

Valorização do resíduo gerado na indústria de fabricação do papel kraft: Alternativa sustentável aos tratamentos químicos da madeira

Kelly Bossardi Dias
UNESP – SP

Ricardo Marques Barreiros
UNESP – SP

RESUMO

A madeira é um material atrativo devido a sua baixa demanda energética para processamento, contribuição para a redução do efeito estufa durante sua formação e propriedades isolantes quando seca. Embora muitas madeiras sejam naturalmente resistentes a agentes de deterioração, algumas espécies de rápido crescimento requerem tratamento preservativo. No Brasil, cerca de 70% da madeira consumida pela indústria provém de reflorestamento, sendo o Pinus sp. e o Eucalipto sp. amplamente utilizados na construção civil. Restrições políticas e ambientais estão impulsionando a busca por alternativas mais sustentáveis, tanto na preservação da madeira quanto na escolha de espécies resistentes. A eficácia dos métodos tradicionais de preservação é prejudicada pelos impactos ambientais dos produtos utilizados. Há uma crescente necessidade de desenvolver produtos químicos antifúngicos eficazes e seguros para o meio ambiente e para os seres humanos.

Palavras-chave: Madeira, Isolamento térmico, Impacto ambiental.

1 INTRODUÇÃO

A madeira possui características que a torna atraente frente a outros materiais. Trata-se de um material que consome pouca energia para seu processamento, ajuda a diminuir o efeito estufa durante a sua formação e tem boas características de isolamento térmico e elétrico quando seca (SOUZA; DEMENIGHI, 2017).

Boa parte das madeiras é naturalmente resistente à ação dos agentes xilófagos, entretanto, algumas de espécies de rápido crescimento, provenientes de floresta plantadas, não são resistentes e necessitam de tratamentos preservativos. Cerca de 70% da madeira consumida pela indústria brasileira é proveniente de reflorestamento. Na construção civil brasileira, especificamente na produção de habitação em madeira, são utilizados o Pinus sp. e o Eucalipto sp., entre as espécies de rápido crescimento proveniente de floresta plantada, na forma de madeira serrada, de chapas aglomeradas, de compensados e de peças roliças (SOUZA; DEMENIGHI, 2017).

Por razões ambientais, tanto a preservação de madeira tradicional como o uso de espécies de madeira resistente são sujeitas a restrições políticas e de consumo. Sabe-se que a eficácia dos sistemas tradicionais de preservação da madeira é devido ao efeito biocida dos produtos utilizados, porém, conseqüentemente,

poluem o meio ambiente. Além dos riscos envolvidos no uso de tais materiais, há uma preocupação crescente com os problemas decorrentes do escoamento da madeira no final da sua vida comercial (KOSKI, 2008). Assim, há uma crescente necessidade de desenvolver produtos químicos antifúngicos eficazes, não tóxicos para os seres humanos e para o meio ambiente.

A procura por alternativas aos preservativos atuais tem sido eficiente, porém não eficaz, ou seja, ainda não foi encontrada uma alternativa viável para os produtos já existentes. Com base em diversos estudos, a procura por um preservante para madeira pode ser dividida em:

- Extrativos de plantas com resistência natural à biodeterioração.
- Subprodutos de processos.

Em geral, a obtenção dos extrativos de plantas com resistência natural à biodeterioração agrega custo ao produto, pois tem a necessidade de áreas de reflorestamento além de um processo de extração e beneficiamento.

Então, com foco na relação Custo x Benefício x Meio Ambiente, foi estabelecida a alternativa mais viável para desenvolver um preservativo que contemple grande parte das propriedades desejáveis, e que seja eficaz na proteção das madeiras de Pinus e Eucalyptus. Portanto, a alternativa sustentável escolhida para o desenvolvimento deste estudo foi a partir de subprodutos de processos.

Na literatura as alternativas de subprodutos em estudo com características interessantes como preservativo para madeira são:

- Quitosana - Subproduto das indústrias de processamento de crustáceos como camarão, caranguejo e lagosta (MAOZ; MORREL, 2004; EIKENES et al., 2005; TORR et al., 2006; SINGH et al., 2008; TREU et al., 2009; SATTOLO et al., 2010;
- GORGIJ et al., 2014);
- Okara – Lixo orgânico produzido a partir da fabricação do leite de soja e do tofu (AHN et al., 2008 e AHN et al. 2010);
- Extrato etanólico de pó de konjac (*Amorphophallus konjac* K. Koch) – Subproduto produzido durante o processamento mecânico do extrato de etano (BI et al., 2019):
- Crude Tall Oil (CTO) e seus derivados – Subproduto da polpação Kraft (JEMER et al., 1993; PAAJANEN; RITSCHKOFF, 2002; ALFREDSSEN et al., 2004; VÄHÄOJA et al., 2005; HYVÖNEN et al., 2006; TEMIZ et al., 2008; KOSKI, 2008; ANITA et al., 2014; DURMAZ et al., 2015; SIVRIKAYA; CAN, 2016).

Entre as alternativas de subprodutos de processos, o Tall Oil foi escolhido para esta investigação, pois o Brasil possui várias indústrias de papel e celulose kraft. Além disso, na avaliação das propriedades de vários óleos, resinas e ceras, nenhum componente único pode satisfazer todas as exigências quanto à



proteção à biodeterioração e os revestimentos de superfície ou impregnantes utilizados para o tratamento da madeira deve, portanto, ser feita a partir de uma mistura de óleos, resinas e ceras. Conforme Temiz et al. (2008) e Koski et al. (2008), ao contrário de outros óleos naturais, o Tall Oil já contém todos os componentes necessários para uma boa proteção natural: óleos, resinas e ceras.

