



**Politécnico
de Viseu**

Escola Superior
de Tecnologia
e Gestão de Viseu

Modificação da madeira por ácido cítrico para substituição de madeira tratada com biocidas e seu impacto ambiental

Mariana Gomes Sell

Dissertação

Mestrado em Tecnologias Ambientais

Trabalho efetuado sob a orientação de
Professora Doutora Luísa Paula Gonçalves Oliveira Valente da Cruz Lopes
Professor Doutor Bruno Miguel Morais Lemos Esteves (Coorientador)

Dezembro de 2023



**Politécnico
de Viseu**

Escola Superior
de Tecnologia
e Gestão de Viseu

Modificação da madeira por ácido cítrico para substituição de madeira tratada com biocidas e seu impacto ambiental

Mariana Gomes Sell

Dissertação

Mestrado em Tecnologias Ambientais

Trabalho efetuado sob a orientação de

Prof. Doutora Luísa Paula Gonçalves Oliveira Valente da Cruz Lopes
Prof. Doutor Bruno Miguel Morais Lemos Esteves (Coorientador)

Dezembro de 2023

DEDICATÓRIA

Ao meu pai, Valter Sell.

Cada conquista sem sua presença parece incompleta.

Seu amor e sabedoria continuam a me inspirar todos os dias.

AGRADECIMENTOS

Começo por agradecer a Deus, por ser a força que sustenta cada passo deste caminho, sobretudo nos momentos difíceis.

À minha mãe, Neuza, pelo apoio constante e amor incondicional que foram essenciais em cada etapa da minha vida. Obrigada por nunca desistir de mim.

Ao meu pai, Valter, que, mesmo partindo antes do início desta jornada, permanece eternamente no meu coração e me inspira todos os dias.

À minha irmã, Gabriela, e ao meu irmão, Leandro, minha profunda gratidão por serem os pilares da minha vida e me mostrarem que jamais estarei sozinha.

Ao meu amor, Jorge, agradeço por dar brilho aos meus olhos, acalmar meu coração e se ter tornado um lar quando pensava estar longe de casa. Sua presença trouxe leveza e espero ansiosamente por muitos outros capítulos ao seu lado.

Aos professores Luísa Paula Cruz-Lopes e Bruno Esteves, pela orientação, paciência e ensinamentos.

A ESTGV, em especial aos laboratórios dos Departamentos de Ambiente e Madeira, pelo suporte durante o mestrado. E, por fim, ao Laboratório Nacional de Engenharia Civil – UPB.LNEC, em Lisboa, pela assistência na pesquisa.

RESUMO

O tratamento eficaz da madeira é fundamental para garantir sua durabilidade e desempenho em diversas aplicações. Este estudo é motivado por pela preocupação com a preservação ambiental e a busca por alternativas sustentáveis na indústria da madeira. A degradação ambiental causada pelos métodos tradicionais de tratamento, muitas vezes envolvendo o uso de produtos químicos tóxicos, destaca a necessidade de abordagens mais amigáveis ao meio ambiente. A modificação da madeira por impregnação com ácido cítrico surge como uma alternativa promissora, alinhando-se com os princípios da sustentabilidade. Este estudo concentrou-se na utilização do ácido cítrico como agente preservante, associado ou não ao sorbitol, explorando seus efeitos em diferentes aspectos das propriedades da madeira. Foram conduzidos diversos ensaios para avaliar tais propriedades, como a estabilidade dimensional e a resistência à flexão, que foi analisada conforme as diretrizes da norma NP 619 – Ensaio de Flexão Estática. O teste de exposição às térmitas seguiu a norma EN 118 de 2013 – *Wood preservatives - Determination of preventive action against Reticulitermes species (European termites) (Laboratory method)*, enquanto a resistência aos fungos de podridão foi avaliada de acordo com a norma EN 113-1 de 2021 – *Durability of wood and wood-based products - Test method against wood destroying basidiomycetes - Part 1: Assessment of biocidal efficacy of wood preservatives*. A análise toxicológica, com foco na germinação de sementes, foi realizada a partir de uma adaptação da EN 84:2020 - *Durability of wood and wood-based products - Accelerated ageing of treated wood prior to biological testing - Leaching procedure*. A avaliação da estabilidade dimensional da madeira tratada com ácido cítrico mostrou uma redução na absorção de água, o que indica a potencial resistência a condições ambientais adversas, diminuindo suscetibilidade ao inchaço e retração. Os tratamentos com ácido cítrico apresentaram melhorias notáveis na resistência à flexão da madeira, evidenciadas pelo aumento do módulo de elasticidade, especialmente quando associado ao sorbitol. A resistência da madeira às térmitas aumentou proporcionalmente com a concentração de ácido cítrico, o que comprova a eficácia deste tratamento nesse aspecto. Também se verificou inibição eficaz do crescimento fúngico, em comparação a métodos convencionais, em tratamentos

