aplicação de produtos orgânicos alternativos na conservação da madeira. O propósito é substituir o uso de soluções inorgânicas comumente empregadas com essa finalidade, as quais podem impactar o meio ambiente. Nesse contexto, o presente estudo visa avaliar a eficácia do líquido pirolenhoso como preservante no tratamento da madeira de *Pinus elliottii* exposta à ação dos organismos xilófagos (cupins do gênero *Nasutitermes* e o fungo *Trametes versicolor* causador da podridão branca). Para os testes foram empregados dois métodos de impregnação (autoclavagem e imersão). O ensaio de preferência alimentar com os cupins apresentou perda de massa média para amostras controle de 26,07%, já para as amostras autoclavadas a perda foi de 14,09%, e, para as amostras imersas foi de 10,47%. Nos testes com os fungos, a norma utilizada neste trabalho, BS EN 113:1997, determina como adequado o preservante que apresenta resultados inferiores a 3% na perda de massa. No entanto, os resultados para a perda de massa no ensaio com os fungos foram, 26,07% para as amostras controle, 14,09% para as amostras autoclavadas e 10,47% para as amostras tratadas por imersão, superando assim o estabelecido pela norma. Entre tanto, os resultados para perda de massa permitiram concluir que, em relação ao ataque dos agentes xilófagos houve redução significativa na perda massa. Isso ficou mais evidente em se tratando do ataque dos cupins. O LP, de maneira geral, em seu estado bruto, inibiu parcialmente a ação dos agentes xilófagos. Os Testes de resistência mecânica, por meio de ensaios de Dureza Janka para os cupins e os fungos, demonstraram que ambos os métodos de tratamento não conferiram resistência a compressão para a madeira de *Pinus elliottii*. O teste fungitóxico realizado demonstrou que o LP inibiu o crescimento micelial do fungo empregado. O LP testado nos ensaios em laboratório apresentou compostos químicos diversos, como foi constatado pela análise cromatográfica, permitindo a identificação de compostos químicos, sendo os majoritários, a Hidrazina, 2-Carboxamidopyrazine 4-N-oxide, 2(1H)-Pyridinethione, 1-ethyl-6-methyl, que são empregadas para as mais diversas finalidades, assim como a presença de acetaldeído, Óxido de etileno, dentre outros. Diante disto, o LP é um produto promissor que pode ser usado com outras substâncias que potencializam seu efeito como preservantes da madeira.

Palavras-chave: Tratamento da madeira. Produto orgânico. Preservantes. Agentes xilófagos.

Abstract

LAROQUE, Fabiana Fernandes. **Use of pyroligneous liquid in the preservation of *Pinus elliottii* wood** . Advisor: Prof.Dr. Rafael Beltrame. 2022. 68 f. Dissertation (Master in Environmental Sciences) – Center for Engineering. Federal University of Pelotas, Pelotas, 2022.

Resulting from the carbonization of wood, the pyroligneous liquid (LP) is considered an organic by-product that is often discarded. On the other hand, research is often carried out through the application of alternative organic products in wood conservation. The purpose is to replace the use of inorganic solutions commonly used for this purpose, which can impact the environment. In this context, the present study aims to evaluate the effectiveness of pyroligneous liquid as a preservative in the treatment of *Pinus elliottii* wood exposed to the action of xylophagous organisms (termites of the genus *Nasutitermes* and the fungus *Trametes versicolor* that causes white rot). For the tests, two impregnation methods were used (autoclaving and immersion). The food preference test with termites showed an average mass loss for control samples of 26.07%, for the autoclaved samples the loss was 14.09%, and for the immersed samples it was 10.47%. In tests with fungi, the standard used in this work, BS EN 113:1997, determines as appropriate the preservative that presents results below 3% in mass loss. However, the results for the loss of mass in the test with the fungi were 26.07% for the control samples, 14.09% for the autoclaved samples and 10.47% for the samples treated by immersion, thus exceeding the established by the norm. However, the results for mass loss allowed us to conclude that, in relation to the attack of xylophagous agents, there was a significant reduction in mass loss. This was more evident in the case of the termite attack. LP, in general, in its raw state, partially inhibited the action of xylophagous agents. The mechanical strength tests, through Janka hardness tests for termites and fungi, showed that both treatment methods did not provide compressive strength to the wood of *Pinus elliottii*. The fungitoxic test performed showed that the LP inhibited the mycelial growth of the fungus used. The LP tested in the laboratory tests showed different chemical compounds, as verified by the chromatographic analysis, allowing the identification of chemical compounds, the majority being Hydrazine, 2-Carboxamidopyrazine 4-N-oxide, 2(1H)-Pyridinethione, 1-ethyl-6-methyl, which are used for the most diverse purposes, as well as the presence of acetaldehyde, ethylene oxide, among others. Given this, LP is a promising product that can be used with other substances that enhance its effect as wood preservatives.

Keywords: Wood treatment. Organic product. Preservatives. Xylophagousagents.

Lista de Figuras

| | |
|-----------|--|
| Figura 1 | Amostras de líquido pirolenhoso proveniente de diferentes processos: (1) decantada por seis meses e filtrada; (2) destilada uma vez; (3) destilada duas vezes; (4) bruta sem filtração e (5,6) resíduo da decantação após seis meses30 |
| Figura 2 | Corpos de prova utilizados nos testes pra os fungos33 |
| Figura 3 | Corpos de prova para os testes com os cupins33 |
| Figura 4 | Grupos de amostras em função dos agentes biológicos.....35 |
| Figura 5 | Autoclave horizontal e corpos de prova tratados em autoclave para o ensaio com cupins e para o ensaio dos fungos36 |
| Figura 6 | CPs Imersos no líquido Pirolenhoso37 |
| Figura 7 | a) Fungos cultivados em placas de Petri. b) Amostras (e2.1/ e2.2) sem tratamentos38 |
| Figura 8 | Frascos com meio de cultura com o fungo inoculado38 |
| Figura 9 | Frascos com meio de cultura, com fungos inoculados e com CPs tratado41 |
| Figura 10 | Testes de dureza Janka nas amostras expostas aos fungos e aos cupins.....43 |
| Figura 11 | Preparo das placas, inoculação do fungo, adição do líquido pirolenhoso44 |
| Figura 12 | Valores médios percentuais da perda de massa das amostras atacadas por fungos para cada tratamento48 |

Lista de Tabelas

| | | |
|----------|---|----|
| Tabela 1 | Grupos de amostras em função dos agentes biológicos..... | 34 |
| Tabela 2 | Exposição ao fungo <i>Trametes versicolor</i> por 16 semanas..... | 39 |
| Tabela 3 | Resultados do teste ANOVA e Tukey para análises de dureza Janka, das amostras não atacadas e amostras atacadas pelos fungos | 50 |
| Tabela 4 | Os Resultados para a variação da tensão para amostras tratadas e atacadas pelos cupins..... | 53 |
| Tabela 5 | Composição química qualitativa do líquido pirolenhoso..... | 56 |

Lista de quadros

| | | |
|----------|---|----|
| Quadro 1 | Padrão de qualidade certificado pela associação de produtores de agricultura natural, Brasil..... | 30 |
|----------|---|----|

Lista de Abreviaturas

| | |
|----------|---|
| ABNT/NBR | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| ASTM | <i>American Society for Testing and Materials</i> (D 5536/95); 143/94(2014); 2395(2017) D3345; (ASTM, 2008) |
| APAN | Associação de Produtores de Agricultura Natural |
| BS EN | British Standard 113:97 |
| CP | Corpo de Prova |
| LP | Líquido Pirolenhoso |

Sumário

| | |
|---|-----------|
| 1 Introdução..... | 13 |
| 2 Justificativa..... | 14 |
| 3 Objetivos | 15 |
| 3.1 Objetivo geral | 15 |
| 3.2 Objetivos específicos | 15 |
| 4 Revisão Bibliográfica | 16 |
| 4.1 Madeiras de <i>Pinus elliottii</i> | 16 |
| 4.1.1 Degradação da madeira | 17 |
| 4.1.2 Tratamentos preservativos da madeira | 21 |
| 4.2 Origem e caracterização do Líquido Pirolenhoso | 25 |
| 5 Material e Métodos | 32 |
| 5.1 Matéria-prima e confecção dos corpos de prova..... | 32 |
| 5.1.1 Corpos de prova para exposição ao ataque fungitóxico..... | 32 |
| 5.1.2 Corpos de provas para exposição ao ataque dos cupins | 33 |
| 5.2 Tratamentos dos corpos de prova com produto preservante | 34 |
| 5.2.1 Tratamento por autoclavagem..... | 34 |
| 5.2.2 Tratamento por imersão | 35 |
| 5.3 Teste de efeito fungitóxico..... | 36 |
| 5.4 Ensaio com agentes xilófagos (fungos) | 37 |
| 5.5 Ensaio à biodegradação com cupins..... | 39 |
| 5.6 Determinação das propriedades mecânicas | 41 |
| 5.7 Cromatografia (CG/MS)..... | 42 |
| 5.8 Análise estatística dos dados | 42 |
| 6 Resultados e Discussão | 43 |
| 6.1 Teste fungitóxico | 43 |
| 6.2 Análise do ataque de fungos | 44 |
| 6.3 Análise do ataque de cupins | 48 |
| 6.4 Ensaio mecânicos | 50 |
| 6.4.1 Teste de dureza Janka para fungos | 50 |

| | |
|--|-----------|
| 6.4.2 Teste de dureza Janka para cupins | 53 |
| 6.5 Cromatografia (CG-EM) | 55 |
| 7 Conclusão | 58 |
| 8 Sugestão para pesquisas futuras | 59 |
| Referências | 60 |

1 Introdução

A madeira de um modo geral é um material resistente, renovável, matéria prima multifuncional, classificada na indústria madeireira como um material versátil. Por esta razão, a madeira é utilizada como base para produção de um grande número de produtos, como confecção de mobiliários, celulose, papel, energia, na construção civil, para fins estruturais, em revestimentos decorativos, dentre outros (ZANELLA, 2021).

A medida que o consumo da madeira de espécies nativas transformou o recurso escasso e incapaz de atender a demanda do mercado, buscaram-se alternativas na cultura de florestas plantadas, através da introdução de espécies exóticas de rápido crescimento. Resultando em maior produtividade e favorecendo maior competitividade no cenário mundial. Favorecem também, o fornecimento de biomassa florestal na extração de madeira destinada à produção de lenha e carvão vegetal (OLIVEIRA; VALE; MELO, 2016).

Dentre as espécies exóticas introduzidas no Brasil, àquelas do gênero *Pinus*, caracterizam-se como madeiras macias (*softwood*). Algumas espécies do gênero são utilizadas para processamento mecânico e outras para extração de resina (KASKANTZIS, 2015). O *Pinus*, assim como várias outras espécies de *softwoods*, pode ter uma vida útil limitada quando não tratada e exposta à ação de agentes biodegradadores, são pouco resistentes resistência ao ataque dos agentes xilófagos, destruidores da madeira (BATISTA; MASCARENHAS; MELO, 2020).

Constantemente são empregados métodos de conservação, que fazem o uso de produtos químicos para o tratamento da madeira visando prolongar por mais tempo suas propriedades, bem como, a resistência às intempéries, à ação de microrganismos biodegradadores (MORAES; BACHA, 1995).

Porém, muitos destes produtos geram constante preocupação com questões ambientais, tanto referente à sua aplicação quanto relativas ao descarte inadequado do material tratado. Assim, surge a necessidade do desenvolvimento de produtos menos agressivos ambientalmente para o tratamento da madeira (BRAND; ANZALDO; MORESCHI, 2006).

Neste sentido, dentre os tratamentos utilizados para preservar a madeira, tem-se estudado o uso de líquido pirolenhoso mediante tratamento por impregnação, por imersão e por autoclavagem. O líquido pirolenhoso é um subproduto derivado da condensação da fumaça oriunda da carbonização da madeira. Apresenta uma variedade de compostos orgânicos de alcatrão (CAMPOS, 2018).

As características do líquido pirolenhoso são comprovadas por pesquisas científicas, como é o caso do trabalho científico de Castanho *et al.* (2011), onde são citados os tipos de cultivos e campos de aplicação do produto, como estimulante de crescimento, bioinseticida, biofungicida, e funções nutricionais. No entanto, no que tange à característica de preservação da madeira há carência de estudos mais aprofundados.

2 Justificativa

A madeira é um material renovável cujas propriedades físico-mecânicas e anatômicas a tornam um material versátil, pelo seu uso em diversos outros setores madeireiros, se torna necessária a busca por alternativas que proporcionem uma maior proteção da madeira quando exposta a ação de organismos deterioradores.

Desta forma, é importante que se prolongue a vida útil da madeira, tanto pelo fator de seu uso eficiente, quanto pela prática racional de sua extração. Além disso, é crucial que a forma de preservação da madeira e o produto utilizado não apresentem características agressivas ao meio ambiente.

Nesse sentido, o presente estudo visa testar o líquido pirolenhoso, como um possível preservante da madeira. Além de estimular pesquisas voltadas ao uso preservantes alternativos, possibilitando assim, o aproveitamento de um subproduto (fração líquida) da carbonização da madeira, descartado no meio ambiente de maneira inadequada,

3 Objetivos

3.1 Objetivo geral

Avaliar a ação antifúngica e inseticida do líquido pirolenhoso como tratamento preventivo contra o ataque de agentes xilófagos na madeira de *Pinus elliotti*.

3.2 Objetivos específicos

- Avaliar a eficácia do líquido pirolenhoso na inibição de crescimento micelial do fungo *Trametes versicolor* e na inibição do ataque de cupins xilófagos;
- Comparar os métodos de imersão e de autoclavagem, empregados para impregnar a madeira, quanto à capacidade de proteção frente ao ataque de organismos xilófagos;
- Verificar se a aplicação do líquido confere maior resistência às propriedades físico-mecânicas da madeira contra o ataque dos organismos xilófagos.
- Caracterização quimicamente por cromatografia do líquido pirolenhoso proveniente de *Eucalyptus* spp.

4 Revisão Bibliográfica

4.1 *Pinus elliottii*

Imigrantes europeus trouxeram os primeiros exemplares de espécies do gênero *Pinus* para o Brasil, em meados de 1880, para fins ornamentais e para extração da madeira, usada como lenha para aquecer o ambiente residencial e cozimento dos alimentos. Este seria um dos primeiros registros da introdução destas espécies no país (OLIVEIRA; VALE; MELO, 2016). O Serviço Florestal do Estado de São Paulo, na década de 40, introduz espécies americanas que tiveram boa adaptação às condições edafoclimáticas brasileiras, o que favoreceu o desenvolvimento do gênero no país. Já na década de 60, grandes extensões de terras no Brasil foram destinadas ao plantio comercial de *Pinus*, sob regime de Silvicultura intensiva. O programa de incentivo fiscal ao reflorestamento visava o suprimento do setor madeireiro. A estratégia ajudou no desenvolvimento econômico do país (OLIVEIRA; VALE; MELO, 2016).

