

**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Aplicação de um quaternário amoniaco visando melhorar o
desempenho da madeira tratada com octaborato de sódio**

Jackson Marcelo Vidal

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Ciências, Programa: Recursos Florestais.
Opção em: Tecnologia de Produtos Florestais

**Piracicaba
2011**

Jackson Marcelo Vidal
Químico

**Aplicação de um quaternário amoniaco visando melhorar o desempenho da
madeira tratada com octaborato de sódio**

Orientador:
Prof. Dr. **IVALDO PONTES JANKOWSKY**

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Ciências, Programa: Recursos Florestais.
Opção em: Tecnologia de Produtos Florestais

Piracicaba
2011

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA - ESALQ/USP**

Vidal, Jackson Marcelo

Aplicação de um quaternário amoniacal visando melhorar o desempenho da madeira tratada com octaborato de sódio / Jackson Marcelo Vidal. - - Piracicaba, 2011.
81 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2011.

1. Amônia 2. Cupim 3. Madeira - Tratamento 4. Lixiviação 5. Pinheiro 6. Preservação da madeira 7. Octaborato de Sódio I. Título

CDD 634.9751
V648a

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

Aos meus pais, *in memoriam*
Armando Vidal da Silva e Lavínia Ferreira Vidal

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” e ao Departamento de Ciências Florestais pelo apoio e profundo aprendizado alcançado durante o período da pós graduação.

A Montana Química S/A pela oportunidade e pelo incondicional apoio oferecido durante todo o andamento do curso, meu sincero agradecimento em especial aos Srs. Dulcídio Ramires Macedo, Rogildo Gallo e Aldo Gandolfi Jr, pela liberdade e confiança depositada.

Ao Dr. Ennio S. Lepage pelo incentivo e insistência pelo fazer correto, conselhos e direcionamento para o melhor andamento do trabalho.

Ao Prof.IVALDO P. Jankowsky pelo censo crítico diferenciado, ajuda, muita ajuda, paciência e exemplar vontade de ensinar.

Ao Felipe N. Nabas pela fundamental e imensurável ajuda oferecida. Obrigado!

Ao Laboratório Instrumental da Montana Química, nas pessoas: Sueli T. Miyazato, Bianca Meneguetti Lima e Ana Carolina dos Reis.

A minha esposa Christiane Ribeiro pelo apoio e inspiração e, para você minha pequena Sofia, o combustível que estava faltando, para que eu tivesse forças para cruzar a linha de chegada.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Ciências Florestais.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO	9
ABSTRACT	11
LISTA DE FIGURAS	13
LISTA DE TABELAS	15
1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 Aspectos ambientais	21
3.2 Biodeterioração	23
3.3 Preservação de madeiras	26
3.4 Fixação dos preservativos na madeira	30
3.5 Os boratos na preservação de madeiras	34
3.6 Estudos relativos à fixação do boro na madeira	37
4 MATERIAL E MÉTODOS	41
4.1 Planejamento experimental	41
4.2. Corpos de prova	42
4.3 Compostos químicos	43
4.4 Procedimentos de impregnação	43
4.5 Ensaio de lixiviação	45
4.6 Ensaio de resistência à cupins	46
4.7 Delineamento estatístico	47
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1 Resultados da impregnação	49
5.2 Resultados do ensaio de lixiviação	50
5.3 resultados do ensaio de cupins	55
6 CONCLUSÕES	61
REFERÊNCIAS	63
ANEXOS	71

RESUMO

Aplicação de um quaternário amoniacoal visando melhorar o desempenho da madeira tratada com octaborato de sódio

Com a evolução da civilização, a busca pela praticidade e durabilidade dos materiais desafia a pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais e produtos. A preservação de madeiras tal como hoje a conhecemos, iniciou-se a partir da segunda metade do século XIX e, também vem se expandindo e impulsionando a busca por novos desenvolvimentos. Neste contexto, os boratos são preservativos amplamente reconhecidos e eficazes devido às suas características apreciáveis. Custo vantajoso, reduzido impacto ambiental, largo espectro de ação, o credenciam como um preservativo potencial para o desenvolvimento de estudos no sentido de redução de sua taxa de lixiviação. O objetivo deste trabalho foi avaliar a possibilidade de redução da lixiviação de uma composição contendo octaborato dissódico tetrahidratado e um quaternário graxo amoniacoal, em madeira de *Pinus elliotii*, tratada sob pressão. Avaliou-se também a interferência da adição do quaternário graxo amoniacoal, frente ao ataque de cupins de madeira seca. Amostras de madeira foram tratadas para as retenções de 2,8 kg/m³ e 4,5 kg/m³ em B₂O₃, variando-se a proporção do quaternário amoniacoal de 0,0%, 1,0%, 1,5% e 2,0%. Um conjunto de amostras foi submetido ao ensaio de lixiviação, com coletas de água nos períodos de 1, 2 e 4 horas. Após estas coletas, os corpos de prova foram retirados do sistema de lixiviação e, secos à temperatura ambiente por 16 horas. Passado este período, os corpos de prova retornaram à lixiviação, e coletas foram reiniciadas após 8, 16 e 48 horas. Os volumes de água lixiviada foram submetidos à análise por meio de absorção atômica. O desempenho dos corpos de prova tratados em igual condição foi também avaliado quanto à resistência ao ataque de cupins de madeira seca (*Cryptotermes brevis*). Os resultados obtidos neste trabalho demonstraram que a adição do quaternário graxo amoniacoal, não altera alterou significativamente a permanência do octaborato na madeira, mas é importante a continuidade nos estudos dado o aspecto sinérgico positivo em relação à prevenção quanto ao ataque de cupins de madeira seca.

Palavras-chave: Preservação de madeiras; Boratos; Quaternários amoniacoais; Lixiviação; Cupins de madeira seca; *Pinus elliotii*

ABSTRACT

Application of an ammonium quaternary in order to improve the performance of treated wood with sodium octaborate

With civilization's evolution, the search for practice and durability of materials is a challenge of research and development for new materials and products. The wood preservation as we know today began from second part of XIX century and also is growing and driving forward seeking for new developments. Inside this context, borates are preservatives widely recognized and also are effective due its appreciable features. Advantageous cost, low environmental impact, large action range put this preservative like a potential product to develop studies towards to reduce its leaching rate. The subject of this work was to verify the possibility of reduce leaching rate of the disodium octaborate tetrahydrate in *Pinus ellioti* samples, treated under pressure using tallow ammonium quaternary composition. Were also tested the interference of addition of tallow ammonium quaternary against the attack of dry-wood termites. Samples of wood were treated for retentions of 2,8 kg/m³ and 4,5 kg/m³ in B₂O₃ active ingredient, ranging tallow ammonium quaternary proportion from 0,0%, 1,0%, 1,5% and 2,0%. A group of samples was evaluated in leaching test with water collected in intervals 1, 2 and 4 hours. Then, the wood samples were dry at room temperature conditions. After that, the samples returned to leaching and the water was collected after 8, 16 and 48 hours, then all the collected water samples were analyzed by atomic absorption method. Treated at the same conditions, the performance of wood samples we evaluated against dry-wood termites (*Cryptotermes brevis*). The achieved results in this work demonstrated that addition of tallow ammonium quaternary did not improve octaborate permanence in treated wood; but it is important the studies continuation due the positive synergetic aspect observed with regard to protection against the dry-wood termites attack.

Keywords: Wood preservation; Borates; Ammonium quaternary; Leaching; Dry termites; *Pinus elliotii*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Volume plantado anualmente com espécies dos gêneros <i>Eucalyptus</i> e <i>Pinus</i>	23
Figura 2 - Esquema geral dos componentes químicos da madeira.....	24
Figura 3 - Categorias de uso, condições de exposição e biodeterioradores.....	28
Figura 4 - Estratégias propostas para a redução da lixiviação do boro.....	39
Figura 5 - Esquema do planejamento experimental.....	41
Figura 6 - Esquema do sistema utilizado para impregnação das amostras de madeira.....	44
Figura 7 - Ilustração do sistema utilizado para impregnação das amostras de madeira.....	45
Figura 8 – Relação entre a quantidade lixiviada de boro e a retenção do elemento na madeira.....	53
Figura 9 - Relação entre a quantidade lixiviada de boro e a retenção do elemento na madeira, em função da concentração de DOT/BAC ..	53
Figura 10 - Relação entre a quantidade lixiviada de boro e a retenção do elemento na madeira, variando-se a quantidade de Armosoft E.....	54
Figura 11 - Condução do ensaio de resistência da madeira ao ataque de cupins.....	59
Figura 12 - Desgastes provocados pelos cupins durante o ensaio.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Consumo energético para a produção de uma tonelada de material...	22
Tabela 2 - Emissão e retenção de carbono na produção de materiais construtivos.....	22
Tabela 3 - Identificação dos tratamentos e quantificação dos corpos de prova..	42
Tabela 4 - Notas do desgaste provocado por cupins, no ensaio de resistência biológica.....	47
Tabela 5 – Valores médios das retenções alcançadas (em kg de B ₂ O ₃ /m ³ de madeira)	49
Tabela 6 - Valores médios acumulados, em partes por milhão (ppm), do ensaio de lixiviação do boro.....	50
Tabela 7 - Valores médios acumulados em g(boro)/m ³ (de madeira tratada), do ensaio de lixiviação.....	51
Tabela 8 - Análise de variância para os resultados de lixiviação do boro	51
Tabela 9 - Comparação de médias da interação entre as concentrações de DOT/BAC e Armosoft E	51
Tabela 10 - Valores médios do grau de desgaste dos conjuntos de corpos de prova utilizados no ensaio de cupins	56
Tabela 11 - Comparação entre amostras, por meio do teste de Mann-Whitney ...	57
Tabela 12 – Comparação numérica entre amostras, excluídas as testemunhas, pelo teste de Mann-Whitney	58

1 INTRODUÇÃO

Os preservativos para madeira devem reunir requisitos capazes de oferecer a proteção necessária e adequada à utilização das madeiras, sem apresentar riscos às pessoas e ao meio ambiente. E, com certeza, o desenvolvimento de novos conceitos da sociedade atual, em relação ao uso de produtos químicos, estimula a moderna preservação de madeiras a rever normas técnicas e buscar produtos seguros capazes de preencher espaços dos tradicionais preservantes.

Muitos preservativos para madeira, tais como os cobre azoles, os quaternários de cobre amoniacais e os “cobres micronizados” (CA-B, ACQ, MCQ) tem sido introduzidos nos Estados Unidos e nos países europeus, mas até agora sem alcançar o desempenho e a resistência à lixiviação observados no arseniato de cobre cromatado (FREEMAN et al., 2008).

De acordo com Tufolo Neto (2010), o Brasil produz $1,3 \times 10^6$ m³/ano de madeira tratada em autoclave, sendo que a maior parte dessa madeira é impregnada com o arseniato de cobre cromatado tipo C (CCA-C). Cerca de 60% da produção ($0,78 \times 10^6$ m³/ano) destina-se ao setor rural, na forma de moirões, estacas e madeira para construções rurais de uma forma geral; enquanto que o setor da construção civil consome $0,2 \times 10^6$ m³/ano, principalmente na forma de madeira, roliça ou serrada, para usos estruturais.

Em situações de uso em que a madeira não está em contato direto com o solo ou sujeita às intempéries, tais como o madeiramento aéreo ou estrutural de construções rurais ou construções urbanas; o tratamento da madeira com boratos pode ser uma alternativa viável e com menor potencial contaminante.

Os boratos apresentam características atrativas ao uso como biocida na preservação de madeiras, devido suas características particulares (HUMPHREY et al., 2002). Com custo favorável, reduzido impacto ambiental, largo espectro de ação, estabilidade térmica e fotoquímica, não apresenta cheiro, não é corrosivo aos metais, características que tornam estudos para a redução da taxa de lixiviação do boro, em

ambientes sujeitos à ação das intempéries, um fator de grande importância para este preservativo (MOHAREB et al., 2004).

A eficiência dos boratos vai desde o combate aos insetos xilófagos (cupins e brocas) até a prevenção contra o ataque dos fungos apodrecedores. Entretanto, a eficiência das formulações contendo boro está intimamente ligada à retenção alcançada durante o processo de tratamento e, principalmente, na sua manutenção na madeira enquanto esta se encontrar em serviço (DE JONGE, 1986).

Os compostos a base de boro são preservantes potenciais, que reúnem muitas características favoráveis, dentro do contexto atual da preservação de madeiras. O renovado interesse pelo boro está principalmente relacionado à necessidade da indústria e dos consumidores em se buscar sistemas químicos mais amigáveis para a preservação de madeiras.

A impregnação da madeira com boro a partir de qualquer processo de tratamento conhecido, estando este isolado ou mesmo combinado com outro preservativo, não representa a real dificuldade. O principal desafio reside no desenvolvimento de formulações mais eficientes contendo boratos, a partir de combinações capazes de permanecer nas madeiras tratadas por um prazo mais longo, proporcionando a eficiente proteção desejada contra a ação dos diversos organismos biodeterioradores.

Considerando que o maior obstáculo ao uso de boratos é a facilidade de lixiviação do produto depois de aplicado à madeira, tem-se como hipótese de trabalho que a adição de uma substância hidrófoba a um composto de boro trará como resultado principal uma melhoria no desempenho da madeira tratada.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Melhorar o desempenho da madeira tratada com octaborato de sódio pela adição de um quaternário graxo amoniacal, aumentando a resistência à lixiviação do boro sem prejudicar seu poder inseticida.

2.2 Objetivos específicos

- Quantificar o efeito de um quaternário graxo amoniacal na permanência do boro em madeira tratada e submetida à lixiviação;
- Avaliar a interferência da adição de um quaternário graxo amoniacal na resistência de madeira tratada com borato, em relação ao ataque de cupins de madeira seca.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aspectos ambientais

Nos dias atuais a sociedade vem enfrentando um desafio ainda não antes experimentado, mas cujos efeitos são intensamente percebidos por todos, o chamado aquecimento global. Neste sentido acordos internacionais, como por exemplo, o Protocolo de Quioto buscam o estabelecimento de um compromisso rígido para a redução da emissão de gases formadores do efeito estufa; dentre os quais se destaca o dióxido de carbono ou CO₂ (BRASIL, 2000).

A Convenção das Nações Unidas sobre as Alterações Climáticas (UNFCCC) reconhece o papel que a silvicultura e os produtos florestais podem exercer na atenuação das mudanças climáticas. Atualmente, a contabilidade da absorção do carbono pelas florestas é amplamente difundida; porém, a contagem do carbono em estado estacionário nos produtos florestais ainda enfrenta dificuldades quanto à melhor forma de quantificação. Estudos demonstram que os produtos florestais mantêm o carbono em estado estacionário ao longo de sua vida em serviço, e a duração do ciclo torna-se um parâmetro fundamental no confinamento deste elemento, que na sua forma gasosa e em excesso, tem demonstrado um potencial efeito deletério ao planeta (DEROUBAIX, 2008).

Neste contexto, a madeira se coloca entre as melhores alternativas no apoio para a mitigação dos efeitos causados pelo efeito estufa. A ampla utilização da madeira, além de contribuir com o aspecto estético das construções, colabora com a redução de custos, uma vez que é possível prolongar sua vida útil. O menor consumo energético e os aspectos relacionados à sustentabilidade também tornam a madeira tratada um material muito atrativo e, isto requer estratégias integradas para o aumento da utilização da ampla variedade de produtos derivados da madeira (YAMAMOTO et al., 2010).

Segundo Pearson (1989), a energia necessária para cortar e transportar uma tonelada de madeira é de 580 kWh. Tendo o consumo energético da madeira como base, têm-se que o custo energético de outros materiais pode ser mais de 100 vezes maior, conforme verificado na Tabela 1:

Tabela 1 – Consumo energético para a produção de uma tonelada de material

Material	Consumo energético (kWh/ton)
Madeira	580
Tijolo	2.320
Cimento	2.900
Plástico	3.480
Vidro	8.120
Aço	13.920
Alumínio	73.080

Fonte: Pearson (1989)

Na Tabela 2 podem ser avaliadas as quantidades de carbono, emitida e sequestrada, na produção de diferentes materiais:

Tabela 2 – Emissão e retenção de carbono na produção de materiais construtivos

Material	Emissão de Carbono (kg/m³)	Sequestro de Carbono (kg/m³)
Madeira Serrada	15	250
Aço	5320	0
Concreto	120	0
Alumínio	22000	0

Fonte: Fergunson et al. (1997)

No Brasil, a área de florestas plantadas encontra-se em plena expansão. Entre os anos de 2004 e 2009, o crescimento médio no país foi de 7,1%. Entretanto, em 2009 o crescimento foi menor em relação aos anos anteriores, muito em função da crise financeira internacional.

A área plantada com Pinus vem diminuindo gradualmente a partir de 2007 (redução de 37mil ha em 2009, em relação ao ano anterior, embora tenha se mantido estável entre 2004 e 2009). Para o Eucalipto, ocorreu expansão de mais de um milhão de hectares na área plantada nos últimos cinco anos, com crescimento acumulado de 41,1% no período, conforme pode ser visualizado Figura 1 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS – ABRAF, 2010).