Segundo Singh et al. (2019), os extrativos de madeira de espécies de coníferas, que incluem ácidos resinosos, ácidos graxos e triglicerídeos, têm propriedades úteis tornando-os valiosos como produtos naturais. Sua repelência à água, propriedades adesivas e atividade biológica os tornam úteis na fabricação, agricultura e medicina com aplicações mais amplas, que se espera que sejam desenvolvidas no futuro com uma mudança em direção aos recursos renováveis, e o Tall Oil possui estes extrativos.

O Tall Oil Crude (CTO), Tall Oil ou Talol ou óleo de resina é a denominação genérica dos produtos derivados do licor residual, malcheiroso, gomoso e negro. É encontrado e extraído do licor residual do cozimento Kraft de produção de papel e celulose, conhecido como “licor negro” (VÄHÄOJA et al., 2005), e considerado um dos óleos naturais, de fonte renovável, mais baratos do mercado mundial, pois é um produto gerado industrialmente, não dependendo de intempéries climáticas e do solo, mas sim da produção de celulose e papel kraft. (HYVÖNEN et al., 2006).

O uso de Tall Oil como agente de proteção na madeira tem sido considerado promissor por reduzir significativamente a absorção de água capilar do alburno, removendo um dos fatores que favorecem a madeira ser atacada por fungos e insetos: água, oxigênio e nutrientes (HYVÖNEN et al., 2006). Esta repelência se deve aos seus precursores, que são extratos encontrados, principalmente, em árvores de coníferas (KOSKI, 2008; TEMIZ et al., 2008).

O Tall Oil é considerado um dos óleos naturais de fonte renovável, mais baratos do mercado mundial, pois é um produto gerado industrialmente, não dependendo de intempéries climáticas e do solo, mas sim da produção de celulose e papel kraft. O rendimento e a composição do Tall Oil podem variar, pois são influenciados pela quantidade de extrativos, pela qualidade e espécie da madeira, e o tempo de estocagem antes do cozimento (SALES, 2007).

Não é composto de triglicerídeos puro, como outros óleos vegetais, mas sim uma mistura de ácidos graxos, ácidos resinosos e insaponificáveis, por exemplo, esteróis, ceras, hidrocarbonetos. A quantidade destes componentes varia com a idade, espécie de madeira, localização geográfica, e também com todas as operações antes e durante o processo de polpação (KOSKI, 2008).

Segundo KWON et al. (2016), os compostos orgânicos primários no Tall Oil são lignina, polissacarídeos, ácidos carboxílicos e extratos, enquanto as principais substâncias inorgânicas são hidróxido de sódio e sulfeto de sódio. Os estudos sobre o uso do Tall Oil como preservante para madeira são escassos, sendo necessário alavancar as pesquisas nessa área. Além disso, os poucos estudos encontrados levam em consideração somente o CTO, os ácidos graxos do Tall Oil Fatty Acid (TOFA) e os destilados do Tall Oil



(DOT), não havendo pesquisas considerando os subprodutos do fracionamento do Tall Oil. Além do que, investigações sobre o efeito corrosivo do Tall Oil e de seus derivados são necessários para estabelecer a condição ótima de proteção da madeira contra agentes biodeteriadores e a durabilidade dos componentes de fixação metálicos utilizados em madeiras. Ressalta-se, que os próprios produtos da corrosão dos elementos metálicos fincados na madeira podem, entre outros fatores, estimular o desenvolvimento de fungos xilófagos através da liberação de nutrientes ou da alteração do pH, e aumentar assim a taxa de biodeterioração da madeira.

Em geral, o Tall Oil bruto pode ser refinado para vários tipos com diferentes composições químicas, a saber: ácidos graxos de Tall Oil Fatty Acid (TOFA), Destilado de Tall Oil (DTO), Breu de Tall Oil (TOR / TORA) e Pitch. Além dos produtos comerciais já citados, são subprodutos do fracionamento o Óleo Ejetor (OE) e o Light Oil (LO), que ainda não possuem aplicação comercial. E, entre os subprodutos do fracionamento, o OE possui características interessantes como preservativos para madeira.

2 OBJETIVO

O objetivo deste estudo é desenvolver um preservativo para madeiras de rápido crescimento utilizando subprodutos de processos. Duas alternativas viáveis que contém propriedades interessantes de inibição é o óleo ejeter, que é um derivado do Tall Oil, que é um subproduto da polpação Kraft; e a pele prateado do café que é separada do grão durante o processo de torrefação do café e considerado resíduo pela indústria do café. Assim obter uma alternativa sustentável na gestão dos resíduos gerados nas indústrias do papel *kraft* e do café, agregando valor aos subprodutos.

3 METODOLOGIA

Amostras das espécies de madeira: Duas espécies de madeira de rápido crescimento foram amostradas neste estudo: *Pinus elliotti* e *Eucalyptus grandis*. As amostragens da madeira foram feitas em *Pinus* com 18 anos e em *Eucalyptus* com 8 anos de idade. Tanto para o pinus quanto para o eucalipto, as amostragens foram da madeira de alburno. Os 60 corpos de prova, sendo 30 de *Pinus* e 30 de *Eucalipto*, foram acondicionados a 25 ± 3 °C, umidade relativa a 65% e umidade de equilíbrio a 12%. Foram utilizados para os ensaios corpos de prova de 2,5 x 2,5 x 5,0 cm, respectivamente nas seções longitudinal radial, longitudinal tangencial e transversal.

Amostras de Tall Oil: As amostras utilizadas para este estudo foram o Crude Tall Oil (CTO), o Destilado de Tall Oil (DTO) e o Óleo Ejetor (OE), sendo o OE subproduto do fracionamento do CTO. A tecnologia atual para o refino do CTO é baseada na destilação a vácuo, através da qual sua fração ácida é separada por meio de colunas de destilação. Normalmente, utiliza-se uma primeira coluna de destilação para a separação da fração mais volátil (ácidos graxos e resínicos) da mais pesada, denominada Pitch, que contém

esteróis, hidrocarbonetos, álcoois de cadeia longa e ceras de alta massa molar. Uma segunda coluna é normalmente usada na fração volátil para separar os ácidos graxos (Tall Oil Fatty Acid – TOFA) dos ácidos resínicos (rosin ou breu), sendo estas duas frações as de maior valor comercial. Os dados de condições do processo de fracionamento do CTO não foram liberados pelo fornecedor.