com ácido cítrico. No entanto, a análise toxicológica indicou impactos na germinação e crescimento de sementes, os resultados indicaram impactos significativos na germinação e crescimento inicial de sementes, particularmente com o aumento da concentração de ácido cítrico e sorbitol. Em síntese, este trabalho permite concluir que a utilização de ácido cítrico como agente de preservação apresenta promissoras melhorias na Estabilidade Dimensional e Resistência à Flexão da madeira, bem como eficácia na proteção contra Térmitas e Fungos de Podridão. No entanto, é essencial considerar cuidadosamente os impactos na germinação e crescimento de plantas ao selecionar as concentrações de tratamento, visando uma abordagem sustentável e eficiente para a preservação da madeira.

Palavras-chave: ácido cítrico; modificação da madeira; impregnação

ABSTRACT

The effective treatment of wood is crucial to ensure its durability and performance in various applications. This study is motivated by a growing concern for environmental preservation and the pursuit of sustainable alternatives in the wood industry. Environmental degradation caused by traditional treatment methods, often involving the use of toxic chemicals, underscores the urgent need for more environmentally friendly approaches. Wood modification through impregnation with citric acid emerges as a promising alternative, aligning with sustainability principles. This study focused on the use of citric acid as a preservative agent, with or without sorbitol, exploring their effects on different aspects of wood properties. Several tests were conducted to assess these properties, such as dimensional stability and flexural strength, which was analyzed following the guidelines of NP 619 – Static Bending Test. The termite exposure test followed the EN 118:2013 standard – Wood preservatives - Determination of preventive action against *Reticulitermes* species (European termites) (Laboratory method), while resistance to decay fungi was evaluated according to EN 113-1:2021 – Durability of wood and wood-based products - Test method against wood-destroying basidiomycetes - Part 1: Assessment of biocidal efficacy of wood preservatives. Toxicological analysis, focusing on seed germination, was conducted according to an adaptation from EN 84:2020 - Durability of wood and wood-based products - Accelerated aging of treated wood prior to biological testing - Leaching procedure. Evaluation of the dimensional stability of citric acid-treated wood showed a reduction in water absorption, indicating potential resistance to adverse environmental conditions, reducing susceptibility to swelling and shrinkage. Treatments with citric acid showed significant improvements in wood flexural strength, evidenced by an increase in the modulus of elasticity, especially when associated to sorbitol. Wood resistance to termites increased proportionally with the concentration of citric acid, confirming the effectiveness of this treatment in that aspect. Effective inhibition of fungal growth was also observed in citric acid treatments compared to conventional methods. However, toxicological analysis indicated impacts on seed germination and growth. The results showed significant impacts on the germination and initial growth of seeds, particularly with the increase in citric acid

concentration and its association with sorbitol. In summary, this work concludes that the use of citric acid as a preservative agent presents promising improvements in dimensional stability and flexural strength of wood, as well as efficacy in protection against termites and decay fungi. However, it is essential to carefully consider the impacts on seed germination and plant growth when selecting treatment concentrations, aiming for a sustainable and efficient approach to wood preservation.

