



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE FLORESTAS  
DEPARTAMENTO DE PRODUTOS FLORESTAIS

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL PRESERVATIVO DOS EXTRATOS DO  
CERNE NO ALBURNO DA MADEIRA DE *Corymbia citriodora* (Hook.) K.D. Hill  
& L.A.S. Johnson.**

ANA GABRIELA OLIVEIRA DO CARMO

Orientador: Heber dos Santos Abreu

Seropédica

16/07/2008



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE FLORESTAS  
DEPARTAMENTO DE PRODUTOS FLORESTAIS

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL PRESERVATIVO DOS EXTRATOS DO  
CERNE NO ALBURNO DA MADEIRA DE *Corymbia citriodora* (Hook.) K.D. Hill  
& L.A.S. Johnson.**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Florestal, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Florestal, Instituto de Florestas da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

ANA GABRIELA OLIVEIRA DO CARMO

Orientador: Heber dos Santos Abreu

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL PRESERVATIVO DOS EXTRATOS DO  
CERNE NO ALBURNO DA MADEIRA DE *Corymbia citriodora* (Hook.) K.D. Hill  
& L.A.S. Johnson.**

**Monografia aprovada em:16/07/2008**

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Heber dos Santos Abreu

IF/DPF-UFRRJ

(Orientador)

---

Prof. Jorge Mitiyo Maêda

DS/UFRRJ

(Membro Titular)

---

Prof. Natália Dias de Souza

IF/DPF-UFRRJ

(Membro Titular)

## AGRADECIMENTOS

Ao Criador.

A todos da família. Agradeço aos meus pais, Quintino Manoel e Lúcia Helena, os principais responsáveis pela pessoa que vos fala. Ao meu irmão, Quintino Neto, Engenheiro Florestal formado pela UFRRJ, que foi a minha maior inspiração a ingressar na profissão. Às minhas irmãs, Andressa, Aline e Diene, grandes companheiras!

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, por abrigar minha fase de transformação para a maturidade.

À galera da Rural. Agradeço às pessoas que participaram do meu caminho ao desconhecido e aguardado futuro. À galera de 2003, Fernanda, Zezinho, Alê, galera do alojamento, galera do 9 e da Ecologia, que acompanharam parte do trajeto da minha vida.

Ao Laboratório de Química da Madeira, aos professores Heber, Maeda, Tokitika, ao funcionário Zé Carlos, à Serraria da UFRRJ e estagiários, que me ensinaram a desenvolver espírito de cooperação, além de conhecimento científico e acadêmico.

Obrigada!

## RESUMO

O propósito do presente estudo foi determinar a ação dos produtos orgânicos naturais contidos no cerne de *Corymbia citriodora* sobre o alburno da madeira submetida à exposição de organismos do solo capazes de decompor substâncias e danificar propriedades qualitativas da mesma. O procedimento consistiu em realizar ensaios biológicos cuja metodologia utiliza extrações sucessivas de quantidades conhecidas de madeira de cerne. Os extratos obtidos foram o ciclohexano ( $C_6H_{12}$ ), acetato de etila ( $CH_3COOCH_2CH_3$ ) e metanol ( $CH_3OH$ ). Os mesmos foram impregnados no alburno, o qual posteriormente esteve sob observação durante o período de 90 dias, em temperatura ambiente, em contato com amostras de solo coletadas na UFRRJ. Foi quantificada a perda de massa e conseqüente deterioração da madeira. A análise estatística dos resultados dos experimentos e naturezas dos produtos obtidos em relação ao gradiente da variável estudada, por meio do delineamento inteiramente casualizado, revelou que todos os extratos foram responsáveis pela menor perda de massa em relação a testemunha, sendo os extratos polares os melhores resultados.

**PALAVRAS-CHAVE:** cerne, madeira, extrações

## ABSTRACT

This study aims to determine the action of natural organic products from the heartwood of *Corymbia citriodora* on the sapwood subjected to exposure of soil organisms able to decompose substances and damaging properties of wood. The procedure was to test biological whose methodology uses successive extractions of known quantities of heartwood. The extracts were the cyclohexane (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>), ethyl acetate (CH<sub>3</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) and methanol (CH<sub>3</sub>OH). They were impregnated in the sapwood, which then was under observation during the period of 90 days, at room temperature, in contact with samples of soil collected at the UFRRJ campus. It quantified the loss of mass and the consequent deterioration of wood. Statistical analysis of the results of experiments and nature of the products obtained in relation to the gradient of variable studied, through a completely randomized design, showed that all extracts were responsible for minor loss of mass in relation to the stander. Polar extracts was the best results.

**KEYWORDS:** heartwood, wood, extractions

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>viii</b>
<b>LISTAS DE TABELAS.....</b>	<b>viii</b>
<b>1- INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 – OBJETIVOS.....</b>	<b>3</b>
<b>2 – REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>3</b>
<b>3- MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>7</b>
<b>3- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>8</b>
<b>4- CONCLUSÕES.....</b>	<b>14</b>
<b>5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>14</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Gráfico de relação entre perda de massa e tratamentos.....	11
<b>Figura 2.</b> Perda de massa percentual em função dos tratamentos.....	11
<b>Figura 3.</b> Valores médios de perda de massa em relação à testemunha.....	12

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Teste para verificação de normalidade (Teste de Lillefors).....	8
<b>Tabela 2:</b> Teores dos extratos diluídos.....	8
<b>Tabela 3:</b> Disposição dos tratamentos preservativos.....	9
<b>Tabela 4:</b> Perda média de massa nos tratamentos.....	9
<b>Tabela 5:</b> Diferenças de peso entre experimentos.....	9
<b>Tabela 6:</b> Médias dos dados para análise estatística.....	12
<b>Tabela 7:</b> Teste de médias (T e s t e d e K r u s k a l - W a l l i s).....	13
<b>Tabela 8:</b> Teste de Qui-Quadrado Simples para valores de DP.....	13

## 1. INTRODUÇÃO

Algumas madeiras sempre foram bem aceitas por obedecerem aos requisitos desejados na construção civil, ao permitirem apoio sobre seu eixo de forma a manter estabilidade decorrente das características inerentes à espécie.

Os processos biológicos tendem a transformar o metabolismo entre substrato e organismos no ambiente e estudos de laboratório visam representar condições semelhantes de comportamento do material analisado. Em termos práticos, é natural haver desenvolvimento de agentes deterioradores na madeira concomitantes aos fatores de crescimento.