Então, além dos produtos de interesse comercial conhecidos, um subproduto do fracionamento do CTO, a saber, o OE. O CTO, e os derivados (DTO e OE) foram obtidos da empresa Resitec Indústria Química Ltda.

A Figura 1 mostra as amostras de CTO, DTO e OE in natura. As três amostras são líquidos viscosos, de cor escura (amarelo-preto) e odor forte característico do processo de polpação Kraft.

Figura 1. Aspecto físico das amostras do CTO, DTO e do OE in natura.



Caracterização física das amostras de Tall Oil: A caracterização física das três amostras de Tall Oil foi realizada de acordo com as normas vigentes, conforme descrito na Tabela 1.

Tabela 1. Ensaio realizados para caracterização física das amostras.

Característica Física	Norma
Índice de Acidez (mg KOH g ⁻¹)	ASTM D 465
Viscosidade (Cts)	ASTM D 2196
Flash Point (°C)	ASTM D 93
Insaponificáveis (%)	ASTM D1065
Índice de Saponificação (mg KOH g ⁻¹)	ASTM D464

Caracterização química - Análise cromatográfica: A caracterização química das amostras de CTO, DTO e OE foram realizadas na empresa Resitol Indústria Química Ltda. O equipamento utilizado para caracterização foi um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa (CG-EM), cromatógrafo de massa HP 5890 série II, equipado com uma coluna capilar Ultra HP-5 (30 m, 0,25 mm de diâmetro interno). Foi utilizado um detector de massa HP 5970. As condições de análise não foram liberadas pela empresa.

Aplicação dos sistemas preservativos nos corpos de prova: No presente estudo, os efeitos de três amostras de Tall Oil com composição química variável foram testados separadamente em duas espécies de madeira – *Pinus elliotti* e *Eucalyptus grandis*. As amostras de Tall Oil foram aplicadas in natura e dissolvidas em isopropanol nas concentrações de 25%, 50% e 75%. Os sistemas de tratamentos preservativos em estudo foram aplicados nos corpos de prova à temperatura ambiente ($27 + 4$ °C), conforme descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Etapas dos processos de aplicação dos sistemas de tratamentos preservativos

Sistemas preservativos	Etapas	Processo aplicação dos sistemas nos Corpos de Prova
CTO (25%, 50% e 75%)	1	Vácuo inicial de 600 mmHg por 30 minutos.
DTO (25%, 50% e 75%)	2	Aplicação do produto (CTO, DTO ou OE) sob vácuo.
OE (25%, 50% e 75%)	3	Vácuo de 600 mmHg por 30 minutos com o produto aplicado.
	4	Amostras retiradas do cilindro e secas ao ar.

As amostras de Tall Oil foram preparadas por dissolução de cada uma delas em isopropanol. As referências bibliográficas sobre o uso do Tall Oil como preservativo para madeira mostraram ensaios com o uso in natura (KOSKI, 2008) e dissolvidos em isopropanol (TEMIZ et al., 2008). Foi optado por desenvolver o estudo com as amostras em solução isopropílica a 25%, 50% e 75%. O equipamento utilizado para aplicação dos sistemas preservativos nos corpos de prova foi composto por uma bomba de vácuo, um cilindro de aço inox de capacidade de 1,5 litros.

Ensaio de apodrecimento acelerado: Os corpos de prova foram submetidos a ensaios de apodrecimento acelerado em laboratório com fungos apodrecedores de podridão branca, *Trametes versicolor* (L.; Fr.) Pilát., empregando-se a metodologia adaptada da ASTM D2017 (2005). Os fungos de podridão branca são considerados como importantes fungos de apodrecimento de madeira comercial, pois podem causar sérios danos dentro de um curto período de tempo (TEMIZ *et al.*, 2008).

Os inóculos do fungo de podridão branca foram previamente preparados em meio líquido (malte e água destilada) e posteriormente depositados na terra como substrato. As amostras foram dispostas em recipientes com a terra contaminada com o fungo apodrecedor de podridão branca. O fungo foi inoculado na terra sem prévia esterilização. Três repetições para cada tratamento e para cada espécie de madeira foram utilizadas; e amostras de madeira não tratada, foram incluídas para medir a viabilidade da estirpe de fungo, totalizando 63 amostras. Desse modo, os tratamentos foram estabelecidos na combinação das duas espécies de madeira e os 9 sistemas preservativos.

O tempo de incubação em câmara climatizada foi de 12 semanas a $27 + 2$ °C e 75% de umidade relativa. Após o período de incubação, o micélio do fungo foi removido das amostras, e os corpos de prova foram secos em estufa a $40 + 2$ °C até umidade de 12%. Para verificar se a umidade atingiu o valor desejado

de 12%, a cada 24 horas foram realizadas medidas de umidade com medidor portátil da Instrutherm modelo UM-626.

Medida do ângulo de contato – Goniometria: A Goniometria é uma medida macroscópica que permite a determinação da energia de superfície de um determinado material. Para isso, uma gota de uma dada solução é pipetada sobre uma determinada amostra em estudo. O ângulo de contato é uma medida quantitativa da molhabilidade de um sólido por um líquido. Quanto maior o ângulo de contato, menor a molhabilidade, ou seja, maior a hidrofobicidade do substrato (BURKARTER, 2010). O ângulo de contato (θ) utilizado no estudo está ilustrado na Figura 2. E, as superfícies foram classificadas de acordo com seu ângulo de contato, como mostra a Tabela 3.

