

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FLORESTAL**

# **PRODUTOS PRESERVANTES DE MADEIRA**

**Por: Prof. Dr. João Carlos Moreschi**

Depto. de Engenharia e Tecnologias Rurais da UFPR

## SUMÁRIO

	PÁGINA
1. NECESSIDADE DA SELEÇÃO DE PRODUTOS PRESERVANTES.....	2
2. CARACTERÍSTICAS DE UM PRODUTO PRESERVATIVO ADEQUADO.....	5
3. TIPOS DE PRESERVATIVOS PARA MADEIRA.....	7
3.1. PRESERVATIVOS OLEOSOS.....	7
3.1.1. Creosoto.....	7
3.1.2. Creosotos Reforçados ou Fortificados.....	10
3.1.2.1. Creosoto Reforçado com Pentaclorofenol.....	10
3.1.2.2. Creosoto eforçado com Cobre.....	11
3.1.2.3. Creosoto Reforçado com Arsênio.....	11
3.1.2.4. Outros Creosotos Reforçados.....	12
3.1.3. Carbolineum ou Óleo de Antraceno.....	12
3.1.4. Naftenatos.....	12
3.1.5. Quinolinolato de Cobre-8.....	13
3.1.6. Óxido de Bis(Tributil-Estanho) - (TBTO).....	14
3.2. PRESERVATIVOS OLEOSSOLÚVEIS.....	15
3.2.1. Pentaclorofenol (PCP).....	15
3.2.2. Tribromofenol (TBP).....	19
3.2.3. Outros Produtos Preservativos Oleossolúveis.....	20
3.3. PRESERVATIVOS HIDROSSOLÚVEIS.....	21
3.3.1. Arseniato de Cobre Cromatado (CCA).....	21
3.3.2. Wolmanit CB (CCB).....	23
3.3.3. Arsenato de Cobre Amoniacal (ACA).....	24
3.3.4. Cromato de Cobre Ácido (ACC).....	26
3.3.5. Cloreto de Zinco Cromatado (CZC).....	27
3.3.6. Compostos de Boro.....	27
3.3.7. Outros Produtos Preservativos Hidrossolúveis.....	29
3.4. PRINCIPAIS PRODUTOS NOVOS/PROMISSORES.....	29
3.5. DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO DE INGREDIENTES DE PRESERVATIVOS HIDROSSOLÚVEIS.....	30

## **PRODUTOS PRESERVANTES DE MADEIRA**

### **1. NECESSIDADE DA SELEÇÃO DE PRODUTOS PRESERVANTES**

A existência de inúmeras espécies de madeira sujeitas ao ataque de agentes biológicos faz com que o uso de tratamentos preservativos seja inevitável. Todavia, a ação destes agentes sobre a madeira ainda representa uma perda considerável para o setor madeireiro, devido ao uso de produtos ineficazes e/ou pela falta de orientação técnica na escolha de um produto adequado para a finalidade desejada, bem como pela forma adotada para a sua aplicação.

Um dos problemas importante, existente na área de preservação de madeiras, é a corrida para o desenvolvimento de novos produtos.

Em consequência da limitação imposta para o uso e comercialização de vários princípios ativos para o tratamento da madeira, e pela dificuldade de importa-los, muitas vezes a melhor alternativa das indústrias é a de substituí-los. Contudo, um bom número dos ingredientes usados, em substituição aos anteriores, são mais tóxicos ao homem e menos eficazes. Como resultado, a necessidade de dar proteção à madeira exige o uso de maiores quantidades destes ingredientes, mesmo que os riscos à saúde humana e ao meio ambiente sejam mais elevados.

O desenvolvimento de produtos alternativos para o tratamento de madeiras é de vital importância para o setor madeireiro mas, ao contrário do que a prática nos tem mostrado, os benefícios

pretendidos normalmente não são obtidos em sua plenitude. Para que isto aconteça, será necessário que, além da proteção dada à madeira, a nocividade ao homem seja minimizada ou, se possível, eliminada.

O fato de inexistir um órgão oficial que controle efetivamente a qualidade destes produtos, tem causado a total desproteção das indústrias que os consomem, que normalmente se obrigam, por tentativas, encontrar um produto que reúna algumas das qualidades desejadas.

A maior parte dos produtos existentes no mercado, usualmente tem suas formulações alteradas num breve espaço de tempo, em decorrência da grande concorrência entre as empresas que os manipulam. Infelizmente é comum que estas alterações sejam feitas apenas no sentido de reduzir os custos de manipulação para uma mesma eficiência do produto (ou aumentar a eficiência dentro do mesmo custo), sem que se tente, simultaneamente, diminuir os riscos à saúde e à vida do homem.

Não havendo alternativa para o consumidor, para muitas indústrias de madeira/produtos de madeira, resta apenas a idoneidade da firma fornecedora como um fator decisivo na escolha do produto a ser adquirido. Todavia, embora a idoneidade seja uma forma fácil e relativamente segura para a seleção de produtos, é imprescindível que haja um critério de seleção mais apurado, principalmente em função dos agentes biológicos que se pretende prevenir e do uso final do produto tratado. Para que isto seja possível, a orientação técnica especializada na área torna-se indispensável.