Madeiras destinadas a sustentações exteriores são suscetíveis à decomposição da parede celular no momento em que há fungos e bactérias em processo de colonização. Tanto nos estudos em contato com o solo quanto fora de contato, tem sido registrada a ocorrência de bactérias já na primeira semana de exposição (LEPAGE *et al.*, 1986). Sendo assim, é imprescindível proteger a madeira contra as intempéries e demais possíveis degradadores para prolongar a vida útil da mesma.

O apodrecimento da madeira é causado pela colonização de basidiomicetos, um grupo fisiológico que sucede no substrato após a formação de fungos emboloradores e fungos manchadores. Segundo SANTOS (1992), a madeira sob o ataque de fungos apresenta alterações na composição química, redução da resistência mecânica, diminuição de massa, modificação da cor natural, aumento da permeabilidade, redução da capacidade acústica, aumento da inflamabilidade, diminuição do poder calorífico e maior propensão ao ataque de insetos, comprometendo, dessa forma, a qualidade e inviabilizando a sua utilização para fins tecnológicos.

Árvores de rápido crescimento apresentam resistência natural menor que as árvores de crescimento lento. Associado a isto, determinado grupo de microrganismos pode colonizar diferentes espécies de forma particular, e ainda haver variação da durabilidade natural no mesmo indivíduo.

A preservação contra organismos xilófagos é uma prática antiga desempenhada desde 1500 - 1000 a.C. por egípcios e gregos para conservar sarcófagos e evitar o contato direto de pilares de madeira com o solo. Grandes navegadores se valiam de alternativas para manter inteiras e isentas as madeiras de embarcações do ataque de xilófagos marinhos. Evidencia-se, portanto, a crescente demanda no tempo por madeira livre de imediatas alterações qualitativas. A eliminação de quantidades de temperatura, ar, umidade ou nutriente pode inibir a ação dos principais agentes destruidores.

O cerne das árvores contém grande quantidade de substâncias diferentes extraíveis em solventes orgânicos polares e não-polares. Esta parte do lenho geralmente é de baixa permeabilidade, durabilidade natural mais alta que o alburno e massa específica ligeiramente superior.

O tratamento químico do alburno da madeira permite a execução de ensaios biológicos com extratos preservativos do cerne obtidos em função do grau de solubilidade entre soluto e solvente que limita, em grupos de substâncias, as partes dissolvidas. Segundo OLIVEIRA *et al.* (2005), os extrativos que conferem durabilidade natural à madeira são normalmente formados durante a transformação do alburno em cerne, sendo de caráter fenólico e polifenólico, que se acumulam nos lumens e paredes das células, resultando, na maioria das vezes, numa coloração mais escura do cerne.

Os extratos obtidos em solventes orgânicos apresentam boa resistência à lixiviação na madeira e o material poder ser utilizado em peças exteriores. O tipo de solvente utilizado também afeta a quantidade e qualidade do extrato.

As substâncias solúveis em solventes orgânicos pertencem à classe dos ácidos e ésteres graxos, alcoóis de cadeia longa, esteróides, compostos fenólicos e glicosídeos (SJÖSTRÖM e ALÉN, 1998; MORAIS *et al.*, 2005).

Polímeros são solúveis em ciclohexano e a extração da madeira no solvente possui potencial na remoção de compostos formados pela aglomeração sucessiva de grande número de moléculas fundamentais.

A extração alcoólica remove pigmentos coloridos, flobafenos, taninos e estilbenos, substâncias individuais, além de isolar subgrupos como flavonóides e antocianinas. Solventes com menor polaridade como o acetato de etila, normalmente extraem compostos com maior atividade antioxidante que a mistura com metanol (TSUDA *et al.*, 1994).

Os antioxidantes estão presentes na forma natural ou intencional nas gorduras e alimentos para retardar os fenômenos de oxidação e manter intactas suas características sensoriais. Os antioxidantes naturais podem ser extraídos de vegetais e são excelentes fontes de substâncias fenólicas (ANDREO *et al.*, 2006). ROCHA *et al.* (2006) concluíram que os extratos de média polaridade apresentaram maior potencial antifúngico.

No Brasil, o reflorestamento com eucalipto minimiza os riscos de diminuição dos estoques de madeira nativa. A demanda por madeira é crescente, contudo grande parte dos remanescentes naturais é consumida indiscriminadamente, sem haver substituição por plantios das essências exploradas. Uma alternativa economicamente viável para este problema tem sido a utilização de madeiras de espécies de rápido crescimento oriundas de reflorestamento, as quais, devidamente tratadas, podem apresentar vida útil de serviço igual ou superior às madeiras-de-lei (GERALDO, 2002).

As madeiras de eucalipto provenientes de árvores de idade mais avançada poderão substituir as madeiras nativas tradicionais na construção civil, em função da madeira estar mais madura e mais estável.

A Lei nº 4797 de 20 de outubro de 1965 torna obrigatório, pelas empresas concessionárias de serviços públicos, o emprego de madeiras preservadas. Pelo decreto nº 58.016, de 18 de março de 1966, foi regulamentado o disposto nessa Lei. (D.O. de 22-3-1966).

Atualmente a preocupação com a qualidade do meio ambiente, tem sido um fator relevante em qualquer atividade industrial. Há necessidade de estudos preliminares para adequação de projetos a serem desenvolvidos. Na indústria de base florestal, principalmente com relação à preservação da madeira, se aplica processos de impregnação que garantam o máximo de aproveitamento dos produtos utilizados. Vários fabricantes, por força de lei buscam conhecimentos sobre o menor impacto possível ao meio ambiente, realizando programas de preservação de menor impacto, com a utilização de sistemas de aproveitamento de forma reciclada. Entretanto, todo esse cuidado tem certo limite, haja vista os níveis de toxidez dos produtos sintéticos usados.

## 1.1 Objetivos

As avaliações consistem em detectar a existência da atividade tóxica na madeira contra agentes bioteterioradores, separar as substâncias potencialmente utilizáveis na preservação da madeira e quantificar as perdas de massa na madeira causada por organismos do solo.