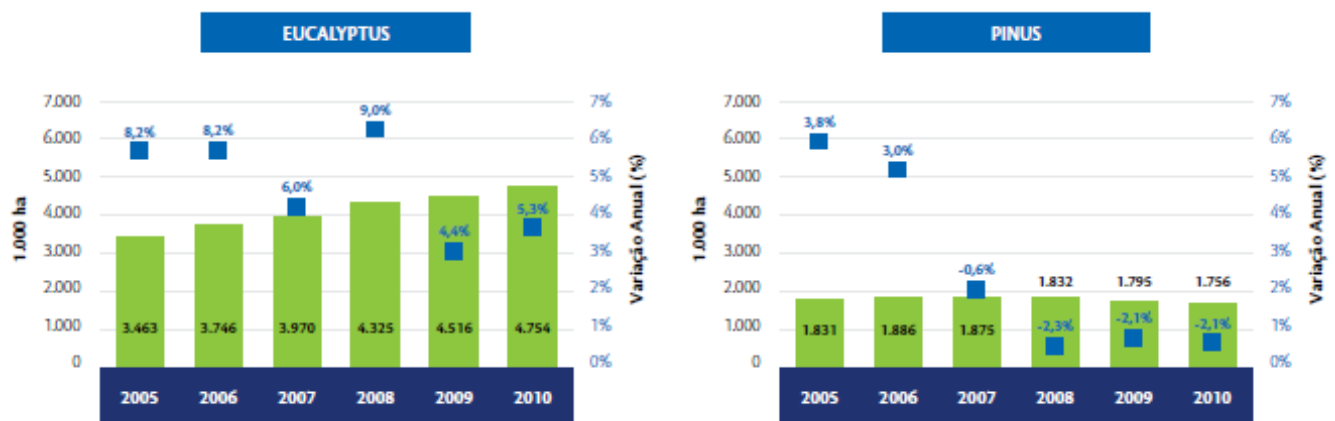


Figura 1 – Volume plantado anualmente com espécies dos gêneros *Eucalyptus* e *Pinus*
Fonte: ABRAF (2010)

O estímulo à utilização da madeira, à pesquisa e à difusão do conhecimento sobre as técnicas mais adequadas no prolongamento de seu ciclo de vida, pode em muito ajudar na mitigação dos problemas ambientais relacionados ao aquecimento global.

3.2 Biodeterioração

A madeira revela sua origem biológica pela complexidade de sua estrutura e pela característica particular de suas propriedades. Sua macroestrutura claramente é ordenada na forma de fibras e, em sua microestrutura residem coordenações atômicas moleculares. A organização estrutural da madeira está disposta pela combinação de

uma série de células agrupadas, com diferentes formatos e funções, formando o tecido fisiológico da árvore viva (VAN VLACK, 1984).

A madeira é um complexo polimérico natural (Figura 2), composto basicamente por celulose (40 – 60%), hemicelulose (10 – 30%), lignina (15 – 35%) e componentes acidentais. As proporções e a composição química das hemiceluloses e da lignina diferem em madeiras de coníferas e de folhosas, enquanto que a celulose é um componente uniforme em todas as espécies (PETTERSEN, 1984)

As madeiras sem tratamento ou mesmo as tratadas, podem sofrer degradação devido à atuação conjunta da intensa lixiviação devido às chuvas, da radiação solar, com subseqüentes períodos de dilatação e contração, e ao serem expostas aos agentes químicos e biológicos (MELO et al., 2010).

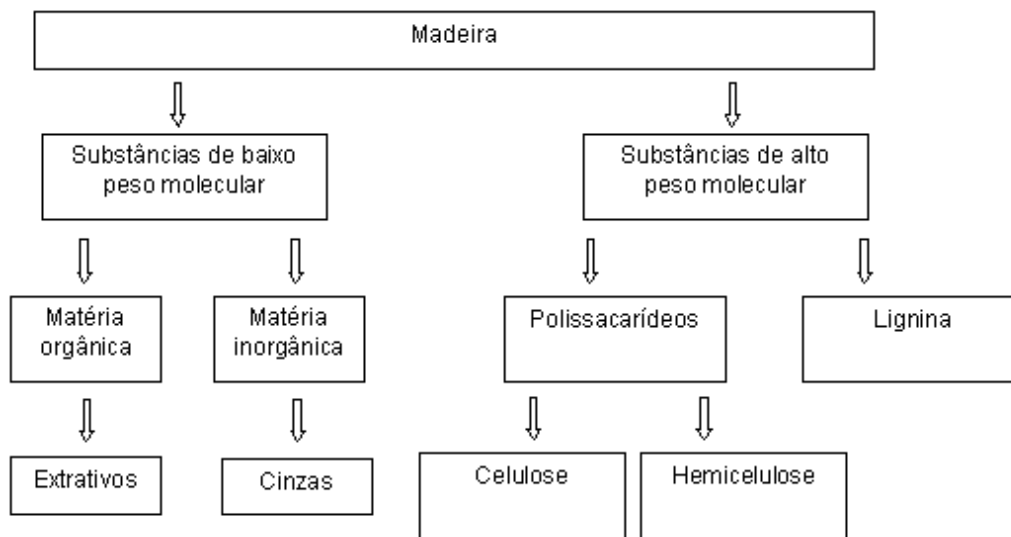


Figura 2 - Esquema geral dos componentes químicos da madeira (Adaptado de Fengel e Wegener, 1989)

Para quase todas as espécies, a porção interna da madeira (cerne) é mais resistente que a porção externa (alburno). A presença de taninos ou outras substâncias fenólicas podem conferir características tóxicas aos agentes deterioradores, capacitando naturalmente a madeira a resistir ao ataque de organismos xilófagos (PAES et al., 2003).

As espécies altamente resistentes à biodeterioração são provenientes de florestas cada vez mais restritas à exploração e, dentre as madeiras comercialmente mais utilizadas, muitas estão sujeitas ao ataque de agentes biodeterioradores. A ação dos organismos xilófagos, além de liberar o CO₂ até então confinado na madeira, representa perda de valor estético e comercial ao setor madeireiro, tornando evidente a necessidade de tratamento preservativo (JANKOWSKY et al., 1993).

Os organismos biodeterioradores são decompositores distintos, atacando os polímeros naturais da parede celular por meio da ação mecânica ou por processos enzimáticos, a fim de tornar a madeira digerível. Os mais prejudiciais e, portanto, os de maior interesse econômico são os fungos (machadores, emboloradores e apodrecedores) e os insetos xilófagos (cupins e brocas de madeira). Apesar de seu ataque não representar maiores danos a estrutura das madeiras, as bactérias podem lentamente deteriorá-las, quando em condições de anaerobiose (OLIVEIRA et al., 1986).

Para que haja a colonização da madeira por fungos, são necessárias condições favoráveis tais como, temperatura, umidade, presença de oxigênio, pH e ausência de substância inibitórias ao crescimento. A questão nutricional é muito importante e, uma vez que a alimentação não esteja disponível, quer seja pela presença de extrativos ou de substâncias químicas inibitórias introduzidas artificialmente, os fungos dificilmente se multiplicarão (NICHOLAS, 1973).

Os fungos promovem a degradação enzimática nas estruturas complexas que compõe a parede celular, muitas das vezes por meio de um mecanismo associado à bactérias, convertendo-as em substâncias mais simples, portanto, de mais fácil absorção pelos organismos (CLAUSEN, 1996).

Os fungos apodrecedores podem ser classificados em três tipos: fungos de podridão mole, de podridão parda e de podridão branca (SALVELA, 2007).

- Fungos de podridão mole: se diferenciam pela capacidade de desenvolvimento em uma situação adversa para outros fungos. Em um ambiente de alta umidade,

inibitório para outros fungos, este realiza o ataque superficial na madeira amolecendo-a e a tornando facilmente removível.

- Fungos de podridão parda: quando as madeiras são atacadas por estes fungos, a coloração mais escura torna-se evidente, devido à degradação das moléculas de celulose presentes na estrutura da parede celular.
- Fungos de podridão branca: podem atacar mais facilmente a lignina, removendo-a na forma de carboidratos, a serem consumidos em sua nutrição. A degradação tem início no lúmen, progredindo na direção da lamela média.

O ataque dos insetos xilófagos é facilmente reconhecido pelos danos provocados nas estruturas de madeira (TREVISAN et al., 2003).

Os cupins ou térmitas são insetos da ordem isóptera, vivem socialmente em colônias, mas também são capazes de viver dentro ou fora da madeira, onde facilmente se multiplicam e se dispersam. Podem ser introduzidos em novos ambientes, quando transportados no interior dos produtos de madeira infestados, se estabelecendo e formando novas colônias. (GALVÃO et al., 2004).

As brocas de madeira ou coleobrocas são a fase larval dos coleópteros, capazes de se alimentar tanto de madeiras secas quanto de madeiras úmidas. Seu desenvolvimento evolui pelos estágios de ovo, larva, pupa e adulto. As larvas utilizam a madeira como alimento e os ofícios observados nas peças de madeiras é o indicativo da saída do inseto adulto. Dentre os insetos xilófagos, depois dos cupins as coleobrocas são os agentes degradadores da madeira mais importantes (COSTA-LEONARDO, 2004).

3.3 Preservação de madeiras

A maioria das espécies de madeiras, quando expostas a condições favoráveis aos organismos xilófagos, naturalmente sucumbe ao processo de degradação. A

utilização de compostos químicos pode aumentar significativamente a durabilidade das estruturas de madeira, com conseqüente redução nos custos de reposição e com o melhor aproveitamento e conservação dos recursos florestais.

De acordo com Johnson (1988), muitas são as estratégias utilizadas na tentativa de reduzir ou eliminar os riscos de biodeterioração da madeira. São comuns normas ou especificações que classificam as situações de risco do ataque biológico e recomendam o processo de tratamento mais adequado.

No Brasil, a especificação técnica que recomenda o tipo de tratamento preventivo em função do uso pretendido para a madeira encontra-se em fase de consulta pública em âmbito nacional e, de acordo com o proposto pela Comissão de Estudos, são relacionadas seis categorias de uso (ilustradas na Figura 3) e os respectivos riscos de degradação. As recomendações de tratamento preventivo são detalhadas no corpo da especificação, de acordo com a aplicação específica da madeira (estruturas, postes, madeiramento aéreo, dentre outras).

Para que as madeiras apresentem durabilidade de longo prazo, processos de tratamento previamente definidos e controlados são fundamentais. É igualmente importante o conhecimento prévio da espécie a ser tratada e, compreender as características físicas da solução de tratamento que atuam na tratabilidade da madeira durante o processo.

Diferentes métodos de tratamento estão hoje disponíveis, podendo ser especificados em função da espécie a ser tratada. O cerne, diferentemente do alburno, é na maioria das vezes refratário ao tratamento preservativo; e algumas espécies possuem cernes com resistência natural ao ataque de insetos e microrganismos. Mas a penetração, a retenção e a distribuição alcançada pelo preservativo químico empregado na porção permeável, durante o processo de tratamento, são determinantes no nível de proteção alcançado (LEBOW, 2010).

Alguns preservativos são mais efetivos que outros, exigindo a necessidade da seleção; mas algumas aplicações não implicam necessariamente na utilização do ingrediente ativo de maior toxicidade (MORRELL, 2008).

CATEGORIA DE USO	CONDIÇÃO DE USO DA MADEIRA	ORGANISMO XILÓFAGO
1	Interior de construções, fora de contato com o solo, fundações ou alvenaria, protegidos das intempéries, das fontes internas de umidade e locais livres do acesso de cupins-subterrâneos ou arborícolas.	Cupim de madeira seca Broca de madeira
2	Interior de construções, em contato com a alvenaria, sem contato com o solo ou fundações, protegidos das intempéries e das fontes internas de umidade.	Cupim de madeira seca Broca de madeira Cupim subterrâneo Cupim arborícola
3	Interior de construções, fora de contato com o solo e protegidos das intempéries, que podem, ocasionalmente, ser expostos a fontes de umidade.	Cupim de madeira seca Broca de madeira Cupim subterrâneo Cupim arborícola Fungo embolorador/manchador Fungo apodrecedor
4	Uso exterior, fora de contato com o solo e sujeitos as intempéries.	Cupim de madeira seca Broca de madeira Cupim subterrâneo Cupim arborícola Fungo embolorador/manchador Fungo apodrecedor
5	Contato com o solo, água doce e outras situações favoráveis à deterioração, como engaste em concreto e alvenaria.	Cupim de madeira seca Broca de madeira Cupim subterrâneo Cupim arborícola Fungo embolorador/manchador Fungo apodrecedor
6	Exposição à água salgada ou salobra.	Perfurador marinho Fungo embolorador/manchador Fungo apodrecedor

Figura 3 – Categorias de uso, condições de exposição e biodeterioradores

Fonte: Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT (2011)

Os preservativos utilizados nas madeiras são geralmente classificados por sua natureza química como oleosos, oleossolúveis e hidrossolúveis. Entre os preservativos oleosos encontram-se o naftenato de cobre e o creosoto; entretanto estes produtos geralmente apresentam inconvenientes como forte odor, dificuldade na aplicação de acabamentos, dificuldade de colagem e sensação oleosa ao toque, e são indicados para situações com o mínimo contato humano possível (HOFFMAN et al., 2002).

Entre outros, destacam-se como ingredientes ativos presentes nos preservativos oleossolúveis o 3-iodo-2-propinilbutil carbamato (IPBC), a cipermetrina, a deltametrina, a ciflutrina, o diclorofluanid, o fipronil, o cobre-8-quinolinolato e as isotiazolonas. Estes ingredientes ativos fazem parte de muitos preservativos formulados e não interferem na

trabalhabilidade das madeiras, por isto são amplamente indicados para tratamentos preventivos e curativos (SCHULTZ et al., 2008).

Os preservativos base água são atualmente os mais utilizados na preservação de madeiras em escala industrial, devido à possibilidade de colagem, aceitação de acabamentos e menor odor pós tratamento. Nos Estados Unidos, dentre os preservativos aquosos mais utilizados, está o arseniato de cobre cromatado do tipo C, conhecido pela sua sigla CCA-C (LEBOW, 2004).

Preservativos em sistemas aquosos são formulados a partir de elementos químicos inorgânicos, e tem longo histórico de uso comercial (PRESTMON, 1994). O arseniato de cobre cromatado pode ser produzido com três diferentes balanceamentos químicos para os ingredientes ativos em base óxida (CuO , CrO_3 e As_2O_5), definidos como tipos A, B e C; enquanto que para o borato de cobre cromatado é previsto apenas um balanceamento para os seus componentes (CuO , CrO_3 e B) de acordo com as normas NBR ABNT 9480/09, 8456/84 e 7511/05 (ABNT, 2011).

Para o CCA, o balanceamento químico recomendado é aquele que efetivamente tem demonstrado eficiência contra os biodeterioradores, guardando as mesmas características funcionais para cada elemento. O cromo atua como fixador dos ingredientes ativos e inibidor de corrosão, o cobre tem função fungicida e o arsênio inseticida, com ação sinérgica fungicida, quando combinado com o cobre (MOSKAL et al., 2002)

A madeira tratada com o preservativo borato de cobre de cromatado (CCB), da mesma forma que a tratada com CCA-C, resiste ao apodrecimento e à infestação de insetos, mesmo quando em contato direto com o solo. A principal diferença entre as formulações do CCB e do CCA está no fato de que o elemento boro, que também atua com a dupla função fungicida e inseticida, confere ao preservativo CCB elevado poder de penetração, podendo mesmo, em razão do teor de umidade da peça, vir a difundir-se, protegendo o cerne da madeira (JANKOWSKY et al., 2011).

Formulações alternativas, ainda que não definitivas, têm sido desenvolvidas a custos mais altos, com desempenho abaixo dos preservativos tradicionais e com limitadas opções no reuso e na disposição das madeiras tratadas. Nos países de maior

histórico na utilização de madeiras preservadas, o CCA-C tem enfrentado limitações de uso. A transição de uso para os preservativos quaternário de cobre amoniacal, tipo D (ACQ-D) ou o cobre azole, tipos B e C (CA-B e CA-C), bem como suas respectivas formulações micronizadas, têm apresentado incertezas; o que de forma geral pode indicar que estas formulações ainda não são definitivas no processo evolutivo do setor da preservação de madeiras (AHMED et al., 2004).

3.4 Fixação dos preservativos na madeira

Um preservativo químico, para que seja considerado ideal à utilização em preservação de madeiras, deve apresentar alguns pré-requisitos tais como ser eficiente (é uma condição básica ao bom desempenho), ser seguro quanto a toxicidade (só deve ser prejudicial aos xilófagos), apresentar resistência a lixiviação, e ainda possuir viabilidade econômica para o mercado consumidor (LEPAGE, 1986).

Perto de seus 80 anos de existência, o preservativo CCA tem sido seguramente o preservativo para madeiras mais estudado. As reações químicas de fixação, responsáveis por evitar a lixiviação dos ingredientes ativos, são dependentes da secagem da madeira, da qualidade da solução preservativa, do processo de tratamento e do condicionamento da madeira após tratamento a fim de que a fixação dos ativos possa ocorrer previamente à sua comercialização (MORRELL et al., 2004).

O período de fixação do CCA pode variar de horas a dias, dependendo da situação climática local (temperatura e, umidade relativa do ar ou se a secagem pós tratamento ocorre com o auxílio de estufas. Quimicamente, um dos mecanismos de fixação dos ativos do CCA ocorre por meio de uma reação de óxi-redução, onde a espécie solúvel cromo hexavalente (+VI) é reduzida para cromo trivalente (+III), que é insolúvel em água. Como resultado, reações de precipitação e de formação de complexos inorgânicos na parede celular da madeira tornam o preservativo praticamente insolúvel ao meio (WONG et al., 2006).

O estado de valência das espécies químicas envolvidas no processo de fixação influencia a toxicidade e a mobilidade dos elementos cobre e arsênio. Estudos sobre a

lixiviação destes ativos presentes no CCA não concluem se estes são lixiviados individualmente, como cobre ou como arseniato de cromo, ou como um complexo formado a partir de ligantes orgânicos ou inorgânicos. É provável que porções de cobre, arsênio e cromo sejam lixiviados da madeira tratada ligados aos extrativos solúveis em água. O cobre e o cromo lixiviam na forma de complexos com ligantes orgânicos e são provavelmente menos adsorvidos pela matéria orgânica presente no solo, por isso, possuem maior mobilidade ou diferentes comportamentos no meio ambiente (LEBOW, 1996).

O processo de lixiviação é também intensificado quando a madeira é exposta em contato com um fluxo contínuo de água corrente, na presença de ácidos orgânicos solúveis em água, presentes nos solos ácidos. A espécie de madeira, o local, a característica do preservativo, podem favorecer o processo de lixiviação do cobre em madeiras tratadas. Entre os ácidos orgânicos, os ácidos láctico, malônico, húmico e fúlvico são importantes agentes de desacoplamento do cobre das madeiras tratadas (COOPER et al., 2001).