Figura 2. Condições de molhabilidade de uma superfície: (a) superfície superhidrofílica, $\theta = 0^\circ$; (b) superfície com molhabilidade parcial, $140^\circ > \theta > 0^\circ$; e (c) superfície superhidrofóbica, $\theta > 140^\circ$. (Burkarter, 2010).

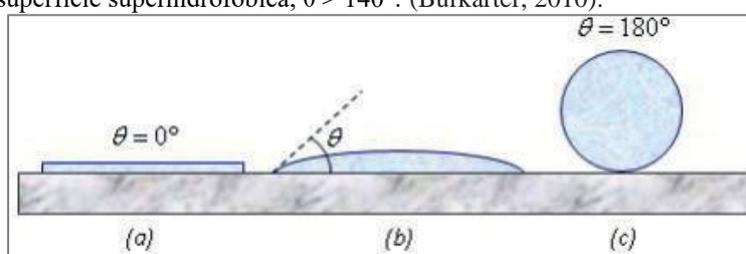
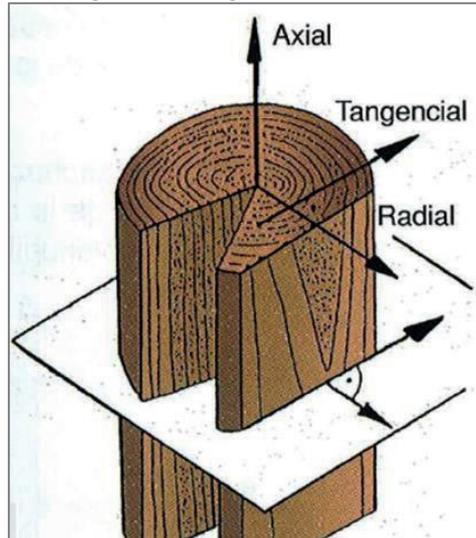


Tabela 3. Classificação de superfícies de acordo com o ângulo de contato (Adaptado Burkarter, 2010).

Valor do ângulo de contato	Tipo de superfície
≈ 0	Superhidrófila
< 30	Hidrófila
30-90	Intermediária
90-140	Hidrófoba
> 140	Superhidrófoba

Por se tratar de um material anisotrópico, a madeira apresenta propriedades distintas nos três planos (transversal, longitudinal radial e longitudinal tangencial). As medidas do ângulo de contato foram realizadas nestas três direções para as duas amostras de madeiras analisadas, conforme mostra Figura 3.

Figura 3. Planos transversal, longitudinal tangencial e longitudinal radial de uma amostra de madeira (Barnices, 2010).



A amostra tratada foi colocada no Goniômetro, uma gota de água deionizada foi então colocada sobre a amostra e foi medido o ângulo de contato entre a gota e a superfície demonstra tratada. A análise foi realizada nas condições de temperatura e umidade ambiente, respectivamente, $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ e 60%. A Figura 4 (a) e (b) mostra o Goniômetro utilizado na medição dos ângulos de contato.

Figura 4. (a) Goniômetro para medidas de ângulo de contato; (b) Detalhamento da agulha.



(a)



(b)

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização física das amostras de Tall Oil: O resultado dos ensaios da caracterização física das três amostras de Tall Oil pode ser observado na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados dos ensaios realizados para caracterização física das amostras de Tall Oil

Características Físicas	Amostras de Tall Oil		
	CTO	DTO	OE
Índice de Acidez (mg KOH g ⁻¹)	155,00	182,00	90,00
Viscosidade (Cts)	80,00	50,00	45,00
Flash Point (°C)	190	210	160
Insaponificáveis (%)	8,00	4,00	30,00
Índice de Saponificação (mg KOH g ⁻¹)	164,00	184,00	90,00

A amostra de OE foi a que apresentou o menor índice de acidez, e menor viscosidade, o menor Flash Point e menor índice de saponificação, e conseqüentemente a maior porcentagem de insaponificáveis. Estas características são muito importantes para estabilidade de um produto preservativo para madeira. Conforme Dias (2015), a alta concentração de insaponificáveis é capaz de retardar o aparecimento de produtos de degradação, impedindo parcialmente a deterioração dos compostos bioativos presentes.

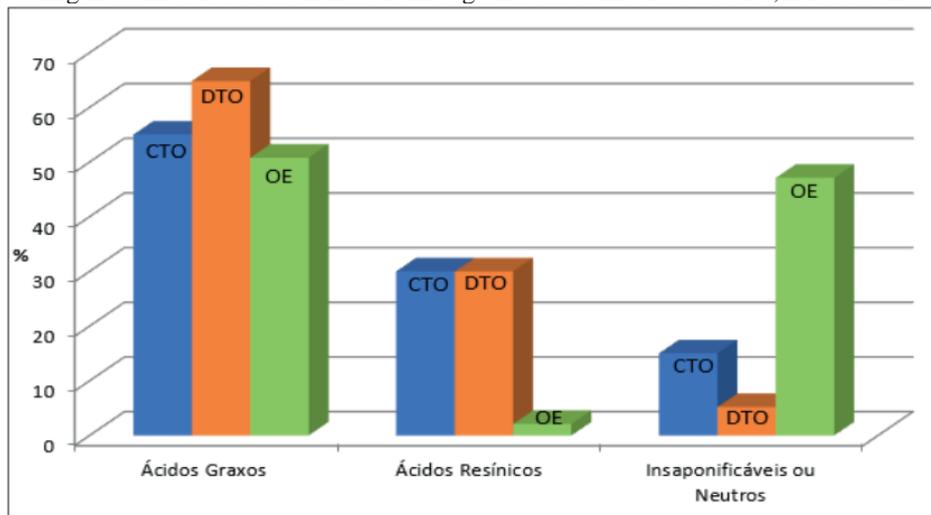
Composição química das amostras de Tall Oil – Cromatografia: Foram encontradas referências bibliográficas quanto à composição do CTO de outros países, sendo muito restrita quanto à composição do CTO nacional. A Tabela 5 mostra os resultados da composição típica do CTO da Escandinávia, dos Estados Unidos, da França e do Canadá apresentados por Sales (2007), mostrando que a composição do CTO nacional da Resitol Indústria Química Ltda, apresenta uma composição muito particular, sendo diferente da encontrada na literatura mundial. Em comparação com os dados obtidos na literatura, a amostra de CTO analisada apresenta maior quantidade de ácidos graxos e quantidade inferior de ácidos resinosos.