Por tratar-se da existência de substâncias especiais no lenho das árvores e devido efeito tóxico sobre organismos xilófagos que estas proporcionam, este trabalho avalia o potencial preservativo de extratos do cerne impregnados no alburno da madeira de *C. citriodora* produzidos por diferentes solventes e concentrações.

O objetivo deste trabalho foi observar a ação preservativa de classes de extrativos diferentes sobre a resistência do alburno.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

As características de um bom preservativo da madeira têm sido referidas como agentes com eficiência contra fungos e danos por insetos. Deve ser capaz de quando aplicado não apresentar nenhum dano ao aplicador, a proteção da madeira deve ser segura, de maneira que possa ser manuseada sem problemas e deve ser de efetivo baixo custo, quando comparado com outros materiais, como aço, concreto e alumínio. Adicionalmente disso é levado em consideração que os produtos tenham menores impactos sobre o ambiente.

A utilização de produtos naturais ainda tem sido alvo de testes. O tanino, por exemplo, tem sido um destes produtos.

A Madeira se olharmos pelo ponto de vista de químico-anatômico pode-se distinguir partes essenciais e a formação da mesma.

O alburno, por exemplo, é a porção da madeira que contem células vivas e material de reserva (amido), entretanto, outras substâncias também podem ocorrer.

A zona de transição é definida como uma faixa estreita entorno do cerne e regiões injuriadas com grande capacidade de transformação. Contendo sempre células vivas, usualmente com amido e com menor conteúdo de água do que o alburno.

O cerne é a parte central da madeira de cor escura, mais do que o alburno, com células sem atividade fisiológicas, cujas substâncias de reserva da zona de transição são convertidas em substâncias do cerne.

De uma forma geral as substâncias solúveis da madeira são tratadas em química da madeira como extrativos, na qual as substâncias presentes possuem baixo peso molecular e alta solubilidade em solventes orgânicos neutros. Geralmente as substâncias presentes no cerne possuem atividades patológicas, ou seja, se encarregam de formar barreiras químicas de proteção.

A durabilidade da madeira, por exemplo, tem sido reconhecida ao longo da historia da humanidade. No século 10 a.C. madeiras oriundas do *Cedro libani* foram utilizadas em Jerusalém na construção do templo de Salomão e ainda encontram-se preservadas HILLIS (1987).

Outra característica interessante é que os extrativos são formados por diferentes tipos de substâncias. Essas substâncias são retiradas da madeira através de solventes de acordo com sua polaridade. Assim solventes apolares, retiram substâncias apolares. Solventes de polaridade intermediária retiram substâncias de polaridade intermediária e solventes polares retiram substâncias polares.

Além disso os carboidratos são solúveis em água e os polifenóis são solubilizados em meio alcalino. Alguns exemplos de classes de substâncias encontradas na madeira: Galactanas, terpenóides, flavonóides, ácido gálico, elágico, escopoletina ácidos graxos e substâncias semelhantes, fenóis, lignina, neo lignana, estilbenóides, entre outras classes. Exudatos também são comuns nos caules das árvores.

Através de observações de campo, tem sido notado que a parte que corresponde ao alburno é mais resistente em diversas madeiras. Em eucalipto, por exemplo, as madeiras do cerne resistem mais às condições adversas do meio, incluindo aos organismos presentes no solo. Neste sentido há de supor que a composição química do cerne do *Eucalyptus citriodora* apresentam resistência, talvez de natureza química.

O cerne das árvores contém grande quantidade de substâncias diferentes extraíveis em solventes orgânicos polares e não-polares. Esta parte do lenho geralmente é de baixa permeabilidade, durabilidade natural mais alta que o alburno e massa específica ligeiramente superior. O tratamento químico do alburno da madeira permite a execução de ensaios biológicos com extratos preservativos do cerne. Segundo OLIVEIRA *et al.* (2005), os extrativos que conferem durabilidade natural à madeira são normalmente formados durante a transformação do alburno em cerne, sendo de caráter fenólico e polifenólico, que se acumulam nos lumens e paredes das células, resultando, na maioria das vezes, numa coloração mais escura do cerne.

Os extratos obtidos em solventes orgânicos apresentam boa permanência na madeira e o material poder ser utilizado em peças exteriores e externas. O tipo de solvente utilizado também afeta a quantidade e qualidade do extrato. Substâncias extraíveis em solventes orgânicos incluem ácidos graxos e seus ésteres, substâncias insaponificáveis, materiais coloridos, entre outros.

Ao estudar a influência dos extrativos na resistência ao apodrecimento causado pelo fungo *Gloeophyllum trabeum* na madeira de citriodora, OLIVEIRA *et al.* (2005) concluíram que a perda de massa sofrida pela madeira totalmente extraída foi elevada, com diferença significativa em relação aos valores de perda de massa obtidos da madeira extraída pela mistura etanol/tolueno e em metanol.

Na avaliação do efeito da extração da madeira com diferentes solventes sobre a decomposição de *Cylicadiscus gabunensis*, LEPAGE *et al.* (1986) observaram que a remoção sucessiva de diferentes grupos de extrativos leva um aumento considerável nas perdas de massa provocadas por fungos.

A espécie *Corymbia citriodora* é originária de Queensland, Austrália. É adequada ao uso em peças estruturais pelas suas características de resistência mecânica, durabilidade natural e menor tendência a rachaduras. O cerne e alburno são visivelmente distintos. É resistente ao apodrecimento. No Brasil, o reflorestamento com eucalipto minimiza os riscos de diminuição dos estoques de madeira nativa. As madeiras de eucalipto provenientes de árvores de idade mais avançada poderão substituir as madeiras nativas tradicionais na construção civil, em função da madeira estar mais madura e mais estável.

Extrativo é um termo técnico não-convencional empregado pelos químicos da madeira para agrupar substâncias orgânicas de baixo peso molecular solúveis em solventes orgânicos neutros encontrados na madeira (FIGUEIREDO *et al.*, 2002) As substâncias que compõem os extrativos apresentam larga diversidade estrutural e química, cujo papel da maioria é desconhecido. Os extrativos ocorrem principalmente no cerne de todas as espécies, embora pequenas quantidades possam estar presentes no alburno e representam  $3 \pm 2\%$  da madeira. São o resultado de modificações sofridas pelos carboidratos no processo fisiológico da árvore. Os locais de formação e posterior deslocamento para um local definitivo dependem da função do extrativo.