Dentre as coníferas introduzidas no Brasil, a espécie *Pinus elliottii*, destacou-se por apresentar facilidade no trato cultural, rápido crescimento e grande aplicação industrial. Produz madeira de boa qualidade para o processamento mecânico, também utilizado para indústria de polpa e chapas e produção de resinas. No entanto, cada espécie apresenta particularidades quanto à resistência aos fatores ambientais, qualidade da madeira, quantidade e qualidade da resina, produtividade, dentre outros valores intrínsecos (HOMMA *et al.*, 2018).

O Brasil possui 1,6 milhão de hectares ocupados por *Pinus* sp. As plantações em geral localizam-se nas regiões sul e sudeste. As exportações atingiram US\$ 11,4 bilhões em 2018, com destaque para os principais destinos, como madeira serrada e celulose. O estado do Paraná se destaca com a maior área de florestas plantadas, cerca de 42% (IBÁ 2019), sendo as principais espécies cultivadas *Pinus taeda* L. e *Pinus elliottii* Engelm (WREGE *et al.*, 2016; TAVARES *et al.*, 2020).

O material madeira é higroscópico, pois tem a capacidade de trocar umidade com o meio, tendendo a manter o equilíbrio de umidade com o ambiente onde está inserida. Durante esse processo, suas propriedades físico-mecânicas sofrem constantes alterações (MARQUES *et al.*, 2012).

4.1.1 Degradação da madeira

A madeira é um material orgânico sujeito a ação de agentes biológicos, os quais são caracterizados por organismos xilófagos. Estes organismos são capazes de utilizar a madeira como fonte de alimento ou abrigo, degradando assim este material. São agentes deterioradores responsáveis por grandes danos causados à madeira. Assim, condições ambientais tais como a umidade, quantidade de oxigênio, o valor de pH entre 4,5 a 5,5 e a temperatura entre 15°C e 45°C aumenta consideravelmente o ataque desses agentes deterioradores. Logo, a madeira atacada perde seu valor econômico, tendo sua resistência mecânica comprometida e limitando dessa maneira sua vida útil (BATISTA; MASCARENHAS; MELO, 2020).

No momento do corte da árvore, algumas técnicas e cuidados devem ser observados para a obtenção de madeira sem o ataque destes organismos. Entretanto, as dificuldades apresentadas pela extração da madeira nas florestas tornam os procedimentos inviáveis. Todavia, as técnicas de preservação aplicáveis nas toras minimizam os danos causados por estes agentes (VIDAL *et al.*, 2015).

Dentre os organismos xilófagos, estão os fungos, as bactérias e os insetos, que tendem a atacar a madeira no seu habitat, além de moluscos e crustáceos que atacam a madeira processada, empregada em diversas finalidades, em ambientes aquáticos. Os insetos (cupins) e os fungos destacam-se por promover grandes perdas nos produtos florestais e nas árvores vivas dentro das florestas (SILVA, 2011). Para melhor compreensão do ataque à madeira serão destacados alguns aspectos relacionados ao comportamento de tais agentes deterioradores.

As bactérias são microrganismos unicelulares. Algumas bactérias podem causar danos à madeira, mas de uma forma genérica não assumem relevância patológica. São os primeiros organismos a se instalarem, ocupando todo espaço superficial do material atacado, com rapidez. Colonizam as madeiras não tratadas em estado úmido. Geralmente atacam madeiras recém cortadas, ainda em forma de toras, ou peças e lâminas após o processamento industrial primário, atacam também a madeira quando submersa em água ou por alguma razão contenha umidade (BORGES; MORESCHI, 2013).

A umidade excessiva na madeira provoca o aumento da permeabilidade, promovendo o amolecimento superficial, assim, favorecendo a proliferação e o apodrecimento pela ação de enzimas produzidas pelas bactérias. Estas bactérias decompõem a celulose, consumindo as substâncias de reserva, tais como o amido. No entanto, o ataque bacteriano se dá de forma lenta. Promovendo inclusive interações com outros organismos xilófagos, favorecendo o ataque na madeira por outros agentes biodegradadores, tais como os fungos e cupins (CENTENO; SIWAR, 2017).

Os cupins ou térmitas são os chamados insetos sociais, pertencentes à ordem isóptera, desempenham um papel fundamental no ambiente natural, participando da ciclagem de nutrientes como decompositores de troncos e restos vegetais. Existem várias espécies de cupins, distribuídas entre sete famílias pelo mundo. Algumas espécies são consideradas pragas urbanas, devido ao seu comportamento e seus hábitos de nidificação e alimentação, pois causam diversos danos em áreas urbanas e rurais, com grandes prejuízos materiais. Várias espécies que tiveram boa adaptação conseguiram colonizar praticamente todos os tipos de ambientes. Algumas espécies de cupins habitam o solo, outras habitam as árvores e outras fazem seus ninhos na madeira seca (CONSTANTINO, 1999).

Os cupins de solo ou subterrâneos necessitam de umidade para seu desenvolvimento e baixa iluminação. Habitam e constroem seu ninho nos subsolos ou em paredes das edificações, causando dentre outras danificações, a destruição nas redes de fiações elétricas. Os cupins arborícolas constroem seus ninhos em locais onde podem mantê-los suspensos, tais como postes, vigas, e principalmente as árvores. Necessitam de temperaturas quentes e umidade para sua sobrevivência. Podem ser consideradas pragas urbanas, já que também atacam algumas estruturas

nas edificações. Já os cupins da madeira seca (*Cryptotermes brevis*), agem discretamente, pois seus ninhos são construídos no interior da madeira. Suas colônias são menores em relação aos cupins subterrâneos, no entanto, causam grandes destruições na madeira, bem como, nos mobiliários ou qualquer outro artefato em que a madeira tem seu emprego (ANDRIOLO *et al.*, 2018).

O Reino Fungi subdivide-se em grupos de fungos denominados, Deuteromicetos, Zigomicetos, Ascomicetos e Basidiomicetos. Os fungos são organismos eucariontes, aclorofilados e heterotróficos. Diferenciam-se pela presença de quitina, um polissacarídeo, principal constituinte da parede celular, e que é responsável por conferir rigidez às células fúngicas. Os fungos caracterizam-se pelo modo de nutrição absorptiva, formam estruturas vegetativas filamentosas as hifas. Vivem como saprófitas, parasitas ou simbiontes. A classe dos basidiomicetos englobam fungos de espécies comestíveis, venenosas e fitopatogênicas. RAVEN (2001).

Os Basidiomicetos fitopatógenos são os responsáveis pela propagação de doenças em árvores vivas, ainda nas florestas, causando sérios danos à madeira por meio de severos ataques aos seus componentes como a celulose, a hemicelulose e a lignina, além de compostos nitrogenados, amido, açúcares, entre outros, que se encontra em menores quantidades VIVIAN *et al.* (2014). Os autores ainda ressaltam que, além do aspecto visual da madeira atacada, ocorre uma crescente perda de peso, e resistência da madeira, pelo consumo de seus constituintes (BORGES; MORESCHI, 2013).

A degradação da madeira atacada por fungos ocorre em estágios graduais e contínuos. No primeiro estágio do ataque, são liberadas pelos fungos, as enzimas, onde ocorre a colonização e penetração da superfície da madeira, sem evidências macroscópicas de infecção. No entanto, com o decorrer da infecção, esses sinais são notados, o que se denomina como etapa recente. Na etapa seguinte, denominada intermediária, é notada mudança na textura e na coloração, porém a estrutura permanece intacta, sendo completamente desestruturada no último estágio (OLIVEIRA, 2016).

Os Basidiomicetos são excelentes decompositores de material lignocelulósico, são os principais degradadores da madeira. Divide-se entre os fungos da podridão parda, branca e mole e possuem características enzimáticas próprias em relação à decomposição dos elementos primários da madeira (VIVIAN *et al.*, 2014).

Os fungos causadores da podridão-branca caracterizam-se por atacar a madeira deteriorando não só a celulose e hemicelulose, mas também a lignina, constituintes da parede celular. Como resultado do ataque tem-se o afinamento da parede celular, deixando a madeira mais clara e a superfície com aspecto fibroso, resultante da remoção dos constituintes da parede celular, COSTA (2009).

O fungo *Trametes versicolor* está entre os fungos causadores da podridão branca, podendo ser encontrado nas madeiras em decomposição ao redor do mundo, devido sua ampla distribuição geográfica. Pode atacar madeiras duras, tem a capacidade de remoção da lignina sendo capazes de deteriorá-la e realizá-la completamente gerando CO₂ e H₂O. Por possuírem tais características, esses fungos tornam-se de grande utilidade em várias áreas (LUCHTEMBERG, 2013) .

A capacidade de degradação dos fungos apodrecedores tem sido correlacionada com a quantidade e tipo de enzimas produzidas. A madeira apresenta propriedades físico-mecânicas e anatômicas que a tornam versátil em relação a outros materiais, necessita de tratamento com produtos preservantes que se tornam imprescindíveis para aumentar a sua vida útil, evitando principalmente a ação destes agentes xilófagos (VIDAL *et al.*, 2015).

Assim como os fungos, os insetos das ordens isóptera (cupins), coleóptera (besouros, joaninhas, gorgulhos) e himenóptera (vespas, formigas, abelhas, marimbondos), usam os diversos carboidratos e substâncias de reserva presentes na madeira como alimento (CORASSA *et al.*, 2014). Para os insetos, a madeira é o substrato físico e o meio ambiente utilizado durante a maior parte da sua vida, contra as variações térmicas, as radiações luminosas e demais agressões causadas pelos fatores abióticos, tais como chuvas, variações climáticas em geral (BRITO; SOUZA; PEREIRA, 2006).

Como a madeira também é empregada em ambientes aquáticos, sofre igualmente a ação de organismos xilófagos que vivem também nesse tipo de ambiente. Dentre estes organismos, podemos citar os moluscos e crustáceos, que comprometem as estruturas de madeira ao perfurando a superfície causando assim diversos prejuízos. Os moluscos são chamados de perfuradores, pois são especialistas na degradação da celulose. Estes organismos podem ser encontrados em águas salobras, colonizando a madeira em estágio larval possuindo habilidades para o nado. Após a fase larval, sofrem metamorfose e iniciam o processo de perfuração da superfície da madeira. Fazem da madeira seu alimento, contribuindo com processo de ciclagem de nutrientes, pela transformação do material vegetal em fonte de alimento para outras espécies de animais aquáticos. Algumas espécies de moluscos usam a madeira apenas como abrigo, não fazendo dela sua fonte de alimento (MALDONADO; SKINNER, 2016).

Dentre os organismos xilófagos, causadores de ataques à madeira, o presente estudo está direcionado a inibição dos cupins do gênero *Nasutitermes* e do fungo *Trametes versicolor*, causador da podridão branca, pela ação do líquido pirolenhoso, testado como agente inseticida e fungicida.

4.1.2 Tratamentos preservantes da madeira

Diversas pesquisas relacionadas aos preservantes da madeira são largamente desenvolvidas, com o intuito de minimizar os possíveis riscos gerados durante o manuseio e o descarte dos produtos tratados. Os produtos de origem química são largamente empregados como forma usual de combate e prevenção aos agentes xilófagos (SOUZA; DEMENIGHI, 2017).

Portanto, para que o tratamento com substâncias químicas na madeira alcance o objetivo esperado, a eficiência no procedimento dependerá do sistema de impregnação, bem como a profundidade da camada tóxica, além da umidade apresentada na madeira, da natureza da madeira e a composição do produto químico empregado (TORRES *et al.*, 2011).

Dentre os produtos de madeira tratada, em 2011, os moirões, estacas, postes, dormentes e peças roliças e serradas para a construção civil, foram produtos que apresentaram inúmeras vantagens e potencialidades de maior consumo, principalmente nos setores rural e de construção civil, no cenário brasileiro (NETTO 2010).

A legislação brasileira determina que toda madeira utilizada para finalidades estruturais passe por tratamentos preservativos. No Brasil, o processo mais utilizado é o tratamento à base de Arseniato de Cobre Cromatado (CCA) e o Borato de Cobre Cromatado (CCB) sendo o CCA em escala comercial e o CCB utilizado em tratamentos caseiros. O CCA é um fungicida/inseticida largamente utilizado na indústria madeireira para o combate aos agentes xilófagos, no entanto, sua aplicação impacta em diferentes áreas do seu processo produtivo (CHIARAMONTE, 2017).

O arsênio e cromo, são agentes químicos com alta toxicidade e, em vários países, há restrições quanto à sua utilização. As restrições, quanto ao uso do CCA e do CCB, baseiam-se na perda dos seus componentes ao longo do tempo por lixiviação ou volatilização, acarretando riscos de contaminação ao meio ambiente. Dentre os riscos está à geração de efluentes líquidos contaminados, a poluição do solo quando em contato direto, além do desafio relacionado à disposição final dos resíduos gerados no descarte do material tratado, já que são contaminantes químicos, e que de acordo com a norma NBR 10004/2004, são classificados como Resíduos Perigosos - Classe I (RODRIGUES, 2019).

Segundo Jankowsky (2002):

Os fatores que influenciam a quantidade de componentes lixiviados da madeira tratada dependem do grau de absorção e da distribuição do preservante, concentração na madeira, permeabilidade da madeira e parâmetros tecnológicos do processo de impregnação. Adicionalmente, o meio a que a madeira estará exposta quando em serviço (temperatura, pluviosidade, tipo de solo, entre outros fatores) também irá afetar a taxa e a intensidade da lixiviação dos componentes (JANKOWSKY, 2002, on-line).

No entanto, para que se tenha eficácia na preservação da madeira, os métodos incluem a incorporação de produtos com características bem definidas quanto à proteção. Suas propriedades químicas apresentam eficiência no combate e controle dos organismos sejam para prevenir a ocorrência, ou para eliminar insetos, fungos que já estejam instalados, também possuem características quanto à resistência à lixiviação e à volatilidade. Entretanto deve-se levar em consideração que a madeira tratada tem seu uso em diversos seguimentos, portanto, a escolha do produto correto uma das grandes preocupações, se não a primeira a ser observada (BORGES; MORESCHI, 2013).

Segundo Borges e Moreschi (2013), existem duas classes de tratamento, os preventivos e os curativos. Os preventivos estão direcionados a proteção e preservação da madeira contra os agentes bióticos e abióticos, já os tratamentos curativos, são direcionados para soluções de problemas, anteriormente instalados.

Dentre os métodos de tratamento da madeira podem ser citados, os tratamentos por pincelamento, aspersão, imersão rápida ou prolongada, banho quente-frio, substituição de seiva e o processo Boucherie. Esses métodos são baseados nos seguintes princípios: difusão, capilaridade e absorção térmica. Em geral os vários métodos visam prevenir a infestação por agentes xilófagos, e englobam produtos químicos e métodos com ou sem o auxílio de pressão. Já o tratamento realizado em autoclave, por exemplo, proporciona maior rapidez e eficiência, alcançando resultados que conferem maior qualidade no tratamento em relação à penetração, retenção e distribuição homogeneia do produto (BORGES; MORESCHI, 2013).