Tabela 5. Composição Típica para o CTO mundial em comparação com a amostra analisada

Característica	Escandinávia	Estados Unidos	Canadá	França	Brasil
Ácidos Graxos, %	45,0	45,0	42,0	40,0	55,0
Ácidos Resínicos, %	30,0	42,0	30,0	46,0	30,0
Insaponificáveis, %	25,0	13,0	28,0	14,0	15,0

A Figura 5 mostra o resultado da análise cromatográfica das amostras de CTO, DTO e OE. É possível observar que DTO contém mais ácidos graxos. Já o OE contém maior quantidade de insaponificáveis, que compreendem esteróis, álcoois e hidrocarbonetos. Segundo Koski (2008) e Sales (2007), as quantidades de ácidos graxos, ácidos resinosos e insaponificáveis no CTO variam, respectivamente, 40 – 60%, 30 – 55% e 1 - 10%; e, neste estudo, os dados obtidos para o CTO foram 55% de ácidos graxos, 30% de ácidos resinosos e 15% de insaponificáveis, mostrando que as quantidades dos ácidos graxos e resinosos estão dentro dos limites da literatura.

Figura 5. Resultado da análise cromatográfica das amostras de CTO, DTO e OE.



A composição dos produtos, DTO e OE, do fracionamento do CTO, possuem composição concentrada nos ácidos graxos e insaponificáveis, por se tratar de duas correntes composta dos componentes mais leves do CTO. O DTO possui 64,8% de ácidos graxos, 30% de ácidos resinosos e 5,2% de insaponificáveis. Comparando as amostras de CTO com a de DTO, se observa diminuição na concentração dos insaponificáveis e aumento na concentração dos ácidos graxos. E quanto ao aumento da concentração de insaponificáveis na amostra de OE para 47,1%, já era esperado devido à degradação térmica dos ácidos graxos e resinosos durante o processo de fracionamento térmico. E, ainda é possível observar que os ácidos resinosos sofreram maior degradação térmica que os ácidos graxos. Este resultado vem de encontro com o obtido. A Tabela 6 e a Figura 6 mostram os tipos e as quantidades dos ácidos graxos e dos ácidos resínicos nas amostras de CTO, DTO e OE.

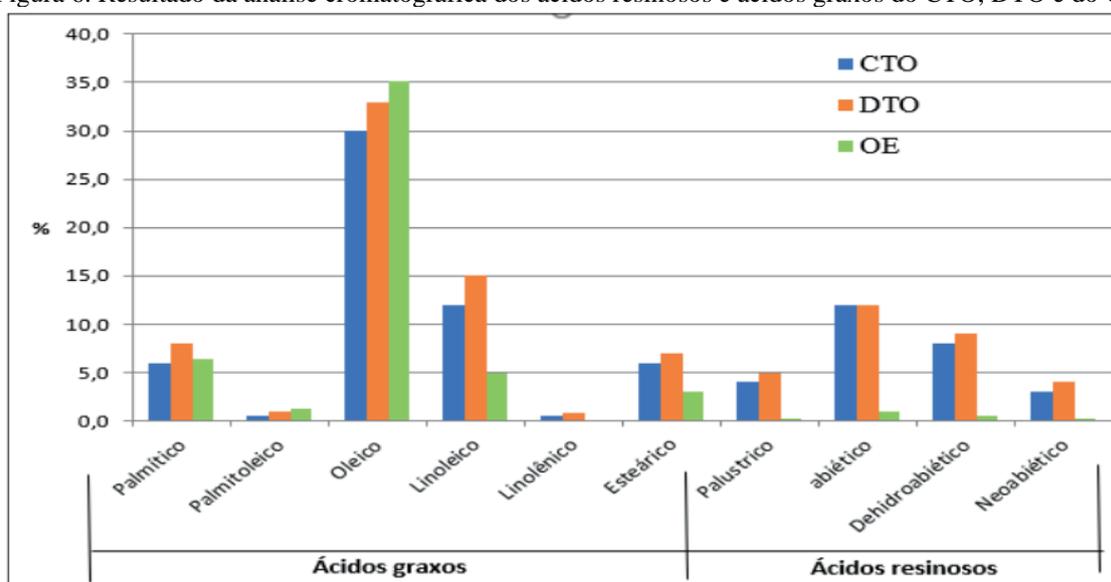
Os ácidos graxos encontrados nas amostras foram palmítico, palmitoleico, esteárico, oleico, linolênico e linoleico; e os ácidos resínicos foram palústrico, abiético, dehidroabiético e neoabiético. Nas três amostras, o ácido graxo em maior quantidade é o ácido oleico (C₁₈H₃₄O₂).

Na amostra de DTO, se observa um aumento na concentração dos ácidos graxos. Nas amostras de OE, se observou aumento nas concentrações dos ácidos graxos oleico e palmitoleico. Este resultado mostra que os ácidos graxos e resinosos que reduziram, sofreram degradação térmica.

Tabela 6. Composição de ácidos graxos e resinosos nas amostras de CTO, DTO e OE.