Quando ocorre a transformação de alburno em cerne na madeira de folhosas, as células perdem a vitalidade e o teor de umidade do cerne passa a cair. Para evitar ressecamento e trincamento desta região, a árvore obstrui vasos por intrusão de tiloses formadas pelas células parenquimatosas adjacentes. As tiloses são provenientes da formação do cerne, e podem ser iniciadas por danos mecânicos ou infecção por viroses e fungos. Armazenam gorduras e óleos e reduzem a permeabilidade da madeira.

Os extrativos de madeiras de folhosas consistem de gorduras, ceras e esteróides. A acessibilidade das substâncias de impregnação depende das dimensões dos poros bem como da estabilidade mecânica das células do parênquima do raio. O cerne de folhosas é rico em polifenóis e extrativos gordurosos que formam as tiloses. A tilose provoca, então, o entupimento dos poros e, conseqüentemente, reduz de forma significativa a permeabilidade da madeira.

O teor e a natureza dos extrativos existentes na madeira podem interferir na sua decomposição. Diversas madeiras com alta resistência natural devem esta característica à presença de substâncias no cerne, em grande parte de natureza fenólica, com propriedades fungicidas e inseticidas.

A concentração de extrativos é maior nas partes externas do cerne e próximo à base da árvore, e diminui em direção à medula no sentido transversal.

Um grupo de extrativos apresenta atividade tóxica ou inibidora ao ataque de fungos, bactérias e cupins e outro tipo confere coloração e odor à madeira.

A quantidade de extrativos totais em madeira de eucalipto se encontra na faixa de 2 a 4% (D'ALMEIDA, 1998), sendo a fração apolar mais solúvel em éter ou diclorometano, por exemplo, situada em torno de 0,3%, variando com a espécie (JORDÃO, 1991).

Preservativos são produtos químicos que, aplicados convenientemente na madeira, a torna resistente ao ataque de fungos, insetos, crustáceos, moluscos marinhos e fogo. O poder de proteção conferido pelo preservativo é em função da eficiência e do método de tratamento no material. Os produtos devem apresentar toxidez para fungos e animais.

Elementos tóxicos são constituídos por substâncias nocivas ao organismo, produtoras de alterações fisiológicas capazes de gerar sérias modificações de comportamento. A toxicidade é quociente expresso em quilogramas da quantidade de uma substância necessária para matar um animal (FERREIRA, 1999).

A resistência à deterioração pode ser atribuída à presença de certas substâncias presentes no lenho, como taninos e outras substâncias fenólicas complexas, que são tóxicas a organismos xilófagos (OLIVEIRA *et al.*, 1986).

A identificação de substâncias nos extratos vegetais com características fungicidas, as quais serviriam de modelo para síntese de novos fungicidas no futuro (CELOTO *et al.*, 2008), são uma possibilidade de método de controle para detectar onde estas substâncias se localizam e promover a atividade anti-microbiana a partir do cultivo ou produção industrial derivada da destilação e isolamento de compostos para aplicação na planta.

Os produtos preservativos ou preservantes devem possuir características que maximizem a qualidade do material no local de instalação. A toxidez para fungos e insetos, a permanência na madeira, isto é, que não seja facilmente lavado ou evaporado ou se sublima, a estabilidade química, a não-corrosividade para os metais, a boa penetração, baixa inflamabilidade são requisitos principais na escolha do produto aplicado em seu uso.

A durabilidade natural ou resistência à degradação é definida como a capacidade do cerne da madeira de qualquer espécie florestal resistir à ação de agentes

degradadores (EATON e HALE, 1993), ou seja, agentes físico-químicos e biológicos. Portanto, madeiras apresentarão baixa, média ou alta resistência à ação dos fatores acima citados. A durabilidade da madeira está intimamente associada à sua composição química, dentre outros fatores, e também às condições ambientais do seu local de armazenamento e uso dos produtos manufaturados (MORAIS, 2007).

A madeira submetida a intempéries, em curto período de tempo, apresenta variação de cor, posteriormente a superfície se torna áspera, provocada pela erosão causada pela água da chuva, que remove polímeros decompostos e deteriora a microestrutura (DANIEL *et al.*, 2004).

A durabilidade natural permite avaliar a vida média útil da madeira e a suscetibilidade a organismos xilófagos. JESUS *et al.* (1998) concluíram que as madeiras em contato com o solo colonizadas por fungos apresentam vida útil superior a 5 anos, pois os mesmos frutificam após determinado período.

No estudo de resistência natural da madeira de sete espécies de eucalipto ao apodrecimento, OLIVEIRA *et al.* (2005) concluíram que os valores médios da perda de massa exibidos por *Corymbia citriodora* causados pelo fungo *Gloeophyllum trabeum* foram mais altos que os demais.

A durabilidade da madeira de *Eucalyptos citriodora* Hook. no aspecto de resistência e dureza, foi classificada como mediana por CARVALHO *et al.* (2003).

O tratamento preservativo é o processo através do qual se realiza a impregnação dos tecidos lenhosos com substâncias letais aos organismos destruidores da madeira. Os preservativos ou preservantes de madeira devem oferecer segurança aos manipuladores.

Todos os processos industriais que empregam cloro e derivados de petróleo são poluentes orgânicos persistentes. Pela definição, são substâncias orgânicas sintéticas consideradas tóxicas e com efeitos nocivos ao meio ambiente e ao homem (QUINETE, 2005). A presença de espécies como etanol e metil-terc-butil éter (MTBE) costuma dificultar, de maneira significativa, a biorremediação dos resíduos, em função da baixa biodegradabilidade (TIBURTIUS *et al.*, 2004).

O aumento das preocupações com as questões ambientais e de saúde dos operadores de processos de tratamento preservante e dos consumidores de madeira tratada tem gerado a necessidade de desenvolvimento de novos produtos (BRAND *et al.*, 2006). Assim, o desenvolvimento de métodos que permitam uma avaliação mais rápida dos novos produtos químicos, para substituição dos testes de campo com grande período de tempo, e a obtenção de produtos que tenham baixa toxicidade para mamíferos, com baixo impacto ambiental, são alguns dos fatores que devem ser considerados para o sucesso técnico, econômico e ambiental de novos produtos preservantes de madeira (STRATEGIS, 2004).