Algumas propriedades da madeira tais como o pH, quantidade de extrativos e estrutura da lignina podem atuar isoladamente ou em conjunto no processo de fixação. As reações de fixação dos preservativos são altamente influenciadas pelos fatores de tratamento, balanceamento químico da formulação e processo de tratamento (KARTAL et al., 2000).

Nos últimos anos, a indústria de preservação americana tem desenvolvido formulações para uso em situações de menor risco biológico. Estas novas formulações contêm o elemento cobre como o ingrediente ativo principal e incluem um co-biocida que pode ser orgânico ou inorgânico. O primeiro preservativo desta geração se baseou na solubilização do cobre em uma solução aquosa amoniacal contendo monoetanolamina. Entre os principais preservativos definidos como os de nova geração estão o quaternário de cobre amoniacal (ACQ), o cobre azol (CA-B) e o borato de cobre amoniacal (ACB) e o "*copper xylogen*" (Cu-HDO) (FREEMAN et al., 2005). Por muitos anos acreditou-se que perda da amina durante a volatilização, seguida da formação de sais insolúveis de cobre no interior da madeira, fosse o principal e único mecanismo de

fixação (HUMAR et al., 2006). Embora as reações de fixação do cobre ainda não estejam totalmente definidas, podem ser justificadas pelas reações de complexação ocorridas durante os mecanismos de troca iônica, com os grupos carboxílicos e fenólicos presentes na madeira (PAKKRAS et al., 2009).

O preservativo ACQ, tido como um dos produtos de nova geração é composto da combinação de cobre-amina-quaternário de amônio. Neste caso, o quaternário de amônio (simplesmente denominado *quat*) que pode ser o cloreto de didecil dimetil amônio, o carbonato dimetil amônio ou o cloreto de belzalcônio, é introduzido junto ao conjunto cobre-amina (PRESTON et al., 2008).

Os quaternários amoniacais (Quat's) apresentam um longo espectro de atividade biocida nas diferentes faixas de pH. Por isso são utilizados em muitas aplicações industriais, tais como agricultura, área hospitalar e indústria têxtil. Eles são eficientes agentes fungicidas, bactericidas e controlam viroses, embora possa haver poucos sinais de ameaça às demais formas de vida (GRABINSKA-SOTA, 2006).

Os Quat's são produzidos a partir de reações por substituição nucleofílica das aminas terciárias pelo haleto de alquila, cloreto de benzila ou moléculas similares (FREDELL, 1994). Segundo Yang (2007), os compostos Quat's são caracterizados pela presença dos radicais alquila ou benzila (R1 e R4), ligados ao nitrogênio por ligações covalentes e X- representa um ânion eletronegativo, geralmente o íon cloreto. O átomo de nitrogênio, por utilizar seus elétrons livres na formação dos Quat's, assume a carga positiva, atraindo o íon haleto.

As propriedades fungicidas e bactericidas dos Quat's estão relacionadas às propriedades químicas do cátion tensoativo. Quat's são compostos com caráter positivo e são naturalmente atraídos por substâncias carregadas negativamente, tais como as proteínas essenciais de fungos e bactérias existentes nas suas estruturas e nas atividades enzimáticas celulares. Os Quat's são conhecidos por exercer sua atividade biocida a partir da desorganização e pela desnaturação de proteínas. A ação inibitória é iniciada pela adesão à parede celular do micro-organismo, resultando em mudança na polaridade da membrana citoplasmática. Como efeito, poderá ocorrer à ruptura física da

membrana, com conseqüente dissipação da força motriz da bomba de prótons e a perda da atividade enzimática, associada à membrana (GILBERT et al., 2005).

Mecanismos de troca iônica com os ânions induzidos ativos na madeira, provavelmente venham a ser as reações predominantes dos sais de quaternário de amônio, podendo também haver interações eletrostáticas na fixação do sal de quaternário (LEE et al., 2010).

A eficácia dos quaternários como bactericidas, é dependente do comprimento da cadeia carbônica associada ao nitrogênio central da molécula. Os quaternários mais utilizados para o tratamento de madeiras que ficarão fora do contato e em contato com o solo são o cloreto de didecildimetil amônio e o cloreto de benzalcônio. (ZABIELSKA-MATEJUK et al., 2006).

As novas formulações, contendo o elemento cobre como ingrediente ativo, podem trazer o inconveniente da lenta e frágil fixação do cobre, especialmente em se tratando de madeiras tratadas em altas retenções. Para estas retenções, estudos mostram lixiviações superiores a 35% nos sistemas que combinam cobre e amina, quando expostas em situação favoráveis à lixiviação (UNG et al., 2005).

Implicações práticas sugerem que a melhor formação dos complexos combinados entre metais e azóis pode também interferir, acentuando ou reduzindo a atividade biocida. Outro ponto significativo na queda de desempenho está relacionado ao complexo cobre-azol ser perdido por precipitação ou cristalização no tanque de tratamento, ainda na solução preservativa, antes de a madeira receber o tratamento (EVANS et al., 2008). As mais recentes formulações de ACQ e CA-B, ao invés de utilizarem cobre em solução de amina, contém partículas de cobre nanométricas (entre 1 e 700 nm, com tamanho médio de 300 nm), chamadas pelos fabricantes de preservativos de cobre “micronizado”. As partículas presentes nas formulações “micronizadas” encontram-se na forma de suspensão, dispersas em uma solução polimérica, e são impregnadas na madeira através de tratamento em autoclave com aplicação de vácuo e pressão. Após o tratamento as partículas são capazes de sofrer forte adesão, a partir da interação do conjunto solução polimérica/fibras da madeira, de forma similar ao que ocorre nas tintas. É possível que menor quantidade de partículas

ionizadas esteja ainda associada às nanométricas, e reagirão por mecanismo de troca iônica na forma ionizada (Cu^{2+}) (FREEMAN et al., 2008).

3.5 Os boratos na preservação de madeiras

Dentro da linha dos preservativos inorgânicos para o tratamento de madeiras, há alguns anos tem se intensificado o interesse na utilização de preservativos de baixa toxicidade as pessoas, animais e ao meio ambiente. Os boratos, por apresentarem esta característica, são recomendados e seguidamente reafirmados pela Associação Americana dos Preservadores de Madeiras (AWPA, 2010a). Porém, os boratos apresentam restrição de uso em ambientes sujeitos a intempéries, em contato direto com água corrente ou em contato direto com o solo. Mas mesmo com tais limitações, alguns boratos têm sido utilizados em ambientes externos, protegidos por acabamentos superficiais, e o interesse no desenvolvimento de novas formulações contendo o boro tem crescido devido às preocupações e restrições ambientais seguidamente apresentadas pelos outros tratamentos preservativos (FOSTER et al., 1991). Os compostos à base de boro devem ser utilizados para o tratamento de estruturas de madeira que permanecerão fora do contato com o solo e protegidos de fontes de umidade, podendo ser inseridos na madeira por meio do processo a pressão, imersão, pulverização ou pincelamento (REEB, 2006), e são muito efetivos contra fungos apodrecedores, brocas e cupins (GENTZ et al., 2006).

As principais moléculas utilizadas (derivadas do borato de sódio), são o octaborato de sódio, o tetraborato de sódio, o pentaborato de sódio e o ácido bórico, que devem conter pureza superior a 98% (AWPA, 2010b).

Conforme Lloyd et al. (1999) demonstraram, bactérias, fungos e insetos xilófagos são altamente suscetíveis quando expostos a altas concentrações de boro. Contra bactérias, os compostos a base de boro são amplamente utilizados em muitos produtos tais como antisépticos, preservativos para madeira, em alimentos e na indústria de cosméticos. Os insetos, ao ingerirem os boratos têm a flora intestinal formada por

protozoários comprometida; impossibilitando-os de realizar a digestão da celulose. Os fungos são também afetados pela toxicidade dos compostos de boro.

O octaborato dissódico tetrahidratado, o ácido bórico e o tri-metil-borato são potentes cupinícidas. A eficiência destes foi avaliada em ensaios de laboratório, quando aplicados em madeira de *Pinus radiata* e de *Eucalyptus regnans* contra o ataque de cupins *Coptotermes acinaciformis*. Como resultado, houve notória diferença na perda de massa e taxa de mortalidade entre os boratos ensaiados em suas diferentes retenções, para as madeiras tratadas e as não tratadas. Passados as oito semanas de ensaio, os resultados sugeriram que a retenção de 0,24% m/m (massa/massa), em equivalente de ácido bórico (EAB), causou significativa mortalidade de cupins, e retenções mais altas (2,0% m/m em EAB) controlaram o ataque dos cupins nas madeiras tratadas. Os resultados apresentados pelo ensaio indicaram que a mínima retenção efetiva contra cupins é 1,0% m/m em EAB no tratamento das madeiras (TAMASHIRO et al., 1987). O produto de marca comercial Boracol 10-2 BD (fabricado pela empresa canadense Sansin Corp.), relata como principais benefícios dos boratos a toxicidade muito baixa aos mamíferos, a apresentação de profunda penetração nas madeiras (incluindo o cerne impermeável), o fato de ser praticamente inodoro, não inflamável, além de abranger um maior espectro de atividade que os preservativos convencionais para madeira. É fornecido em forma de solução, contendo os ativos octaborato dissódico tetrahidratado e quarternário de amônio, dissolvidos em glicol (VIDOVIC, 2009). Os preservativos convencionais têm uma longa trajetória na história da preservação. Entretanto, os boratos elencam uma extensa lista de benefícios que não devem ser ignorados, quando da elaboração de formulações para a proteção de madeiras (CHEN et al., 2010). Segundo Murphy (1990), o processo difusivo do boro permite tratamentos de caráter tanto preventivo quanto curativo da madeira. Desde o final dos anos 40, os boratos são utilizados por meio de processos de difusão na Austrália e na Nova Zelândia, resultando em processos econômicos, confiáveis, eficazes e de baixa toxicidade aos produtos de madeira e aos painéis de compensado.

Compreende-se como difusão do preservativo, a tendência pela qual as moléculas migram de uma zona mais concentrada para outra de menor concentração (1ª Lei de

Fick), estando diretamente relacionada com o movimento browniano, ou movimentação ao acaso.

O processo difusivo se fundamenta em aspectos relacionados ao soluto, solvente, potencial químico, temperatura e pressão. Por meio do movimento browniano, o sistema que inicialmente se encontrava em desequilíbrio, evolui para um estado de equilíbrio, por certo de menor energia livre e máxima entropia. A partir do processo difusivo ocorre um fluxo espontâneo de matéria, no qual o sistema busca a igualdade da concentração em todos os seus pontos (PHILLIBERT, 2005).

Diversos fatores podem afetar o fluxo de um material dissolvido, finamente dissolvido ou em suspensão, em um meio poroso. Esses fatores podem ser reunidos em características particulares como a natureza do fluido, os atributos dos poros, a interação entre o fluido e o meio sólido, incluindo a própria condição em que a partícula se encontra (colóide, solúvel ou particulada) (LÖNNBERG et al., 1992; LEBOW et al., 2006). A complexidade da difusão e do fluxo através dos poros envolve muitos fatores e, certamente o termodinâmico merece maior atenção (WU et al., 2009).

Genericamente, as características difusivas observadas para o elemento boro indicam como as principais fontes de variação a temperatura, teor de umidade, bem como as variações com respeito às três direções principais da madeira (longitudinal, tangencial e radial) (RA et al., 2002).

No processo por difusão, o boro se movimenta através de uma solução aquosa em madeiras com umidade superior ao ponto de saturação das fibras (30%). O ponto de saturação das fibras é definido como o ponto na qual as cavidades celulares estão vazias (sem água de livre), mas com as paredes saturadas pela água higroscópica (NAIR, 2006)

O teor de umidade é o fator mais importante neste processo e será determinante para o alcance da penetração mais profunda. Muitos estudos demonstraram que o teor de umidade em torno de 40%, é ideal ao processo de difusão (TURNER, 2008). Os preservativos à base de boro são preservativos muito efetivos contra o ataque dos biodeterioradores. São amplamente solúveis em água e, quando a madeira é tratada com o uso de práticas apropriadas, o boro pode alcançar uma excelente penetração

mesmo em espécies de difícil tratabilidade aos outros preservativos. Entretanto, os boratos permanecem solúveis em água mesmo que no interior da madeira e, prontamente se lixiviam quando em contato com o solo ou em áreas úmidas (LEBOW, 2004).

3.6 Estudos relativos à fixação do boro na madeira

Os boratos são altamente solúveis em água e, também capazes de difundir através das paredes celulares da madeira. Esta característica permite que os boratos sejam carregados da superfície até o interior, devido a variações na umidade. Entretanto, esta vantagem traz uma desvantagem em si mesma, pois a elevada solubilidade confere a suscetibilidade do boro lixiviar da madeira ao longo do tempo, quando exposta em ambientes de maior umidade. Apesar da lixiviação do boro quando exposto ao intemperismo, a ação do efeito residual do remanescente é verificada, devido a proteção da madeira contra o ataque dos cupins e brocas. A partir da observação da inibição ao ataque de cupins em madeiras, o efeito letal do octaborato dissódico tetrahidratado (DOT) foi demonstrado, mesmo em concentrações que foram drasticamente reduzidas em relação à retenção inicial (BARNES et al., 1989).

Novos métodos de tratamento buscando a fixação do boro têm sido desenvolvidos. Entre eles, a utilização do ácido bórico combinado com taninos tem apresentado resultados eficientes (THEVENON et al., 1998).

Baseado na reação de auto condensação do ácido bórico com poliflavonóides, (PIZZI et al., 1996), propôs um método e descreveu o mecanismo para a fixação do boro na madeira (PIZZI; BAECKER, 1996; RAMOS et al., 2005).

A combinação de extratos de taninos da mimosa (*Acacia Mearnsii*), ácido bórico e hexamina foram capazes de fixar o elemento boro, promovendo resistência dos corpos de prova contra o ataque do fungo apodrecedor *Pycnopus sanguineous*, antes e após as amostras serem submetidas ao processo de lixiviação (THEVENON et al., 2010).

A partir a adição de componentes hidrofóbicos ou da aplicação de acabamentos, a manutenção do boro na madeira pode ser favorecida, melhorando-se a eficiência e reduzindo-se a possibilidade de liberação ao meio ambiente, por meio da criação de uma barreira física capaz de evitar a absorção de água (GHOSH et al., 2008).

Uma opção para a redução na lixiviação dos preservativos a base de boro é a adição de diferentes polióis, tais como a glicerina e os polímeros de polietileno glicol (PEG). O polímero uma vez impregnado na madeira pode acentuar a estabilidade dimensional e a resistência à excessiva absorção de água, retardando o efeito de lixiviação do biocida, enquanto existir a integridade do polímero (GEZER et al., 1999).

Outra possibilidade de efeito benéfico está na combinação glicerina/glioxal e boratos para o tratamento de madeiras. Inicialmente os ensaios em laboratório indicaram não apenas a melhora da estabilidade dimensional, mas também a inibição no crescimento fúngico, embora nenhum dado de resistência a lixiviação do boro tenha sido relatada, uma vez que a continuidade de estudos ainda seja necessária (TOUSSAINT-DAUVERGNE et al., 2000).

Segundo Feci et al. (2009), a modificação química da madeira por meio da utilização de alcoxissilanos (sol-gel) pode reduzir a lixiviação dos compostos ativos (cobre e boro), aumentando com isso a resistência contra fungos de podridão parda e cupins subterrâneos.

A linha de estudos que adota a utilização de compostos químicos orgânicos na redução da solubilidade do boro, a partir da formação de complexos insolúveis, mostra que a adição de proteínas de soja ou mesmo a albumina, podem retardar a lixiviação do boro em madeiras. Outra possibilidade a é adição de cálcio em uma madeira tratada com borato e NHA (N'N-naftaloilhidroxilamina), a partir da formação do sal insolúvel (KARTAL et al., 2002).

O borato de amônio oleato (BAO), composto formado por ácido oléico, boro e hidróxido de amônio, combinados em diferentes frações molares. O produto com propriedades biocidas promovido pelo boro e com repelência à água devido ao ácido graxo foi estudado, continha quatro moles de ácido oléico, um mol de ácido bórico e um mol de hidróxido de amônio (1:1:4). Outras formulações foram testadas, (1:1:1), (1:1:2)

e (1:1:3), mas sem a mesma eficácia, pois após o ensaio de lixiviação restou 10%, 29% e 46%, respectivamente, quando que a formulação (1:1:4) reteve 52% do boro para a impregnação do alburno da espécie *Japanese cedar*. Após ensaio de resistência a cupins, verificou-se que a taxa de mortalidade se elevou com o aumento concentração de BAO (LYON et al., 2007)

Obanda (2008) descreveu a fixação do boro como fator determinante para a intensificação de seu uso na preservação de madeiras. A Figura 4 resume as propostas de possíveis estratégias para a redução na lixiviação do boro, por meio da combinação de formulações em meio aquoso, abordadas pelo referido autor.