O tratamento térmico, conhecido como termo retificação, apresenta resultados promissores, pois a madeira termo retificada adquire maior durabilidade natural, e apresenta estabilidade dimensional, dentre outras características que favorecem a proteção da madeira, o que dispensa o tratamento químico, representando assim, grande vantagem do ponto de vista ambiental (WEILAND; GUYUNNET, 2003). Sendo assim, o tratamento térmico na madeira, ganha destaque como método eficaz para melhorar sua estabilidade dimensional e resistência biológica a organismos degradadores (LAZAROTTO *et al.*, 2016).

Alguns métodos de tratamento, embora considerados simples ou que possuam baixo custo, apresentam bons resultados em termos de extensão de vida útil da madeira. Outros métodos são empregados como pré- tratamento, pois nem sempre os tratamentos mais complexos, podem ser realizados devido a diversos fatores no momento da extração da matéria prima (MANFRINATO, 2015).

No entanto, diversas são as pesquisas desenvolvidas com substâncias caracterizadas como preservantes naturais, que podem apresentar menor agressividade ao meio ambiente, que tenham baixo custo e potencial menos poluidor (TALGATTI *et al.*, 2020).

Com a crescente conscientização ambiental, diversos produtos naturais aliados a novos métodos de preservação e proteção da madeira, são empregados no combate aos agentes xilófagos. Dentre essas práticas é possível citar algumas, tais como, a utilização de aplicação de temperaturas letais a partir da exposição do agente biológico ao calor ou ao frio. Algumas técnicas para preservar a madeira se destacam pela introdução de inimigos naturais para o controle das espécies de pragas, além da utilização de mineralizantes e de extratos vegetais para a proteção das madeiras não resistentes aos agentes xilófagos (SOUZA; DEMENIGHI, 2017).

As alternativas naturais com óleos essenciais e, até mesmo a processos como termo retificação são estudados para substituir os preservantes tradicionais. Destaca-se ainda a utilização dos extratos vegetais que podem elevar a durabilidade da madeira propensa ao apodrecimento. Extratos aquosos de materiais lignocelulósicos (madeira, casca e folhas) de *Hoveni dulcis* (uva-do-Japão) e *Ateleiaglazioviana* (Timbó), apresentaram potencial fungitóxico frente aos fungos representantes da podridão branca e parda, bem como apresentaram um potencial pesticida frente aos cupins (TALGATTI *et al.*, 2020)

Segundo Souza e Demenighi (2017), dentre os preservantes naturais, o óleo de mamona apresentou bom desempenho no controle de cupins que atacam a madeira seca, além de boa resistência ao intemperismo.

Entre os compostos naturais com ação biocida, está o óleo de *Azadirachta indica* (Nim), seu princípio ativo a Azadiractina, gera toxidez ao agente xilófago, já o Talloil, subproduto do tratamento da polpa da madeira de Pinus, reduz a absorção de água capilar no alburno e remove os componentes essenciais para o desenvolvimento dos agentes xilófagos. O tanino possui atividade antioxidantes, com alto peso molecular, que precipita as proteínas e confere poder adstringente conferindo assim, proteção ao vegetal contra os patógenos (VIVIAN *et al.*, 2015).

O óleo essencial de *Pinus elliotti* e de *Melaleuca alternifolia*, em baixas concentrações, inibem parcialmente o desenvolvimento fúngico do *Trametes versicolor* quando em contato com a madeira Pinus sp. em ensaio de podridão em laboratório. Entretanto, há necessidade de estudos mais aprofundados sobre a ação deste produto em concentrações mais elevadas (MARIANO, 2017).

Devido à grande empregabilidade, principalmente na agricultura no controle de pragas e doenças por suas propriedades fungicidas, dentre outras, o extrato pirolenhoso pode ser um produto promissor para a proteção da madeira (COSTA *et al.*, 2019). Em carvoarias convencionais este subproduto da carbonização da madeira, é geralmente descartado como resíduo. No entanto, são realizadas pesquisas na tentativa de aproveitamento desse material para outras finalidades, além daquelas já pesquisadas e aplicadas atualmente. O líquido pirolenhoso apresenta características próprias que podem ser estudadas, podendo ser empregado em estado natural ou combinado a outros produtos que potencializam sua ação.

4.2 Origem e caracterização do Líquido Pirolenhoso

Conforme Brito e Barrichello (1981), o carvão vegetal é o termo utilizado para o produto (sólido) extraído da transformação da madeira no processo de sua queima na ausência de oxigênio, o que é denominado carbonização. Os autores ainda complementam que a carbonização consiste na decomposição parcial da madeira por meio do seu aquecimento em ambiente fechado (fornos de alvenaria) originando uma porcentagem rica em carbono e outras porcentagens em vapores e gases.

O carvão vegetal é uma das fontes de energia mais importantes utilizadas no mundo (FAO, 2017). É empregado no cotidiano, em diversas finalidades no uso doméstico, tais como: combustível de aquecedores, lareiras, fogões à lenha. Também é empregado em produtos medicinais, além de abastecer vários setores da indústria (IBÁ, 2021).

No cenário industrial destaca-se o ramo siderúrgico, o qual é um dos principais consumidores do carvão vegetal. Nesse setor é utilizado tanto para produção de energia na alimentação de fornos, quanto para a produção de aço. Neste contexto, o Brasil destaca-se como líder na produção de aço, usando o carvão vegetal como agente redutor (biorredutor) do minério de ferro (ABRAF, 2013).

Durante o processo de carbonização da madeira para a produção de carvão vegetal são gerados e lançados na atmosfera gases e partículas resultantes da combustão e que contribuem com a poluição ambiental. Estão entre esses gases, o dióxido de carbono e o metano. Os gases e o material particulado inalável, produzidos pela combustão da madeira, são potencialmente tóxicos (CANETTIERI *et al.*, 2013).

De acordo com Costa *et al.* (2020), o aumento na temperatura proporciona aumentos sucessivos nas emissões dos gases. O monóxido de carbono (CO) e o dióxido de carbono (CO₂) estabilizam-se com o aumento da temperatura. Além disso, nessa situação, a produção do Metano (CH₄) e do Hidrogênio (H₂) tem a tendência ao aumento progressivo. Ainda conforme o autor, aumentos sucessivos nas emissões de gases não condensáveis ocorrem de acordo com aumentos em temperatura. Estas emissões resultam de fornos rudimentares, que ainda são muito utilizados no Brasil.

Ao carbonizar a madeira é desejável que seu teor de umidade esteja abaixo de 30%, pois valores acima aumentam o tempo de carbonização e evitam o consumo desnecessário, pois antes do início da combustão a madeira precisa perder a água presente no seu interior (OLIVEIRA, 2012).

Ainda conforme Canettieri *et al.* (2013) a produção do carvão vegetal tem grande importância na economia brasileira. No entanto, durante sua produção, são gerados significativos impactos sociais e ambientais que devem ser considerados. Estes impactos negativos são decorrentes das atividades realizadas em carvoarias durante a produção do carvão vegetal. O carvoejamento, processo de industrialização rudimentar do carvão, é uma atividade exclusivamente rural. Em muitas localidades rurais essa atividade é à base da economia familiar de alguns agricultores. No entanto os fornos utilizados, nestas propriedades, para tal atividade, não dispõem de mecanismos que possibilitem a coleta e queima dos gases gerados, tão pouco o descarte dos resíduos produzidos (SILVEIRA, 2013).

Ainda segundo Silveira (2013), na tentativa de minimizar os impactos ambientais causados por essas atividades, é aconselhado adotar métodos de recuperação dos gases. Esse processo se dá por condensação da fumaça, empregando-se sistemas apropriados de coleta, por meio dos quais é obtido o condensado pirolenhoso e os gases não condensáveis.

Na carbonização ou pirólise convencional, pirólise lenta, o material orgânico é mantido em temperatura constante, ou é aquecido lentamente. A fumaça produzida neste processo é recuperada pela passagem por uma chaminé, tubo de aço inoxidável ou cano de PVC (policloreto de vinila), onde é resfriada. O contato com a superfície fria da chaminé condensa a fumaça e forma o líquido pirolenhoso e o alcatrão solúvel (CAMPOS, 2018).

A fumaça líquida produzida, quando não coletada, apresenta riscos de contaminação ao meio ambiente. Devido a essa preocupação, estudos são realizados com o intuito do reaproveitamento desse material. Processos industriais são empregados em grande escala, com a finalidade de purificar esse subproduto, que é empregado em diversos segmentos econômicos. Assim são indispensáveis estudos que possibilitem o uso e o reaproveitamento desse material de forma sustentável, contribuindo com a preservação e o equilíbrio do meio ambiente.

O líquido pirolenhoso também denominado extrato pirolenhoso, vinagre de madeira, licor pirolenhoso, fumaça líquida, é, portanto, um subproduto originado após o arrefecimento da fumaça, em que a condensação dos vapores e gases originam o líquido (VIEIRA,2014).O líquido pirolenhoso é uma mistura complexa de fragmentos derivados dos hidrocarbonetos oxigenados, a partir das estruturas dos biopolímeros (ALVES *et al.*, 2007).

A produção do líquido pirolenhoso é muito antiga, existem relatos de seu uso na China e na Índia, na aplicação com finalidades medicinais. Na Europa, na Idade Média, foi empregado para coloração do linho. Já no Japão, as primeiras pesquisas datam do século XIX (PORTO; SAKITA; SAKITA, 2007). Após a Segunda Guerra, o líquido pirolenhoso foi utilizado em lavouras, no cultivo do arroz, no combate às pragas e pássaros indesejáveis, também teve sua aplicação em processos de compostagem.

No Brasil, a utilização do líquido pirolenhoso vem de algumas décadas. Seu estudo foi introduzido pelo professor e pesquisador Dr. Shiro Miyasaka, juntamente com um grupo de imigrantes japoneses no estado de São Paulo, na Associação de Produtores de Agricultura Natural (APAN). A entidade é a pioneira a trabalhar com este produto na agricultura (CAMPOS, 2007).

Sabe-se que o LP contém alto teor de água com uma grande composição química complexa, os relatos científicos destacam cerca de 200 compostos orgânicos formados, dentre esses compostos destacam-se os grupos químicos como os ácidos, os álcoois, fenóis, aldeídos dentre outros(SCHNITZER *et al.*, 2015).

Segundo Almeida (2012), a caracterização química do líquido obtido no processo de pirólise dependerá das características do material de origem, bem como das condições de carbonização.

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG-EM) é a técnica geralmente empregada para a realização da análise, identificação e quantificação dos compostos formados (YANG *et al.*, 2016). O pH do líquido pirolenhoso geralmente é baixo varia entre 2 e 3, devido ao percentual de ácidos voláteis que geralmente encontram-se na proporção de 8 a 10%, conferindo propriedade corrosiva ao líquido (ALMEIDA, 2012).

Campos (2007) salienta que para a obtenção de um líquido de melhor qualidade, livre de concentrações elevadas de alcatrão, deve-se ter atenção ao início da coleta, isto é, ser observada a temperatura inicial do momento da coleta. Para esse procedimento a temperatura do forno na saída próxima a chaminé deve estar entre 80-85°C. Atingida a temperatura ideal recomendada, a coleta do líquido pirolenhoso deve ser iniciada, no entanto a temperatura não deverá passar de 120-150°C, é quando deverá ser encerrada a coleta do líquido. Com temperaturas acima de 150°C, ocorre maior produção de alcatrão, conferindo ao extrato toxidez, devido à presença dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs).

Após a coleta, o líquido pirolenhoso deverá passar por processo de decantação em um período compreendido entre 3 a 6 meses. Isso ocorre porque reações de polimerização, ainda estão acontecendo entre seus componentes. Após esse período, tais reações se estabilizam e o líquido poderá ser empregado de acordo com as necessidades de uso. O alcatrão insolúvel e outras impurezas encontradas no extrato são separados durante a decantação. O extrato obtido após o período de decantação resulta em um líquido trifásico de coloração marrom ou castanho claro, de odor amadeirado. A primeira fase é constituída de óleos vegetais e água, a segunda fase é constituída de ácido pirolenhoso, a terceira fase corresponde ao alcatrão insolúvel, fase mais densa (SENA *et al.*, 2014).

Assim, depois de decantado, o líquido poderá passar pelo processo de destilação para maior purificação e remoção do alcatrão solúvel. Assim o extrato obtido poderá ser usado para diversas finalidades, as quais dependem das características químicas do material. Pode ser empregado na forma decantada ou destilada. A presença de alcatrão, ou não, diferencia seu emprego (VIEIRA *et al.*, 2014).

O líquido pirolenhoso quando empregado em atividades agrícolas, na forma de extrato, deverá obedecer ao padrão de qualidade certificado pela Associação de Produtores de Agricultura Natural (APAN). A entidade certifica a qualidade do extrato no Brasil, conforme demonstrado no quadro 1.

| Características | Extrato pirolenhoso | |
|---|---|---|
| | Decantado | Destilado |
| Ph | 3,5 +/- 1,2 | 3,0±0 |
| Densidade | 1,007 ~ 1,020 | 1,002~1,010 |
| Acidez (%) | 2,9 ~ 6,0 | 1,5 ~ 3,0 |
| Cor | Amarelo claro a vermelho achocolatado | Sem cor |
| Transparência | Transparente, sem material em suspensão | Transparente, sem material em suspensão |
| Temperatura de coleta de fumaça na saída chaminé (°C) | 80 ~ 120 | 80 ~ 120 |

Quadro 1 – Padrão de qualidade certificado pela associação de produtores de agricultura natural, Brasil.

Fonte: VIEIRA *et al.*, 2014.

Existem diversos estudos mencionando a utilização do líquido pirolenhoso na agricultura em aplicações no solo e nas plantas, o que promove regeneração físico-química e biológica, assim minimizando as doenças causadas por micro-organismos presentes no solo. Ainda segundo Vieira *et al.* (2014), a utilização do produto favorece também a germinação e o crescimento das raízes.

De acordo com Araújo (2018) o LP purificado industrialmente pode ser utilizado para outras finalidades, tais como: fertilizante orgânico, desinfetante do solo, nematicida e fungicida. Também existem estudos mostrando que o líquido pirolenhoso pode desenvolver o sistema radicular e o aumento de açúcar nos frutos, apresentando um potencial quelante. Araújo (2018) ressalta ainda, que o LP não deve ser adicionado aos defensivos de natureza alcalina. Na agricultura, quando adicionado a defensivos agrícolas reduz em até 50% a utilização de outros agrotóxicos convencionais (FAPEMIG, 2020).

Adicionado à ração animal, o líquido pirolenhoso puro proporciona uma melhora na absorção dos nutrientes devido ao aumento da flora intestinal. Além disso, quando em solução aquosa, também é utilizado onde há existência de dejetos de animais, com a finalidade de eliminar o mau cheiro do local (DIÓGENES, 2017).