O cerne é a parte do lenho das árvores constituído por camadas internas que cessaram de conter células vivas e cujas substâncias de reserva foram consumidas ou transformadas em outras com atividade fungicida e de resistência natural. A cor escura está relacionada com o aumento no teor de compostos fenólicos que são biossintetizados nas células do parênquima (NELSON, 1975). O cerne é considerado um tecido sem atividade vegetativa, ou seja, serve apenas como suporte e sustentação da planta (SILVA, 2002).

O cerne de muitas árvores mostra excepcional resistência ao ataque de microrganismos devido à presença de extrativos do tipo polifenóis (FIGUEIREDO *et al.*, 2002). SCHULTZ e NICHOLAS (2002) sugerem que os extrativos podem proteger o cerne do ataque de fungos, e que outras substâncias não-biocidas, como os antioxidantes, trabalham juntas com os extrativos para proteger o cerne da degradação.

A formação do cerne envolve o preenchimento das células do alburno com óleos, graxas, compostos fenólicos que tendem a diminuir a permeabilidade do tecido e aumentar a densidade em algumas espécies.

O alburno é a parte do lenho que contém, principalmente, amido, açúcares e lipídios, formado por células vivas e substâncias de reserva. O alburno é a parte periférica do lenho das árvores, mais nova, próxima ao câmbio que mantém os elementos vivos.

O alburno é a parte da madeira que apresenta material nutritivo armazenado, o que o torna mais suscetível ao ataque de agentes biológicos. O cerne normalmente apresenta maior durabilidade natural, devido à ausência de material nutritivo e, principalmente, à presença de extrativos (SILVA *et al.*, 2004).

São passíveis de tratamento preservativo as peças de madeira portadoras de alburno ou as que, sendo de puro cerne, apresentem alguma permeabilidade à penetração dos produtos preservativos em seus tecidos lenhosos. O cerne de *C. citriodora* é difícil de ser tratado, entretanto, o alburno é permeável (ZENID *et al.*, 2003).

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

A espécie referente ao presente estudo é *Corymbia citriodora* (Hook.) K.D. Hill & L.A.S. Johnson. A madeira utilizada no ensaio foi proveniente do povoamento florestal da UFRRJ, com 16 anos de idade. De uma árvore escolhida aleatoriamente foram coletados dois discos no DAP igual a 24,3cm e 24,0cm, sem casca.

As extrações foram realizadas com ciclohexano, acetato de etila e metanol (vetec) seguindo uma escala de polaridade e foram conduzidas de acordo com a norma ABCP M2/71, em concordância com o método da preparação da madeira livre de extrativos. As extrações ocorreram em extratores de soxhlet por 48 horas ininterruptas para cada extrato.

A madeira do cerne do eucalipto foi triturada e depois homogeneizada. As partículas foram extraídas com solventes orgânicos PA. Os extratos obtidos, ciclohexano, acetato de etila e metanol, foram evaporados e secos a temperatura ambiente.

Após a secagem os extratos foram previamente diluídos para compor soluções-estoques de cada classe de extrato. Todos os extratos foram diluídos nos seus próprios solventes de origem.

As soluções preparadas obedeceram à seguinte relação de concentração: (1/100; 1/200; 1/300). No pó de madeira do alburno foi adicionado para cada experimento o volume de 20mL de extratos em diferentes concentrações.

Os tratamentos foram elaborados com base na natureza e concentração do produto e nas quantidades de 15g de solo e 1g de alburno moído distribuído homoganeamente em placa de petri.

As misturas de solo e alburno moído após 90 dias foram extraídas com uma solução NaOH 1%. A extração ocorreu a 90 °C durante uma hora. Essa extração teve por finalidade dissolver as substâncias da madeira e do solo que foram transformadas a partir da hemicelulose e lignina (açúcares, oligômeros e fenóis). Os experimentos foram realizados no Laboratório de Química da Madeira, em temperatura ambiente.

Por meio do DIC, com a utilização de três repetições por tratamento, o ensaio biológico quantificou as perdas percentuais de massa. O Teste de Lilliefors teve por objetivo verificar a normalidade da variável.

O peso seco da madeira serrada foi de 1,29g. Os produtos orgânicos obtidos do cerne da madeira por meio da extração de Soxhlet foram pesados. Dos produtos foram feitas soluções-estoque para cada extrato.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 1. Teste para verificação de normalidade (T e s t e d e L i l l i e f o r s).

Variáveis	Valor Calculado	Valor (P=0.05)	Valor (P=0.01)
PPE	0.2893	0.161	0.187
PE	0.2724	0.161	0.187
DP	0.2720	0.161	0.187

Consta-se, portanto, a não-normalidade para a perda de massa, bastante comum quando são avaliados dados qualitativos, ao nível de 5% de probabilidade. As concentrações das soluções e os pesos estão representados na tabela 2.

Tabela 2. Teores dos extratos diluídos

EXTRATO SOLÚVEL	PESO EXTRATO (g)	DO O DO EXTRATO (ppm)	CONCENTRAÇÃO
CICLOHEXANO	0,0310		0,2952
ACETATO DE ETILA	0,0433		0,4330
METANOL	0,0365		0,3561

Pode ser observado que os extratos em acetato de etila constituem o grupo com maiores teores encontrado no cerne da madeira em relação aos demais produtos.

Os tratamentos preservativos foram organizados de acordo com a concentração dos extratos acima obtidos, e estão dispostos na tabela 3.

Tabela 3. Disposição dos tratamentos preservativos

EXTRATO SOLÚVEL	1:100	1:200	1:300
CICLOHEXANO	T1	T2	T3
ACETATO DE ETILA	T4	T5	T6
METANOL	T7	T8	T9

A tabela 4 apresenta o percentual médio de massa perdida em cada tratamento em relação à testemunha.

Tabela 4. Perda média de massa nos tratamentos.

TRATAMENTO PRESERVATIVO	PERDA DE MASSA (%)
T1	43,22
T2	43,61
T3	44,43
T4	54,10
T5	49,10
T6	47,42
T7	50,80
T8	56,94
T9	56,76
TEST	100

A testemunha apresentou perda média de massa igual a 11,24g. Isso significa que além de haver alteração das propriedades sensoriais à medida que o meio de cultura possibilitou o desenvolvimento dos organismos, houve significativa diferença de peso quando se compara aos demais tratamentos.

Na tabela 5, estão apresentados os valores médios de perda de massa nos diferentes tratamentos.