Item	Estratégia	Proponentes
1	Tratamento superficial da madeira	Peylo e Willeitner (1995, a,b), Homan e Militz (1995), Mohareb et al. (2002), Hedley e Page (2006)
2	Tratamento para encapsulamento da madeira	Amburgey et al. (2003), Gauntt e Amburgey (2005)
3	Tratamento com resinas e hidrorrepelentes	Ramesh e Dodwell (1981), Yalinkilic et al. (1997), Cui e Kamdem (1999), Yalinkilic et al. (1999b), Mohareb et al. (2002), Hutter et al. (2004)
4	Tratamento com organo-boro (ácidos borônico e borínico)	Liu et al. (1994), Yalinkilic et al. (1998b)
5	Precipitação de sais orgânicos solúveis dentro da madeira	Lin et al. (2001)
6	Combinação com biocidas e não biocidas	Kartal e Green (2003), Kartal e Imamura (2003), Akbulut et al. (2004)
7	Metalo-boratos	Schubert e Manning (1997), Lloyd et al. (2001), Furuno et al. (2003, 2006), Freeman e Amburgey e Freeman (2000)
8	Metalo-boratos amínicos e amoniacaís	Farber (1951), Malouf e Docks (1991), Shiozawa (1991), Barth e Hartner (1994), Walker (1997, 1999a,b, 2000), Walker et al. (2003), Lloyd e Fogel (2005)
9	Boroéster estabilizado	Maynard (1993), Hedley et al. (2000), Humphrey et al. (2002), Carr et al. (2005)
10	Boratos protéicos	Thévenon et al. (1998a,b, 1999), Thévenon e Pizzi (2003), Ratajczak e Mazela (2007)
11	Auto condensação de taninos	Thévenon et al. (1998c,d, 1999), Pizzi e Baecker (1996)
12	Polimerização <i>in situ</i>	Ozaki et al. (2001), Baysal et al. (2004), Cui e Kamdem (1999), Yalinkilic et al. (1998b), Yalinkilic et al. (1999b), Baysal e Yalinkilic (2005)
13	Vaporização de boratos orgânicos e ácido bórico	
14	Boro-silicatos	Du-Fresne e Campbell (1967), Kazunobu (1995), Slimak e Slimak (1998), Yamaguchi (2003), Yamaguchi (2005)
15	Modificação da física da madeira	Yalinkilic et al. (1999a), Baysal e Yalinkilic (2005)

Figura 4 – Estratégias propostas para a redução da lixiviação do boro

Fonte: Obanda et al. (2008)

Mohareb et al. (2010), demonstrou uma significativa redução na lixiviação do boro, a partir de análises por espectrofotometria de absorção atômica, em que amostras de madeira tratadas com boro e PVA foram capazes de resistir à degradação biológica, diferentemente das amostras tratadas sem a adição de PVA.

A introdução de aditivos capazes de conter o preservativo na madeira pode reduzir a necessidade da retenção inicial mais alta, produzindo similar efeito. O amaciante de roupas, cloreto de amônio dimetil-(di)alquildihidrogenado (Armosoft 2HT), reduz a perda de cobre nos preservativos CA e ACQ, por consequência, promovendo melhora de desempenho (MITSUHASHI et al., 2007).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Planejamento experimental

A Figura 5 resume o planejamento experimental adotado para a condução do presente estudo.

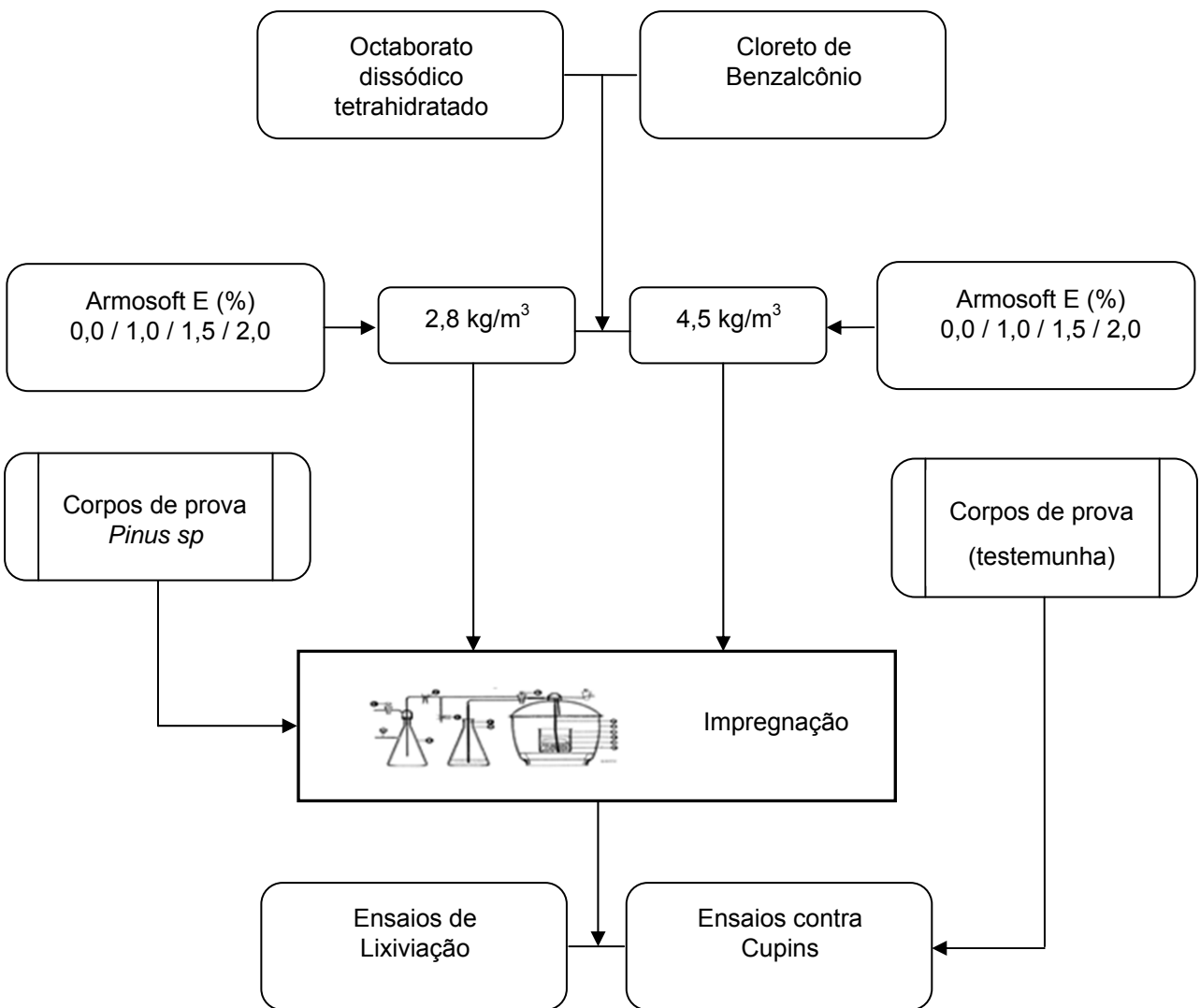


Figura 5 – Esquema do planejamento experimental

4.2 Corpos de prova

Foram preparadas e selecionadas 156 amostras de *Pinus elliottii*, medindo 7,0cm (comprimento) x 2,3cm (largura) x 0,6cm (espessura), sendo a maior dimensão correspondente à direção das fibras, isentas de nós, bolsas de resinas ou qualquer outra imperfeição.

As amostras foram submetidas à secagem em estufa a 105° (± 5) por 72 horas, e o teor de umidade ao final da secagem foi determinado com um medidor de umidade capacitivo, modelo PM1-E, fornecido pela Merlin Technology.

Na Tabela 3, encontram-se descritas a identificação dos tratamentos, em função dos ensaios e das concentrações utilizadas para cada combinação dos componentes químicos testados.

Tabela 3 – Identificação dos tratamentos e quantificação dos corpos de prova

Identificação do tratamento	Natureza do ensaio	Retenção em B₂O₃ (kg/m³)	Concentração de Arm E (%)	Total de corpos de prova
TRL1A	Lixiviação	2,8	0,0	6,0
TRL1B			1,0	6,0
TRL1C			1,5	6,0
TRL1D			2,0	6,0
TRL2A	Lixiviação	4,5	0,0	6,0
TRL2B			1,0	6,0
TRL2C			1,5	6,0
TRL2D			2,0	6,0
Total de corpos de prova para o ensaio de lixiviação = 48 un				
TRT	Cupins	0,00	0,0	12,0
TRC1A	Cupins	2,8	0,0	12,0
TRC1B			1,0	12,0
TRC1C			1,5	12,0
TRC1D			2,0	12,0
TRC2A	Cupins	4,5	0,0	12,0
TRC2B			1,0	12,0
TRC2C			1,5	12,0
TRC2D			2,0	12,0
Total de corpos de prova para o ensaio de resistência a cupins = 108 un				

4.3 Compostos químicos

Dentre os boratos já conhecidos, decidiu-se pela utilização do octaborato dissódico tetrahidratado (DOT) com a adição de cloreto de benzalcônio (BAC), em solução contendo 10,0% de DOT e 2,5% de BAC (massa/massa). Essa escolha teve por base a eficiência já demonstrada em outros países, a estabilidade da formulação e sua viabilidade de custo.

As principais características comerciais do DOT ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) são seu teor de 67,5% em trióxido de diboro (B_2O_3) e pureza mínima de 98,0%

O ingrediente ativo cloreto de benzalcônio é o cloreto de dialquil dimetil benzil amônio, com propriedades fungicida, bactericida e algicida, mas sem característica de repelência à água. Usualmente o produto é comercializado com pureza mínima de 79%.

Como potencial fixador do DOT foi utilizado o quaternário graxo de amônio, comercializado pela empresa Akzo Nobel com a denominação de Armosoft E (Arm E). Esse produto apresenta afinidade química com fibras celulósicas (algodão), tendo como propriedade a hidrorrepelência.

O Armosoft E apresenta teor amínico médio de 112 mgKOH/g, com um percentual máximo das aminas primária e terciária de 5% e 8%, respectivamente, e porcentagem mínima de 90% da amina secundária.

Os boletins técnicos, com informações sobre os compostos químicos utilizados, constam dos Anexos D, E e F.

4.4 Procedimento de impregnação

O equipamento usado para a impregnação dos corpos de prova está esquematizado na Figura 5 e ilustrado na Figura 6, e tinha como principais componentes um dessecador, um béquer, um kitassato, um erlenmeyer e uma bomba de vácuo. Cada conjunto contendo dezoito corpos de prova (seis para o ensaio de lixiviação e doze para o de cupins) é colocado no béquer e submetido a um vácuo (pressão reduzida) com intensidade de 46,7 KPa (350 mmHg) durante 30 minutos. Após

este tempo a solução preservativa, previamente preparada, é admitida no béquer contendo os corpos de prova até a completa submersão dos mesmos. O vácuo é então aliviado e as amostras permanecem submersas pelo período de uma hora à pressão ambiente.

Esse procedimento foi executado, individualmente, com as oito soluções de tratamento; tomando-se o cuidado de pesar as amostras de madeira, em balança analítica (Marte – modelo AM-220), antes e após a impregnação. A diferença de massa dos corpos de prova corresponde à solução absorvida e permite calcular as retenções obtidas na impregnação.

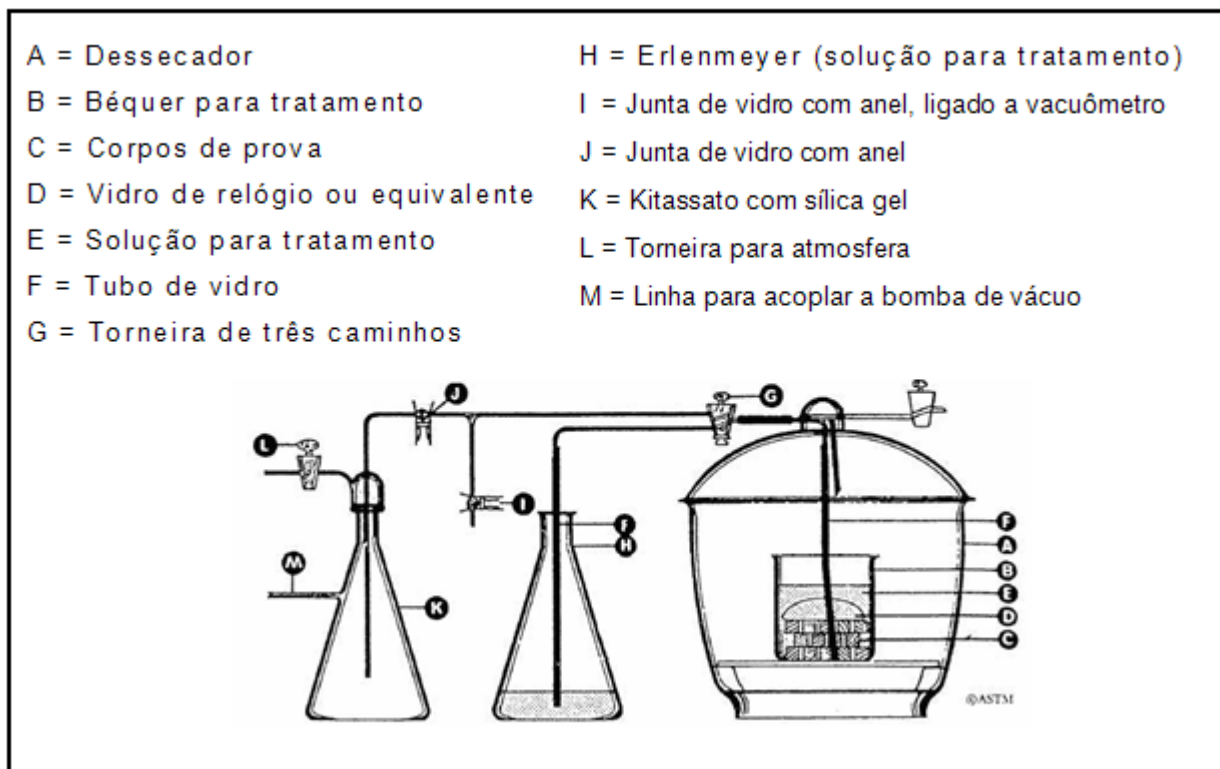


Figura 6 – Esquema do sistema utilizado para impregnação das amostras de madeira



Figura 7 – Ilustração do sistema utilizado para impregnação das amostras de madeira

As soluções de tratamento combinaram duas concentrações de DOT/BAC (0,53 e 0,84%, m/v), visando atingir as retenções de $2,8 \text{ kg/m}^3$ e $4,5 \text{ kg/m}^3$ em B_2O_3 , com quatro concentrações de Arm E (0,0; 1,0; 1,5 e 2,0% em massa/volume); totalizando oito diferentes soluções para a impregnação dos corpos de prova (Tabela 3).

4.5 Ensaio de lixiviação

O procedimento experimental adotado para o ensaio de lixiviação é referenciado na norma técnica British Standard Institute (BSI) DD ENV 1250-2:1995 - *Wood preservatives – Method for measuring losses of active ingredients from treated timber – Part 2 – Laboratory method for obtaining samples for analysis to measure losses by leaching into water or synthetic sea water* (ENV 1250-2, 1995).

Usualmente as metodologias utilizadas para avaliar a lixiviação de preservativos fundamentam-se na aplicação da madeira em situação de exposição às intempéries ou em contato direto com o solo. A norma ENV 1250-2:1995 adota uma condição de lixiviação de menor intensidade, quanto ao tempo de exposição das madeiras à água e, por isso, foi selecionada; uma vez que os boratos são indicados para o tratamento de madeiras que permanecerão fora de contato com o solo.

Cada corpo de prova, já impregnado foi colocado em um erlenmeyer contendo 70 mL de água deionizada. O erlenmeyer foi então coberto para evitar perda por evaporação e levemente agitado a uma velocidade de 250 a 500 mm/s, com barra magnética. A água foi mantida na temperatura de 20°C (± 1).

Esse volume de água, que é considerado como lixiviado, foi coletado após períodos de 1, 2 e 4 horas; sendo que após cada coleta a água foi repostada de acordo com o mesmo procedimento. Após a terceira coleta do lixiviado os corpos de prova foram retirados do sistema de lixiviação e secos à temperatura ambiente por 16 horas. Passado o período de secagem, os corpos de prova retornaram para o sistema de lixiviação, onde as amostras de água (lixiviado) foram coletadas após 8, 16 e 48 horas; gerando seis amostras de lixiviado por solução preservativa.

As amostras de lixiviado foram analisadas em espectrofotômetro de absorção atômica (marca Varian, modelo Spectra A220) para quantificar o boro que foi retirado dos corpos de prova e incorporado ao lixiviado. Essa quantificação é expressa em miligramas por quilograma (mg/kg) ou partes por milhão (ppm).

4.6 Ensaio de resistência a cupins

A resistência ao ataque de insetos dos corpos de prova impregnados em diferentes retenções de B_2O_3 e concentrações do quaternário graxo foi avaliada conforme metodologia do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT. O “Método Padrão IPT – Publicação n° 1157 – Parte D/D2, 1980” - Ensaio para Determinação da Resistência de Produto Preservativo ao ataque de cupins de madeira seca (*Cryptotermes brevis*) (LEPAGE *et al.*, 1980). O ensaio foi realizado por meio do isolamento de 40 térmitas, com mangas de vidro, sobre a superfície da madeira tratada; contando-se o número de cupins mortos ao longo do ensaio e avaliando-se o grau de desgaste (Tabela 4) após 45 dias de exposição (tempo máximo de ensaio). A proporção populacional é de 39 operários para um soldado.

Tabela 4 – Notas do desgaste provocado por cupins, no ensaio de resistência biológica

Graduação	Desgaste provocado pelos cupins
0	Nenhum desgaste
1	Desgaste superficial
2	Desgaste moderado
3	Desgaste acentuado
4	Desgaste profundo

4.7 Delineamento estatístico

A interação entre a concentração de Armosoft E e tendência à lixiviação do borato foi avaliada por meio da análise de regressão, adotando-se o modelo linear. Foram também comparadas as médias por meio do teste de Tukey, utilizando-se do programa estatístico GRAPHPAD PRISM 5.

Os resultados do ensaio de cupins foram avaliados estatisticamente por métodos não-paramétricos, ao nível de significância de 5%. A variável resposta analisada foi o desgaste, expressa segundo critério de notas. Foram usados na avaliação os métodos de Kruskal-Wallis e Mann-Whitney.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Resultados da impregnação

As retenções reais alcançadas para os conjuntos de corpos de prova tratados com o ingrediente ativo B_2O_3 , foram menores que os níveis desejados, de $2,8 \text{ kg/m}^3$ e $4,5 \text{ kg/m}^3$.