Na composição do LP diversos ácidos orgânicos presentes são facilmente absorvidos pela parede celular das bactérias, podendo danificar a estrutura do DNA das células e inibindo seu crescimento. Por isso, também pode ter efeito bactericida. Além disso, os ácidos reduzem o nível do pH da célula, causando sua morte (ARAÚJO, 2018).

Alves *et al.* (2007) recomenda que a casca advinda de lavouras dessecadas também deve ser evitada, o produto da carbonização resulta em um LP, que não deveria ser utilizado para consumo humano, devido à contaminação existente pelo uso de herbicidas nas lavouras. Por fim, o autor assevera a importância de se evitar matéria-prima advinda de vegetais que receberam algum tratamento com agrotóxicos durante seu crescimento. Quando aplicado em diluições de 300 a 600 vezes, apresenta-se promissor no controle de pragas e doenças, podendo ser aplicado isoladamente ou misturado com outros extratos de plantas. As pesquisas com o LP no tratamento da madeira são um tanto escassas, no entanto o LP é utilizado na forma destilada para outras diversas finalidades. A Figura 2 a seguir ilustra o líquido pirolenhoso em suas diversas fases.



Figura 1 – Amostras de líquido pirolenhoso proveniente de diferentes processos:(1) decantada por seis meses e filtrada; (2) destilada uma vez; (3) destilada duas vezes; (4) bruta sem filtração e (5,6) resíduo da decantação após seis meses.

Fonte: EMBRAPA, 2007.

5 Material e Métodos

5.1 Origem da matéria-prima e confecção dos corpos de prova

O presente estudo foi realizado no Laboratório de Propriedades Físicas e Mecânicas do Curso de Engenharia Industrial Madeireira da Universidade Federal de Pelotas (UFPel). Para o estudo foram empregadas tábuas de *Pinus elliottii* obtidas por doação pela Serraria Barracão, localizada no município de Piratini-RS. As tábuas foram armazenadas no laboratório em sala climatizada até atingirem o teor de umidade de equilíbrio para confecção dos corpos de prova (CPs).

Para o tratamento da madeira de Pinus, utilizou-se o líquido pirolenhoso em estado bruto, obtido da carbonização de *Eucalyptus* spp., proveniente de uma carvoaria situada na cidade de Santa Maria, RS.

Após a confecção dos corpos de provas (CPs), estes foram previamente numerados, pesados e tiveram suas dimensões (largura, espessura e comprimento) medidas para determinação da densidade e massa específica. Tais medidas foram realizadas com o auxílio de paquímetro digital com resolução de 0,0001 mm. Os corpos de prova foram pesados em balança analítica, com resolução de 0,001 g.

A seguir descreve-se os corpos de prova de madeira levando em conta o tipo de ataque biológico.

5.1.1 Corpos de prova para exposição ao ataque fungitóxico

Os corpos de prova para exposição ao ataque fúngico foram preparados com as seguintes dimensões: $(50 \pm 0,5)$ mm \times $(25 \pm 0,5)$ mm \times $(15 \pm 0,5)$ mm (radial x tangencial x longitudinal). Ao todo foram confeccionados 180 CPs (Figura 2).



Figura 2 – Corpos de prova utilizados nos testes pra os fungos.
Foto: Autora, 2022.

5.1.2 Corpos de provas para exposição ao ataque dos cupins

Na confecção dos corpos de provas para os testes com os cupins foram utilizadas as seguintes dimensões: 15mm x 15mm x 125mm (radial x tangencial x longitudinal). Ao todo foram confeccionados 40 corpos de prova, em seguida foram acondicionados em câmara climatizada (a 20°C e 65 % de umidade relativa), para que atingissem teor de umidade de 12% (Figura 3).



Figura 3 – Corpos de prova para os testes com os cupins.
Foto: Autora, 2022.

5.2 Tratamentos dos corpos de prova com produto preservante

Os corpos de prova (CP's) foram submetidos à impregnação do líquido pirolenhoso e divididos em dois grupos. O primeiro grupo (1) foi submetido ao método de impregnação de líquido pirolenhoso mediante processo de autoclavagem. Já o segundo grupo (2) foi submetido ao processo de impregnação do líquido pirolenhoso por submersão, método no qual se utiliza a condição atmosférica. O terceiro grupo (3) é composto por amostras controle, as quais não foram tratadas.

A tabela 1 sintetiza como ocorreu a distribuição das amostras em função dos agentes biológicos.

Tabela 1 – Grupos de amostras em função dos agentes biológicos

| Exposição aos Agente Biológico | Quantidade de amostras tratadas/ amostras não tratadas | | |
|---|---|-----------------------------------|------------------------------|
| | Controle Grupo (1) | Autoclavadas Grupo (2) | Imersão Grupo (3) |
| Cupins | 10 amostras | 10 amostras | 10 amostras |
| Fungos | 20 amostras | 20 amostras | 20 amostras |

Fonte: Autora, 2022.

5.2.1 Tratamento por autoclavagem

Conforme descrito, os corpos de prova, já devidamente dimensionados, foram submetidos a tratamento por impregnação em autoclave. Para o tratamento em autoclave foi usado 500 ml de LP. O equipamento utilizado foi à autoclave horizontal, cuja capacidade é de 2300 cm³. Antes da autoclavagem, os corpos de prova foram submetidos a vácuo de -0,1 MPa por 40 minutos mediante a utilização de bomba de vácuo. O objetivo do vácuo foi à retirada do ar e a abertura dos poros da madeira, o que facilita a impregnação do líquido.

Superada a fase de vácuo, os corpos de prova foram submetidos à impregnação ao líquido pirolenhoso por 1h30min em autoclavagem, à 8bar de pressão. Uma vez concluída a autoclavagem, os corpos de prova foram imediatamente retirados da autoclave pesados e levados à câmara de climatização (a 20°C e 65% de umidade relativa do ar) para estabilização da umidade em 12%. No caso dos CPs para os fungos, as amostras foram acondicionadas nos frascos de secagem, por (30) trinta dias, conforme estabelecido na norma BS EN 113/97. A Figura 4 mostra a autoclave horizontal e os corpos de prova tratados para os cupins e os corpos de prova dentro dos frascos de secagem para os fungos.



Figura 4 – Autoclave horizontal e corpos de prova tratados em autoclave para o ensaio com cupins e para o ensaio dos fungos.
Foto: Autora, 2022.

5.2.2 Tratamento por imersão

No tratamento por imersão (Figura 7), os CPs submetidos aos ataques biológicos (Cupim/Fungo) foram devidamente dimensionados e impregnados com o líquido pirolenhoso, permanecendo totalmente imersos no produto pelo período de 7 dias em recipiente devidamente lacrado. Para o tratamento por imersão foram utilizados Becker de Após, as amostras foram retiradas do recipiente, pesadas e levadas à câmara de climatização para estabilização. Os CPs para o ensaio com os fungos foram para os frascos de secagem para estabilização do tratamento sendo armazenados na sala de climatização.

Superada a fase de impregnação, todos os CPs, incluídos as amostras controle, foram acondicionados em câmara climatizada, onde permaneceram até atingir o teor de umidade de 12% (a 20°C e 65 % de umidade relativa) para posteriores ensaios biológicos (cupins/ fungos).



Figura 5 – CPs Imersos no líquido Pirolenhoso.
Fonte: Autora, 2022.

5.3 Teste de efeito fungitóxico

O fungo manipulado foi o *Trametes versicolor* - cepa LPF-108. Foi obtido do Laboratório de Produtos Florestais, IBAMA, Brasília. Para o teste de inibição fúngica foram preparadas 10 placas de Petri com meio de cultura batata dextrose ágar (BDA). O meio de cultura foi preparado com extrato de malte em pó (40,05g) e Ágar (20,05g) diluído em 1000 ml de água deionizada, no forno de micro-ondas. Após resfriamento do meio, este foi vertido nas placas, que foram lacradas e levadas a BOD durante uma semana para verificar se o meio não possuía contaminação.

Após o período de observação, o fungo *Trametes versicolor* foi inoculado nas placas. Para a inoculação foi usado uma porção do micélio medindo aproximadamente 2x2 mm, retirado de outra placa, preparada anteriormente, contendo o micélio desenvolvido e próprio para a repicagem. A porção do micélio repicado para a semeadura, foi colocado no centro de cada placa, após foi adicionado 2ml do LP, ao final dos procedimentos, as placas devidamente seladas, foram para a incubadora *Biochemical Oxygen Demand* (BOD) durante uma semana.

5.4 Ensaios com agentes xilófagos (fungos)

Os testes foram realizados em conformidade com a norma BS EN 113:1997-BRITISH STANDARD com adaptações. Para o ensaio foram utilizados 40 frascos de vidro devidamente esterilizados e 90 corpos de provas. As operações de manipulação de fungos, tais como: repicagem, inoculação, introdução de corpos de prova nos frascos de ensaio, foram realizadas sob condições assépticas, no interior de capela de fluxo laminar.

Uma vez tratadas (por autoclavagem e imersão), as amostras permaneceram em vidros fechados durante 30 dias em sala climatizada para estabilização dos tratamentos. Após esse período, as amostras foram esterilizadas em autoclave e submetidas ao contato com os fungos de podridão branca, 2 CPs por frasco, seguindo adaptações da norma anteriormente referida. Concomitantemente aos procedimentos acima mencionados, foram preparadas placas de Petri contendo meio de cultura (BDA) para repicagem dos fungos. Após este procedimento, as placas permaneceram durante 7 dias em incubadora BOD, como mostra a Figura 8-a.

As amostras de controle identificadas como “e2.1” e “e2.2”, não foram tratadas previamente, e tem a finalidade comparativa com as amostras tratadas “e1” e “e3” conforme a Figura 6-b.



Figura 6 – a) Fungos cultivados em placas de Petri. b) Amostras (e2.1/ e2.2) sem tratamentos. Foto: Autora, 2022.

Uma vez cultivados nas placas, os fungos foram repicados e transferidos para frascos de vidros com tampa, foram colocados em cada vidro dois pedaços do micélio medindo aproximadamente 2x2mm, um em cada extremidade do vidro, conforme a Figura 7 devidamente esterilizados contendo meio de cultura ágar malte, conforme norma BS EN 113/ 97.



Figura 7 – Frascos com meio de cultura com o fungo inoculado.
Foto: Autora, 2022.

Os frascos com os conjuntos fungos/madeira (Figura 8) foram mantidos em incubadora BOD por período de dezesseis semanas para que ocorresse a colonização pelos microrganismos. Após finalização do período de apodrecimento, os corpos de prova foram retirados dos frascos de ensaio e submetidos a uma limpeza cuidadosa para remoção do excesso de micélio, e posteriormente foram realizados observações e cálculos, obedecendo à norma referida.

A Figura 8 , a seguir mostra as etapas de preparo do teste de apodrecimento.



Figura 8 – Frascos com meio de cultura, com fungos inoculados e com CPs tratado.
Fonte: Autora, 2022.

A Tabela 2 abaixo demonstra como foram organizadas as amostras tratadas quanto ao ataque fúngico conforme norma BS EN 113:97.

Tabela 2 – Exposição ao fungo *Trametes versicolor* por 16 semanas.

| Teste | Fator de Correção | Controle de Virulência |
|------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| 10 Frascos | 5 Frascos | 5 Frascos |
| Fungo Inoculado | Meio de Cultura | Fungo Inoculado |
| 10 CPs Tratados (e1) | 10 CPs Tratados (e3) | 10 CPs Não Tratadas (e2.2) |
| 10 CPs Controle (e2.1) | - | - |
| CPs por Frasco - 2 | CPs por Frasco - 2 | CPs por Frasco - 2 |

Fonte: Autora, 2022.

Após esse período, foi verificada a perda de massa dos corpos de prova e avaliado o comprometimento das estruturas, por meio do ensaio de Dureza Janka. Ao final, foi realizado o comparativo da diferença entre a perda de massa ocorrida nos corpos de prova tratados (e1) de ambos os tratamentos (imersão e autoclavagem) e os corpos de prova de controle (e2.1). Além disso, foi realizado o comparativo entre as amostras tratadas pelos diferentes métodos.

5.5 Ensaio à biodegradação com cupins

Foram selecionados 10 corpos de prova para cada tratamento (imersão, impregnados sob pressão e amostras de controle), totalizando 30 corpos de prova, que foram submetidos aos testes de biodegradação pelos cupins. Inicialmente os 30 corpos de prova foram numerados e identificados, pesados e acondicionados em câmara climatizada, onde permaneceram até atingir o teor de umidade de 12% (a 20°C e 65% de umidade relativa). Após aproximadamente 30 dias, os corpos de prova foram inseridos aleatoriamente no tanque contendo areia umedecida, onde está a colônia de cupins, na direção longitudinal, seguindo a metodologia de Acosta (2020).

Os corpos de prova permaneceram por período estimado de 45 dias, sob o ataque dos cupins. Superado o período referido, os corpos de prova foram retirados do cupinzeiro, limpos com o uso de espátula e pincel, para a retirada de substratos na superfície das amostras e remoção de térmitas mortos. Em seguida, foram levados à estufa por 24hs para eliminação de umidade absorvida durante o ataque, após foram colocados na sala climatizada, para estabilização da umidade. Logo após o período de aproximadamente 30 dias, os CPs foram submetidos à pesagem, visando identificar o quanto de massa foi consumido em cada grupo de CPs selecionados.

Para o ensaio biológico de preferência alimentar com as térmitas do gênero *Nasutitermes*. O experimento foi conduzido com adaptações a normativa D3345 (ASTM, 2008). Os cupins encontram-se acondicionado em reservatório, tanque plástico, com fundo coberto por uma camada de 5 cm de areia branca, umedecida em cerca de 65%, em laboratório. A confecção dos corpos de prova para os testes com os cupins foi feita conforme a norma ASTM D 2395 (ASTM, 2017) e a D143 (ASTM, 2014).

Os corpos de prova submetidos ao cupinzeiro foram caracterizados antes do tratamento, quanto à massa específica e perda de massa. No entanto, para que se conheçam as alterações sofridas pelos corpos de prova, após o tratamento estes foram novamente caracterizados.

O comparativo, entre a caracterização realizada antes e após o ensaio com cupins, permite quantificar as alterações sofridas pelos corpos de prova quanto à massa específica e perda de massa, além de detectar se houve alteração significativa em relação ao tratamento e se houve diferença na preferência alimentar dos insetos. Para o cálculo da perda de massa foi utilizada a seguinte equação:

$$PM = (m_1 - m_2) \times 100 / m_1 \quad (1)$$

Onde:

PM (%) = Perda de massa em percentagem;

m₁ = Massa inicial(g);

m₂ = Massa final (g).

5.6 Determinação das propriedades mecânicas

Para avaliar as propriedades mecânicas das madeiras tratadas e amostras de controle foi empregado o ensaio de Dureza Janka, utilizando-se a máquina universal de ensaios EMIC, com capacidade de carga de 300 kN. Para o ensaio, tomaram-se por base as normativas da ASTM D143-94/94. Através do ensaio, foi verificado o esforço necessário para introduzir uma semiesfera de aço com 1,0 cm de diâmetro, nas direções anatômicas, radial e tangencial visando identificar possíveis alterações na resistência mecânica das amostras em razão dos tratamentos empregados.