Keywords: citric acid; wood modification; impregnation.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE TABELAS / QUADROS	x
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Enquadramento	4
1.2 Objetivos da investigação	6
1.3 Abordagem metodológica	6
1.4 Estrutura da dissertação	8
2. REVISÃO DE LITERATURA	9
2.1. Contexto Histórico	9
2.2. Os Produtos Preservantes	13
2.2.1. Creosote	18
2.2.2. Pentaclorofenol.....	20
2.2.3. Arseniato de Cobre Cromatado	21
2.2.4. Biocidas de Nova Geração	22
2.3. Impactos dos biocidas	26
2.4. Alternativas Ecológicas ao Uso de Biocidas	31
2.4.1 Modificação da Madeira	31
2.4.1.1 Modificação Térmica.....	31
2.4.1.2 Modificação Química	34
2.4.1.3 Modificação por Impregnação.....	36
3. METODOLOGIA / MÉTODOS / MATERIAIS	45
3.1 Escolha e Preparação dos Provetes	45
3.2 Impregnação dos Provetes	47
3.3 Ensaio de Estabilidade Dimensional	48
3.4 Ensaio Mecânico de Resistência à Flexão	50
3.5 Exposição às Térmitas	52
3.6 Exposição aos Fungos de Podridão	54
3.7 Análise Toxicológica Através da Lixiviação e Germinação	55
4. ANÁLISE DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4.1 Ensaio de Estabilidade Dimensional	60
4.2 Ensaio Mecânico de Resistência à Flexão	70
4.3 Exposição às Térmitas	75
4.4 Exposição aos Fungos de Podridão	77
4.5 Análise Toxicológica Através da Lixiviação e Germinação	78
5. CONCLUSÃO	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

ANEXO I	94
Tabelas dos ensaios de estabilidade dimensional.....	94
Tabelas dos ensaios de resistência à flexão	110
Tabelas dos ensaios de resistência às térmitas.....	114
Tabelas dos ensaios de resistência aos fungos de podridão.....	117
Tabelas dos ensaios de análise toxicológica	121
ANEXO II	127
(Artigo a apresentar em Congresso Internacional)	127

ÍNDICE DE TABELAS / QUADROS

Tabela 1: Metodologia de Trabalho.....	7
Tabela 2: Classes de risco segundo a NP EN 335:2018.....	14
Tabela 3: Alteração das propriedades da madeira alcançadas após tratamento por modificação térmica. Fonte: Esteves & Pereira (2009).....	33
Tabela 4: Vantagens e desvantagens da madeira impregnada com ácido cítrico. Fonte: Lee et al. (2020.).....	41
Tabela 5: Número e tamanhos dos provetes por ensaio.....	46
Tabela 6: Módulo de elasticidade (MOE) e resistência à flexão médios e respetivo desvio padrão	73
Tabela 7: Teor de água, perda de massa, sobrevivência e ataque médios e respetivo desvio padrão	75
Tabela 8: Teor em água e perda de massa corrigida médios e respetivo desvio padrão.....	77
Tabela 9: Índice de germinação, média de sementes germinadas, percentual de sementes germinadas, radícula e hipocótilos médios de cada concentração e índice de crescimento radicular.	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Lixiviação dos biocidas de tratamento de madeira e consequente contaminação ao longo dos anos. Fonte: Morais et al. (2021).....	29
Figura 2: Esquema ilustrativo do efeito da modificação química. Fonte: Sandberg et al.(2017) 36	
Figura 3: O processo de impregnação da madeira.....	48
Figura 4: Fase de saturação.	49
Figura 5: Ensaio de Flexão.	51
Figura 6: Rotura por flexão.....	51
Figura 7: Sementes de Lactuca sativa usadas para a germinação.....	56
Figura 8: Placas de petri para germinação da Lactuca sativa e soluções contaminadas com os lixiviados da madeira.	57
Figura 9: Placa de Petri com a solução contaminada e as sementes de Lactuca sativa.	57
Figura 10: Germinação.....	58
Figura 11: Ganho percentual de massa com a impregnação dos provetes 61	
Figura 12: Percentual médio de absorção de água nos ciclos de cada imersão 62	
Figura 13: Percentual médio do inchamento tangencial..... 64	
Figura 14: Eficiência anti-inchamento tangencial..... 64	
Figura 15: Percentual médio do inchamento radial..... 66	
Figura 16:Eficiência anti-inchamento radial 66	
Figura 17: Percentual médio do inchamento volumétrico..... 67	
Figura 18: Eficiência anti-inchamento 68	
Figura 19: Perda de massa total após o ensaio de estabilidade dimensional..... 69	
Figura 20: Curvas tensão x deformação das amostras não tratadas 70	
Figura 21: Curvas tensão x deformação das amostras tratadas com 5% de ácido cítrico..... 71	
Figura 22: Curvas tensão x deformação das amostras tratadas com 10% de ácido cítrico..... 71	
Figura 23: Curvas tensão x deformação das amostras tratadas com 15% de ácido cítrico..... 72	
Figura 24: Curvas tensão x deformação das amostras tratadas com 5% de ácido cítrico + sorbitol..... 72	
Figura 25: Curvas tensão x deformação das amostras tratadas com 10% de ácido cítrico + sorbitol..... 73	
Figura 26: Curvas tensão x deformação das amostras tratadas com 15% de ácido cítrico + sorbitol..... 73	
Figura 27: Índice de germinação..... 80	