Ácidos		CTO	DTO	OE
Graxos	Palmitico	6,0	8,0	6,4
	Palmitoleico	0,5	1,0	1,3
	Oleico	30,0	33,0	35,1
	Linoleico	12,0	15,0	5,0
	Linolênico	0,5	0,8	0,0
	Esteárico	6,0	7,0	3,0
Resínicos	Palustrico	4,0	5,0	0,3
	Abiético	12,0	12,0	1,0
	Dehidroabiético	8,0	9,0	0,5
	Neoabiético	3,0	4,0	0,3

Figura 6. Resultado da análise cromatográfica dos ácidos resinosos e ácidos graxos do CTO, DTO e do OE



Ensaio de apodrecimento acelerado: Os corpos de prova foram avaliados semanalmente para acompanhar o crescimento dos micélios do fungo. A Tabela 7 mostra a semana que começou aparecer os micélios de podridão branca nos corpos de prova tratados e não tratados.

Tabela 7. Acompanhamento visual do ensaio de apodrecimento acelerado

SISTEMAS PRESERVATIVOS	SEMANA																							
	1ª		2ª		3ª		4ª		5ª		6ª		7ª		8ª		9ª		10ª		11ª		12ª	
	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E
Sem Tratamento	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
CTO (25%)							X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
CTO (50%)							X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
CTO (75%)							X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
DTO (25%)											X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
DTO (50%)											X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
DTO (75%)											X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
OE (25%)											X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
OE (50%)												X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
OE (75%)													X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

Legenda: P – *Pinus elliottii*; E – *Eucalyptus grandis*; X – Presença do micélio.

Micélios brancos nas amostras de *Eucalyptus* e de *Pinus* foram observados na 1ª semana de inoculação nas amostras sem tratamento e foi aumentando até o término do ensaio. Nas amostras tratadas com CTO se observou alterações na 4ª semana nas três concentrações estudadas. Mostra-se que o aumento da concentração de 25% para 75% não alterou o mecanismo de proteção. O mesmo comportamento se observou nas amostras tratadas com DTO, porém os micélios apareceram na 6ª semana. Para as amostras tratados com OE os micélios apareceram na 6ª semana. E, os resultados mostraram que quanto maior a concentração do OE, maior a resistência à biodeterioração, pois a cada 25% de aumento na concentração, aumentou a resistência em 1 semana. Para todos os sistemas não se observou diferença nos tratamentos quanto à espécie de madeira. Ambas, *Eucalyptus* e *Pinus*, apresentaram resultados semelhantes para o mesmo tratamento.

Os resultados obtidos no ensaio de apodrecimento acelerado mostraram que o CTO e seus derivados são adequados como preservativo para madeiras de rápido crescimento, pois aumentam a resistência à podridão branca, porém com algumas observações que serão apontadas a seguir. As amostras que apresentaram melhor resultado de resistência ao ataque do fungo de podridão branca foram as tratadas com DTO e com OE nas quais os micélios só apareceram nas 6ª semanas. E o aumento da concentração do OE aumenta a resistência a biodegradação. Este aumento na resistência pode ser devido à alta concentração do ácido oleico e de insaponificáveis do OE, conforme sugere alguns pesquisadores como Davidson et al. (1999), Walter et al. (2004), Hashim et al. (2009), Clausen et al. (2010), Dias (2015), Rabello et al. (2017) e Godoy et al. (2018).



Pesquisas ainda são necessárias para identificar as substâncias insaponificáveis presentes nas amostras de Tall Oil.

Medida do ângulo de contato – Goniometria: A Tabela 8 mostra as imagens obtidas no ensaio goniométrico e as medidas dos ângulos de contato. Os resultados mostraram que os corpos de prova tratados com as amostras de CTO, DTO e o OE, melhoram a ação de repelência à água. Com relação à direção do plano (transversal, longitudinal radial e longitudinal tangencial), os resultados não apresentaram variações significativas, mostrando que a impermeabilidade que o produto preservativo oferece é a mesma em todos os planos.

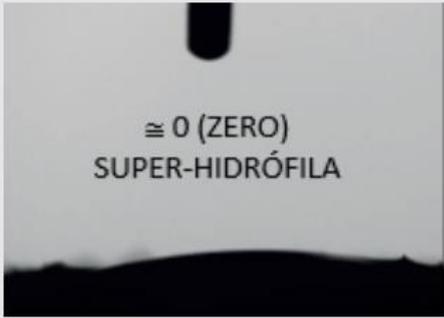
As amostras de Pinus sem tratamento apresentaram ângulo de contato próximo de 0 (zero), mostrando serem super-hidrófilas; e as amostras de Eucalyptus, nas mesmas condições, apresentaram variações do ângulo de contato entre 23° e 26°, mostrando serem hidrófilas.

Todas as amostras, tanto do pinus quanto do eucalipto, submetidas aos tratamentos com CTO, DTO e OE, apresentaram comportamento intermediário entre a hidrofiliidade e a hidrofobicidade com ângulo de contato variando entre 56° e 70°, independente da concentração dos sistemas preservativos. Este resultado mostra que o os sistemas em estudo, diminui a hidrofiliidade.

Mesmo mantendo comportamento intermediário entre a hidrofiliidade e a hidrofobicidade com ângulo de contato, a variação do ângulo de contato da amostra tratada com OE é menor do que as amostras tratadas com o CTO e o DTO. Este resultado pode ser devido à alta concentração de insaponificáveis na amostra de OE.

Segundo Koski (2008) os tratamentos não biocidas agem de forma hidrofóbica, retardando ou prevenindo a colonização por fungos; portanto os sistemas preservativos testados possuem potencial como preservantes para madeira.

Tabela 8. Resultados da Goniometria

Sistemas preservativos	<i>Pinus elliottii</i>	<i>Eucalyptus grandis</i>
SEM TRATAMENTO	 <p>≅ 0 (ZERO) SUPER-HIDRÓFILA</p>	 <p>23 – 26° HIDRÓFILA</p>
CTO e DTO	 <p>64 – 70° INTERMEDIÁRIA</p>	 <p>64 – 70° INTERMEDIÁRIA</p>
OE	 <p>56 - 58° INTERMEDIÁRIA</p>	 <p>62 - 64° INTERMEDIÁRIA</p>

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir do ensaio de apodrecimento acelerado observou-se que os sistemas preservativos com CTO, DTO e OE melhoram a classe de resistência à podridão branca.