Com medidas mais criteriosas para a seleção de produtos preservantes a serem aplicados na madeira, criaria-se a possibilidade de haver uma competição honesta entre as empresas que formulam/ comercializam estes produtos e, direta e indiretamente, as indústrias consumidoras e os usuários da madeira seriam beneficiados de várias formas, entre elas:

- a) Com menos custos para alcançar a proteção desejada para a madeira;
- b) eliminação de perdas, pelo uso de produtos eficazes e adequados;
- c) eliminação ou minimização de efeitos nocivos ao homem;
- d) emprego de produtos compatíveis com o uso final da madeira tratada;
- e) aquisição de produtos com formulações inalteradas; e
- f) maior confiabilidade dos mercados interno e externo, sobre a qualidade da madeira ou de produtos de madeira a serem comercializados.

## 2. CARACTERÍSTICAS DE UM PRODUTO PRESERVATIVO ADEQUADO

O uso final da madeira ou produto de madeira tratada deve ser considerado como um fator relevante na escolha do produto preservativo a ser utilizado. Para selecionarmos um produto adequado, devemos levar em conta, sobre tudo, os efeitos indesejados dos produtos que poderiam prevenir o ataque por agentes xilófagos onde a madeira será instalada. Dentro deste aspecto, **quem sabe, muitas vezes, não seja preferível a deterioração da madeira que os riscos à saúde e à vida do homem?**

Existem várias associações de preservadores de madeira em todo o mundo. Várias delas determinam as características de produtos preservativos de maior importância, a serem utilizados como referência para a seleção de um produto adequado, para uma finalidade de uso da madeira em particular.

De uma forma ampla a AWPA (Associação Americana de Preservadores de Madeira) relaciona as seguintes características de produtos preservativos que merecem atenção:

- a) O preservativo deve ser tóxico aos organismos xilófagos;
- b) O seu valor como preservativo deve ter suporte com dados de campo e/ou obtidos de madeira em serviço;
- c) O preservativo deve possuir propriedades químicas e físicas satisfatórias, que governem a sua permanência sob as condições para as quais ele é recomendado;
- d) O preservativo deve ser livre de qualidades indesejadas para uso e manuseio;

- e) O preservativo deve ser submetido a controles satisfatórios, de laboratórios e de usinas;
- f) O preservativo deve estar à disposição no mercado, sob o fornecimento de patentes correntes; e
- g) O preservativo deve estar em uso comercial atual.

Algumas associações, no entanto, determinam algumas características especiais de importância, as quais devem ser observadas em função do uso final do produto tratado. Entre estas características dos produtos, encontram-se as seguintes com maior frequência, além das que o produto deva ser econômico e possuir propriedades que não danifiquem a madeira:

- a) Resistência à exaustão da madeira, por lixiviação, evaporação, volatilização e por microrganismos;
- b) Penetrabilidade (uma função da viscosidade);
- c) Toxicidade a gêneros alimentícios e à forragem;
- d) Corrosividade a metais;
- e) Odor; e
- f) Cor.

### **3. TIPOS DE PRESERVATIVOS PARA MADEIRA**

Uma das formas comuns e simples de classificar os produtos preservativos é pela natureza física do produto. Assim eles são classificados como:

- a) Preservativos oleosos, aqueles cuja natureza é oleosa;
- b) preservativos oleossolúveis, àqueles que são dissolvidos em algum tipo de solvente orgânico; e
- c) preservativos hidrossolúveis, àqueles cujo dissolvente é a água.

#### **3.1. PRESERVATIVOS OLEOSOS**

##### **3.1.1. Creosoto**

Creosoto é um composto definido como um produto destilado do alcatrão, proveniente da carbonização da hulha betuminosa. Este produto é composto de hidrocarbonetos aromáticos e contém quantidades apreciáveis de ácidos e bases de alcatrão.

Quanto ao processo em que os alcatrões são obtidos, eles são classificados, segundo a temperatura de carbonização em:

- a) Alcatrões de alta temperatura ou secundários, os obtidos quando a temperatura de carbonização da hulha é superior a 900° C; e
- b) alcatrões de baixa temperatura, os obtidos quando a temperatura de carbonização da hulha é inferior a 700° C.

Dos alcatrões supracitados, o da hulha carbonizada a 900° C é utilizado para produzir o creosoto mais empregado na preservação da madeira. Embora seja considerado creosoto, o produto destilado a uma temperatura de mínima de 125° C, a



American Wood Preserver's Association (AWPA) somente considera creosoto o produto obtido por destilação do alcatrão de alta temperatura, entre as temperaturas de ebulição de 200° C e 325° C.

A Tabela 1 abaixo fornece as propriedades físico-químicas desejáveis para o creosoto destinado à preservação de madeiras (Especificação P1-78 da AWPA).