1. INTRODUÇÃO

A madeira é, sem dúvida, um recurso de valor inestimável, caracterizado por sua atemporalidade e disponibilidade constante ao longo da história. Além de sua tradição secular, destaca-se por ser um recurso renovável e sustentável, cuja exploração responsável oferece uma série de benefícios notáveis. Entre esses benefícios, encontra-se a eficiência no processo de industrialização, caracterizado pela menor solicitação de energia em comparação com outros materiais, tornando-o uma escolha ambientalmente vantajosa. Além disso, a produção de resíduos gerados durante o processamento da madeira é baixa, tendo ainda uma ampla aplicação em diversas indústrias, contribuindo ainda mais para a sua sustentabilidade global.

No entanto, para que a madeira mantenha sua eficácia e resistência ao longo do tempo, torna-se necessário a aplicação de tratamentos com soluções preservantes que ampliem sua viabilidade natural. Isso deve-se ao fato de que a madeira, sendo um material orgânico, é suscetível à degradação e decomposição ao longo do tempo. Como observado por Filho et al. (2019), o seu processo de deterioração pode ser acelerado por uma série de fatores, que incluem agentes físicos, químicos e biológicos. Esses agentes podem atuar individualmente ou de forma combinada, representando uma ameaça à durabilidade da madeira (Silva, 2007). Nesse contexto, a pesquisa e o desenvolvimento de métodos eficazes de preservação da madeira são importantes na garantia de que esse recurso possa continuar a ser utilizado de maneira sustentável e econômica.

A durabilidade e a utilidade da madeira em determinado contexto são influenciadas pelo ajuste entre as propriedades intrínsecas do material e as condições locais em que será empregada. Este ajuste preciso entre madeira e ambiente é fundamental para determinar o período pelo qual a madeira se manterá em condições utilizáveis. A prática dedicada a proteger a madeira contra os efeitos adversos de fatores físicos, químicos e biológicos é conhecida como preservação da madeira. Mais especificamente, o objetivo da preservação da madeira é evitar que este material se degrade e deteriore devido à exposição prolongada à luz solar, ataques de fungos lenhívoros e insetos xilófagos, além de garantir sua estabilidade mecânica e dimensional. Ao alcançar esses

objetivos, a preservação da madeira não apenas prolonga significativamente a vida útil do material, mas também reduz a necessidade de derrubada de novas árvores para atender às solicitações da sociedade (Esteves & Pereira, 2009).

A necessidade de tratamento da madeira é fundamental para as madeiras com baixa durabilidade natural, assim como as partes mais vulneráveis da madeira, como o borne. Nestes casos, o tratamento torna-se indispensável para garantir que se possa manter suas características e funcionalidade ao longo do tempo. Para atender a essa solicitação, o mercado oferece uma variedade de preservantes, que podem ser solúveis em água ou oleossolúveis, além de diversas técnicas de aplicação que variam de acordo com o tipo de preservante escolhido (Vidal et al., 2015).

Ainda assim, é importante ressaltar que o sucesso da preservação da madeira depende da harmonização precisa de três fatores essenciais: as características inerentes da madeira em questão, a natureza do produto final desejado e a técnica de aplicação empregada. Quando esses três elementos estão presentes, a madeira é capaz de alcançar níveis de resistência e durabilidade que não seriam atingidos de forma natural, garantindo sua integridade e utilidade ao longo do tempo (Silva, 2007).

Diante da escassez de disponibilidade de espécies de madeira resistentes à biodegradação, a humanidade viu-se obrigada a recorrer a outras variedades menos resilientes, principalmente aquelas provenientes da reflorestação e de crescimento rápido, como diversas espécies de *Eucalyptus* e *Pinus*. Infelizmente, essas espécies apresentam uma notável suscetibilidade ao ataque de organismos xilófagos, tornando-se assim uma necessidade incontornável a aplicação de tratamentos de preservação. Historicamente, preservantes como o arseniato de cobre cromatado (CCA), o pentaclorofenol (PCP) e o creosote foram bastante utilizados para essa finalidade. Porém, a toxicidade associada a esses produtos representa uma ameaça tanto ao meio ambiente quanto à saúde humana.