O ensaio foi realizado em amostras tratadas e amostras controle, submetidas ao ataque do fungo e comparadas a amostras de igual proporção em relação ao tratamento que, no entanto, não foram submetidas ao ataque dos agentes xilófagos.

O ensaio também foi realizado nas amostras submetidas ao ataque dos cupins, de acordo com a Figura 11.



Figura 9 – Testes de dureza Janka nas amostras expostas aos fungos e aos cupins.
Foto: Autora, 2022.

5.7 Cromatografia (CG/MS)

O líquido pirolenhoso em seu estado bruto foi analisado em cromatógrafo GC (7890A)-MS (MSD inerte 5975C com detector de eixo triplo) Agilent, equipado com uma coluna capilar HP-5MS (5% - Fenil – metil polisiloxano, 30m x 0,25mm). A temperatura inicial da análise foi de 50°C, mantida por 2min. Na sequência, foi aumentada para 120°C, com rampa de 8°C.min⁻¹. A temperatura foi mantida pelo período de 5min.

Em seguida, a temperatura foi aumentada para 280°C, a 8°C.min⁻¹, mantida por 8min. Por fim, foi aumentada até 300°C, a 10°C.min⁻¹, e mantida por 2min. O fluído de arraste utilizado como transportador foi o gás hélio. A análise permite a identificação dos compostos orgânicos constituintes do líquido empregado no tratamento da madeira de *Pinus elliottii*.

5.8 Análise estatística dos dados

Para verificar a existência de diferenças significativas entre os tratamentos estudados com líquido pirolenhoso (imersão, impregnados sob vácuo e controle), foi realizada análise da variância (ANOVA), seguida pelo teste de comparação de médias. O ANOVA é um teste de variância que avalia se há variabilidade significativa entre os dados dentro de um fator de análise pré-definido. Para esse teste a hipótese nula (H_0) considera que não há variabilidade significativa, sendo assim, para um nível de significância α , a hipótese nula será rejeitada se p-valor menor do que α . As análises estatísticas aqui realizadas foram feitas a um nível de significância de 5%, ou seja, se p-valor menor do que 0,05 considera-se que há variabilidade significativa entre os dados analisados para o fator pré-definido.

6 Resultados e Discussão

Os tratamentos realizados nas amostras para os testes com os fungos, bem como nas amostras utilizadas para os cupins, foram designados pelo (T1) tratamento controle, (T2) tratamento em autoclave, e (T3) tratamento de imersão. Para os testes de ANOVA realizados, o fator de variação pré-definido foi o tratamento utilizado na madeira.

6.1 Teste fungitóxico

Após o período de incubação das placas contendo o micélio do fungo *Trametes versicolor* e o líquido pirolenhoso, observou-se que o fungo não desenvolveu crescimento micelial. Portanto, verificou-se que o desenvolvimento do fungo foi inibido pela presença do líquido pirolenhoso, em seu estado natural. No entanto, não foram identificados para este teste a composição química do líquido pirolenhoso que aponta se agentes fungitóxicos para o fungo empregado. Demonstrado na Figura 10- a,10- b,10- c .

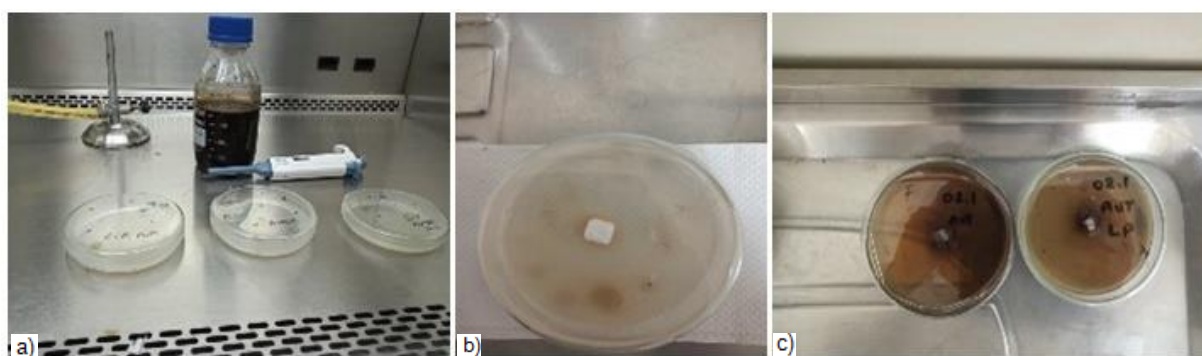


Figura 10 – a) Preparo das placas, b) inoculação do fungo, c) adição do líquido pirolenhoso.
Fonte: Autora, 2022.

Martins (2017), avaliou a eficiência do líquido pirolenhoso na inibição aos fungos *Trametes versicolor* (podridão branca) e *Neolentinus lepideus* (podridão parda) *in vitro*, e constatou que o produto reduziu o desenvolvimento do fungo *Trametes versicolor*. Porém não impediu que o mesmo apresentasse crescimento micelial. Mas, quando testou para o fungo *Neolentinus lepideus* observou que o LP inibiu o crescimento micelial.

Para Medeiros *et al.* (2016), quando testou o efeito inibitório com os óleos essenciais de *Lippia origanoides* (alecrim, pimenta), *Lippia lacunosa* (erva-cidreira-do campo) duas espécies vegetais do cerrado brasileiro e o *Syzygium aromaticum* (L.) (cravo-da-índia) contra os fungos causadores da podridão branca, o *Trametes versicolor*, e o da podridão parda, *Gloeophyllum trabeum*, em meio de cultura. Os autores obtiveram resultados de inibição para ambos os fungos, sendo que os óleos essenciais de *Lippia origanoides* e de *Lippia lacunosa*, inibiram por completo a ação dos referidos fungos. Além disso, os resultados mostraram que, em alguns casos, os óleos essenciais apresentaram maiores índices de inibição do que um fungicida comercial.

6.2 Análise do ataque de fungos

Na Figura 11, são apresentados os valores médios da perda de massa das amostras controle e tratadas com líquido pirolenhoso. Na figura, as médias nas colunas quando seguidas pela mesma letra não diferem entre si, conforme o teste Tukey, em uma probabilidade de erro de 5%.

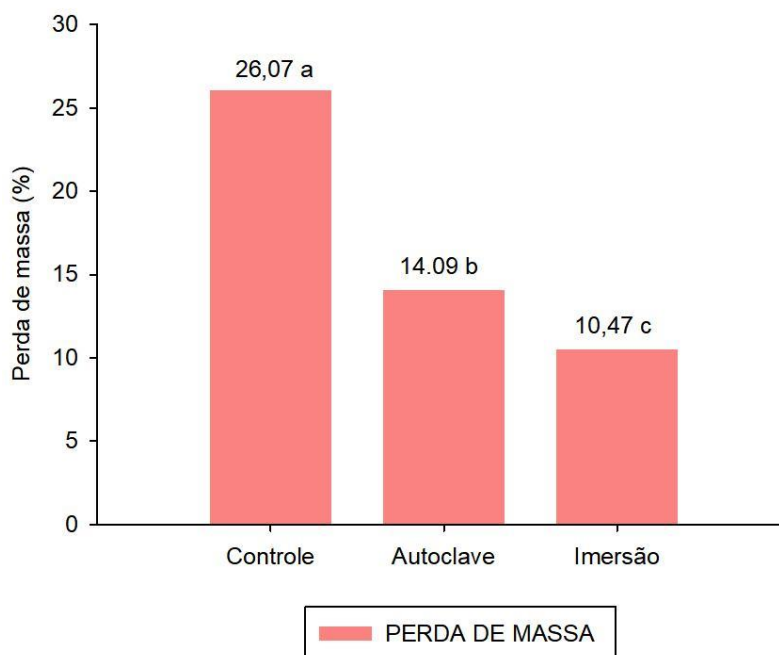


Figura 11 – Valores médios percentuais da perda de massa das amostras atacadas por fungos para cada tratamento. Letras diferentes representam diferenças significativas a 5% pelo teste de Tukey. Fonte: Autora, 2022.

Conforme a Figura 11 pode-se constatar, em relação ao ataque dos fungos, que as amostras de controle tiveram perda de massa média de 26,07%, enquanto que as amostras tratadas por autoclavagem essa perda foi de 14,09%, e, no caso do tratamento por imersão, foi de 10,47%. Apesar da redução significativa da perda de massa ao ataque de fungos, sob a ótica da norma BS EN 113:1997, utilizada neste trabalho, o preservante não é enquadrado como adequado, já que todos os resultados superaram 3% na perda de massa.

As amostras de controle tiveram a maior perda de massa. O tratamento por imersão foi estatisticamente menor em perda de massa, tanto do tratamento em autoclave, quanto do controle.

Considerando que o fungo causa perda de massa na madeira, pode ser observado que as amostras tratadas, tanto por autoclavagem quanto por imersão causaram inibição micelial, ou seja, redução da presença e do consequente ataque fúngico. Sendo que as amostras tratadas por imersão tiveram melhor desempenho do que as amostras submetidas à autoclavagem.

Apesar da norma BS EN 113:1997 exigir perda de massa menor do que 3% para que o produto seja considerado preservante adequado, pode-se observar que em comparação ao controle, o líquido pirolenhoso reduziu em 45% no tratamento por autoclavagem a perda de massa em relação à amostra controle. Já no tratamento por imersão, essa redução foi de 60%.

Os autores Assis e Amorin (2010) trataram a madeira de *Eucalyptus cloeziana* com líquido pirolenhoso, em seu estado bruto, mediante imersão por 24h, 48h e 72h, e expuseram a madeira ao fungo *Ganoderma applanatum* (podridão branca). Após o período de 120 dias, constataram que a análise de perda de massa, pelo teste Fisher, a 5% de significância, não apresentou diferença estatística. Assim concluíram que o líquido pirolenhoso não teve efeito inibitivo sobre a ação do fungo. Diferente do estudo dos autores acima, no presente estudo, as amostras estiveram imersas no líquido pirolenhoso pelo período de 7 dias. Este período pode ter influenciado na proteção da madeira, proporcionando maior proteção pelo método de imersão.

O método por autoclavagem tende a ser mais eficiente devido ao fato de utilizar pressão e temperaturas elevadas, o que proporciona melhores resultados quanto à impregnação. No entanto, a perda de massa das amostras tratadas por autoclave foi maior que as amostras tratadas por imersão. Isso provavelmente, como antes referido, pode estar relacionado ao período de imersão das amostras que foi de 7 dias. Enquanto que o processo por autoclavagem foi realizado em algumas horas, sendo a concentração do líquido pirolenhoso igual para ambos os tratamentos.

Mariano (2017) avaliou o tratamento da madeira de *Pinus elliottii*, com óleos essenciais de *Pinus elliottii* e *Melaleuca alternifolia* como preservante natural da madeira contra a ação do fungo *Trametes versicolor*. O autor constatou que o óleo essencial de *Pinus elliottii* é tóxico ao desenvolvimento do fungo, inibindo seu crescimento micelial. Porém, o óleo essencial de *Melaleuca alternifolia*, mesmo apresentando algum grau de toxidez, não inibiu completamente o desenvolvimento do fungo, conforme o presente estudo. Já a perda de massa avaliada mostrou diferença significativa dos tratamentos com óleo essencial que apresentaram menor perda de massa quando comparados a testemunha.

Vivian *et al.* (2020) quando realizou o tratamento da madeira de *Eucalyptus viminalis* e *Pinus taeda* com tanino, *talloil* e óleo de nim contra o fungo *Trametes versicolor* constaram que a madeira de *P. taeda* obteve uma perda de massa entre 24,69 à 30,30%, não havendo diferença estatística entre os tratamentos. Em comparação as amostras controle, obtiveram um aumento no percentual de massa, que foi de 24,39%, levando-os a concluir que os produtos testados não foram eficazes. Já para o *Eucalyptus viminalis* os valores da perda de variaram entre 21,05 a 22,02%, apresentando melhores resultados.

Costa *et al.* (2011), ao testar o ataque de fungos observou que a madeira de marupá mostrou-se não resistente ao ataque dos fungos *Gloeophyllum trabeum* (podridão parda) e *Trametes versicolor* (podridão branca). A madeira de andiroba foi classificada como resistente ao ataque do fungo *Gloeophyllum trabeum* (podridão parda) e não resistente ao fungo *Trametes versicolor* (podridão branca). O marupá apresentou uma maior perda de massa em relação à andiroba. O marupá apresentou massa específica básica considerada leve ($0,325 \text{ g.cm}^{-3}$), enquanto a andiroba foi classificada como média ($0,527 \text{ g.cm}^{-3}$) conforme Melo *et al.* (1990). No entanto, a andiroba apresentou maior teor de extrativos. Já para o fungo *Trametes versicolor*, ambas as espécies foram consideradas não resistentes de acordo com a classificação sugerida pela norma ASTM D 2017 (2005). Baseado nestas pesquisas constata-se que mesmo em espécies nativas o fungo *Trametes versicolor* é resistente.

Com isso, pode-se constatar que a eficiência no combate ao fungo depende de diversas variáveis, tais como: o tipo de tratamento empregado, o preservante e o tipo de madeira. A alternativa proposta por alguns autores, dentre eles Tondi (2012), seria a incorporação de aditivos aos produtos naturais, conferindo-lhes maior eficácia, assim aumentando a fixação do produto na madeira, auxiliando no potencial do preservante. Neste trabalho, para fins de cálculos, foi necessária a verificação do poder de virulência do fungo empregado no teste. Para tanto, foram utilizadas amostras de madeira não tratadas e expostas ao fungo, empregando-se os mesmos procedimentos do teste. As amostras utilizadas para o controle de virulência atingiram a perda de massa mínima de 20,24%, de acordo com o que estabelecia a norma. Sendo assim, ficou constatado que o fungo utilizado para o ensaio estava ativo e funcional em conformidade com a norma referida.

6.3 Análise do ataque de cupins

Na Figura 12, são apresentados os valores médios da perda de massa da madeira de *Pinus elliottii* tratada com líquido pirolenhoso, e submetida à ação dos cupins do gênero *Nasutitermes*, no período de 45 dias de exposição.