TABELA 1. PROPRIEDADES DESEJÁVEIS DO CREOSOTO (AWPA P1-78)

usado	para creosoto usado	Para creosoto não usado
Densidade relativa a 38/15,5° C*	maior que 1,050	maior que 1,050
água ( % )	menor que 1,5	menos que 3,0
Insolúveis em benzeno ( % )	menos que 0,5	menos que 1,5
Destilação (a 760mm de Hg)		
até 210° C	menos que 2,0	menos que 2,0
até 235° C	menos que 12,0	menos que 12,0
até 270° C	entre 10,0 e 35,0	entre 10,0 e 35,0
até 315° C	entre 40,0 e 65,0	entre 40,0 e 65,0
até 355° C	entre 60,0 e 77,0	entre 60,0 e 77,0
<u>Sobre o destilado entre 235° C e 315° C:</u>		
Densidade relativa a 38/15,5° C*	maior que 1,027	maior que 1,027
<u>Sobre o destilado entre 315° C e 355° C:</u>		
Densidade relativa a 38/15,5° C*	maior que 1,095	maior que 1,095

\* Segundo a AWPA, a densidade relativa é determinada por picnômetro tipo Gay-Lussac a 38° C e é relacionada à da água a 15,5° C.

Do ponto de vista químico, este creosoto é uma mistura complexa, composta de 162 produtos diferentes, conforme HENRY, W.T. & WEBB, D.A.

**Compostos / produtos existentes no creosoto:**

- Hidrocarbonetos ou óleos neutros: mistura de antraceno, naftaleno, entre outros - constituem a maior parte do creosoto;

- ácidos de alcatrão: fenóis, cresóis, xilenóis e naftóis - constituem cerca de 15 % do creosoto de alta temperatura e percentuais maiores para os de alcatrão de baixa temperatura.

- Bases de alcatrão: piridina, quinolina e acridina - constituem cerca de 5 % do creosoto.

Algumas misturas típicas usadas para cumprir as especificações P1 (creosoto), P2 (creosoto e soluções de creosoto) e P13 (creosoto para o tratamento de estacas e madeira em contato com água do mar) são apresentadas a seguir:

AWPA P1 :

Solvente nafta	10 partes
Resíduo da destilação do naftaleno	35 partes
Creosoto não corrigido	55 partes

AWPA P2 :

Alcatrão de hulha	10 partes
Creosoto não corrigido	90 partes

AWPA P13 :

Solvente nafta	5 partes
Resíduo da destilação do naftaleno	35 partes
Creosoto não corrigido	45 partes
óleo pesado	15 partes

Algumas formulações têm relações um pouco diferentes, ou omitem o solvente nafta ou os resíduos de destilação do naftaleno.

### 3.1.2. Creosotos Reforçados ou Fortificados

Em algumas ocasiões a ocorrência de deterioração prematura da madeira tratada com creosoto é observada. Enquanto a maior parte desta deterioração ocorre porque a madeira foi tratada inadequadamente, alguns organismos xilófagos, como o fungo *Lentinus lepideus*, o crustáceo *Limnoria tripunctatum* e os térmitas *Coptotermes formosanus*, mostram possuir uma alta tolerância ao creosoto. Conseqüentemente, creosotos reforçados têm sido desenvolvidos para o tratamento da madeira que será exposta a estes indivíduos.

#### 3.1.2.1. Creosoto reforçado com pentaclorofenol

Entre os creosotos reforçados utilizados, o mais importante é o com 2 % de pentaclorofenol (PCP).

Pelo fato do creosoto possuir caráter aromático, ele funciona como um excelente solvente para o pentaclorofenol. Informações de pesquisas feitas pelos métodos de teste "solo-

bloco", de estacas e de mourões, demonstram que pelo menos 2% de pentaclorofenol deve ser adicionado no creosoto. Contudo, apesar de que a prática mostre um excelente resultado pelo uso desta combinação de preservativos, ela é problemática pela alta corrosão sobre o equipamento utilizado para a impregnação do preservativo na madeira.

#### 3.1.2.2. **Creosoto reforçado com cobre**

Creosotos reforçados com cobre têm demonstrado uma boa eficiência contra ataques severos de *Limnoria tripunctatum*, particularmente em "águas quentes". Por outro lado, enquanto pretratamentos com preservativos hidrossolúveis contendo produtos a base de cobre é o tratamento padrão, resultados encorajadores tem sido obtidos pela incorporação de naftenato de cobre, pentaclorofenato de cobre ou outros compostos de cobre, diretamente ao creosoto.

#### 3.1.2.3. **Creosoto reforçado com arsênio**

Concentrações de 0,3 a 0,4 % de trióxido de arsênio ( $As_2 O_3$ ) no creosoto resulta num melhoramento marcante da vida em serviço, para peças de madeira onde a atividade de térmitas é grande (especialmente para *Coptotermes spp.*).

O arsênio é prontamente incorporado pelo creosoto aquecido, por reação química, a qual parece ser feita pelos ácidos de alcatrão.

#### 3.1.2.4. **Outros creosotos reforçados**

Outros produtos são adicionados ao creosoto, principalmente para melhorar a resistência da madeira às brocas marinhas. Entre estes produtos estão o verde de malaquita, o óxido bis(tributil-estanho), TBTO, e alguns defensivos clorados. Significante melhora tem sido observada no desempenho de creosotos reforçados com TBTO e inseticidas clorados, como o aldrin.