A literatura descreve que a resistência à biodeterioração dos diversos Tall Oil's é devida somente a hidrofobicidade. Esta informação não se comprova nos resultados dos ensaios realizados neste trabalho. As três amostras apresentaram grau de hidrofobicidade semelhantes, porém os sistemas que apresentaram maior resistência ao fungo de podridão branca foram com OE e DTO.

Verificou-se que o aumento da concentração de ácidos graxos, aumenta a hidrofobicidade e este aumento não é proporcional à resistência ao apodrecimento, mostrando que a presença dos insaponificáveis também contribuem para o aumento desta resistência. E, este aumento contraria Koski (2008), onde afirma que a resistência ao apodrecimento se deve somente a hidrofobicidade.



Então, não é somente a hidrofobicidade que inibe a ação dos microorganismos. A alta concentração do ácido oleico, a presença de insaponificáveis e a estabilidade quando ao índice de acidez e ao índice de saponificação podem ser indicativos na melhor resistência à biodegradação. Conforme a literature, o ácido oleico e os insaponificáveis podem ser os precursores dessa resistência.

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

Esta pesquisa deverá ser estendida para outras análises de caracterização das substâncias insaponificáveis, auxiliando no entendimento da composição das amostras de Tall Oil, relacionando com a resistência à biodeterioração sobre a madeira, e isso está sendo providenciado para amparar possíveis conclusões a serem feitas nas publicações organizadas no futuro.



REFERÊNCIAS

- AHN, S. H.; OH, S. C.; CHOI, I.; HAN, G.; JEONG, H.; KIM, K.; YOON, Y.; YANG, I. Environmentally friendly wood preservatives formulated with enzymatic-hydrolyzed okara, copper and/or boron salts. *Journal of Hazardous Materials*, v. 178, p. 604-611, 2010.
- AHN, S. H.; OH, S. C.; CHOI, I.; KIM, K.; YANG, I. Efficacy of wood preservatives formulated from okara with copper and/or boron salts. *Journal Wood Science*, v. 54, p. 495-501, 2008.
- ALFREDSEN, G.; FLAETE, P. O.; TEMIZ, A.; EIKENES, M.; MILITZ, H. Screening of the efficacy of Tall Oils against Wood decaying fungi. The international research group on wood preservation. IRG/WP 04-30354, 2004.
- ANITA, S. H.; FATRIASARI, W.; ZULFIANA, D. Utilization of biopulping black liquor as preservative to fungal attack on jabon wood (*Anthocephalus cadamba* Miq.). *Teknologi Indonesia*, n.37, v.3, p. 147-153, 2014.
- ARO, T., FATEHI, P. Tall Oil production from black liquor: Challenges and opportunities. *Separation and Purification Technology*, V. 175, P. 469 – 480, 2017.
- BIERMANN, C. J. Kraft spent liquor recovery (4). *Handbook of pulping and papermaking*. 2 ed, p. 101-122, 1996.
- BURKARTES, E. Desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas de politetrafluoretileno. 2010. 138 f. Tese (Doutorado em Física) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- CLAUSEN, C. A., COLEMAN, R. D., YANG, V. W. Fatty Acid-Based Formulations for Wood Protection against Mold and Sapstain. *Forest Products Journal*, v. 60, n. 3, 2010.
- DIAS, L. S. Efeito da matéria insaponificável do óleo de palma (*Elaeis guineensis*) na estabilidade oxidativa de óleo de soja sob estocagem acelerada em estufa. Dissertação de mestrado, 108 f. 2015.
- DAVIDSON, W. S., SAXENA, R. K., GUPTA, R. The fungistatic action of oleic acid. *Current Science*, v. 76, n. 8, p. 1137-1140, 1999.
- DURMAZ, S.; ERISIR, E.; YILDIZ, U. C.; KURTULUS, O. C. Using Kraft Black Liquor as A Wood Preservative. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*. n. 195, p. 2177 – 2180, 2015.
- EIKENES, M.; ALFREDSEN, G.; CHRISTENSEN, B. E.; MILITZ, H.; SOLHEIM, H. Comparasion of chitosans with different molecular weights as possible wood preservatives. *Journal Wood Science*, n. 51, p. 387-394, 2005.
- GODOY, I. J., MORAES, A. R. A., SANTOS, J. F., MICHELOTTO, M. D., BOLONHEZI, D., FREITAS, R. S., CAVICHIOLI, J. C., CARVALHO, C. R. L. C., MARTINS, A. L. M. Cultivares de amendoins alto oleicos: uma inovação para o mercado produtor e consumidor brasileiros. *O agrônomo*, v. 70. Disponível em: <<http://oagronomico.iac.sp.gov.br/?p=1148>>, 2018.
- GORGIJ, R.; TARMIAN, A.; KARIMI, A. N. Effect of chitosan on the mold resistance of wood and its surface properties. *International Journal of Lignocellulosic Products*. n. 1, v. 1, p. 39-49, 2014.



HASHIM, R.; BOON, J. G.; SULAIMAN, O.; KAWAMURA, F.; LEE, C. Y. Evaluation of the decay resistance properties of *Cerbera odollam* extracts and their influence on properties of particleboard. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 63, p. 1013-1017, 2009.

HYVÖNEN, A.; PILTONEN, P.; NIINIMÄKI, J. Tall Oil/water – emulsions as water repellents for scots pine sapwood. *Holz als Roh-und Werkstoff*, n. 64, p. 68-73, 2006.

ISENMANN, A. F. *Química a partir de recursos renováveis*. 1 ed., Timóteo-MG, 2012.