Tabela 5 – Valores médios das retenções alcançadas (em kg de B_2O_3/m^3 de madeira)

Identificação do tratamento (*)	Retenção em B_2O_3 (kg/m^3)		
	Prevista	Alcançada	
		Média	Desvio padrão
TRL1A	2,8	2,7	0,2
TRL2A	4,5	2,8	0,3
TRL1B	2,8	1,2	0,2
TRL2B	4,5	3,1	0,4
TRL1C	2,8	1,2	0,1
TRL2C	4,5	2,7	0,4
TRL1D	2,8	1,9	0,1
TRL2D	4,5	3,3	0,1
TRC1A	4,5	2,6	0,3
TRC2A	2,8	3,0	0,4
TRC1B	4,5	1,3	0,1
TRC2B	2,8	3,5	0,2
TRC1C	4,5	1,2	0,2
TRC2C	2,8	2,7	0,3
TRC1D	4,5	1,7	0,2
TRC2D	2,8	3,3	0,3

(*): série TRL – ensaios de lixiviação; série TRC – ensaios de cupins

Os resultados observados no ensaio (Tabela 5) variaram entre $1,2 \text{ kg/m}^3$ e $3,5 \text{ kg/m}^3$. Considerando que as condições de tempo e pressão para a impregnação foram

iguais para todos os tratamentos, as diferenças entre as retenções desejadas e obtidas provavelmente foram decorrentes de diferenças anatômicas nos corpos de prova; apesar dos cuidados na seleção de amostras aparentemente homogêneas entre si.

5.2 Resultados do ensaio de lixiviação

As amostras tratadas foram submetidas ao processo de lixiviação e, posteriormente, o boro presente na solução lixiviada foi quantificado. Os valores médios, acumulados ao longo do ensaio, são apresentados na Tabela 6 (em partes por milhão - ppm) e na Tabela 7 transformados para gramas de boro por metro cúbico de madeira tratada.

A tabela 8 apresenta a análise de variância aplicada aos resultados da Tabela 7, e a comparação entre médias através do teste Tukey consta da Tabela 9.

Tabela 6 – Valores médios acumulados, em partes por milhão (ppm), do ensaio de lixiviação do boro

Identificação do tratamento	Retenção em B_2O_3 (kg/m ³)	Boro lixiviado (ppm)	Desvio padrão
TRL1A	2,7	196,4	27,7
TRL2A	2,8	209,7	13,0
TRL1B	1,2	152,4	6,0
TRL2B	3,1	197,4	16,7
TRL1C	1,2	168,0	33,9
TRL2C	2,7	170,4	20,3
TRL1D	1,9	156,0	9,2
TRL2D	3,3	186,1	15,2

Tabela 7 – Valores médios acumulados em g(boro)/m³(de madeira tratada), do ensaio de lixiviação

Identificação do tratamento	Retenção em B ₂ O ₃ (kg/m ³)	Boro lixiviado (g/m ³)	Desvio padrão
TRL1A	2,7	0,1967	0,0280
TRL2A	2,8	0,2083	0,0133
TRL1B	1,2	0,1533	0,0052
TRL2B	3,1	0,1983	0,0147
TRL1C	1,2	0,1667	0,0344
TRL2C	2,7	0,1700	0,0190
TRL1D	1,9	0,1550	0,0105
TRL2D	3,3	0,1867	0,0175

Tabela 8 – Análise de variância para os resultados de lixiviação do boro

Causas da Variação	SQ	GL	QM	F
Concentração de DOT/BAC	0,00460	1	0,00460	11,61**
Concentração de Armosoft E	0,01091	3	0,00364	9,17**
Interação DOT/BAC x Armosoft E	0,00292	1	0,00097	2,46 ^{ns}
Tratamentos	0,01843	7	0,00263	6,65**
Erro	0,01585	40	0,00040	
Total	0,03428	47		

** = valores significativos ao nível de 1% de probabilidade (P<0,01); ns = não significativo (P>0,05)

Tabela 9 - Comparação de médias da interação entre as concentrações de DOT/BAC e Armosoft E

Concentração de DOT/BAC (%)	Concentração de Armosoft E (%)				μ (DOT/BAC)
	0,0	1,0	1,5	2,0	
0,53	^a 0,1967 _i (0,028)	^b 0,1533 _i (0,013)	^{ab} 0,1667 _i (0,005)	^b 0,1550 _i (0,015)	0,1679 _i (0,028)
0,84	^a 0,2083 _i (0,034)	^{ab} 0,1983 _{ii} (0,19)	^b 0,1700 _i (0,011)	^{ab} 0,1867 _{ii} (0,018)	0,1908 _{ii} (0,021)
μ (Armosoft E)	^a 0,2025 (0,022)	^b 0,1758 (0,026)	^b 0,1683 (0,027)	^a 0,1708 (0,022)	

μ = média; Médias com letras iguais não diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey onde α=0,05; a,b = comparação entre médias no sentido horizontal; i,ii = comparação entre médias no sentido vertical; desvio padrão entre parênteses

Observa-se nas Tabelas 6 e 7 que as quantidades de boro, lixiviadas da madeira tratada, diferenciaram discretamente entre si; e que a adição de Armosoft E pouco influenciou no efeito de fixador do boro na madeira. A análise da variância acusou diferença significativa, ao nível de 1,0% de probabilidades, entre as concentrações de DOT/BAC e entre as concentrações de Armosoft E; porém não acusou diferenças estatisticamente significativas nas interações entre os produtos e suas concentrações.

A comparação estatística entre médias comprovou que a lixiviação nas amostras tratadas com a solução menos concentrada foi significativamente menor. Considerando que as retenções obtidas foram inferiores às desejadas, e que a variação nas retenções obtidas pode mascarar o efeito individual da concentração das soluções de tratamento; pode-se apenas inferir de que existe uma tendência da perda de boro por lixiviação aumentar com o aumento da retenção desse produto na madeira tratada.

Em valores médios, a maior perda de boro foi verificada na madeira tratada sem a adição de Armosoft E (Tabela 9), sem diferenças estatisticamente significativas na perda por lixiviação entre as soluções que continham o aditivo. Esses resultados indicam que a adição do Armosoft E não contribui para reduzir a perda de boro por lixiviação, ou seja, o produto não foi efetivo na fixação do boro na madeira tratada.

As Figuras de 8 a 10 apresentam a análise de regressão aplicada aos resultados da lixiviação, expressa em g/m^3 . Essa análise tomou o conjunto dos resultados obtidos, ou seja, considerando-se o resultado individual de todas as amostras submetidas ao ensaio de lixiviação; os quais podem ser examinados no Anexo B.

A Figura 8 mostra que existe uma tendência de relação direta entre a quantidade lixiviada e a retenção; ou seja, quanto maior a quantidade de boro na madeira maior é a quantidade desse elemento que é retirada no ensaio de lixiviação. Contudo, embora essa correlação seja estatisticamente significativa ao nível de 1,0% de probabilidades, o valor do coeficiente de determinação (r^2) é baixo (0,2790); o que permite inferir que existem outros fatores atuando na fixação do boro na madeira, além da retenção propriamente dita e da presença ou não de um potencial agente de fixação.

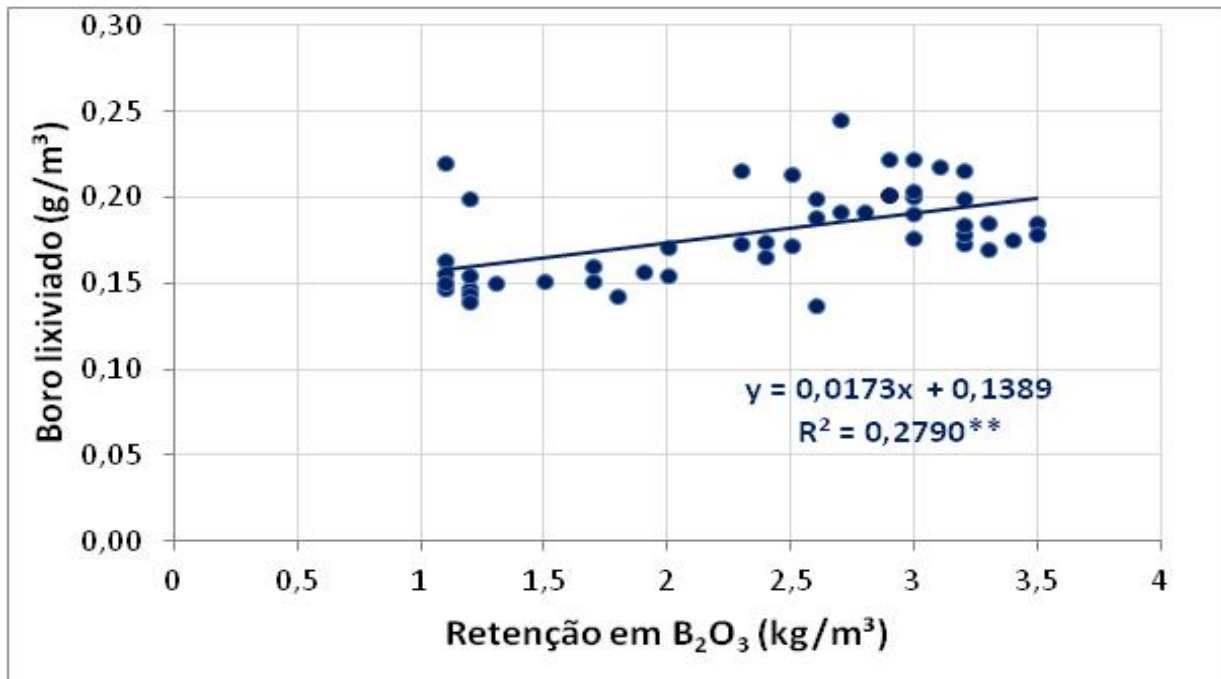


Figura 8 – Relação entre a quantidade lixiviada de boro e a retenção do elemento na madeira

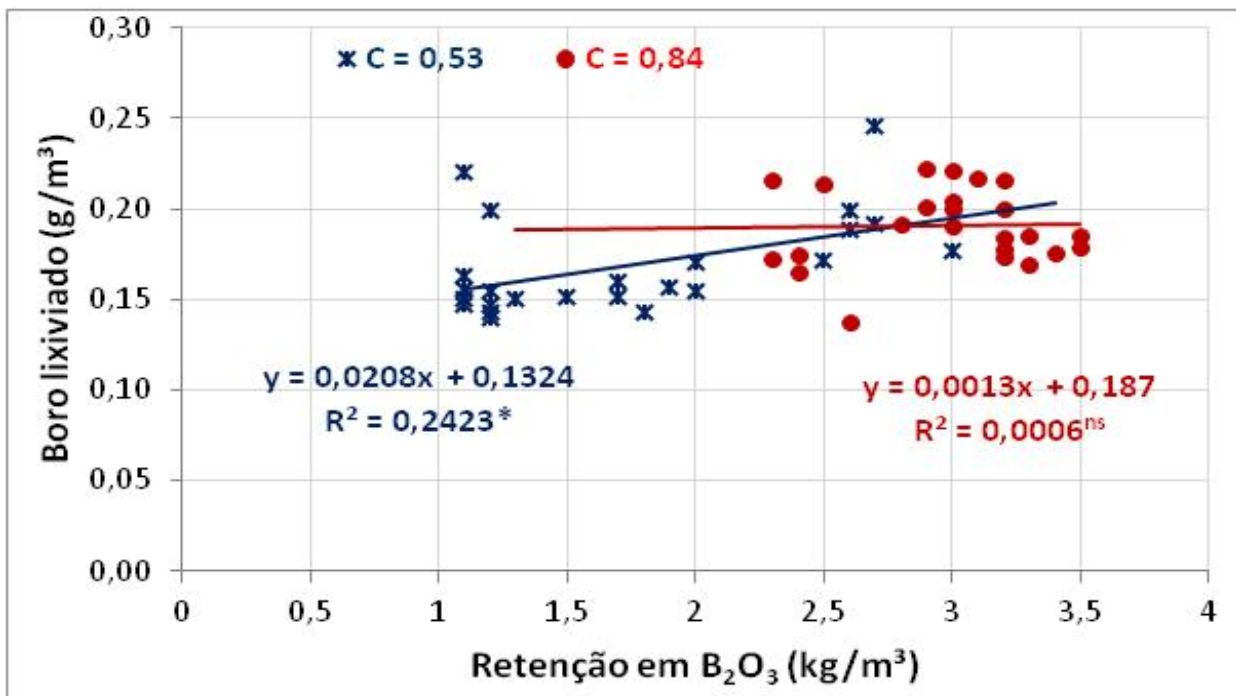


Figura 9 – Relação entre a quantidade lixiviada de boro e a retenção do elemento na madeira, em função da concentração de DOT/BAC

Na Figura 9 observa-se que essa tendência é mais acentuada para a madeira tratada com a concentração de 0,53% de DOT/BAC, e inexistente para a madeira tratada com a solução mais concentrada. Contudo, verifica-se que a retenção de B_2O_3 na madeira impregnada com a solução mais concentrada variou de 2,3 a 3,5kg/m³, enquanto as amostras impregnadas com a solução de menor concentração atingiram retenções variando de 1,1 a 3,0kg/m³. Essa diferença na amplitude das retenções obtidas pode ter mascarado a tendência observada.

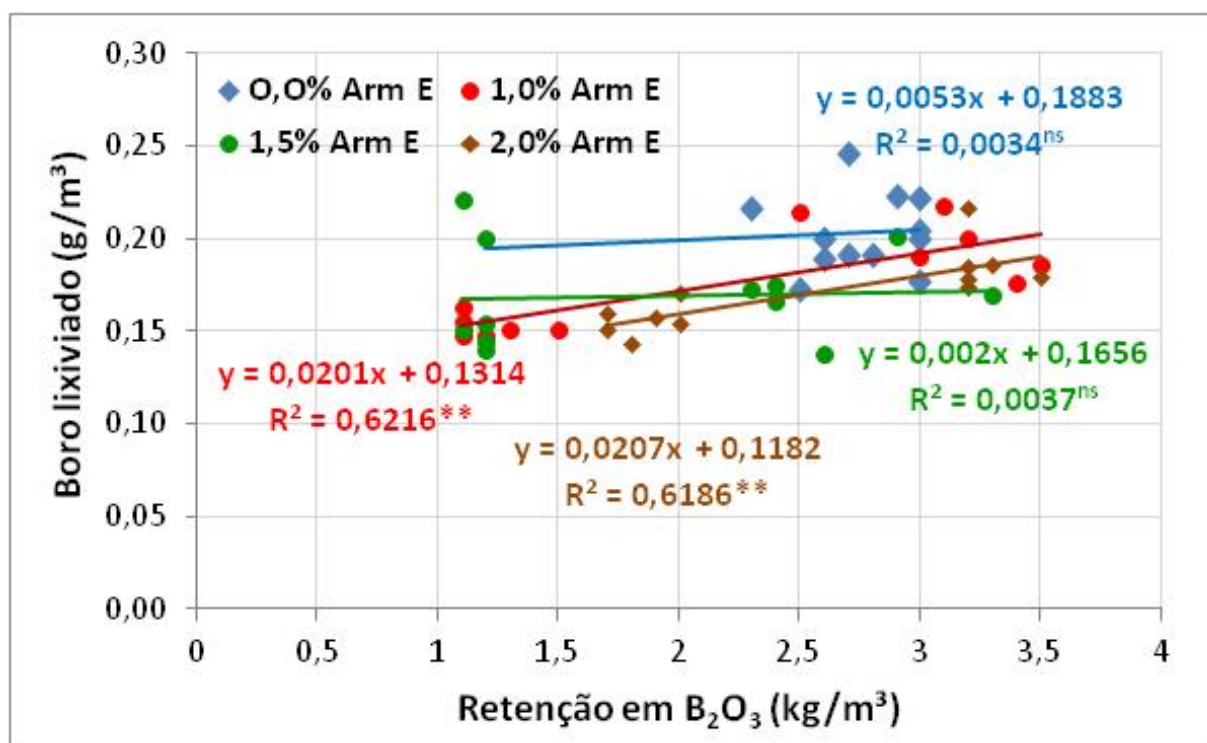


Figura 10 – Relação entre a quantidade lixiviada de boro e a retenção do elemento na madeira, variando-se a quantidade de Armosoft E

Na Figura 10 observa-se que a tendência da perda por lixiviação ser proporcional à retenção é mais acentuada nas soluções contendo o Armosoft E nas concentrações de 1,0 e 2,0%, porém inexistindo para a solução de tratamento contendo o Armosoft E na concentração de 1,5%.

A análise dos resultados de lixiviação permite afirmar que a madeira tratada com maiores retenções de DOT/BAC tende a perder maior quantidade de boro por lixiviação, e que a adição do Armosoft E não contribuiu para reduzir essas perdas (melhorar a fixação do boro na madeira).

Contudo, as quantidades absolutas de boro lixiviado da madeira são da ordem de gramas do elemento por metro cúbico de madeira tratada, enquanto que as retenções recomendadas são da ordem de quilogramas de B_2O_3 pelo mesmo volume de madeira. Considerando que o teste de lixiviação é bastante agressivo em comparação com as condições usuais de aplicação da madeira em situações fora de contato com o solo e com fontes constantes de umidecimento, pode-se inferir que a utilização da mistura DOT/BAC não é inviável em termos práticos.

5.3 Resultados do ensaio de cupins

O método utilizado para a avaliação das amostras tratadas seguiu o “Método Padrão do IPT – Publicação IPT Nº 1157 – Parte D/D2, 1980”, procedimento CT-FLORESTA-LPB-EN-PE-001, onde os conjuntos de corpos de prova dos ensaios foram mantidos em câmara climática, pelo período de quarenta e cinco dias.

A visualização do ensaio propriamente dito e do desgaste que é provocado na madeira pela ação dos cupins consta das Figuras 11 e 12.

A Tabela 10 resume os resultados médios alcançados durante o ensaio com cupins, a partir de seus desempenhos quanto ao índice de mortalidade dos indivíduos, o grau de desgaste, número de furos ocorridos e, o total de dias na qual os cupins sobreviveram ao ensaio.