#### 3.1.3. **Carbolineum ou Óleo de Antraceno**

Este produto trata-se de uma fração do alcatrão de hulha betuminosa, obtida a uma faixa de ebulição mais elevada que a utilizada para a obtenção do creosoto.

Devido a sua alta viscosidade e a sua penetração na madeira ser limitada, uma característica de importância do carbolineum, que o torna viável como preservante de madeira, é a sua resistência à lixiviação e volatilização. A aplicação do Carbolineum (Europa) ou óleo de Antraceno (EUA) é normalmente feita no meio rural, por pincelamento, pulverização ou imersão da madeira.

#### 3.1.4. **Naftenatos**

Os ácidos naftênicos são derivados de petróleo, tratando-se de uma mistura de vários compostos semelhantes.

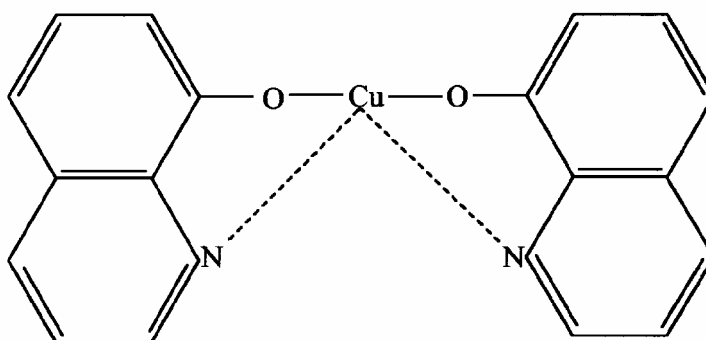
Entre os ácidos naftênicos usuais na área da preservação da madeira, os seguintes são os mais conhecidos:

- Naftenato de cobre: Retenção de cerca de  $1 \text{ kg/m}^3$  em termos do elemento cobre, para madeira em contato com o solo; e
- Naftenato de zinco: Empregado em função de sua eficácia como termiticida.

### 3.1.5. Quinolinolato de Cobre - 8

O quinolinolato de cobre-8 é considerado um produto de grande importância na área de preservação de madeiras, por ser mundialmente reconhecido como um produto fungicida eficaz, não tóxico à mamíferos. Por esta razão, ele parece ser o único produto aceito no tratamento de madeiras que entrarão em contato direto com gêneros alimentícios, como caixas para transporte de verduras e legumes, entre outros usos similares.

O produto químico trata-se de um quelato quadridentado, inodoro e incolor, representado pela seguinte fórmula estrutural:



A aplicação do quinolinolato de cobre-8 na madeira é feita normalmente nas concentrações entre 2,5% e 5,0%. No entanto a sua aplicação é bastante limitada, devido ao custo do produto

ser elevado e não justificar o tratamento para a maior parte dos usos da madeira tratada.

### 3.1.6. Óxido de Bis(Tributil-Estanho) - ( TBTO )

O TBTO é um produto considerado eficiente para a prevenção do ataque de brocas marinhas, e de fungos quando a madeira é instalada fora do contato com o solo. No entanto o seu custo é alto e, por razões econômicas, a sua utilização é limitada.

Apesar da eficiência deste produto ser cerca de 10 vezes a do pentaclorofenol, a sua baixa toxidez a mamíferos e o fato de não produzir irritações cutâneas, o torna um produto alternativo para várias formas de aplicação da madeira tratada. Além disto, madeira tratada com soluções de TBTO, aceita adequado acabamento com tintas e vernizes.

Comparações de desempenho, efetuadas com o CCA convencionalmente utilizado no tratamento de madeiras, mostraram que o TBTO foi 7,5 vezes mais eficiente na proteção contra fungos de podridão.

Afora o fato do TBTO ser utilizado para fortificar o creosoto, para o tratamento de madeiras a serem utilizadas no meio marítimo, em formulações comerciais ele é muitas vezes associado com o pentaclorofenol. Além disto, a partir de 1.959, quando o TBTO começou a ser utilizado no tratamento da madeira, observou-se que o pentaclorofenol, o ortofenilfenol e boratos conferem uma considerável melhora ao TBTO, na prevenção do ataque da podridão branca.