Tabela 5. Diferenças de peso entre experimentos

Trat	Rep	PT	Pe	DP
1	1	57,6	52,3	5,33
1	2	123	117	5,8
	6			
1	3	129	124	4,69
	5			
2	1	46,7	40,3	5,14
2	2	38,1	33,6	5,15
2	3	59,8	53,6	5,68
3	1	53,7	48,1	5,77
3	2	128	122	5,58
	8			
3	3	133	128	4,91
	9			
4	1	62,9	56,9	6,6
4	2	59,7	53,7	6,53
4	3	46,7	39,9	6,68
5	1	62,4	57,2	5,82
5	2	35,5	29,2	6,13
5	3	64,8	58,6	6,02
6	1	35,4	30,7	5,27
6	2	36,9	29,2	6,37
6	3	36,2	30,3	5,72
7	1	63,1	57,7	6,04
7	2	35,3	29,6	5,57

7	3		35,6	28,6	7
8	1		64	58,8	5,12
8	2		35,8	28,3	7,05
8	3		38,6	30	8,66
9	1		39,7	32,9	7,28
9	2		38,4	31,1	7,23
9	3		39,3	33,2	6,28
10	1		125	117	8,13
		1		0	
10	2		39,6	29,2	9,64
10	3		50,3	32	18,3

Nota: Trat= tratamentos; Rep= Repetição; PT=Peso total; Pe= Peso após o experimento; DP=Diferença de peso

1, 2 e 3= tratamentos com extrato ciclohexano nas respectivas concentrações: 1/100; 2= 1/200 e 3= 1/300

4, 5 e 6= tratamentos com extrato acetato de etila nas respectivas concentrações: 1/100; 2= 1/200 e 3= 1/300

7, 8 e 9= tratamentos com extrato metanol nas respectivas concentrações: 1/100; 2= 1/200 e 3= 1/300

10 = testemunha

Para avaliar o potencial preservativo dos extratos do cerne da madeira sobre o alburno foram transformadas as diferenças de peso para comparar significância a 5% de probabilidade através da análise de variância e comparação de médias pelo Teste de Kruskal-Wallis e do Teste do Qui-Quadrado, por ser estudada variável não-normal.

A figura 1 relaciona a massa removida pelos organismos do solo frente aos tratamentos com extratos preservativos.

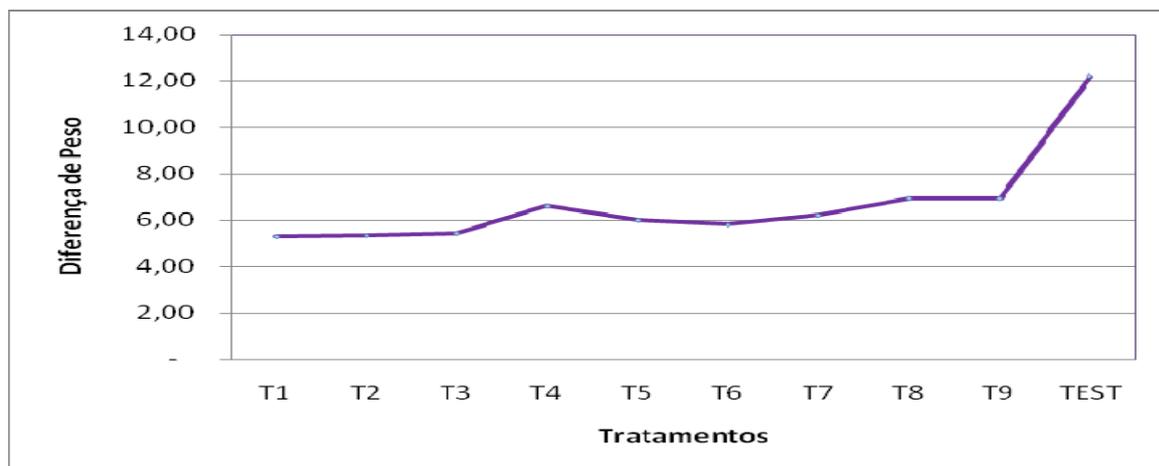


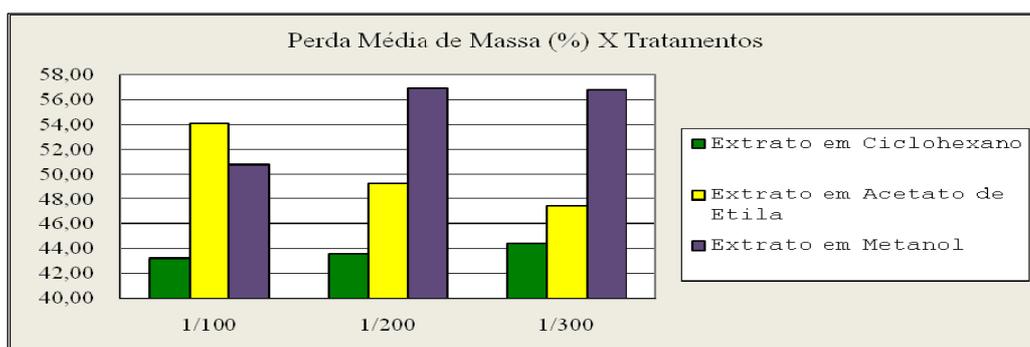
Fig. 1 Gráfico de relação entre perda de massa e tratamentos

O gradiente médio da variável analisada é resultante dos processos fisiológicos e morfológicos ocorridos durante a sucessão dos grupos de organismos deterioradores da madeira. Os tratamentos preservativos conferem menor perda de massa ao material em estudo, o que possibilita, então, estabelecer os valores de concentração e as classes de extratos responsáveis pela obtenção da madeira com utilidade otimizada.

A perda de massa da testemunha reflete o parâmetro principal no que concerne ao comportamento natural da madeira frente a condições adversas de proteção.

O Teste do Qui-Quadrado Simples avaliou a diferença de perda de massa e foi feito com base nas médias dos tratamentos e das testemunhas. Foi constatado que há diferença significativa da perda de massa da testemunha em relação aos tratamentos. O valor calculado para o teste do  $\chi^2$  é de 20,86378.

Na figura 2 estão apresentados os valores médios de perda de massa provocados pelo desenvolvimento e mortalidade dos organismos nos diferentes tratamentos. Nesta análise, foram considerados os percentuais médios isentos de



umidade

Figura 2. Perda média de massa nos tratamentos.