O tratamento TRC1A apresentou menor grau de desgaste, média de 0,7, e maior quantidade percentual de cupins mortos (92,1% dos indivíduos) quando comparado ao tratamento TRC2A, para o mesmo período de exposição. O tratamento TRC2A apresentou média de mortalidade de 80,4% dos indivíduos, em um período de 43,5 dias, contra 40,5 do tratamento TRC1A, com desgaste 1,2, classificado pela média, Não

havendo ocorrência de furos que ultrapassassem os corpos de prova para ambos os tratamentos.

Tabela 10 – Valores médios do grau de desgaste dos conjuntos de corpos de prova utilizados no ensaio de cupins

Identificação dos tratamentos	Retenção estimada em B ₂ O ₃ (kg/m ³)	Retenção alcançada em B ₂ O ₃ (kg/m ³)	Arm E (%)	Média				
				Mortalidade (%)	Indivíduos mortos	Desgaste	Furos	Dias
TRC1A	2,5	2,7	0,0	92,1	37	0,7	0	40,5
TRC2A	4,8	2,8	0,0	80,4	32	1,2	0	43,5
TRC1B	2,5	1,2	1,0	80,0	32	0,2	0	45
TRC2B	4,8	3,1	1,0	87,1	35	0,3	0	45
TRC1C	2,5	1,2	1,5	88,3	35	0,3	0	39
TRC2C	4,8	2,7	1,5	92,5	37	0,3	0	32
TRC1D	2,5	1,9	2,0	93,3	37	0	0	45
TRC2D	4,8	3,3	2,0	88,8	35	0	0	38
TRT		<i>Pinus elliottii</i>		50,3	40	3,7	0,5	45

Os corpos de prova do tratamento TRC1B foram levemente menos desgastados, média de 0,2, mas com menor quantidade de cupins mortos (um total 32 de indivíduos), quando comparado ao tratamento TRC2B, para o mesmo período proposto à exposição, com 35 indivíduos mortos. O tratamento TRC1B registrou a mortalidade dos indivíduos para o mesmo período do TRC2B (45,0 dias). Não houve a ocorrência de furos ultrapassando os corpos de prova para ambos os tratamentos TRC1B e TRC2B.

O tratamento TRC1C apresentou o mesmo grau de desgaste do tratamento TRC2C, desgaste médio 0,3, mas com menor quantidade de cupins mortos, total de 35 indivíduos contra 37, quando comparado ao tratamento TRC2C, para a mesma condição de exposição. O tratamento TRC1C registrou a mortalidade dos indivíduos durante o período de 39 dias, contra 32 dias do tratamento TRC2C. Não houve a ocorrência de furos ultrapassando os corpos de prova em ambos os casos. Entretanto,

o tratamento TRC2C foi aquele que de todos os conjuntos ensaiados, apresentou a segunda maior mortalidade, durante o menor período de tempo, 32 dias.

No tratamento TRC1D apresentou idêntico grau de desgaste e incidência de furos que o tratamento TRC2D, desgaste médio zero, e maior quantidade de cupins mortos, num total de 37 contra 35 indivíduos. O tratamento TRC1D registrou a morte dos indivíduos durante o período de 45 dias, contra os 38 dias do tratamento TRC2D. Não ocorreram furos ultrapassando os corpos de prova para ambos as situações de ensaio. O tratamento TRC1D, juntamente com os tratamentos TRC2C e TRC1A, apresentou a maior quantidade de cupins mortos durante o ensaio, independentemente do grau de desgaste e do número de dias em que os cupins morreram. De acordo com o especificado pela metodologia adotada pelo IPT, os resultados alcançados classificariam os tratamentos como efetivos contra o ataque de cupins de madeira seca.

Tabela 11 – Comparação entre amostras, por meio do teste de Mann-Whitney

	TRC1A	TRC2A	TRC1B	TRC2B	TRC1C	TRC2C	TRC1D	TRC2D	TRT
TRC1A	=	=	=	=	=	=	≠	≠	≠
TRC2A		=	≠	=	=	=	≠	≠	≠
TRC1B			=	=	=	=	=	=	≠
TRC2B				=	=	=	=	=	≠
TRC1C					=	=	=	=	≠
TRC2C						=	=	=	≠
TRC1D							=	=	≠
TRC2D								=	≠
TRT									=

O tratamento TRT, ou a série testemunha, foi aquela que apresentou o maior número dos cupins vivos ao final do experimento, média de 49,7% dos indivíduos ainda apresentando atividade ao final de quarenta e cinco dias de ensaio. Quando comparado aos outros tratamentos ensaiados (TRC1A, TRC2A, TRC1B, TRC2B, TRC1C, TRC2C, TRC1D e TRC2D), a série testemunha apresentou acentuado grau de desgaste médio 3,7, e incidência de furos durante o período de exposição. De acordo

com o especificado pela metodologia usada pelo IPT, a testemunha indicando acentuado grau de desgaste conforme evidenciado, e valida os resultados alcançados, quanto a efetividade dos tratamentos contra o ataque de cupins de madeira seca.

O teste de Kruskal-Wallis demonstrou haver diferença significativa ($p = 7,49 \times 10^{-5}$) para o fator amostra, quanto ao desgaste provocado pelo ataque de cupim de madeira seca. Os resultados do teste de Mann-Whitney demonstrando quais amostras, duas a duas, diferem (\neq) ou não ($=$) entre si de maneira significativa, estão na Tabela 11. Os valores numéricos do teste de Mann-Whitney, excluindo as testemunhas sem tratamento, podem ser avaliados na Tabela 12.

Tabela 12 – Comparação numérica entre amostras, excluindo as testemunhas, pelo teste de Mann-Whitney

	TRC1A	TRC2A	TRC1B	TRC2B	TRC1C	TRC2C	TRC1D	TRC2D
TRC1A	-	0,2406	0,1122	0,3109	0,3109	0,3109	0,0246	0,0246
TRC2A		-	0,0289	0,0693	0,0693	0,0693	0,0089	0,0089
TRC1B			-	0,5948	0,5948	0,5948	0,4047	0,4047
TRC2B				-	1,0000	1,0000	0,1739	0,1739
TRC1C					-	1,0000	0,1739	0,1739
TRC2C						-	0,1739	0,1739
TRC1D							-	1,0000
TRC2D								-

Os resultados do ensaio de resistência contra o ataque de cupins mostram que a adição de Armosoft E contribuiu para reduzir o desgaste na madeira, ou seja, melhorou a resistência biológica do material; e que a combinação mais eficiente foi a solução de DOT/BAC com a adição de Armosoft E na concentração de 2,0%; independente da retenção obtida.

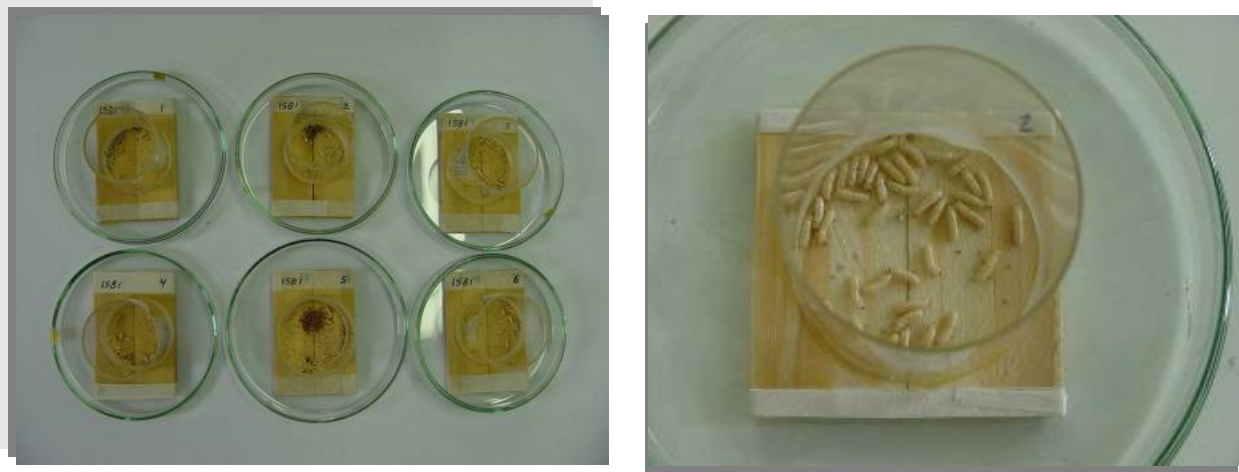


Figura 11 – Condução do ensaio de resistência da madeira ao ataque de cupins

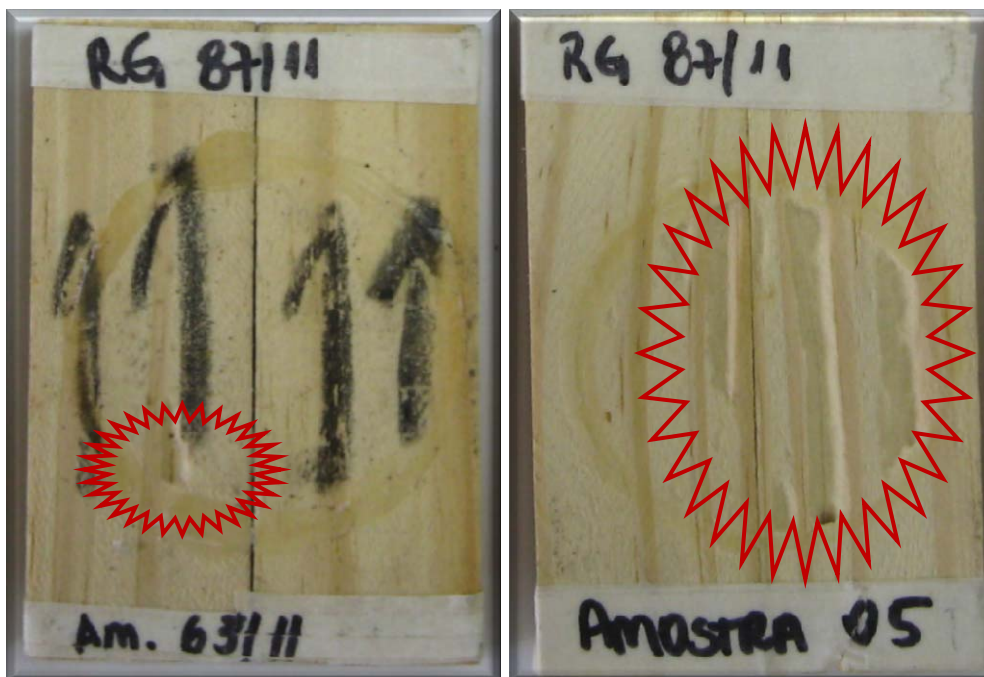


Figura 12 – Desgastes provocados pelos cupins durante a condução do ensaio

6 CONCLUSÕES

Com base na análise dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- a adição do Armosoft E, nas concentrações de 1,0; 1,5 e 2,0%, às soluções de DOT/BAC nas concentrações de 0,53 e 0,84 g/L, não foi eficaz para reduzir a taxa de lixiviação do boro da madeira tratada;
- a perda de boro, por lixiviação, tende a ser diretamente proporcional à concentração (retenção) de boro na madeira tratada;
- a adição de Armosoft E tornou a madeira tratada com a solução de DOT/BAC mais resistente ao ataque de cupins de madeira, para ambas concentrações de B_2O_3 ;
- a solução de tratamento mais eficaz na prevenção ao ataque de cupins foi a que continha Armosoft E na concentração de 2,0%, independente das concentrações de B_2O_3 testadas (0,53g/L e 0,84 g/L);
- em termos práticos é viável a aplicação da combinação mais eficiente (solução de DOT/BAC em concentrações de 0,53 a 0,84 g/L. com adição de Armosoft E a 2,0%) para o tratamento preventivo de madeiras aplicadas em ambientes protegidos de umidade e em condições fora de contato com o solo.

Adicionalmente, a partir da presente pesquisa é possível listar ainda as seguintes sugestões:

- ensaios de lixiviação em outros conjuntos tratados para as mesmas concentrações das soluções aqui ensaiadas (B_2O_3 a 0,53g/L e 0,84 g/L) com adições superiores do composto Armosoft E.

- avaliar o efeito da lixiviação do Armosoft E por meio de outras metodologias que possam melhor simular o comportamento de madeiras, a serem aplicadas em ambientes menos sujeitos à umidade intensa.
- avaliação da resistência ao ataque de cupins nas madeiras, após a realização dos ensaios de lixiviação.

REFERÊNCIAS

AHMED, M. **Development of leach-resistant boron compounds for wood protection in exterior applications in Egypt**. 2004. 221 p. Thesis (Degree Doctor in Applied Biological Sciences) - Section Land and Forest Management, Gent University, Gent, 2004.

AMERICAN WOOD PROTECTION ASSOCIATION. **Section 4: Standardized Preservatives – Preservatives for pressure treatment process**. Birmingham, 2010a, p. 12.

_____. **P5-09: standard for waterborne preservatives**. Birmingham, 2010b. 8 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS. **Anuário estatístico da ABRAF 2011: ano base 2010**. Brasília, 2011. 23 p.

BARNES, H.M.; AMBURGEY, T.L.; WILLIAMS, L.H.; MORRELL, J.J. Borates as wood preserving compounds: the status of research in the United States. Stockholm: **International Research Group on Wood Preservation**, 1989. 16 p. (Document nº. IRG/WP/3542).

BRASIL. Ministério da Ciência e Tecnologia. Protocolo de Quioto. In: _____. **Brasil e a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre mudança do clima**. Brasília, 2000. 29 p.

BRITISH STANDARDS INSTITUTION (BSI). **DD ENV 1250-2:1995**: wood preservatives – Method for measuring losses of active ingredients from treated timber – Part 2 – Laboratory method for obtaining samples for analysis to measure losses by leaching into water or synthetic sea water. London, 1995. p. ICS 71.100.50 (Wood-protecting chemicals).

CHEN, G. C.; IBACH, R.E. Laboratory evaluation borate/amine/zinc formulations for fungal decay protection. In: ANNUAL MEETING OF THE AMERICAN WOOD PROTECTION ASSOCIATION, 106, 2010, Savannah. **Proceedings...** Birmingham: AWWPA, 2010. p. 139-145.

CLAUSEN, C.A. Bacterial associations with decaying wood: a review. **International Biodeterioration and Biodegradation**, Madison, v. 37, n. 1/2, p. 101-107, 1996.

COOPER, P.A.; JEREMIC, D.; TAYLOR, L.L.; UNG, Y.T.; KAZI, F. Effect of humic acid on leaching of CCA from treated wood. **Forest Products Journal**, Toronto, v. 51, p. 73–77, 2001.

COSTA-LEONARDO, A.M. Pragas atacam madeiras e móveis. **Revista da Madeira**, Curitiba, n. 82, p. 3, jul. 2004.

DE JONGE, J.T. **The efficacy of boron preparations**. Stockholm: International Research Group on Wood Preservation, 1986. 7 p. (Document n° IRG/WP/3400).

DERROUBAIX, G. **Wood protection, a tool for climate change mitigation?** Stockholm: International Research Group on Wood Preservation, 2008. 10 p. (Document n° IRG/WP/08-50257).

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **ENV 1250-2:1995**: wood preservatives – Method for measuring losses of active ingredients from treated timber – Part 2 – Laboratory method for obtaining samples for analysis to measure losses by leaching into water or synthetic sea water. Berlin, 1995. 17 p. (Ref. N. ENV1250-2:1994 –E).

EVANS, P. D.; SCHMALZL, K. J.; FORSYTH, C. M.; FALLON, G. D.; SCHIMD, S.; BENDIXEN, B.; HEIMDAL, S. Formation and structure of metal azole complexes. Stockholm: **International Research Group on Wood Preservation**, 2008. 12 p. (Document IRG/WP/08-30469).

FECI, E.; NUNES, L.; PALANTI, S.; DUARTE, S.; PREDIERI, G.; VIGNALI, F.. **Effectiveness of sol-gel treatments coupled with copper and boron against subterranean termites**. Stockholm: International Research Group on Wood Preservation, 2009. 11 p. (Document N° IRG/WP 09 30493).

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood-chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1989. 613 p.

FERGUNSON, I.; LA FONTAINE, B.; VINDEN, P.; BREN, L.; HATELEY, R.; HERMESEC, B. **Environmental properties of timber**. Toronto: Forest and Wood Research & Development Corporation, 1997. 16 p. (Project number PN005.05).

FOSTER, D.O.; JOHNSON, B.R. Preservative loss from stakes treated with ammoniacal copper borate. **Forest Products Journal**, Victoria, v. 41, p. 37-38, 1991.

FREDELL, D.L. **Biological properties and applications of cationic surfactants**. New York: Ed.:J. Cross & E. J. Singer, 1994, 31-60 p.

FREEMAN, M.H.; McINTYRE, C.R. A comprehensive review of copper-based wood preservatives – with a focus on new micronized or dispersed copper systems. **Forest Products Journal**, Madison, v. 58, p. 6-27, 2008.

FREEMAN, M.H.; SHUPE, T.F.; VLOSKY, R.P.; BARNES, H.M. Past, present and future of the wood preservation industry. **Forest Products Journal**, Madison, v. 53, n. 10, p. 8-15, 2005.