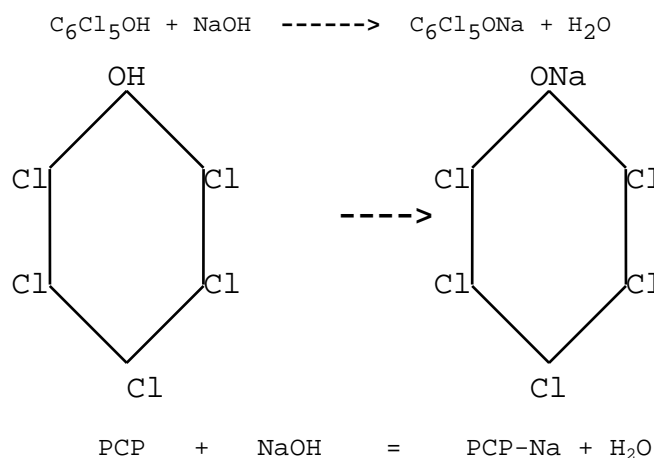
### 3.2. PRESERVATIVOS OLEOSSOLÚVEIS

#### 3.2.1. Pentaclorofenol ( PCP )

O pentaclorofenol é um produto químico considerado de alta eficiência para a proteção da madeira à maioria dos agentes xilófagos. Este produto é obtido pela cloração direta do fenol, é insolúvel em água e tem caráter ácido. Devido ao seu caráter ácido, o pentaclorofenol pode dar origem aos sais chamados fenatos ou fenóxidos, se submetidos à ação de hidróxidos alcalinos. Desta forma, apesar de sua alta eficiência como preservante de madeiras e sua insolubilidade em água, ele não pode ser utilizado em ambiente marinho, pois seria solubilizado pelo sal sódico presente na água do mar.

A fórmula molecular do pentaclorofenol é  $C_6Cl_5OH$ . Este produto, na forma comercial, contém cerca de 85% de PCP, 6% de tetraclorofenóis e 6% de outros tipos de fenóis clorados, sendo o restante, materiais inertes.

Quando o PCP é submetido à ação do hidróxido de sódio, dá origem ao pentaclorofenato de sódio (PCP-Na), um produto solúvel em água, por meio da seguinte reação:





Normalmente o pentaclorofenol é dissolvido em óleo diesel, a 5% de concentração (massa/massa). No entanto outros tipos de óleo são utilizados, em função da qualidade de tratamento desejado.

Se um veículo oleoso de baixa densidade ("leve") for utilizado na formulação de uma solução preservante para alcançar maior profundidade de tratamento e/ou de dar ao material tratado de melhor aspecto, após o tratamento o pentaclorofenol poderá ser arrastado à superfície da madeira tratada ("blooming") pela rápida evaporação do veículo, normalmente tornando-o inadequado para o uso pretendido. Para que isto seja evitado, na necessidade do emprego de óleos leves para atingir um objetivo em particular, deve-se adicionar à solução preservativa um agente que evite este fenômeno (agente anti aglutinante ou "anti blooming"), como a parafina, o polietilenglicol (PEG-1000), etc.

O pentaclorofenol, quando encontra-se cristalizado na superfície da madeira, além de torna-la inadequada para muitos usos pela maior nocividade ao homem e animais que entrem em contato com o material tratado, é facilmente removido pela incidência de chuvas e/ou por erosão eólica, bem como é deteriorado pela ação de raios ultra violetas.

### **Como diluir o pentaclorofenol ?**

É necessário um bom conhecimento sobre o assunto para que se introduza o PCP na madeira de forma conveniente.

A capacidade de um solvente de dissolver o PCP está relacionada ao seu caráter químico. Assim sendo, a American Wood Preserver's Association os classifica como solventes tipos A, B, C e D, onde:

A = óleos pesados;

B = gás de petróleo líquido (utilizado exclusivamente no processo Cellon);

C = óleos leves - hidrocarbonos, com a adição de agentes anti aglutinantes, para prevenir a cristalização do PCP na superfície da madeira; e

D = Cloreto de metileno - evapora-se completamente da madeira e então é recuperado.

Para preservativos oleossolúveis, normalmente usa-se um solvente aromático médio (solventes que contém compostos de benzeno); no entanto outros tipos de solventes também são utilizados.

Os solventes aromáticos médios têm um efeito considerável na permanência do pentaclorofenol dentro da madeira, em comparação com a permanência dada pelos solventes alifáticos. Além da maior permanência na madeira, os solventes aromáticos têm, por si só, certo grau de toxidez a agentes biológicos, devido à presença de anéis benzeno.

A Tabela 2 apresenta os solventes mais adequados para dissolver o PCP, em função de suas capacidades de solubiliza-lo

e de suas densidades. Os solventes aromáticos são os mais adequados, sendo, na seqüência os naftênicos, os parafínicos e os alifáticos, simultaneamente.

TABELA 2. COMPARAÇÃO DOS TIPOS DE SOLVENTES EM RELAÇÃO ÀS SUAS DENSIDADES / CAPACIDADES DE SOLUBILIZAÇÃO DO PCP.

baixa densidade	
^	^ Solventes alifáticos - hidrocarbonetos que possuem cadeia aberta (acíclicos)
^	^ Solventes parafínicos - parafinas ou hidrocarbonetos saturados
^	^ Solventes naftênicos - hidrocarboneto aromático junção de 2
^	^ Compostos aromáticos - " óleos pesados " <small>densidade da água &lt;----</small>
alta densidade	

HIDROCARBONETO: Combinação de C e H - Constitui uma das funções da química orgânica que compreende os acíclicos que não possuem cadeia fechada. No preparo de uma solução de PCP, é preciso utilizar o tipo de solvente especificado para a finalidade de uso da madeira tratada em particular, tipo de tratamento a ser adotado, etc.

Exemplo:

Solvente tipo A: Utilizado no tratamento de madeira serrada, de postes e dormentes. Este solvente tem um ponto de fulgor de 65,5°C, o que proporciona boa segurança na sua utilização.