Observa-se que os produtos orgânicos naturais da madeira solúveis em ciclohexano indicam maior potencial preservativo no alburno, devido a menores percentuais de massa removida, apesar de não ter sido evidenciado no teste de médias. Os extratos obtidos em acetato de etila merecem maior atenção, pois se torna necessário estabelecer índices mínimos de concentração para evitar exceder os limites críticos para uso industrial do produto.

A figura 3 apresenta os valores percentuais de perda de massa nos ensaios biológicos em relação à testemunha.



Figura 3. Valores médios de perda de massa em relação à testemunha.

A Tabela 5 representa os valores obtidos comparados à massa observada na testemunha e apresenta a fonte de dados utilizada para a análise estatística não-paramétrica, realizada através do estabelecimento de uma diferença mínima significativa em comparações múltiplas. Os valores representam os pesos iniciais e finais dos tratamentos em condições normais de temperatura e pressão.

Tab.6 Média dos dados para análise estatística

TRATAMENTO	Média dos Dados	Número de Dados	Médias das Ordens	Massa perdida/Massa <sub>TEST</sub> (%)
T1	5,27	3	7,0	35,16
T2	5,32	3	6,3	35,49
T3	5,42	3	7,6	36,13
T4	6,60	3	21,0	44,02
T5	5,99	3	15,3	39,93
T6	5,79	3	12,0	38,58
T7	6,20	3	15,6	41,36
T8	6,94	3	18,3	46,29
T9	6,93	3	23,0	46,20
TEST	12,0	3	28,6	100

O valor calculado do teste pela análise de variância por Kruskal-Wallis, com a utilização do método de comparações múltiplas, foi de 19,271. O valor tabelado para P(0.05) é de 16,920. Isto corresponde a uma diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade, o que comprova a existência de efeito preservativo dos extratos do cerne de *Corymbia citriodora* sobre o alburno da madeira.

A análise estatística demonstra que T1 e T3 são iguais com diferença significativa do resto.

As concentrações do extrato em ciclohexano nas soluções utilizadas em T1 e T3 são  $2,2953 \cdot 10^{-3}$  ppm e  $9,84 \cdot 10^{-4}$  ppm, respectivamente. Estes valores poderão servir de ponto de partida para análises posteriores, no sentido de reduzir ao máximo as alterações na qualidade do produto final.

Tabela 7. Análise de variância não-paramétrica (Teste de Kruskal - Wallis).

Variável	Valor calculado	(P=0.05)	(P=0.01)
PPE	0.2893	0.161	0.187
PE	0.2724	0.161	0.187
DP	0.2720	0.161	0.187

Tabela 8. Teste de Qui-Quadrado Simples para valores de DP.

Tratamento	Médi
1,0	5.273
2.0	5.323
3.0	5.42

4.0		6.603	:
	3		
5.0		5.99	:
6.0		5.786	:
	7		
7.0		6.203	:
	3		
8.0		6.943	:
	3		
9.0		6.93	:
10.0		12.2	
Qui-quadrado =		20.86378	Significância =
0.01327			

Os resultados mostram que os extratos do cerne da madeira de *Corymbia citriodora* em diferentes concentrações impõem certa proteção à madeira de cerne da própria espécie. T1 e T3 são iguais estatisticamente, com diferença significativa em relação aos demais tratamentos. T3 estabelece valor de concentração do produto que confere menor perda de massa ou maior resistência.

Esses valores foram estatisticamente iguais, entretanto ao observar o gráfico da figura 1, revela que os extratos polares de acetato de etila e de metanol tiveram valores relativamente superiores. Isso mostra que substâncias de polaridade intermediária e também polares extraídas com acetato de etila e metanol respectivamente tiveram melhores resultados.

Esses solventes retiram da madeira substâncias características do cerne como fenóis (ácidos gálico, elágico, etc.) e polifenóis, (taninos hidrolisáveis e condensados do tipo flavonoídicos) em contato com o solo. O extrato ciclohexano, apesar de apresentar certa proteção à madeira, contém apenas substâncias apolares, como geralmente não possuem atividades protetoras e sim fisiológicas, tiveram respostas não esperadas. Compõem os extratos ciclohexano substâncias das classes dos ácidos graxos, alcoóis graxos e ésteres alifáticos.

## 5. CONCLUSÕES

O tratamento preservativo com substâncias naturais próprias do lenho da planta promove a preservação da madeira.

Os teores de extrativos contidos no cerne de *C. citriodora* (Hook.) podem manter a homogeneidade do produto florestal e contribuir para maximizar a vida útil do mesmo em condições externas de uso.

Os extratos do cerne impregnados no alburno aumentam a resistência da madeira ao apodrecimento.

Os tratamentos em ciclohexano nas diluições de 1:100 e 1:300 são iguais estatisticamente e significativamente diferentes dos demais. Sabendo-se que as concentrações dos extratos podem interferir na composição química e dinâmica do metabolismo dos organismos envolvidos, é razoável afirmar que o tratamento em ciclohexano na diluição de 1:300 é o tratamento detentor do resultado mais promissor para a preservação fisiológica da madeira.

A testemunha apresentou perda de massa muito acima do esperado, e por tal razão pode-se afirmar que há potencial preservativo dos extratos vegetais.

O tratamento em acetato de etila na diluição de 1:100 apresentou sensível perda de massa observada devido à provável presença de polímeros contidos nos extratos.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, H.S.; FIGUEIREDO. **QUÍMICA E BIOQUÍMICA DA MADEIRA**. UFRRJ, 2002

ABREU, R.L.S.; SALES-CAMPOS, C.; HANADA, R.E. **Fungos emboloradores e manchadores de madeira em toras estocadas em indústrias madeireiras no município de Manaus, Amazonas, Brasil**. 2003.

ANDREO, D.; JORGE, N. **Antioxidantes naturais: Técnicas de extração**. B. CEPPA, Curitiba, v.24, n.2, p. 319-336, jul./dez. 2006.

BARBOSA, A.P.; NASCIMENTO, C.S.; MORAIS, J.W. **Estudos de propriedades antitermíticas de extratos brutos de madeira e casca de espécies florestais da Amazônia Central, Brasil**. Acta Amazônica, vol. 37, n.2. Manaus. June 2007.