ISLAM, Md. S., CHRISTOPHER, L. P., ALAM, Md. N. Separation and Purification of ω -6 Linoleic Acid from Crude Tall Oil. *Separations*, v. 7(1), 9, Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/separations7010009>>, 2020.

JERMER J.; BERGMAN Ö.; NILSSON T. Fungus cellar and field tests with Tall Oil derivatives. Final report after 11 years' testing. The international research group on wood preservation. *Anais... 24th Annual Meeting in Orlando, Florida, USA, 16-21 May, 1993*.

KOSKI, A. Applicability of crude Tall Oil for wood protection. 2008. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Processos e de Engenharia Ambienta - Faculdade de Tecnologia - Universidade de Oulu, Finlândia, 2008.

KWON, H. S.; MOON J. H.; LEE U. D.; YOON J. J.; WALSUM G. P. V.; UM B. H. Fractionation and gasification of black liquor derived from kraft pulping. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, n. 34, p. 122–129, 2016.

MAGEE, T. V., ZINKEL, D. F. Composition of American Distilled Tall Oils. *Thomas V. JAOCS*, v.69, n. 4, 1992.

MAOZ, M.; MORREL, J. J. Ability of chitosan to limit wood decay under laboratory conditions. The international research group on wood protection. *IRG/WP 04-30339*, 2004.

McGUIRRE, J. M., POWIS, P. J. Gas Chromatographic Analysis of Tall Oil Fractionation Products After Methylation with N,N-Dimethylformamide Dimethylacetal. *Journal of Chromatographic Science*, v. 36, 1998.

PAAJANEN, L., RITSCHKOFF, A.C. Effect of crude Tall Oil, linseed oil and rapeseed oil on the growth of decay fungi. *The International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 02-30299*, 2002.

PANDA, H. *Handbook on Tall Oil Rosin Production, Processing and Utilization*. ASIA PACIFIC BUSINESS PRESS Inc., 2013.

POHL, C. H., KOCK, J. L. F., THIBANE, V. S. Antifungal free fatty acids: A Review. *Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances*, A. Méndez-Vilas (Ed.). Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/266463207>>, 2011.

RABELLO, A.S., MIRANDA, L., PEREIRA, M.C., VALENTE, V.M.M., OLIVEIRA, C.R. Caracterização e avaliação da atividade fungicida de extrativos de madeira em fungos do gênero *Trichoderma* e *Rhizoctonia*. *Natureza online*. V. 15 (2), p. 001-007, 2017.



RAMOS, L. P.; GARCIA, J. N. Tall Oil: uma fonte de breu ainda pouco usada no país. Informativo ARESB, n. 93, nov. 2007.

ROSS, J., PERCY, J. H., Chemical treatment of black liquor and Tall Oil. Colgate-Palmolive- -Peet Company: Depositante. United States Patent Office 2, 296, 952. Patented Sept. 29, 1942.

SALES, H. J. S. Esterificação seletiva para a separação de esteróis, ácidos resínicos e ácidos graxos do residuo oleoso de madeira (Tall Oil). Instituto de Química - Departamento de Química Orgânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007. 167 p. Tese de Doutorado.

SATTOLO, N. M. S.; BRITTO, D. de; ASSIS, O. B. G. Quitosana como fungicida em madeiras Pinus sp. empregadas na confecção de caixas “K”. Brazilian Journal of Food Technology, v. 13, n. 2, p. 128-132, abr./jun. 2010.

SINGH, T.; VESENTINI, D.; SINGH, A. P.; DANIEL, G. Effect of chitosan on physiological, morphological, and ultrastructural characteristics of wood-degrading fungi. International Biodeterioration & Biodegradation, n. 62, p. 116-124, 2008.

SIVRIKAYA; CAN, A. Effect of weathering on wood treated with Tall Oil combined with some additives. Maderas. Ciencia y tecnología n. 18, v.4, p. 723-732, 2016.

SOUZA, R. V.; DEMENIGHI, A. L. Tratamentos preservantes naturais de madeiras de floresta plantada para a construção civil. Mix Sustentável, Ed. 05, v. 3, n.1, 2017.

TEMIZ, A.; ALFREDSSEN, G.; EIKENES, M.; TERZIEV, N. Decay resistance of Wood treated with boric acid and Tall Oil derivates. Bioresource Technology, n.99, p. 2102-

TORR, K. M.; SINGH, A. P.; FRANICH, R.A. Improving stiffness of lignocellulosics through cell wall modification with chitosan melamine co-polymers. New Zealand Journal of Forestry Science, n.36, p. 87–98, 2006.

TREU, A.; LARNOY, E.; MILITZ, H. Leaching of new environmental friendly wood protection agents. In: BERGSTEDT, A. 5., 2009, Copenhagen: Denmark. Anais... 75 Proceedings of the 5th meeting of the Nordic-Baltic Network in Wood Material Science and Engineering, n. 43, p. 33-40, 2009.

VÄHÄOJA, P.; PILTONEN, P.; HYVÖNEN, A. NIINIMÄKI; JALONEN, J.; KUOKKANEN,T. Biodegradability studies of certain wood preservatives in groundwater as determined by the respirometric bod oxitop method. Water, Air and Soil Pollution, n. 165, p. 313-324, 2005.

VIVIAN, M. A., GROSSKOPF, É. J., NUNES, G. C., ITAKO, A. T., MODES, K. S. Qualidade e eficiência de produtos naturais no tratamento preservativo das madeiras de Araucaria angustifolia, Eucalyptus viminalis e Pinus taeda, Revista de Ciências Agroveterinárias, v. 19, n. 1, 2020.

WALTER, D., RAYNOR, L., MITCHELL, A. WALKER, R. WALKER, K. Antifungal activities of four fatty acids against Plant Pathogenic fungi. **Mycopathologia**, v.157, p. 87–90, 2004.