Os óleos leves para dissolver o PCP são utilizados principalmente para o tratamento de postes, cruzetas e madeiras que necessitam um tratamento pesado. O emprego destes óleos é feito especialmente porque além de um tratamento pesado, tanto a aparência limpa da madeira tratada, como a necessidade que sua superfície aceite tinta adequadamente, normalmente são características de importância a serem obtidas.

Devido ao fato que os óleos leves não são bons diluentes do PCP, por terem característica alifática, há necessidade que a diluição seja feita previamente com um solvente auxiliar (usualmente algum ketone).

### 3.2.2. Tribromofenol (TBP)

Como no caso do pentaclorofenol, o tribromofenol pode ser facilmente transformado em tribromofenato de sódio (TBP-Na) quando exposto ao hidróxido de sódio.

Em países asiáticos, este produto é utilizado com sucesso na prevenção do ataque de fungos manchadores e de *Lyctus* spp. No entanto, no Brasil o seu desempenho deixa a desejar, provavelmente pelo fato que os fatores climáticos contribuam para exaurir rapidamente o produto da madeira e/ou deteriorá-lo, bem como favorecem o desenvolvimento de agentes biológicos.

O emprego do TBP-Na é feito atualmente em substituição ao pentaclorofenato de sódio e, mesmo não tendo a mesma eficiência

deste último, por ser de baixo custo em relação a outros produtos alternativos e da pouca exigência do mercado interno sobre a qualidade de produtos de madeira, ele vem sendo usado intensivamente.

### 3.2.3. Outros Produtos Preservativos Oleossolúveis

Existe ainda uma grande quantidade de produtos preservativos oleossolúveis, especialmente os empregados para a proteção da madeira contra o ataque de insetos. Dentre estes produtos, os mais empregados são listados a seguir:

a) Aldrin - inseticida por contato e ingestão, não fitotóxico quando usado dentro das recomendações; transforma-se em dieldrin depois de aplicado na madeira e tem um poder residual de aproximadamente 6 meses.

b) Dieldrin - atua por contato e ingestão, não fitotóxico quando usado dentro das recomendações.

c) Endrin - atua por contato, ingestão e fumigação (tratamento de solo quando há necessidade de ação inicial intensa).

d) Clordane - se hidrolisa com facilidade e perde o efeito inseticida.

e) Heptacloro - mais estável que o clordane.

### 3.3. PRESERVATIVOS HIDROSSOLÚVEIS

Preservativos hidrossolúveis, como conhecidos na atualidade, são constituídos principalmente de sais metálicos e flúor. Hoje apenas algumas formulações bem testadas são reconhecidas como padrões em todo o mundo. Elas incluem compostos de arsênio, cromo, cobre zinco e flúor.

Outros metais e ânions conhecidos como tóxicos a organismos xilófagos, tais como o mercúrio, níquel, tálio e o cianeto, não são usados devido a razões econômicas (relação custo/benefício), de eficiência ou pela alta agressividade ao homem ou ao meio ambiente.

#### 3.3.1. Arseniato de Cobre Cromatado ( CCA )

O arseniato de cobre cromatado, normalmente conhecido como CCA, é empregado em três tipos de formulações diferentes (tipos A, B e C), todas contendo cerca de 19 % de óxido de cobre (CuO). A variação nas proporções entre os componentes do produto CCA que identifica cada tipo em particular, é apresentada na Tabela 3, a seguir:

TABELA 3. COMPOSIÇÃO DO CCA ( % )

COMPONENTE	TIPO A	TIPO B	TIPO C
Cromo como CrO <sub>3</sub>	65,5	35,3	47,5
Cobre como CuO	18,1	19,6	18,5
Arsênio como As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	16,4	45,1	34,0

#### FIXAÇÃO DO CCA:

Existem várias teorias sobre a fixação dos preservativos cobre-cromo (ACC) e cobre-cromo arsênio (CCA). Em Piuns é provável que parte do cobre reaja com os componentes hidrossolúveis da madeira, formando provavelmente um complexo de celulose e cobre. Sobre o cobre restante, é suposto que ocorra uma reação com o dicromato para produzir cromatos de cobre mistos.

O dicromato remanescente é reduzido do estado exatamente para o estado trivalente e, então, reage com o arsênio presente. Porém, não existir arsênio na composição, o dicromato é absorvido pela madeira.

O arsênio é fixado principalmente pelo cromo, embora alguma quantidade possa ser absorvida pelos elementos da madeira.

Para se assegurar a fixação total do arsênio, a relação de  $\text{CrO}_3$  para  $\text{As}_2\text{O}_5$  deve exceder 1,5. No entanto, se esta relação exceder a 2,0, o excesso de cromo é perdido. Pela mesma razão a relação entre o  $\text{CrO}_3$  e o  $\text{CuO}$  deve ser pelo menos igual a 2,0.

Para garantir a fixação máxima, dos constituintes tóxicos do CCA na madeira, deveremos ter proporções de aproximadamente 41 a 50 % de  $\text{CrO}_3$ , 17 % de  $\text{CuO}$  e 42 a 33 % de  $\text{As}_2\text{O}_5$ .