BRAND, M.A.; ANZALDO, J.; MORESCHI, J.C.; **Novos produtos para o tratamento preservante da madeira: “Perspectivas de pesquisa e utilização”**.\*\*\*Floresta, Curitiba, PR., v. 36, n.1. jan/abr. 2006.

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

COSTA, A.F.; VALE, A.T.; GONZALEZ, J.C.; SOUZA, F.D.M. **Durabilidade de madeiras tratadas e não tratadas em campo de apodrecimento**. Ciência Florestal, Santa Maria, v.12, n.1. p.07-14, 2005.

CELOTO, M.I.B.; PAPA, M.F.S.; SACRAMENTO, L.V.S.; CELOTO, F.J. **Atividade antifúngica de extratos de plantas a *Colletotrichum gloesporioides***. Acta Sci. Agron. Maringá. v. 30, n.1, p. 1-5, 2008.

DANIEL, T.; HIRSCH, M.; MCCLELLAND, K.; *et al.* **Finding the balance between aesthetics and durability**. J.C.T.Coating Teach., Blue Bell, v. 1, n°9, p.42-48, 2004.

D’ALMEIDA, M.L.O. **Composição química dos materiais lignocelulósicos**. In: D’ALMEIDA, M.L.O. **CELULOSE E PAPEL – Tecnologia de fabricação de pasta celulósica**. 2ªEd. IPT. v.I. Cap III. P.45-106. 1998.

EATON, R.A.; HALE, M.D.C. **Wood: decay, pests, and protection**. Cambridge: Chapman & Hall, 1993.541p.

GERALDO, F.C. **Aspectos tecnológicos e econômicos da preservação de madeiras.** In: II Congresso Ibero-Americano de Pesquisa e Desenvolvimento de Produtos Florestais, 2002. Curitiba. 2002.

HILLIS, W.H. **Heartwood and tree exudates**, 139 p. Spring-Verlag, Berlin. 1987.

JESUS, M.A.; ABREU, R.L.S. **Durabilidade natural da madeira de pupunha (*Bactris gasipaes* KUNTH). I. FUNGOS.** Acta Amazônica 32(4): 663-675. 2002.

JESUS, M.A.; MORAIS, J.W.; ABREU, R.L.S. *et al.* **Durabilidade natural de 46 espécies da madeira amazônica em contato com solo em ambiente florestal.** Scientia Florestalis, Piracicaba, nº 54, p.81-92, 1998.

JORDÃO, M.C.S. **“Pitch” na indústria de celulose e papel.** São Paulo: IPT, 1991. 86P. (Série: IPT, 1837).

LEPAGE, E.S.; OLIVEIRA, A.M.F.; LELIS, A.T.; *et al.* **Agentes destruidores da madeira.** In: LEPAGE, E.S. **Manual de preservação de madeiras.** São Paulo: IPT, 1986. v.1., p.99-278.

MORAIS, S.A.L.; NASCIMENTO, E.A.; MELO, D.C. **Análise da madeira de *Pinus oocarpa*** Parte 1 – Estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis.

OLIVEIRA, J.T.S.; SOUZA, L.C.; DELLA LUCIA, R.M.; *et al.* **Influência dos extrativos na resistência ao apodrecimento de seis espécies de madeira.** Rev. Árvore, Sept./Oct. 2005, vol.29. n.5, p.819-826. ISSN 0100-6762.

OLIVEIRA, L.S.; BEBER, L.; NASCIMENTO, M.S. **Análise de extrativos, fenóis totais e lignina em madeiras.** RESUMO I CNNQ.

PERISSOTTO, D.; RAMOS, L.P.; NASCIMENTO, E.A. Caracterização dos extratos em DMC e etanol: tolueno de polpas kraft e kraft mcc obtidas de cavacos industriais de *Eucalyptus* spp. Uberlândia.

QUINETE, N.S. Extração de poluentes organoclorados persistentes em fragmentos remanescentes da Mata Atlântica, RJ: Comparação de Métodos. 2005. Ensaio de laboratório. 1992. 75f. Dissertação. (Mestrado em Ciência Florestal). UFF.

REVISTA DA MADEIRA. nº75. Ano 13. Agosto. 2003.

RICHARDS, J.H. *et al.* **Elementos de Química Orgânica.** México. 1971.

ROCHA, O.P.; DEBONSI, H.M. **Atividade antifúngica de extratos da alga marinha *Centroceras clavatum*** (Ceramiales, Rhodophyta).

SANTOS, Z.M. **A avaliação da durabilidade natural da madeira de *Eucalyptus grandis* W. Hill: Maiden em ensaios de laboratório.** 75f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa. 1992.

SILVA, J.O.; PASTORE, T.C.M.; PASTORE, F.J. Resistência ao intemperismo artificial de cinco madeiras tropicais e de dois produtos de acabamento. *Ciência Florestal*, Santa Maria, v. 17, n.1, p.17-23.

SILVÉRIO, F.O.; BARBOSA, L.C.A.; GOMIDE, J.L.; REIS, F.P.; PILLÓ-VELOSO, D. Metodologia de extração e determinação do teor de extrativos em madeiras de eucalipto.

SCHEFFER, T.C. Microbiological degradation and the casual organism. *In: NICHOLAS, D.D.(ed.). Wood deterioration and its prevention by preservative treatments.* v. 1. Syracuse University Press, Syracuse. p. 31-106.

SCHULTZ, T.P.; NICHOLAS, D.D. **Development of environmentally-bening wood preservatives based on the combination of organic biocides with antioxidants and metal chelators.** *Phytochemistry.* v. 61, p. 555-560. 2002.

STRATEGIS. **Preservative Technology.** Disponível em <http://strategis.ic.gs.ca/epic/internet/infiif/nsf/en/fb01463e.html>

FERREIRA, P.F. **TERMINOLOGIA FLORESTAL.** Guanabara. 1973.

THOMPSON, R. **The chemistry of woods preservertion.** 313p. Royal Society of chemistry. Cambridge. 1991.

TIBURTIUS, E.R.L.; ZAMORA, P.P., LEAL, E.S. Contaminação de águas por BTX e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. *Quim. Nova*, v. 27, n.3., p. 441. 2004.

TSUDA, T. *et al.* **Antioxidants pigments isolated from the seed of tamarind (*Tamarindus indica* L.)** *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Easton, v.42, n.12, p.2671-2674, 1994.