- GALVÃO, A.P.M.; MAGALHÃES, W.L.E.; MATTOS, P.P. de. **Processos práticos para preservar a madeira**. Colombo: Embrapa Florestas, CNPF, 2004. 49 p. (Documentos, 96).
- GENTZ, M.C.; GRACE, J.K. A review of boron toxicity in insects with an emphasis on termites. **Journal of Agricultural and Urban Entomology**, Clemson, v. 23, n. 4, p. 201–207, 2006.
- GEZER, E.D.; MICHAEL, J.H.; MORRELL, J.J. Effects of glycol on leachability and efficacy of boron wood preservatives. **Wood Fiber Science**, Monona, v. 31, n. 2, p. 136-142, 1999.
- GHOSH, S.C.; MAI, C.; MILITZ, H. **The efficacy of commercial silicones against blue stain and mould fungi in wood**. Stockholm: International Research Group on Wood Preservation, 2008. 10 p. (Document n°. IRG/WP 08-30471).
- GILBERT, P.; MOORE, L.E. Cationic antiseptics: diversity of action under a common epithet. **Journal of Applied Microbiology**, Mt. Pleasant, v. 99, p. 703-715, 205.
- GRABINSKA-SOTA, E. Influence of new wood preservatives on the plant *Sinapis alba*. **Polish Journal of Environmental Studies**, Olsztyn, v. 15, n. 1, p. 163-167, 2006.
- HOFFMAN, T.R.; HENDRICKS, L. T.; POWELL, K. **Selecting preservative treated wood with special emphasis on landscape timbers**. St. Paul: University of Minnesota, College of Food, Agricultural and Natural Resource Sciences, 2002. 10 p.
- HUMAR, M.; ZLINDRA, D.; POHLEVE, F. Influence of water properties on leaching of copper-based preservatives from treated wood. **Wood Research**, Ljubljana, v. 51, n. 3, p. 69-76, 2006.
- HUMPHREY, D.G.; DUGGAN, P.I.; TYNDALL, E.M.; CARR, J.M.; COOKSON, L.J. **New boron-based biocides for the protection of wood**. Stockholm: International Research Group on Wood Preservation, 2002. 10 p. (Doc. No. IRG/WP 02-30283).
- JANKOWSKY, I.P.; TAKESHITA, S. Comportamento da madeira de Pinus tratada com os preservativos CCA e CCB após 30 anos de ensaio em campo. **Revista Referência**, Curitiba, n. 115, p. 82–88, 2011.
- JANKOWSKY, I.P.; FERNANDES, P.S.; WEHR, J.P.P. Utilização de moirões de diferentes espécies de Pinus. **Série Técnica IPEF**, Piracicaba, v. 9, n. 27, p. 91–98, 1993.
- JOHNSON, W.S.; SEYBOLD, S.J.; GRAHAM, K.G. **Preservative-treated wood in the landscape**. Reno: University of Nevada, Cooperative Extension, 1998. 4 p. (Fact Sheet FS-98-29).

KARTAL S.N.; GREEN, F. Development and application of colorimetric microassay for determining boron-containing compounds. **Forest Products Journal**, Madison, v. 52, n. 6, p. 75-79, 2002.

KARTAL, S.N.; LEBOW, S.: **Effect of compression wood on leaching of chromium, copper, and arsenic from CCA-c treated red pine (*Pinus resinosa* Ait.)**. Cidade: Editora, Stockholm, Sweden, International Research Group on Wood Preservation, 2000. 9 p. (Document IRG/WP/00-30232).

LEBOW, S.T. **Leaching of wood preservative components and their mobility in the environment—summary of pertinent literature**. Madison: USDA, Forest Service, Forest Products Laboratory, 1996. 36 p. (Gen. Tech. Rep. FPL–GTR–93).

_____. **Alternatives to chromated copper arsenate (CCA) for residential construction**. Madison: USDA, Forest Service, Forest Products Laboratory, 2004. 11 p. (FPL-RP-618).

_____. **Preservative treatments for building components**. Madison: USDA, Forest Service, Forest Products Laboratory, 2006, 57-64 p.

_____. Wood preservation. In: USDA. Forest Service, Forest Products Laboratory. **Wood handbook: wood as an engineering material**. Madison, 2010. chap. 15, p.15.1-15.28.

LEBOW, S.T.; WINANDY, J.; BENDER, D. **Treated wood in transition: a look at CCA and the candidates to replace it**. Madison: USDA, Forest Service, Forest Products Laboratory, 2004. 7 p.

LEE, M.J.; COPPER, P. **Adsorption of ACQ components in wood**. Stockholm: International Research Group on Wood Preservation, 2010. 14 p. (Document IRG/WP/10-30522).

LEPAGE, E.S. Preservativos e sistemas preservativos. In: _____. (Coord.) **Manual de preservação de madeiras**. São Paulo: IPT, 1986. v. 1, p. 279-342.

LEPAGE, E.S.; LELIS, T.L.; MILANO, S.; OLIVEIRA, A.M.F. **Métodos de ensaios e análises em preservação de madeiras**. São Paulo: IPT, 1980. 3 p. (Publicação, 1157, p D/D2.).

LLOYD, J.D.; SCHOEMAN, M.W.; STANLEY, R. Remedial timber treatment with borates. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON URBAN PESTS, 3., 1999, Praga. **Proceedings...** Praga: ICUP, 1999. p. 415-423.

LÖNNBERG, B.; ROBERTSON, L.; SAARI, K. **Chemical diffusion in wood**. Miami: American Institute of Chemical Engineers – Forest Products Symposium. 1992, 127 p.

LYON, F.; PIZZI, A.; IMAMURA, Y.; THEVENON, M.F.; KARTAL, S.N.; GRIL, J. **Synthesis of boric acid ammonium oleate salt for wood preservation: leachability and termite resistance test**. Stockholm: International Research Group on Wood Preservation, 2007. 9 p. (Document N° IRG/WP 07-30435).

MELO, R.R. de; STANGERLIN, D.M.; SANTINI, E.J.; HASELEIN, D.A.G.; SUSIN, F. Durabilidade natural da madeira de três espécies florestais em ensaios de campo. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 20, n. 2, p. 357-365, abr./jun. 2010.

MITSUHASHI, J.; MORRELL, J.J.; JIN, L.; PRESTON, A.F. **The effect of additives on copper losses from alkaline copper treated wood**. Stockholm: International Research Group on Wood Preservation 2007. 11 p. (Document N° IRG/WP/07–50246).

MOHAREB, A.; THEVENON, M.F.; WOZNIAK, E.; GERARDIN, P. **Effects of polyvinyl alcohol on leachability and efficacy of boron wood preservatives against fungal decay and termites attack**. Stockholm: International Research Group on Wood Preservation, 2010. 10 p. (Document N° IRG/WP 10-30526).

MOHAREB, A.; VAN ACKER, J.; STEVENS, S. **Leachability and efficacy of fatty acid derived boron esters as wood preservatives**. Stockholm: International Research Group on Wood Preservation, 2004. 11 p. (Document n° IRG/WP/04-30351).

MORRELL, J.J. **Wood preservation: commercial pesticide applicator training**. Corvallis: University of Missouri Extension, Department of Wood Science and Engineering Oregon State University, 2008. 16 p..

MORRELL, J.J.; HUFFMAN, J. Copper, chromium and arsenic levels in soils surrounding posts treated with chromated copper arsenate (CCA). **Wood Fiber Science**, Monona, v. 36, n. 1, p. 119-128, 2004.

MOSKAL, T.M.; HAHN, D.W. On-Line sorting of wood treated with chromated copper arsenate using laser-induced breakdown spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, Gainesville, v. 56, n. 10, p. 1337-1344, 2002.

MURPHY, J.R. Historical perspective in Europe. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON WOOD PROTECTION WITH DIFFUSIBLE PRESERVATIVES, 1., 1990, Madison. **Proceedings...** Madison: Forest Products Laboratory, Res. Soc., 1990. p. 9-13.

NAIR, S.S. **Effectiveness of copper-boron diffusion treatments for wood**. 2006. 91 p. Thesis (Master of Science) - Department of Forest Products, University of Idaho, Boise, 2006.

NICHOLAS, D.D. **Wood deterioration and its prevention by preservative treatments** New York: Syracuse University Press, 1973. v. 1, 402 p..

OBANDA, N.D.; SHUPE, F.T.; BARNES, M.H. Reducing leaching of boron based wood preservatives – a review of research. **Bioresource Technology**, Baton Rouge, v. 99, p. 7312-7322, 2008.

OLIVEIRA, A.M.F.; LELIS, A.T. de; LEPAGE, E.S.; LOPES, G.A.C.; OLIVEIRA, L.C. de S.; CAÑEDO, M.D.; MILANO, S. Agentes destruidores da madeira. In: LEPAGE, E.S. **Manual de preservação de madeiras**. 2. ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1986. cap. 5, p. 99-256.

PAES, J.B.; MORAIS V.M.; FARIAS SOBRINHO, D.W.; BAKKE O. A. Resistência natural de nove madeiras do semiárido brasileiro a cupins subterrâneos, em ensaio de laboratório. **Cerne**, Lavras, v. 9, n. 1, p. 36-47, 2003.

PANKRAS, S.; COOPER, P. A.; UNG, Y.T.; AWOYEMI, L. **Copper to quat ratio in alkaline copper quat (ACQ) wood preservative: effects on fixation and leaching of preservative components in red pine**. Stockholm: International Research Group on Wood Preservation, 2009. 10 p. (Document IRG/WP/09-30496).

PEARSON, D. **The natural house handbook**. Sidnei: Conran Octopus, 1989. 128 p.

PETTERSEN, C. R. The chemical composition of wood. In: ROWELL, R. (Ed.). **The chemistry of solid wood**. Washington: American Chemical Society, 1984. p. 54-126.

PHILLIBERT, J. One and a half century of diffusion: Fick, Einstein, before and beyond. **Diffusion Fundamentals**, Leipzig, n. 2, p. 1-10, 2005.

PIZZI, A.; BAECKER, A. A new boron fixation mechanism for environment friendly wood preservatives. **Holzforschung**, Berlin, v. 50, p. 507-510, 1996.

PRESTON, A.; JIN, L.; NICHOLAS, D.D.; ZAHORA, A.; WALCHESKI, P.; ARCHER, K.; SCHULTZ, T.P. **Field stake tests with copper-based preservatives**. Stockholm: International Research Group on Wood Protection, 2008. 15 p. (Document IRG/WP/08-30459).

PRESTMON, D.R. **Selection and use of preservative-treated wood**. Ames: Cooperative Extension Service; Iowa State University of Science and Technology; USDA, 1994. 14 p.

RA, J.B.; BARNES, H.M.; CONNERS, T.E. Predicting boron diffusion in wood from surface sorption. **Forest Products Journal**, Madison, v. 52, p. 67-70, 2002.

RAMOS, A.M.; JORGE, F.C.; BOTELHO, C. Estudos de química das interações entre

boro e pinho bravo ou compostos modelo, para a sua fixação. In: CONGRESSO FLORESTAL NACIONAL, 5., 2005, Viseu. Viseu: Viseu Instituto Politécnico, 2005. p. 1-9.

REEB, J.E. **Wood destroying organisms & wood preservatives**. Lexington: University of Kentucky Cooperative Extension Service, College of Agriculture, 2006. v. 42, p. 3837-3840. Disponível: < <http://www.ca.uky.edu/agc/pubs/for/for54/for54.pdf>> Acesso em: 13 set. 2011.

SALVELA, C. Organismos biodeterioradores de madeiras. In: **Monografia curso Lato sensu – Microbiologia**. São Paulo: Faculdade Oswaldo Cruz, 2007. p. 27-38.

SCHULTZ, T.P.; NICHOLAS, D.D.; McINTYRE, C.R. Recent patents and developments in biocidal wood protection systems for exterior applications. *Developments in Biocidal Wood*. Starkville, v. 1, n. 2, p. 128-134, 2008.

TAMASHIRO, M.; YATES, J.R.; EBESU, R.H.; YAMAMOTO, R.T. The Formosan termite: Hawaii's most damaging insect. **Hawaii Architect**. Honolulu, v. 16, n. 12, p. 12-14, 40, 1987.

THEVENON, M.F.; PIZZI, A.; HALUK, J-P. Condensed tannins and boric acid for environment friendly wood preservatives. In: INTERNATIONAL ELECTRONIC CONFERENCE ON SYNTHETIC ORGANIC CHEMISTRY, 2., 1998. Disponível em: <<http://www.mdpi.org/ecsoc/>>. Acesso em: 21 jul. 2011.

THEVENON, M.F.; TONDI, G.; PIZZI, A. Environmentally friendly wood preservative system based on polymerized tannin resin-boric acid for outdoor applications. **Maderas, Ciencia y Tecnologia**, Concepción, v. 12, n. 3, p. 253-257, 2010.

TREVISAN, H.; NADAI, J.; LUNZ, A.M.; CARVALHO, A.G. Ocorrência de térmitas subterrâneas (ISOPTERA: RHINOTERMITIDAE e TERMITIDAE) e durabilidade natural da madeira de cinco essências florestais. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 13, n. 2, p. 153-158, 2003.

TOUSSAINT-DAUVERGNE, E.; SOULOUNGANGA, P.; GÉRARDIN, P.; LOUBINOX, B. Glycerol/Glyoxal: a new boron fixation system for wood preservation and dimensional stabilization. **Holzforschung**, Berlin, v. 54, n. 2, p. 123–126, 2000.

TUFOLO NETO, H. **Benefícios do uso da madeira de reflorestamento tratada para a construção civil**. 2010. 47 p. Tese (MBA) – Instituto Nacional de Pós-Graduação - São Paulo, 2010.

TURNER, A.A. **Penetration depth of borates in historic wooden structures in Virginia City, Montana**. 2008. 197 p. Thesis (Master of Science in Historic Preservation) - University of Pennsylvania, Philadelphia, 2008.

UNG, Y T.; COPPER, P A. Copper stabilization in ACQ-D treated wood: retention, temperature and species effects. **Holz als Roh-und Werkstoff**, Berlin, v. 63, p. 186-191, 2005.

VAN VLACK, L.H. **Princípios de ciência e tecnologia dos materiais**. 4. ed. Campus: Rio de Janeiro, 1984. 512 p.

VIDOVIC, N. **Naturally perfect products**. 2009. Disponível em: <<http://www.sansin.com/documents/information/Sansin-Boracol-2009.pdf>>. Acesso em: 01 fev. 2011

WONG, A.H.H.; LAI, H.C.; LIM, N.P.T. **Laboratory leaching tests to study the effects of post-treatment storage periods on CCA leachability and fixation in treated permeable and refractory Malaysian hardwoods**. Stockholm: International Research Group on Wood Protection, 2010. 10 p. (Document IRG/WP/06-50240).

WU, N.; HUBBE, M.A.; ROJAS, J. O.; PARK, S. Permeation of polyelectrolytes and other solutes into the pore spaces of water-swollen cellulose: a review. **BioResources**, Baton Rouge, v. 4, n. 3, p.1222-1262, 2009.

YAMAMOTO, K.; KATO, H. **Climate change and wood protection, increasing demand of long life wood products and decreasing production of treated wood**. Stockholm: International International Research Group on Wood Preservation, 2010. 9 p. (Document nº IRG/WP/10-50269).

YANG, J. **Fate and effect of alkyl benzyl dimethyl ammonium chloride in mixed aerobic and nitrifying cultures**. 2007. 119 p. Thesis (Master of Science in Environmental Engineering in the School of Civil and Environmental Engineering) – Georgia Institute of Technology, Atlanta, 2007.

ZABIELSKA-MATEJUK, J.; CZACZYK, K. Biodegradation of new quaternary ammonium compounds in treated wood by mould fungi. **Wood Science Technology**, New York, v. 40, p. 461–475, 2006.

ANEXOS

ANEXO A – Quantidade lixiviada do boro em partes por milhão (ppm) em função do tempo de ensaio

Tratamento	Amostra	R (kg/m ³)	Lixiviação do B (ppm), em função do tempo de ensaio								TOTAL
			1 h	2 h	4 h	Ac 01	8 h	16 h	48 h	Ac 02	
TRL1A	1 C	2,6	32,5	26,3	25,9	84,7	34,0	25,9	44,1	104,0	188,7
	2 C	2,7	31,6	30,7	28,9	91,2	39,2	30,7	84,9	154,8	245,9
	3 C	2,7	27,5	27,4	26,7	81,6	20,8	27,8	61,8	110,4	192,0
	4 C	2,6	26,7	20,1	26,0	72,8	33,7	29,2	66,1	128,9	201,7
	33 C	2,5	25,3	29,5	22,4	77,2	26,6	26,7	42,3	95,6	172,7
	50 A	3,0	25,8	25,1	26,0	76,9	28,4	33,2	39,1	100,6	177,5
TRL2A	5 C	3,0	35,3	29,1	27,0	91,5	32,5	31,9	66,5	130,9	222,3
	6 C	2,8	37,2	30,5	29,4	97,1	30,7	29,5	34,3	94,4	191,5
	7 C	2,3	33,9	27,7	28,1	89,7	33,5	31,2	62,1	126,8	216,5
	8 C	3,0	36,1	22,2	30,3	88,6	34,8	32,6	45,2	112,5	201,1
	34 C	2,9	28,6	26,3	23,4	78,3	31,1	31,6	82,5	145,2	223,5
	49 B	3,0	28,8	20,5	28,5	77,8	33,6	32,0	60,1	125,6	203,4
TRL1B	9 C	1,1	21,1	26,6	26,1	73,8	21,9	25,5	26,1	73,4	147,2
	10 C	1,1	22,7	26,6	26,5	75,8	25,7	25,4	36,1	87,2	162,9
	11 C	1,1	22,2	26,9	29,8	78,9	23,6	28,0	24,8	76,3	155,2
	12 C	1,3	22,9	23,9	28,1	74,9	25,4	25,9	24,3	75,6	150,5
	49 A	1,2	21,2	28,4	25,7	75,3	22,5	25,0	24,5	71,9	147,3
	50 B	1,5	27,5	26,1	24,2	77,8	25,8	24,8	23,0	73,5	151,3
TRL2B	13 C	3,0	28,6	25,4	27,5	81,4	26,7	30,8	51,5	109,0	190,4
	14 C	3,1	29,3	25,2	29,3	83,8	27,6	32,5	74,2	134,3	218,0
	15 C	3,5	26,1	28,4	30,0	84,5	29,9	29,2	42,3	101,3	185,8
	16 C	3,2	25,0	22,4	27,0	74,4	32,8	32,8	60,6	126,2	200,6
	51 B	2,5	28,0	26,7	30,4	85,1	29,5	29,3	70,5	129,3	214,4
	51 A	3,4	30,9	20,5	27,8	79,2	31,9	30,9	33,4	96,2	175,4
TRL1C	17 C	1,2	20,8	22,8	25,8	69,3	30,3	32,0	22,5	84,7	154,0
	18 C	1,1	21,3	23,5	28,2	73,0	23,1	27,4	97,2	147,7	220,6
	19 C	1,2	20,4	24,4	26,2	71,0	26,1	27,2	76,2	129,4	200,4
	20 C	1,1	21,2	21,6	26,8	69,6	26,3	28,9	25,2	80,4	150,0
	52 A	1,2	23,1	20,5	24,6	68,2	24,8	24,4	26,0	75,2	143,4
	52 B	1,2	28,8	21,8	22,7	73,3	22,3	22,7	21,4	66,4	139,7
TRL2C	21 C	2,3	25,0	26,4	27,8	79,2	29,9	27,2	37,2	94,2	173,4
	22 C	2,4	25,6	25,8	26,7	78,1	28,4	30,5	28,5	87,4	165,5
	23 C	2,4	22,7	27,9	24,6	75,2	30,6	31,5	37,1	99,2	174,4
	24 C	2,6	25,1	25,8	27,7	78,6	29,0	30,1		59,1	137,7
	53 A	2,9	33,7	25,1	28,0	86,8	29,5	29,7	55,0	114,2	201,0
	35 C	3,3	25,4	24,1	25,7	75,2	25,9	30,2	39,1	95,2	170,4
TRL1D	25 C	2,0	24,6	27,9	28,6	81,1	25,9	28,9	34,6	89,3	170,4
	26 C	1,7	24,3	21,8	27,8	73,9	29,0	29,6	28,2	86,8	160,7
	27 C	1,8	25,1	26,9	20,2	72,2	25,0	24,1	21,9	71,0	143,2
	28 C	2,0	23,0	24,6	28,2	75,8	25,4	29,5	23,5	78,3	154,1
	36 C	1,9	29,7	26,1	25,3	81,1	28,9	25,4	21,5	75,8	156,9
	53 B	1,7	24,7	25,0	25,2	74,9	24,5	24,3	27,4	76,2	151,0
TRL2D	29 C	3,2	31,6	25,0	25,8	82,4	29,0	30,7	31,4	91,0	173,3
	30 C	3,2	23,8	23,6	27,8	75,2	32,3	28,9	41,6	102,7	177,9
	31 C	3,2	27,1	27,7	27,3	82,1	26,2	33,1	42,9	102,1	184,2
	32 C	3,3	29,8	27,4	27,4	84,6	32,0	27,6	41,4	100,9	185,5
	54 A	3,5	31,4	25,4	27,4	84,2	28,7	29,5	37,5	95,6	179,8
	54 B	3,2	31,7	28,5	30,7	90,9	28,0	30,3	66,5	124,8	215,7