### 3.3.2. Wolmanit CB ( CCB )

Devido à suspeitas de existir demasiada valorização do arsênio em determinados tipos de ambiente em que a madeira é utilizada, surgiram preocupações sobre a exposição do usuário da madeira tratada com o produto CCA. Ao passo que muitas pesquisas comprovem não haver riscos de contaminação de solo por lixiviação deste elemento químico (especialmente em áreas de playgrounds), a sua valorização ainda é encarada com preocupação, particularmente em ambientes fechados que necessitam calefação por tempo prolongado. Supõe-se que em tais ambientes, além da volatilização do arsênio ser promovida por efeito do aquecimento artificial, não ocorre adequada renovação do ar (o que o deixa com alto teor deste contaminante), pela necessidade de manter a temperatura conseguida pelo sistema de aquecimento.

Pelas hipóteses acima, iniciaram-se pesquisas objetivando a substituição do arsênio do produto CCA, dando origem ao conhecido como CCB, que começou a ser comercializado na Alemanha no início dos anos 60.

O preservativo CCB é um produto alternativo ao CCA, tendo como diferença a utilização do elemento boro em substituição do arsênio. Afora a diferença na composição do produto, com o uso do CCB há uma sensível perda na resistência da lixiviação e na eficiência da proteção da madeira à insetos, especialmente para madeira a ser instalada por longos prazos.



A Tabela 4 mostra a formulação considerada como típica do CCB, a qual contém 40% de ingredientes ativos em relação à massa seca do sal resultante:

TABELA 4. COMPOSIÇÃO DO CCB

COMPOSTOS	PORCENTAGEM
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	35,8
$\text{H}_3\text{BO}_3$	22,4
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	38,5
$\text{NaHSO}_4$	2,1

Recomendação para a retenção de CCB a ser utilizada no tratamento de postes: 9,6 kg de ingredientes ativos por metro cúbico de madeira tratável.

### 3.3.3. Arsenato de Cobre Amoniacal ( ACA ) - CHEMONITE

O CAC é um produto patenteado em 1.934, é tóxico a um grande número de fungos xilófagos e é empregado no tratamento de madeiras por impregnação.

O hidróxido de amônio existente na formulação deste produto preservativo abre a estrutura da parede celular, permitindo melhor difusão dos ingredientes ativos a esta região da madeira.

Após o tratamento, o amônio evapora com a secagem da madeira, fazendo com que ocorra a precipitação dos elementos cobre e arsênio, na forma de arsenito de cobre.

Além do amônio auxiliar no processo de difusão do produto para o interior da parede celular, a sua inclusão na formulação do produto tem duplo propósito, a saber:

a) Manter o preservativo em solução, devido à parcial solubilidade do sulfato de cobre, evitando a formação do precipitado de arsenito de cobre na solução; e

b) formar um complexo de cobre, o que produz uma redução do efeito corrosivo em metais utilizados em contato com a madeira tratada. A Tabela 5 apresenta a formulação típica do arsenato de cobre amoniacal (ACA), conforme a especificação TT-W 549:

TABELA 5. COMPOSIÇÃO DO ACA

COMPOSTOS	MASSA
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	835 g
$\text{As}_2\text{O}_3$	590 g
$\text{NH}_3$	127 g
$\text{CH}_3\text{COOH}$	23 g
$\text{H}_2\text{O}$ - até completar	45 l

-Retenção mínima recomendada:  $8 \text{ kg/m}^3$   
-Recomendação para uso em madeira s/contato com o solo:  $5 \text{ kg/m}^3$ .

### 3.3.4. CROMATO DE COBRE ÁCIDO ( ACC ) - CELSURE

O cromato de cobre ácido é uma mistura de sulfato de cobre, dicromato de sódio e trióxido de cromo, patenteada em 1.927.

O elemento cromo é incluído na formulação deste produto para atender dois objetivos diferentes, a saber:

- a) Reduzir o efeito corrosivo do sulfato de cobre a metais; e
- b) precipitar o cobre na forma de cromato de cobre insolúvel.

A Tabela 6, abaixo, apresenta a composição do cromato de cobre ácido:

TABELA 6. COMPOSIÇÃO DO ACC

COMPOSTOS	PORCENTAGEM
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	50,00%
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	47,50 %
$\text{CrO}_3$	1,68 %

Obs.: 1,68 % de  $\text{CrO}_3$  = 2,5 % de  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$   
Recomendação mínima indicada: 8 kg/m<sup>3</sup>

Segundo pesquisas efetuadas no Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT, no Brasil, mourões de *Eucalyptus saligna* tratados com 10,5 kg/m<sup>3</sup> de retenção, por tratamento caseiro, tiveram uma vida útil de 12 anos.

### 3.3.5. Cloreto de Zinco Cromatado ( CZC )

O cloreto de zinco cromatado foi desenvolvido para controlar a lixiviação e o efeito corrosivo a metais do cloreto de zinco puro, sendo então utilizado em grandes quantidades durante a falta do creosoto, logo após à I Guerra Mundial.