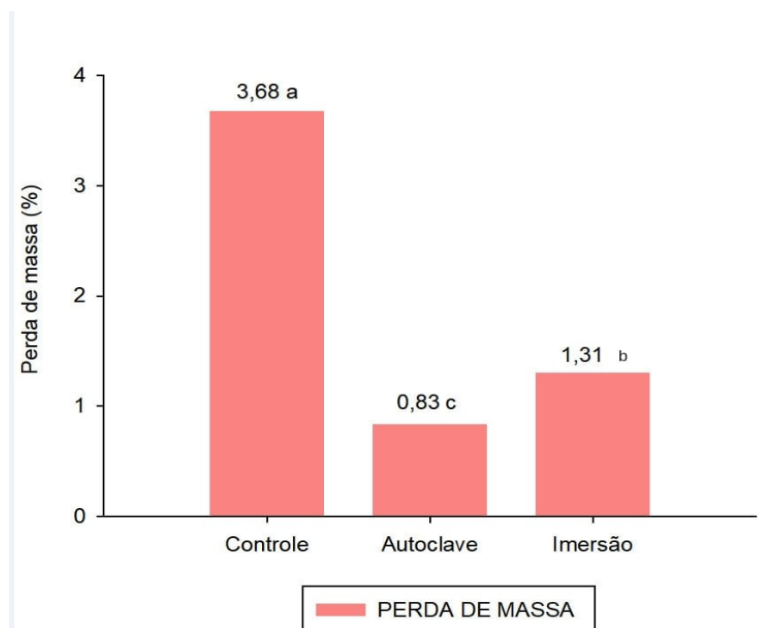


Figura 12 – Valores médios percentuais da perda de massa das amostras atacadas por cupins para cada tratamento. Letras diferentes representam diferenças significativas a 5% pelo teste de Tukey
Fonte: Autora, 2022.

A partir da Figura 12, pode-se observar que houve diferença significativa entre os tratamentos controle, autoclave e imersão para a variável perda de massa referente ao ataque dos cupins. Percebe-se que o tratamento por autoclave teve um melhor resultado, embora o preservante não tenha eliminado a ação completa dos insetos. Entretanto, a perda de massa foi menor nas amostras autoclavadas do que nas amostras tratadas por imersão, em relação às amostras controle. Observa-se que houve redução de perda de massa para madeira de *Pinus elliottii* da ordem de 77,4% no caso do tratamento por autoclavagem. Por sua vez, no tratamento por imersão, a redução foi de 64,4%.

Já para Costa *et al.* (2020), o líquido pirolenhoso não agregou durabilidade à madeira do *E. urophylla*. A perda de massa, em gramas, da madeira do cerne e alburno tratados com o líquido (puro e diluído) submetido à deterioração em campo de apodrecimento por nove meses, foi equivalente as madeiras não tratadas com o preservante. Para Curling *et al.* (2002) a perda de massa superior a 10% de amostras biodeterioradas pela exposição a teste de campo pode resultar em danos significativos às propriedades mecânicas.

Por sua vez, Nascimento *et al.* (2016), trataram a madeira de *Eucalyptus cloeziana* usando dois produtos, o CCB (Borato de cobre cromatado) e o líquido pirolenhoso em laboratório, pelo método de substituição de seiva. Segundo os autores, o extrato pirolenhoso teve efeito inibitório sobre a ação de cupim do gênero *Nasutitermes* não diferenciando do CCB. As perdas de massa das amostras foram calculadas na base, meio e topo. Para as amostras tratadas com o líquido pirolenhoso os valores para perda de massa foram respectivamente, 0,3%, 0,75% e 1,94%. Para o CCB os valores foram de 0,49%, 1,15% e 0,38. Comparados a perda de massa da testemunha os valores foram de 0,49%, 0,57 % e 0,32%. Apesar do resultado, o líquido pirolenhoso alterou a coloração da madeira, e os autores sugerem a não utilização em madeiras para interiores ou fabricação de móveis.

Magalhães *et al.* (2012), aponta que as árvores exóticas de rápido crescimento produzem aumento na proporção de alburno, tornando-as mais susceptível a degradação. Sendo assim, até mesmo espécies que apresentam maior durabilidade somente serão consideradas adequadas para o uso quando aplicado algum produto conservante.

Paes *et al.* (2014) expuseram a madeira de *Leucaena leucocephal* ao tratamento de imersão por 3, 6,9 e 12 dias com CCB, a ação de cupins *Nasutitermes corniger* pelo ensaio de preferência alimentar, obtendo resultados positivos para o preservante CCB. O tratamento conferiu melhorias na resistência da madeira de leucena ao cupim. Sendo que o tratamento de 12 dias (1,20%), promoveu a proteção adequada à madeira. A perda de massa em 6 dias foi de (5,53%) em 9 dias foi de (9,52), avaliaram o ataque como moderado. O controle bem como as tratadas por 3 dias tiveram perda de massa de (12,45%) sofrendo severos ataques. O que demonstrou que o tempo de tratamento teve efeito significativo para a perda de massa.

Embora o LP tenha seu emprego predominantemente na agricultura combatendo insetos e fungos que atacam as culturas, os estudos relacionados ao emprego do produto como preservante da madeira ainda são bastante escassos.

6.4 Ensaios mecânicos

6.4.1 Teste de dureza Janka para fungos

Nos ensaios mecânicos para a dureza Janka, foi usada a mesma designação para os tratamentos controle (T1), autoclave (T2) e imersão (T3). Inicialmente foi avaliada a variação da tensão nos sentidos radial e tangencial das amostras de madeiras atacadas pelos fungos. Posteriormente, foi avaliada a tensão de amostras tratadas, porém não atacadas pelos fungos, conforme a Tabela 3.

Tabela 3 – Dureza nos sentidos radial e tangencial em corpos de prova de *Pinus elliottii* após submissão de tratamento em líquido pirolenhoso de amostras sem e com ataque por fungos.

| Dureza Janka (kgf.cm ⁻³) | | |
|--------------------------------------|------------------------|------------|
| Tratamento (amostras sem ataque) | <i>Pinus elliottii</i> | |
| | Radial | Tangencial |
| T1 (controle) | 355,03c | 277,80c |
| T2 (autoclave) | 368,67b | 301,59b |
| T3 (imersão) | → 374,92a | → 302,38a |
| Dureza Janka (kgf.cm ⁻³) | | |
| Tratamento (amostras atacadas) | <i>Pinus elliottii</i> | |
| | Radial | Tangencial |
| T1 (controle) | 150,83c | 174,54c |
| T2 (autoclave) | 196,85a | 272,92a |
| T3 (imersão) | 194,26b | 211,83b |

As médias nas colunas que apresentam em letras minúsculas (a,b,c) diferem entre si conforme o teste Tukey, apresentando diferença significativa menor que 5% de erro ($p < 0,05$).

Fonte: Autora, 2022.

Conforme pode ser observado na Tabela 2, houve variação significativa na dureza tanto no sentido radial quanto no sentido tangencial, entre os tratamentos para as amostras sem ataque e com ataque dos fungos. Ou seja, os tratamentos influenciaram significativamente nas propriedades analisadas. O p-valor é menor do que 0,05 para a comparação entre os tratamentos em todos os casos analisados, comprovando que os tratamentos influenciaram de forma significativa na tensão das amostras.

Para as amostras tratadas e não atacadas, observa-se que nos tratamentos (T2) e (T3) os resultados apresentaram maior resistência no sentido radial em relação às amostras controle(T1). No sentido tangencial foi correspondente ao sentido radial em que os tratamentos (T2) e (T3) apresentaram em relação às amostras controle, maior resistência. Para as amostras tratadas e não submetidas ao ataque fúngico constatou-se homogeneidade nos resultados em relação às amostras controle, demonstrando que os tratamentos não agregam resistência à madeira de *Pinus elliotti*.

Já a madeira tratada e atacada pela ação do fungo *Trametes versicolor*, pode-se observar que os resultados para o sentido radial, diminuíram consideravelmente. Sendo que em relação aos tratamentos a maior resistência foi apresentada pelo tratamento por autoclave (T2), contrário aos resultados apresentados nas amostras não atacadas.

No sentido tangencial embora a estrutura das amostras estivesse comprometida pelo ataque, os tratamentos em relação ao seu controle (T1) suportaram maior resistência. Pode ser observado na Tabela 2, que as amostras tratadas em autoclave (T2) apresentaram maior resistência em relação às tratadas por imersão (T3). Percebe-se que para os sentidos radial e tangencial das amostras não atacadas suportaram maior resistência, quando tratadas por imersão (T3) e as amostras atacadas suportaram maior tensão quando tratadas por autoclave(T2).

Mariano (2017) estudou o tratamento da madeira do *Pinus elliottii* com o óleo essencial de *Pinus elliottii*. A autora utilizou duas concentrações diferentes (tratamento T2 e T3) e testemunhas superior e inferior, a primeira sem nenhum tipo de tratamento e exposta ao fungo (resistência natural); e, a segunda, sem exposição ao fungo (controle). Concluiu pelos testes de Dureza Janka que a amostra testemunha superior apresentou média de 368,63 kgf.cm⁻², e a testemunha inferior apresentou valor médio de 326,49 kgf.cm⁻². Para os tratamentos T2 o resultado foi de 336,58 kgf.cm⁻², e para o tratamento T3 o resultado foi de 368,13 kgf.cm⁻². Seus resultados não diferiram entre si, foram muito próximos em relação ao seu controle. A autora concluiu que quando comparado aos controles, os tratamentos com óleo essencial de *Pinus elliottii* demonstraram melhores resultados para as propriedades estudadas.

Os resultados do presente trabalho têm similaridade com os de Mariano (2017), notadamente no que se refere à média dos valores da tensão das amostras tratadas e não atacadas pelo fungo, já que foram menores no sentido tangencial e maiores no sentido radial. No entanto, neste estudo, a média da tensão das amostras atacadas foi inferior em ambos os sentidos, em relação ao trabalho daquela autora.

Para Costa e Vito (2015), as amostras tratadas com o preservativo químico CCA do tipo C (NBR 16202:2013), tiveram tensão máxima paralela às fibras de 222,44 kgf.cm⁻² e perpendicular as fibras de 182,38 kgf.cm⁻². Já as amostras não tratadas à tensão máxima paralelas as fibras foram de 119,13 kgf.cm⁻² e as amostras perpendiculares foi de 72,74 kgf.cm⁻². O tratamento da madeira com CCB teve grande influência na resistência da madeira, após tratada em autoclave. O estudo demonstrou um ganho de resistência mecânica, embora alguns estudos mostrem o contrário. Os ensaios mostraram que a madeira tratada obteve ganho para o ensaio de dureza de 86,72% no sentido paralelo as fibras, e 150,72% superior no sentido perpendicular.

Fernandes e Vito (2018), trataram a madeira de *Eucalyptus citriodora* com CCA e observaram que a resistência a penetração no sentido paralelo as fibras mostraram-se maior, representando 37,75% em relação às amostras naturais. Entretanto, no sentido perpendicular, as médias mostraram maior resistência à penetração com um valor de 2,77%. Sendo assim, não houve interferência na resistência à penetração perpendicular as fibras. Já para a resistência a penetração no sentido paralelo as fibras, o tratamento interferiu, tornando a madeira com CCA mais dura superficialmente, em 37,75% em relação à madeira natural.

6.4.2 Teste de dureza Janka para cupins

Foram realizados testes de dureza Janka, para o sentido radial e tangencial, de amostras de madeiras atacadas por cupins do gênero *Nasutitermes*, como mostra a Tabela 4.

Tabela 4 – Dureza nos sentidos radial e tangencial em corpos de prova de *Pinus elliottii* após submissão de tratamento em líquido pirolenhoso de amostras sem e com ataque de cupins.

| Dureza Janka (kgf.cm ⁻³) | | |
|--------------------------------------|------------------------|------------|
| Tratamento (amostras sem ataque) | <i>Pinus elliottii</i> | |
| | Radial | Tangencial |
| T1 (controle) | 355,03c | 277,80c |
| T2 (autoclave) | 368,67b | 301,59b |
| T3 (imersão) | → 374,92a | → 302,38a |
| Dureza Janka (kgf.cm ⁻³) | | |
| Tratamento (amostras atacadas) | <i>Pinus elliottii</i> | |
| | Radial | Tangencial |
| T1 (controle) | 249,61c | 244,04c |
| T2 (autoclave) | 274,25b | 298,31b |
| T3 (imersão) | → 344,20a | → 337,42a |

As médias nas colunas seguidas pelas letras (a,b,c) diferem entre si conforme o teste Tukey, apresentando diferença significativa menor que 5% de erro ($p < 0,05$).

Fonte: Autora, 2022.

Conforme observado na Tabela 4, houve variação significativa na tensão tanto no sentido radial quanto no sentido tangencial, entre os tratamentos. O tratamento por imersão (T3) conferiu maior resistência a compressão às amostras atacadas pelos cupins, em relação às amostras do controle (T1) e às amostras tratadas por autoclave (T2). Em relação às amostras controle, o tratamento por Imersão (T3), no sentido radial, aumentou a resistência a compressão das amostras em 37,89%, já no tratamento por autoclave, houve aumento na resistência em 9,87%. Quanto ao sentido tangencial, o aumento na resistência em relação à amostra controle foi de 38,26% para (T3), e 22,23% para o (T2).

Geralmente a resistência que as madeiras oferecem à deterioração por térmitas varia entre as diferentes espécies, Gallio *et al.* (2018). Já para Paes *et al.* (2007), existe relação entre densidade e as propriedades mecânicas, porém a durabilidade natural das madeiras aos xilófagos não pode ser atribuída somente à sua densidade da madeira.

Gallio *et al.* (2020), ao analisar a influência que a deterioração provocada por térmitas do gênero *Nasutitermes* em propriedades mecânicas das madeiras de *Cordia americana* (Guajuvira), *Mezilla urusituba* (Itaúba), *Melia azedarach* (cinamomo) e *Parapiptadenia rigida* (angico) obtiveram no ensaio de dureza Janka os dados de tensão máxima na parte enterrada e na parte sem contato com o substrato (topo e base). O ataque de térmitas *Nasutitermes* acarretou redução na dureza, nas posições base e topo, das amostras deterioradas em relação aos respectivos grupos controle.

No topo observaram-se reduções de 8,32%, 4,78%, 7,45% e 2,94% para as espécies *M. itauba*, *C. americana*, *P. rígida* e *M. azedarach*, respectivamente, enquanto na base, essas reduções foram de 9,32% (*M. itauba*), 4,72% (*C. americana*), 7,76% (*P. rigida*) e 13,03% (*M. azedarach*). Os maiores valores de dureza foram obtidos nas espécies com maiores densidades (*C. americana* e *P. rigida*), as quais não diferiram significativamente entre elas.

Silveira (2020), tratou madeira de *E. tereticornis* e *P. taeda* com emulsão Neem (*Azadirachta indica*), extrato tânico e CCB. Utilizou diferentes métodos de impregnação: autoclavagem, substituição de seiva e imersão. Empregando testemunha inferior, para o controle. Após 120 dias de exposição em campo, os resultados mais satisfatórios foram apresentados pelo extrato natural de tanino, impregnado com pressão. A solução com a emulsão Neem, apesar de ter demonstrado potencial preservante em algumas avaliações, apresentou efeito negativo principalmente nas propriedades mecânicas.

Para as amostras de *Pinus taeda* o tratamento com o tanino e mistura CCB foram significativos, sugeriu eficiência na preservação da dureza da madeira. Para a emulsão Neem indicou ineficiência no teste de dureza. Já para o *E. tereticornis*, os resultados referentes à dureza utilizando o método de impregnação caseiro novamente indicaram diferenças quando comparado ao com pressão, principalmente no tratamento com a emulsão Neem, gerando efeito negativo para dureza, no entanto o tanino e o CCB, preservou a madeira de maneira eficiente.