ANEXO B – Conversão do boro de partes por milhão para kg/m³ em função do tempo de ensaio

Tratamento	Amostra	R (kg/m ³)	Lixiviação do B (kg/m ³), em função do tempo de ensaio								
			1 h	2 h	4 h	Ac 01	8 h	16 h	48 h	Ac 02	TOTAL
TRL1A	1 C	2,6	0,033	0,026	0,026	0,08	0,034	0,026	0,044	0,10	0,19
	2 C	2,7	0,032	0,031	0,029	0,09	0,039	0,031	0,085	0,15	0,25
	3 C	2,7	0,028	0,027	0,027	0,08	0,021	0,028	0,062	0,11	0,19
	4 C	2,6	0,027	0,020	0,026	0,07	0,034	0,029	0,066	0,13	0,20
	33 C	2,5	0,025	0,030	0,022	0,08	0,027	0,027	0,042	0,10	0,17
	50 A	3,0	0,025	0,025	0,026	0,08	0,028	0,033	0,039	0,10	0,18
TRL2A	5 C	3,0	0,035	0,029	0,027	0,09	0,033	0,032	0,067	0,13	0,22
	6 C	2,8	0,037	0,031	0,029	0,10	0,031	0,030	0,034	0,09	0,19
	7 C	2,3	0,034	0,028	0,028	0,09	0,034	0,031	0,062	0,13	0,22
	8 C	3,0	0,036	0,022	0,030	0,09	0,035	0,033	0,045	0,11	0,20
	34 C	2,9	0,029	0,026	0,023	0,08	0,031	0,032	0,083	0,15	0,22
	49 B	3,0	0,029	0,021	0,029	0,08	0,034	0,032	0,060	0,13	0,20
TRL1B	9 C	1,1	0,021	0,027	0,026	0,07	0,022	0,026	0,026	0,07	0,15
	10 C	1,1	0,023	0,027	0,027	0,08	0,026	0,025	0,036	0,09	0,16
	11 C	1,1	0,022	0,027	0,030	0,08	0,024	0,028	0,025	0,08	0,16
	12 C	1,3	0,023	0,024	0,028	0,07	0,025	0,026	0,025	0,08	0,15
	49 A	1,2	0,021	0,028	0,026	0,08	0,023	0,025	0,025	0,07	0,15
	50 B	1,5	0,028	0,026	0,024	0,08	0,026	0,025	0,023	0,07	0,15
TRL2B	13 C	3,0	0,029	0,025	0,028	0,08	0,027	0,031	0,052	0,11	0,19
	14 C	3,1	0,029	0,025	0,029	0,08	0,028	0,033	0,074	0,13	0,22
	15 C	3,5	0,026	0,028	0,030	0,08	0,030	0,029	0,042	0,10	0,19
	16 C	3,2	0,025	0,022	0,027	0,07	0,033	0,033	0,061	0,13	0,20
	51 B	2,5	0,028	0,027	0,030	0,09	0,030	0,029	0,071	0,13	0,21
	51 A	3,4	0,031	0,021	0,028	0,08	0,032	0,031	0,033	0,10	0,18
TRL1C	17 C	1,2	0,021	0,023	0,026	0,07	0,030	0,032	0,023	0,08	0,15
	18 C	1,1	0,021	0,024	0,028	0,07	0,023	0,027	0,097	0,15	0,22
	19 C	1,2	0,020	0,024	0,026	0,07	0,026	0,027	0,076	0,13	0,20
	20 C	1,1	0,021	0,022	0,027	0,07	0,026	0,029	0,025	0,08	0,15
	52 A	1,2	0,023	0,021	0,025	0,07	0,025	0,024	0,026	0,08	0,14
	52 B	1,2	0,029	0,022	0,023	0,07	0,022	0,023	0,021	0,07	0,14
TRL2C	21 C	2,3	0,025	0,026	0,028	0,08	0,030	0,027	0,037	0,09	0,17
	22 C	2,4	0,026	0,026	0,027	0,08	0,028	0,031	0,029	0,09	0,17
	23 C	2,4	0,023	0,028	0,025	0,08	0,031	0,032	0,037	0,10	0,17
	24 C	2,6	0,025	0,026	0,028	0,08	0,029	0,030	0,000	0,06	0,14
	53 A	2,9	0,034	0,025	0,028	0,09	0,030	0,030	0,055	0,11	0,20
	35 C	3,3	0,025	0,024	0,026	0,07	0,026	0,030	0,039	0,10	0,17
TRL1D	25 C	2,0	0,025	0,028	0,029	0,08	0,026	0,029	0,035	0,09	0,17
	26 C	1,7	0,240	0,022	0,028	0,03	0,029	0,030	0,028	0,09	0,16
	27 C	1,8	0,025	0,027	0,020	0,07	0,025	0,024	0,022	0,07	0,14
	28 C	2,0	0,023	0,025	0,028	0,08	0,025	0,030	0,024	0,08	0,15
	36 C	1,9	0,030	0,026	0,025	0,08	0,029	0,025	0,022	0,08	0,16
	53 B	1,7	0,025	0,025	0,025	0,08	0,025	0,024	0,027	0,08	0,15
TRL2D	29 C	3,2	0,032	0,025	0,026	0,08	0,029	0,031	0,031	0,09	0,17
	30 C	3,2	0,024	0,024	0,028	0,08	0,032	0,029	0,042	0,10	0,18
	31 C	3,2	0,027	0,028	0,027	0,08	0,026	0,033	0,043	0,10	0,18
	32 C	3,3	0,030	0,027	0,027	0,08	0,032	0,028	0,041	0,10	0,19
	54 A	3,5	0,031	0,025	0,027	0,08	0,029	0,030	0,038	0,10	0,18
	54 B	3,2	0,032	0,029	0,031	0,09	0,028	0,030	0,067	0,12	0,22

ANEXO C – Média dos resultados do ataque de cupins em função dos tratamentos

Amostra: TRC1A				
réplica	cupins mortos	desgaste	furos	dias
1	92,5	1	0	45
2	95,0	1	0	45
3	97,5	0	0	45
4	82,5	1	0	45
5	85,0	1	0	45
6	100,0	0	0	18
Soma	552,5	4,0	0,0	243,0
Média	92,1	0,7	0,0	40,5

Amostra: TRC2A				
réplica	cupins mortos	desgaste	furos	dias
1	100,0	0	0	36
2	65,0	2	0	45
3	77,5	1	0	45
4	72,5	1	0	45
5	82,5	2	0	45
6	85,0	1	0	45
Soma	482,5	7,0	0,0	261,0
Média	80,4	1,2	0,0	43,5

Amostra: TRC1B				
réplica	cupins mortos	desgaste	furos	dias
1	82,5	0	0	45
2	77,5	0	0	45
3	87,5	0	0	45
4	92,5	0	0	45
5	67,5	0	0	45
6	72,5	1	0	45
Soma	480,0	1,0	0,0	270,0
Média	80,0	0,2	0,0	45,0

Amostra: TRC2B				
réplica	cupins mortos	desgaste	furos	dias
1	75,0	1	0	45
2	97,5	0	0	45
3	90,0	0	0	45
4	95,0	0	0	45
5	87,5	0	0	45
6	77,5	1	0	45
Soma	522,5	2,0	0,0	270,0
Média	87,1	0,3	0,0	45,0

Amostra: TRC1C				
réplica	cupins mortos	desgaste	furos	dias
1	80,0	1	0	45
2	100,0	0	0	18
3	77,5	1	0	45
4	97,5	0	0	45
5	100,0	0	0	36
6	75,0	0	0	45
Soma	530,0	2,0	0,0	234,0
Média	88,3	0,3	0,0	39,0

Amostra: TRC2C				
réplica	cupins mortos	desgaste	furos	dias
1	100,0	0	0	16
2	72,5	0	0	45
3	92,5	1	0	45
4	100,0	0	0	26
5	90,0	1	0	45
6	100,0	0	0	15
Soma	555,0	2,0	0,0	192,0
Média	92,5	0,3	0,0	32,0

Amostra: TRC1D				
réplica	cupins mortos	desgaste	furos	dias
1	95,0	0	0	45
2	87,5	0	0	45
3	87,5	0	0	45
4	97,5	0	0	45
5	95,0	0	0	45
6	97,5	0	0	45
Soma	560,0	0,0	0,0	270,0
Média	93,3	0,0	0,0	45,0

Amostra: TRC2D				
réplica	cupins mortos	desgaste	furos	dias
1	100,0	0	0	33
2	100,0	40	0	43
3	72,5	40	0	45
4	100,0	30	0	17
5	90,0	40	0	45
6	70,0	30	0	45
Soma	532,5	0,0	0,0	228,0
Média	88,8	0,0	0,0	38,0

Amostra (testemunha): TRT				
réplica	cupins mortos	desgaste	furos	dias
1	52,5	4	0	45
2	35,0	4	0	45
3	52,0	4	1	45
4	50,0	3	1	45
5	57,0	4	1	45
6	55,0	3	0	45
Soma	50,3	22,0	3,0	270,0
Média	100,0	3,7	0,5	45,0

ANEXO D - Boletim técnico do Octaborato dissódico tetrahidratado



Especificación de Producto N. 70DM101 Última Revisión 10/09/09

ESPECIFICACIÓN TÉCNICA

INKABOR TIM

OCTOBORATO DE SODIO TETRAHIDRATADO

PARA LA PRESERVACION DE LA MADERA



CAS N°12280-03-4

ESPECIFICACIÓN QUÍMICA

	Rango (%)
Equiv. Octaborato de Sodio Tetrahidratado ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	99.20 - 101.00
Óxido de Boro (B_2O_3)	66.97 – 68.18
Boro (B)	20.80 – 21.17
Oxido de Sodio (Na_2O)	14.90 – 15.17

	ESPERADO (ppm)	MÁXIMO (ppm)
Sulfato (SO_4)	400	1800
Cloruro (Cl)	120	1000
Hierro (Fe)	5	20
Solubilidad en agua	100%	

ESPECIFICACIÓN GRANULOMÉTRICA

Malla A.S.T.M. N° C1070-01	% Retenido
Diámetro 75 μm	15 max.

DENSIDAD APARENTE

	t/m^3
Rango típico	0.40 - 0.50

ENVASE

25 Kg. Sacos de Papel con liner interno de polietileno

INFORMACION ADICIONAL

Las especificaciones indicadas están establecidas y garantizadas mediante los métodos analíticos de Inkabor.



INKABOR es miembro activo de la European Borates Association, organización no gubernamental que estudia los aspectos científicos, técnicos, de investigación del Boro y su uso sostenible.

Tel: +51 (34) 444400 Fax +51 (34) 444030 Av. Itzá 101 P.I. Río Seco, Arequipa, Perú www.inkabor.com

GRUPPO
COLOROBBLA

ANEXO E - Boletim técnico do Cloreto de benzalcônio

**INFORMATIVO TÉCNICO**

Revisão 01 - 08/06

**CÓPIA
CONTROLADA****CLORETO DE BENZALCÔNIO****Descrição**

Nome Químico : Cloreto de Benzalcônio
 Classe de Risco : 8.0
 CAS : 68391-01-5
 Número da ONU : 1760

Aplicação

Desinfecção de locais públicos e privados; eletrodomésticos; utensílios de cozinha; máquinas zootécnicas; higienização e desodorização de estábulos e galinheiros; indústrias alimentícia; desinfetantes de tecidos e banheiros; antimoho para paredes; algicidas para piscinas. Não usar sabões ou detergentes junto com o desinfetante porque teria a sua atividade anulada. O produto é compatível somente com detergentes não iônicos. O produto concentrado é irritante para a pele, enquanto nas concentrações finais não é danoso.

Propriedades Físicas e Químicas

Aspecto	Líquido límpido de incolor a amarelado
PH sol. 10%	7,0 – 7,5
Amina livre, %	1,0 máx.
Catiônico, %	49,0 mín.

(*) Característica de referência.

Armazenamento

- Armazenar em local bem arejado e distante de fontes de calor. Incompatível com oxidantes fortes.

Manuseio

Utilizar EPI's como: luvas de PVC revestidas, vestuário de proteção, calças e camisa de manga longa, óculos de segurança. Não se espera que seja necessário em caso de ventilação adequada.

ANEXO F - Boletim técnico do Armosoft E (identificado no exterioro como Armeen 2HT
(CAS 61789-79-5)



Product Information

Surfactants

ARMEEN 2HT

Di (hydrogenated tallow) amine
CAS no 61789-79-5

Secondary dialkyl amine of the general formula R-NH-R, where R represents a straight alkyl chain mainly C₁₆-C₁₈.

Specification

Amine number, total
Colour Gardner
Iodine value
Primary amine, M=263
Secondary amine, M=509
Tertiary amine, M=755
Water

Limits

109 - 115 mg KOH/g
max 2
max 3 g/100 g
max 5%
min 90%
max 8%
max 0.5%

Method

VE/1.005*
SC/2.001*
VE/4.003*
VE/1.005*
VE/1.005*
VE/1.005*
VE/4.003*

*Methods of analysis can be received upon request.

Typical data

Chemical and physical data

Amine number, total
Appearance, 20°C
Colour Gardner
Density, 20°C
Density, 70°C
Flash point
Iodine value
Melting range
Odour
Primary amine, M=263
Secondary amine, M=509
Tertiary amine, M=755
Viscosity, 70°C
Water

Typical values

111 mg KOH/g
white solid
<1
810 kg/m³
800 kg/m³
~220°C
2 g/100 g
60 - 65°C
mild ammoniacal
3%
93%
4%
14 mPa.s
<0.2%

Solubility

Soluble to a varying extent in alcohols (ethanol, IPA), chloroform and other hydrocarbons. Virtually insoluble in water. Typical data are based on our own measurements or derived from the literature. They do not constitute part of the delivery specifications.

Alkyl Chain Distribution	Typical values
C12	1%
C14	4%
C16	31%
C18	64%

The specifications and properties listed above are intended for products manufactured in USA.

Applications / Functions

Intermediate

- pour point depressant for fuel
- paper chemical auxiliaries
- textile chemical auxiliaries

Packing

- Bulk, heated containers or road tankcars.

Stability, Storage and Handling

Armeen 2HT is not corrosive to ferrous metals. Containers made from these or high-density PE may be used. Glass lined vessels are also suitable. Zinc, copper, aluminium or their alloys should not be used. Contact with low-density PE, PVC and most rubbers is to be avoided as this may cause swelling or cracking of these materials.

To maintain colour, **Armeen 2HT** should be stored below, or, in the case of bulk storage, only slightly above the melting point/cloud point. Higher temperatures can be tolerated where colour maintenance is not of concern. However, the maximum recommended heating coil surface temperatures is 100°C. Prolonged heated storage in air can cause discolouration and degradation. Heated storage vessels should be sealed (with a vent pipe) and preferably be nitrogen blanketed.

Even at ambient temperatures, amines can absorb carbon dioxide and water from the atmosphere. Absorbed carbon dioxide and moisture can be removed by heating the product above 100°C.

Armeen 2HT can be removed from hard surfaces with high pressure hot water. For more persistent deposits, high pressure steam or washing with hot 3% acetic acid may be necessary.

Health and Safety

Armeen 2HT should be handled with care. In order to avoid injuries, protective clothing, gloves and safety goggles should be used. Avoid contact with skin and inhalation of vapours. For further information on health and safety see our Safety Data Sheet.

Further Information

For further information, technical service and samples, please contact our nearest Akzo Nobel Sales office or agent/distributor.