Devido a melhor eficiência de outras formulações desenvolvidas posteriormente, o seu uso como preservativo tem declinado nos últimos anos. No entanto, ele ainda se encontra em uso em pequena escala devido às suas propriedades combinadas, ou seja, como produto preservante e como retardante de fogo.

O cloreto de zinco cromatado é composto por 75 % de cloreto de zinco e 22 % de dicromato de sódio. Ele se fixa bem na madeira e é pouco corrosivo, mas não é recomendado para madeiras a serem utilizadas em locais com temperaturas elevadas e baixas umidades relativas, condições estas que levariam a madeira a se deteriorar quimicamente.

### 3.3.6. Compostos de Boro

O ácido bórico e o tetraborato de sódio (borax) são insuficientemente solúveis para proporcionar adequado tratamento da madeira, mas maiores concentrações podem ser alcançadas se a solução for preparada usando-se 1 parte de ácido bórico e 1,54 partes de tetraborato de sódio decahidratado. Esta composição em solução saturada, se desidratada, resulta no produto comercial conhecido

mundialmente sob o nome "Timbor", considerado o principal preservativo a base de borato. O sal resultante da desidratação corresponde ao octaborato tetrahidratado,  $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , que tem um conteúdo de boro equivalente a 117,3 % de ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ).

Além da alta equivalência de ácido bórico e sua excelente solubilidade, normalmente ainda é necessário aquecer a solução para mantê-la na concentração requerida, que varia em função da espessura da madeira a ser tratada.

Boratos são particularmente usados no tratamento de madeira de folhosas suscetíveis ao ataque de *Lyctus spp.*, por sprays ou imersão, já que para esta finalidade eles são eficientes a baixas concentrações. Boratos também são eficientes para o controle de fungos manchadores, especialmente a altos pHs, o que torna o tetraborato de sódio puro mais eficiente que o ácido bórico ou a mistura de ambos.

Embora o tetraborato de sódio seja eficiente na proteção da madeira contra fungos manchadores, ele é relativamente ineficiente contra os bolores, como o *Penicillium spp.* e o *Trichoderma spp.* Por esta razão, normalmente eles são empregados em combinação com outros produtos tóxicos, como o pentaclorofenato de sódio e o tribromofenato de sódio.

### 3.3.7. Outros Produtos Preservativos Hidrossolúveis

- FCAP
- Sais de amônio quaternários
- Aminas terciárias, entre outros.

### 3.4. PRINCIPAIS PRODUTOS NOVOS / PROMISSORES:

- a) Carbamatos
- b) Piritrina e piretróides
- c) Tiocianometiltio benzotiazol - TCMTB
- d) Azaconazol
- e) 3-iodo-2 propinil butil carbamato - IPBC
- f) 1,2,3,6,tetrahidro-N-(1,1,2,2,-tetracloroetiltio) ftalimida  
- CAPTAFOL
- g) Bis-tiocianato de metileno - MBT

### 3.5.DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO DE INGREDIENTES DE PRESERVATIVOS HIDROSSOLÚVEIS

O conteúdo de ingredientes de um preservativo hidrossolúvel pode ser expresso pelos elementos, óxidos ou compostos. Contudo, é vantajosa a conversão de um valor a outro equivalente, ou de calcular os percentuais da composição.

#### Exemplos:

1. Qual é o conteúdo de cobre do sulfato de cobre que é normalmente encontrado no mercado ?

Para resolver este problema, utiliza-se o peso molecular do elemento desejado no numerador e o peso molecular do composto no denominador, e multiplica-se o resultado desta relação por 100, para convertê-lo em porcentagem.

$$\frac{\text{Cu}}{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \cdot 100 = \frac{63,54}{249,54} \cdot 100 = 25,46 \%$$

onde os pesos moleculares dos respectivos elementos são:

$$\text{Cu} = 63,54 \qquad \text{S} = 32,00$$

$$\text{O} = 16,00 \qquad \text{H} = 1,00$$

Assim:

$$\begin{aligned} \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} &= 63,54 + 32 + 16 \times 4 + 5 \times 1 \times 2 + 5 \times 16 \\ &= 63,54 + 32 + 64 + 10 + 80 = 249,54 \end{aligned}$$

2. Qual é o conteúdo de  $\text{CrO}_3$  do dicromato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ? Neste caso devemos calcular a porcentagem em base ao óxido, ao invés do elemento.

Como temos 2 óxidos no composto, devemos multiplica-lo por 2, como demonstrado a seguir:

$$\frac{2 \cdot \text{CrO}_3}{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot 100 = \frac{200}{298} \cdot 100 = 67 \%$$

Pesos moleculares:

$$\text{Cr} = 52 \qquad \text{O} = 16$$

$$\text{Na} = 23 \qquad \text{H} = 1$$

3. Um preservativo contém 27 % de  $\text{CrO}_3$ . Qual é o seu equivalente em termos de dicromato de sódio ?

$$\frac{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{2 \text{CrO}_3} \cdot 27 = \frac{298}{200} \cdot 27 = 40,2 \%$$