6.5 Cromatografia (CG-EM)

Em relação análise de cromatografia para o líquido pirolenhoso, verificou-se que o líquido é constituído por compostos orgânicos com características diversas. Pesquisas realizadas com o extrato pirolenhoso demonstraram que a concentração empregada determina a finalidade de aplicação do produto.

Diante disto, a análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) permitiu identificar qualitativamente a composição química do líquido pirolenhoso empregado neste estudo, a qual se deu por comparação com a biblioteca do equipamento. Ficou constatado que o líquido pirolenhoso utilizado continha 8 compostos químicos identificados pela leitura da área, conforme consta na Tabela 5.

Tabela 5 – Composição química qualitativa do líquido pirolenhoso.

| Composto | Fórmula molecular | Área |
|---|--|---------|
| Hidrazina (Hydrazine) | N ₂ H ₄ | 26.1872 |
| 2-Carboxamidopyrazine 4-N-oxide | C ₅ H ₅ N ₃ O ₂ | 10.4410 |
| 2(1H)-Pyridinethione, 1-ethyl-6-methyl | C ₈ H ₁₁ SN | 6.6280 |
| Cyclopentanecarboxaldehyde | C ₅ H ₉ CHO | 5.9041 |
| O-Trimethylsilyldimethylthiophosphate | C ₅ H ₁₅ OPSSi | 4.3497 |
| Acetaldeído | C ₂ H ₄ O | 3.5104 |
| Óxido de etileno | C ₂ H ₄ O | 3.1057 |
| Ácido silícico, éster dietil bis(trimetilsilil) | C ₁₀ H ₂₈ O ₄ Si ₃ | 1.3555 |

Fonte: Autora, 2022.

Nota-se pela tabela 5 que há maior predominância dos compostos *Hidrazina*, *2-Carboxamidopirazina 4-N-óxido* e *2(1H)-piridinationa, 1-etil-6-metil*. Constata-se que desses compostos, a Hidrazina apresentou maior predominância no líquido pirolenhoso.

A hidrazina é um composto inorgânico caracterizado como uma base de lewis, substância capaz de doar par de elétrons. Funciona como anticorrosivo, inibidor alcalino, agente redutor (desencrustante em H₂O de caldeiras e refrigeração de reatores), propelente (veículos espaciais e foguetes). Além disso, a hidrazina é muito empregada na agricultura e na farmacologia. Também serve de matéria-prima para um grande número de derivados que atuam como fertilizantes, pesticidas de origem orgânica, antioxidantes e fármacos (OLIVEIRA; OLIVEIRA; TOLENTINO, 2015). Além da Hidrazina, o composto *2-Carboxamidopirazina 4-N-óxido*, também denominado pyrazinamida, tem seu uso na farmacologia, onde tem seu empregado no tratamento da tuberculose (TEIXEIRA, 2017).

Já o *2 (1H)-piridinationa, 1-etil-6-metil*, outro composto que aparece em maior proporção, também foi identificado por Zeynalova (2018), quando realizou a análise cromatográfica no óleo essencial extraído da *Calamintha nepeta*. Este óleo costumeiramente é utilizado na culinária e farmacologia, já que apresenta propriedades expectorantes, aromatizantes e diaforéticas.

Conforme a literatura, já foram identificados em alguns experimentos mais de 200 substâncias na composição do LP. Como já mencionado, a composição do líquido pirolenhoso varia conforme a espécie de madeira utilizada, a temperatura e o método de obtenção (SILVA *et al.*, 2017).

Frente à análise realizada na amostra de LP e a literatura antes mencionada, constatou-se a presença de diversos compostos químicos cujas propriedades não estão diretamente relacionadas ao que se propõe o presente trabalho. No entanto, ficou evidente a importância dos componentes do produto frente à gama de campos de aplicabilidade.

No que se refere a preservação da madeira, as características de natureza química apresentadas em sua composição, requerem pesquisas direcionadas à capacidade de penetração e retenção do produto na superfície da madeira. Cabe destacar que, além da ação biocida, a penetração e a retenção do produto são importantes características a serem observadas em um preservante.

Diante disso, e se tratando de material de baixo custo, ganha relevância o aprofundamento do estudo dos produtos constantes no líquido pirolenhoso visando ao aumento da resistência da madeira ao ataque de agentes xilófagos. Além de ser viável economicamente, e possuir grande potencial de utilização na agricultura, na forma natural ou utilizado em formulações de insumos, sua coleta é ambientalmente correta, se tornando uma alternativa de produto natural de fonte renovável.

7 Conclusão

Sob a ótica da norma utilizada neste estudo, o preservante não é enquadrado como adequado, já que todos os resultados superaram 3% na perda de massa. O LP, de maneira geral, em seu estado bruto, inibiu parcialmente a ação dos agentes xilófagos.

Os resultados para o ataque dos fungos demonstram perda de massa média de 26,07% para as amostras controle, enquanto que as amostras tratadas por autoclavagem essa perda foi de 14,09%, e, no caso do tratamento por imersão, foi de 10,47%.

No caso dos cupins a perda de massa média para as amostras controle foi de 3,68%, já no tratamento por autoclave as amostras tiveram perda de massa média de 0,83% e nas amostras tratadas por imersão tiveram perda de massa média de 1,31%.

Assim, os resultados foram vantajosos pelos dois métodos de tratamento (por autoclave e imersão). Os testes de Dureza Janka demonstraram que ambos os métodos de tratamento não conferiram resistência a compressão na madeira submetida ao teste mecânico. Nas amostras atacadas pelos fungos os testes demonstraram perda de resistência decorrente do ataque. Estes testes serviram para avaliar outra aplicabilidade do produto testado.

A análise cromatográfica do líquido pirolenhoso permitiu identificar compostos químicos possíveis de serem isolados e estudados para outras finalidades até mesmo agregados a outros preservantes da madeira.

8 Sugestão para pesquisas futuras

Considerando que o líquido pirolenhoso possui uma gama de compostos químicos originados a partir de diversas reações, sugere-se:

- ✓ Testar a aplicação do líquido pirolenhoso com concentrações diferentes;
- ✓ Testar a aplicação do líquido pirolenhoso como extrato puro;
- ✓ Testar a aplicação do líquido pirolenhoso livre do alcatrão, tanto para o tratamento da madeira, quanto para adicioná-lo a outros extratos empregados para a mesma finalidade.

Referências

ABRAF - Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas. Anuário estatístico da ABRAF 2013 - ano base 2012. Brasília, 2013. Disponível em: <<http://www.bibliotecaflorestal.ufv.br/handle/123456789/3910>>. Acesso em: 23 jun. 2021.

ACOSTA, Andrey Pereira; LABIDI, Jalel; BARBOSA, Kelvin Techera; CRUZ, Nidria; DELUCIS, Rafael de Avila; GATTO, Darci Alberto. Termite Resistance of a Fast-Growing Pine Wood Treated by In Situ Polymerization of Three Different Precursors. **Forests**, [S.L.], v. 11, n. 8, p. 865-876, 8 ago. 2020. MDPI AG. DOI: <<http://dx.doi.org/10.3390/f11080865>>.

ALVES, Mariangela; CAZETTA, Jairo Osvaldo; NUNES, Maria Andréia; OLIVEIRA, Carlos Amadeu Leite de; COLOMBI, Carlos Alexandre. Ação de diferentes preparações de extrato pirolenhoso sobre *Brevipalpus phoenicis* (GEIJSKES). **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 29, n. 2, p. 382-385, ago. 2007. FapUNIFESP (SciELO). DOI: <<http://dx.doi.org/10.1590/s0100-29452007000200037>>.

ARAÚJO, Eduardo de Souza. **Potencial antibacteriano e antifúngico do extrato pirolenhoso**. 2018. 48 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Ciências Florestais, Ppgcf, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/25557>>. Acesso em: 24 ago. 2022.

ASTM. **American Society for Testing and Materials**. D 2395. Pensilvânia: American Society for Testing and Materials, 2017.

ASTM. **American Society for Testing and Materials**. D143-94 - Standard test methods for small clear specimens of timber. Pensilvânia: American Society for Testing and Materials, 2014.

ASTM. **American Society for Testing and Materials**. D3345-74 - Standard test method for laboratory evaluation of wood and other cellulosic materials for resistance to termites. Pensilvânia: American Society for Testing and Materials, 2008.

ASTM. **American Society for Testing and Materials**. D5536. ed. Pensilvânia: American Society for Testing and Materials, 1995. 10 p.

BATISTA, Felipe Gomes; MASCARENHAS, Adriano Reis Prazeres; MELO, Rafael Rodolfo de. POTENCIAL DE ATAQUE FÚNGICO PARA MADEIRAS NO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE, BRASIL. **Revista Equador**, [S.L.], v. 9, n. 2, p. 135-149, 13 maio 2020. Universidade Federal do Piauí. DOI: <<http://dx.doi.org/10.26694/equador.v9i2.9905>>.

BORGES, Cilene Cristina; MORESCHI, João Carlos. POTENCIALIDADE DO USO DE CRUZETAS DE MADEIRA TRATADA NO BRASIL. **Floresta**, [S.L.], v. 43, n. 2, p. 313, 2 jul. 2013. Universidade Federal do Paraná. DOI: <<http://dx.doi.org/10.5380/rf.v43i2.32614>>.

BORGES, Livia Marques; QUIRINO, Waldir Ferreira. Higroscopicidade da madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* tratado ermicamente. **Revista Biomassa & Energia**, [S.L.], v. 1, n. 2, p. 173-182, jun. 2004. Disponível em: <<https://www.mundoflorestal.com.br/arquivos/higroscopicidade.pdf>>. Acesso em: 24 ago. 2022.

BRAND, Martha Andreia; ANZALDO, José; MORESCHI, João Carlos. NOVOS PRODUTOS PARA O TRATAMENTO PRESERVANTE DA MADEIRA. “PERSPECTIVAS DA PESQUISA E UTILIZAÇÃO”. **Floresta**, [S.L.], v. 36, n. 1, p. 129-138, 24 ago. 2006. Universidade Federal do Paraná. DOI: <<http://dx.doi.org/10.5380/rf.v36i1.5600>>.

BRITO, Jorge de; SOUSA, Vítor; PEREIRA, Telmo Dias. Anomalies in the Sintra National Palace wood-framing. **Journal Of Building Appraisal**, [S.L.], v. 2, n. 3, p. 193-206, set. 2006. Springer Science and Business Media LLC. DOI: <<http://dx.doi.org/10.1057/palgrave.jba.2950038>>.

CAMPOS, Angela Diniz. **Informação técnica sobre Extrato Pirolenhoso**. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2018. 9p. (Embrapa Clima Temperado. Circular Técnica, 177).

CAMPOS, Angela Diniz. **Técnicas para Produção de Extrato Pirolenhoso para Uso Agrícola**. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2007. 8p. (Embrapa Clima Temperado. Circular Técnica, 65).

CHIARAMONTE, Rossana; GARBON, Marlise; CALHEIRO, Daiane; BREHM, Feliciane Andrade. LEVANTAMENTO DE ESTUDOS SOBRE O ARSENIATO DE COBRE CROMATADO – CCA. In: SEMINÁRIO DE INOVAÇÃO E TECNOLOGIA DO IFSUL, 6., 2017, Sapucaia do Sul. **Anais [...]**. Sapucaia do Sul: Inovtec, 2017. p. 346-356. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/320992232_LEVANTAMENTO_DE_ESTUDOS_SOBRE_O_ARSENIATO_DE_COBRE_CROMATADO-CCA>. Acesso em: 24 ago. 2022.

CORASSA, Janaína de Nadai; PIRES, Evaldo Martins; ANDRADE, Valmir Rodrigues de; TARIGA, Tamara Cristina. Témitas Associados à Degradação de Cinco Espécies Florestais em Campo de Apodrecimento. **Floresta e Ambiente**, [S.L.], v. 21, n. 1, p. 78-84, jan. 2014. FapUNIFESP (SciELO). DOI: <<http://dx.doi.org/10.4322/floram.2014.014>>.

COSTA, Júlia Melo Franco Neves; CARNEIRO, Angélica de Cássia Oliveira; CARVALHO, Ana Márcia Macedo Ladeira; JACOVINE, Laercio Antônio Gonçalves; VITAL, Benedito Rocha; ARAUJO, Solange de Oliveira; CANAL, Wagner Davel. Influência da temperatura de pirólise nas emissões gasosas, rendimentos e densidade do carvão vegetal. **Revista Ciência da Madeira - Rcm**, [S.L.], v. 11, n. 1, p. 53-62, 23 mar. 2020. Revista de Ciência de Madeira. DOI: <<http://dx.doi.org/10.12953/2177-6830/rcm.v11n1p53-62>>.

COSTA, Leandro Buzzanello de; VITO, Márcio. **ANÁLISE EXPERIMENTAL DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE VIGAS DE PINUS ELLIOTTII IN NATURA E TRATADAS COM CCA**. 2015. 19 f. TCC (Doutorado) - Curso de Engenharia Civil, Unesc, Criciúma, 2015. Disponível em: <<http://repositorio.unesc.net/bitstream/1/4070/1/Leandro%20Buzzanello%20de%20COSTA.pdf>>. Acesso em: 24 ago. 2022.

COSTA, Mírian de Almeida; COSTA, Alexandre Florian da; PASTORE, Tereza Cristina Monteiro; BRAGA, Jez Willian Batista; GONÇALEZ, Joaquim Carlos. 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, 30 set. 2011. Universidade Federal de Santa Maria. DOI: <<http://dx.doi.org/10.5902/198050983814>>.

COSTA, Mírian de Almeida. Avaliação de metodologias alternativas para caracterização do ataque de fungos apodrecedores de madeiras. 2009.

CURLING, S. F.; CLAUSEN, C. A.; WINANDY, J. E. **Método experimental para quantificar estágios progressivos de decomposição de madeira por fungos basidiomicetos**. 49. 2002.

DIÓGINES, G.V.; Extrato pirolenhoso como aditivo na ração de codornas europeias criadas em dois tipos de cama. 2017. Dissertação. Universidade Federal do Rio grande do Norte

FAPEMING. Alcatrão. **Revista Minas faz Ciência**. Belo Horizonte. Nº11. 2020.

GALLIO, Ezequiel; SCHULZ, Henrique Römer; CRUZ, Nidria Dias; ACOSTA, Andrey Pereira; SILVA JÚNIOR, Mário Antônio Pinto da; BARBOSA, Kelvin Techera; BELTRAME, Rafael; GATTO, Darci Alberto. CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DE MADEIRAS DE EUCALYPTUS E PINUS SUBMETIDAS AO ATAQUE DE TÉRMITAS. **Engenharia Florestal: Desafios, Limites e Potencialidade**, Pelotas, p. 224-232, jan. 2020. Editora Científica Digital. DOI: <<http://dx.doi.org/10.37885/200801096>>.

HOMMA, Alfredo Kingo Oyama; MENEZES, Antônio José Elias Amorim de; CARVALHO, José Edmar Urano de; MATOS, Grimoaldo Bandeira de. Manejo e plantio de bacurizeiros (*Platoniainsignis* Mart.): a experiência no manejo e domesticação de um recurso da biodiversidade amazônica. **Inclusão Social**, Brasília, v. 12, n. 1, p. 48-57, dez. 2018. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/187243/1/4392-13205-1-PB.pdf>>. Acesso em: 24 ago. 2022.

IBÁ. Indústria Brasileira de Árvores. **Carvão Vegetal**. 2017. Disponível em: <http://iba.org/carvao-vegetal-2>. Acesso em: 28 jun. 2021.

ILVA, Maria Kely Alves Gomes da; PIMENTA, Alexandre; SOUZA, Elias Costa de; NÓBREGA, Rosa Cristina Salles da; SILVA, Stephanni Ingrid de Souza; LOURENÇO, Yanka Beatriz Costa; CAETANO, Vital; MEDEIROS, Lucio Cesar Dantas de. PRODUÇÃO, COMPOSIÇÃO E UTILIZAÇÃO DO EXTRATO PIROLENHOSO NA AGRICULTURA. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA MADEIRA, 3., 2017, Florianópolis. **Anais [...]**. Florianópolis: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2017. p. 1-9. Disponível em: <<https://proceedings.science/cbctem/papers/producao--composicao-e-utilizacao-do-extrato-pirolenhoso-na-agricultura>>. Acesso em: 24 ago. 2022.

KASKANTZIS, Georges. Tratamento Térmico de Toras de Madeira. **Dr. Georges Kaskantzis Net**, [S.L.], p. 1-75, 2015. Unpublished. DOI: <<http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.1.1569.2329>>.

LUCHTEMBERG, Paulo Henrique Queiroz. Resistência natural de dez espécies de madeiras amazônicas submetidas ao ataque de fungos apodrecedores em ensaio de laboratório. 2013.

LAZAROTTO, Marília; CAVA, Sérgio da Silva; BELTRAME, Rafael; GATTO, Darci Alberto; MISSIO, André Luiz; GOMES, Letícia Grellert; MATTOSO, Taline Rodrigues. RESISTÊNCIA BIOLÓGICA E COLORIMETRIA DA MADEIRA TERMORRETIFICADA DE DUAS ESPÉCIES DE EUCALIPTO1. **Revista Árvore**, [S.L.], v. 40, n. 1, p. 135-145, fev. 2016. FapUNIFESP (SciELO). DOI: <<http://dx.doi.org/10.1590/0100-67622016000100015>>.

MAGALHÃES, W. L. E.; MATTOS, B. D.; MISSIO, A. L. Teste de campo de goma manchada brasileira tratada com CCA. **Biodeterioração Internacional e Biodegradação**, v. 74, n. 9, p. 124-128, 2012.

MAIRESSE, Rafaela Cristina Martins; BASTOS, Lucas Santos; PINHO, Renata Silva Canuto de; BRESOLIN, Adriana Pires Soares. CRESCIMENTO MICELIAL DE SCLEROTIUM ROLFII EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DO EXTRATO PIROLENHOSO BIOQUIM. In: SALÃO INTERNACIONAL DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO - SIEPE, 10., 2018, Santana do Livramento. **Anais [...]**. Santana do Livramento: Unipampa, 2018. p. 1-5. Disponível em: <https://guri.unipampa.edu.br/uploads/evt/arq_trabalhos/17317/seer_17317.pdf>. Acesso em: 24 ago. 2022.

MALDONADO, Gustavo Carvalho; SKINNER, Luis Felipe. Differences in the distribution and abundance of Teredinidae (Mollusca: bivalvia) along the coast of Rio de Janeiro state, Brazil. **Brazilian Journal of Oceanography**, [S.L.], v. 64, n. 4, p. 375-386, dez. 2016. FapUNIFESP (SciELO). DOI: <<http://dx.doi.org/10.1590/s1679-87592016127806404>>.

MANFRINATO, Maria Eduarda. **ESTUDO SOBRE O USO DA MADEIRA PARA FINS ESTRUTURAIS E ARQUITETÔNICOS**. 2015. 89 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Civil, Departamento de Construção Civil, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2015. Disponível em: <http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/6207/4/CM_COECI_2015_1_11.pdf>. Acesso em: 24 ago. 2022.

MARIANO, Lilian Gonçalves. **Potencialidade de óleos essenciais como preservantes naturais de madeira contra a ação de fungo da podridão branca**. 2017. 69 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Florestal, Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/18582/DIS_PPGEF_2017_MARIANO_LILIAN.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 24 ago. 2022.

MARQUES, Sinval dos Santos; OLIVEIRA, José Tarcísio da Silva; PAES, Juarez Benigno; ALVES, Edenise Segala; SILVA, Aderbal Gomes da; FIEDLER, Nilton César. Estudo comparativo da massa específica aparente e retratabilidade da madeira de pau-brasil (*Caesalpinia echinata* LAM.) nativa e de reflorestamento. **Revista Árvore**, [S.L.], v. 36, n. 2, p. 373-380, abr. 2012. FapUNIFESP (SciELO). DOI: <<http://dx.doi.org/10.1590/s0100-67622012000200019>>.

MEDEIROS, Fernando C.M. de; GOUVEIA, Fernando N.; BIZZO, Humberto R.; VIEIRA, Roberto F.; MENEZZI, Cláudio H. s. del. Fungicidal activity of essential oils from Brazilian Cerrado species against wood decay fungi. **International Biodeterioration & Biodegradation**, [S.L.], v. 114, n. 1, p. 87-93, out. 2016. Elsevier BV. DOI: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.06.003>>.

MORAES, Márcia Azanha Ferraz Dias de; BACHA, Carlos José Caetano. A EVOLUÇÃO DA INDÚSTRIA DE PRESERVAÇÃO DE MADEIRA NO BRASIL E EM OUTROS PAÍSES. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, [S.L.], v. 33, n. 4, p. 71-98, dez. 1995. Disponível em: <<https://www.revistasober.org/article/5e9303f10e8825805fdafd06/pdf/resr-33-4-71.pdf>>. Acesso em: 24 ago. 2022.

MORE: Mecanismo online para referências, versão 2.0. Florianópolis: UFSC Rexlab, 2013. Disponível em: <<http://www.more.ufsc.br/>>. Acesso em: 24 ago. 2022.

NASCIMENTO, Alessandra Maria dos Reis e Lucimeire Alves; NUNES, Jadir Vieira da Silva e Eliane Assunção; OLIVEIRA, Carlos Henrique Rodrigues de; SILVA, Aderlan Gomes da. Avaliação do uso do extrato pirolenhoso no tratamento de madeira de *Eucalyptus cloeziana* pelo método de substituição de seiva em comparação com o CCB. 2016, Minas Gerais. Minas Gerais: Instituto Federal Minas Gerais, 2016. p. 1-4.

OLIVEIRA, Elian Meneses. **Avaliações não destrutivas para o monitoramento de madeiras submetidas a fungos apodrecedores**. 2016. 142 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Brasília, 2016. Disponível em: <https://repositorio.unb.br/bitstream/10482/20289/1/2016_ElianMenesesOliveira.pdf>. Acesso em: 24 ago. 2022.

OLIVEIRA, Joselito Bonifácio; VALE, Ailton T.; MELO, José Teodoro de. Caracterização mecânica e contração da madeira de *Sclerolobium paniculatum* Vogel cultivado em um plantio homogêneo sob diferentes níveis de adubação. **Ciência Florestal**, [S.L.], v. 16, n. 1, p. 89-97, 30 mar. 2006. Universidade Federal de Santa Maria. DOI: <<http://dx.doi.org/10.5902/198050981890>>.

PAES, Juarez Benigno; MELO, Rafael Rodolfo de; GUEDES, Rozileudo da Silva; SOUZA, Pierre Farias de. Eficiência da Madeira de *Leucena* (*Leucaenaleucocephala*) Tratada com CCB Contra Cupins Xilófagos em Ensaio de Laboratório. **Floresta e Ambiente**, [S.L.], v. 21, n. 3, p. 376-383, 22 jul. 2014. FapUNIFESP (SciELO). DOI: <<http://dx.doi.org/10.1590/2179-8087.032813>>.

PORTO, Paulo Ramazzotti; SAKITA, André Eidi Nakaoka; SAKITA, Massako Nakaoka. EFEITO DA APLICAÇÃO DO EXTRATO PIROLENHOSO NA GERMINAÇÃO E NO DESENVOLVIMENTO DE MUDAS DE *Pinus elliottii* var. *elliottii*. **If Sér. Reg.**, São Paulo, v. 1, n. 31, p. 15-19, jul. 2007. Disponível em: <https://smastr16.blob.core.windows.net/ifflorestal/RIF/SerieRegistros/IFSR31/IFSR31_15-19.pdf>. Acesso em: 24 ago. 2022.

RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; Eichhorn, S. E. *Biologia vegetal*. Guanabara koogan. 6ª edição, Rio de Janeiro, RJ. 2001.

SCHNITZER, Jenniffer Aparecida; SU, Mei Ju; VENTURA, Mauricio Ursi; FARIA, Ricardo Tadeu de. Doses de extrato pirolenhoso no cultivo de orquídea. **Revista Ceres**, [S.L.], v. 62, n. 1, p. 101-106, fev. 2015. Fap UNIFESP (SciELO). DOI: <<http://dx.doi.org/10.1590/0034-737x201562010013>>.

SENA, Marcelo Monteiro Fonseca de; ANDRADE, Azarias Machado de; THODE FILHO, Sérgio; SANTOS, Felipe Rocha dos; PEREIRA, Letícia Ferreira. POTENCIALIDADES DO EXTRATO PIROLENHOSO: práticas de caracterização. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, [S.L.], v. 18, n. 1, p. 1-4, 29 maio 2014. Universidade Federal de Santa Maria. DOI: <<http://dx.doi.org/10.5902/2236117013808>>.

SILVEIRA, Livia Helena Carrera; REZENDE, Alba Valéria; VALE, Ailton Teixeira do. Teor de umidade e densidade básica da madeira de nove espécies comerciais amazônicas. **Acta Amazonica**, [S.L.], v. 43, n. 2, p. 179-184, jun. 2013.

UNIFESP (SciELO). DOI: <<http://dx.doi.org/10.1590/s0044-59672013000200007>>.

SOUZA, Rodrigo Vargas; DEMENIGHI, Alexandra Lima. TRATAMENTOS PRESERVANTES NATURAIS DE MADEIRAS DE FLORESTA PLANTADA PARA A CONSTRUÇÃO CIVIL. **Mix Sustentável**, [S.L.], v. 3, n. 1, p. 84, 12 mar. 2017. Mix Sustentavel. DOI: <<http://dx.doi.org/10.29183/2447-3073.mix2017.v3.n1.84-92>>.

TALGATTI, Maiara; SILVEIRA, Amanda Grassmann da; BALDIN, Talita; VALCORTE, Guilherme; SANTINI, Elio José. Biocontrole dos extratos de *Hoveniadelphus* e *Ateleaglazioviana* frente a organismos xilófagos. **ScientiaForestalis**, [S.L.], v. 48, n. 125, p. 1-9, 31 mar. 2020. Instituto de Pesquisa e Estudos Florestais (IPEF). DOI: <<http://dx.doi.org/10.18671/scifor.v48n125.17>>.

TONDI, Gianluca; WIELAND, Stefanie; LEMENAGER, Nicolas; PETUTSCHNIGG, Alexander; PIZZI, Antonio; THEVENON, Marie-France. Efficacy of tannin in fixing boron in wood: fungal and termite resistance. **Bioresources**, [S.L.], v. 7, n. 1, p. 1238-1252, jan. 2012. Disponível em: encurtador.com.br/jluE7/. Acesso em: 24 ago. 2022.

TORRES, Pablo Marcel de Arruda; PAES, Juarez Benigno; LIRA FILHO, José Augusto de; NASCIMENTO, José Wallace Barbosa do. Tratamento preservativo da madeira juvenil de *Eucalyptus camaldulensis* Dehn: pelo método de substituição de seiva. **Cerne**, [S.L.], v. 17, n. 2, p. 275-282, jun. 2011. FapUNIFESP (SciELO). DOI: <<http://dx.doi.org/10.1590/s0104-77602011000200016>>.

VIDAL, Jackson Marcelo; EVANGELISTA, Wescley Viana; SILVA, Jose de Castro; JANKOWSKY, Ivaldo Pontes. PRESERVAÇÃO DE MADEIRAS NO BRASIL: histórico, cenário atual e tendências. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 25, n. 1, p. 257-271, mar. 2015. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/cflo/a/WSsH9ktwmQyc3k4Prt36Q3H/?format=pdf&lang=pt>>. Acesso em: 24 ago. 2022.

VIEIRA, R. P.; MOKOCHINSKI, J. B.; PALMA, L. C.; LIDOINO, V. G.; HALASZ, M. R. T. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO EXTRATO PIROLENHOSO ORIUNDO DA CARBONIZAÇÃO. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20., 2014, Florianópolis. **Anais [...]**. Florianópolis: COBEQ, 2014. p. 1-8. Disponível em: <<http://pdf.blucher.com.br.s3.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/0450-25442-180041.pdf>>. Acesso em: 24 ago. 2022.

VIVIAN, Magnos Alan; GROSSKOPF, Evelyn Janaina; NUNES, Gláucia Cota; ITAKO, Adriana Terumi; MODES, Karina Soares. Qualidade e eficiência de produtos naturais no tratamento preservativo das madeiras de *Araucaria angustifolia*, *Eucalyptus viminalis* e *Pinus taeda*. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, [S.L.], v. 19, n. 1, p. 35-47, 3 abr. 2020. Universidade do Estado de Santa Catarina. DOI: <<http://dx.doi.org/10.5965/223811711912020035>>.

VIVIAN, Magnos Alan; SANTINI, Elio José; MODES, Karina Soares; GARLET, Alencar; MORAIS, Wesley Wilker Corrêa. 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, mar. 2015. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/cflo/a/FnvjSVP9ptVmDghZ5jzVMPd/?format=pdf&lang=pt>>. Acesso em: 24 ago. 2022.

WEILAND, J. J.; GUYONNET, R. Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified wood using DRIFT spectroscopy. **Holz Als Roh- Und Werkstoff**, [S.L.], v. 61, n. 3, p. 216-220, 2 abr. 2003. Springer Science and Business Media LLC. DOI: <<http://dx.doi.org/10.1007/s00107-003-0364-y>>.

YANG, Jyh-Ferng; YANG, Cheng-Hong; LIANG, Ming-Tsai; GAO, Zi-Jie; WU, Yuh-Wern; CHUANG, Li-Yeh. Chemical Composition, Antioxidant, and Antibacterial Activity of Wood Vinegar from *Litchi chinensis*. **Molecules**, [S.L.], v. 21, n. 9, p. 1150, 30 ago. 2016. MDPI AG. DOI: <<http://dx.doi.org/10.3390/molecules21091150>>.