Em resposta a essa preocupação ambiental e de saúde pública, tem surgido uma crescente solicitação por alternativas que ofereçam eficácia na preservação da madeira, ao mesmo tempo em que sejam seguras tanto para as pessoas como para o ecossistema. Conseqüentemente, a pesquisa nesse campo tem se concentrado principalmente na busca por preservantes e métodos

que sejam ambientalmente éticos e, ao mesmo tempo, comercialmente viáveis. Esse novo enfoque reflete uma crescente consciência da necessidade de proteger tanto o nosso meio ambiente quanto a saúde daqueles que lidam com a madeira tratada, ao mesmo tempo em que se mantém a disponibilidade de materiais de qualidade para atender às solicitações da sociedade moderna.

O Regulamento (UE) N.º 528/2012 (RPB) de 22 de maio, do Parlamento Europeu e do Conselho constituiu um marco fundamental ao regulamentar a utilização de produtos biocidas. Esta regulamentação abrange uma ampla gama de produtos, incluindo os preservantes da madeira. O RPB entrou em vigor em 1 de setembro de 2013, substituindo a Diretiva 98/8/CE do Parlamento Europeu e do Conselho.

Ao nível nacional, em Portugal, o Decreto-Lei n.º 140/2017, posteriormente alterado pelo Decreto-Lei n.º 9/2021, foi estabelecido para transpor as obrigações decorrentes do Regulamento dos Produtos Biocidas para o direito nacional. Isso demonstra o compromisso de Portugal em harmonizar suas regulamentações com as diretrizes europeias, garantindo assim a conformidade com as normas e padrões estabelecidos pela União Europeia no que diz respeito aos produtos biocidas, incluindo os preservantes da madeira.

No cenário atual, os preservantes mais amplamente utilizados incluem a cipermetrina - um inseticida - e as azolas - como propiconazol - ou carbamatos, como o 3-iodo-2-propinil-n-butil carbamato (IPBC), que são fungicidas. Embora esses preservantes possam ser tóxicos, eles são considerados menos prejudiciais para o meio ambiente em comparação com os preservantes tradicionais. No entanto, é importante observar que, apesar de serem menos agressivos para o meio ambiente, a eficácia desses produtos ainda não alcança o mesmo nível proporcionado pelos preservantes tradicionais.

A toxicidade dos produtos usados na preservação da madeira pode variar de acordo com a composição e concentração do produto utilizado, mas, de maneira geral, essas substâncias possuem potencial agressivo e podem causar danos irreversíveis. Quando aplicados na madeira, os inseticidas e fungicidas penetram nas fibras e células do material, impedindo o desenvolvimento e a proliferação de microrganismos. Contudo, essa impregnação química também torna a madeira tratada perigosa para o contato humano direto, principalmente quando utilizada em ambientes internos ou em contato frequente com a pele.

Os efeitos tóxicos dessas substâncias podem ser variados, incluindo irritação na pele, olhos e sistema respiratório, alergias, intoxicações agudas e crônicas, além de danos ao sistema nervoso e fígado. Além disso, a exposição prolongada a essas substâncias químicas pode estar associada ao desenvolvimento de doenças graves, como cancro. Além dos riscos à saúde humana, a toxicidade dos inseticidas e fungicidas utilizados na preservação da madeira também representa ameaças ao meio ambiente. Essas substâncias podem contaminar o solo, água e até mesmo o ar, trazendo consequências nefastas para a fauna e a flora locais.

É importante ressaltar que o uso desses produtos químicos deve ser feito de forma cautelosa e seguindo as devidas regulamentações ambientais e de segurança. É necessário utilizar equipamentos de proteção individual adequados durante a aplicação e manipulação dos inseticidas e fungicidas, além de garantir a correta destinação dos resíduos gerados.

Devido a preocupações ambientais e de saúde pública, a utilização restrita ou mesmo a proibição de preservantes mais eficazes têm motivado a busca por métodos alternativos de preservação da madeira. Um desses métodos em destaque é a "Modificação da madeira", que busca preservar a madeira sem a necessidade de produtos biocidas. Isso representa um avanço importante na indústria da madeira, pois combina a necessidade de preservação com a preocupação crescente com a sustentabilidade e a redução dos impactos ambientais.

1.1 Enquadramento

Um dos desafios atuais consiste em substituir materiais pouco sustentáveis por materiais renováveis que possam ajudar a reduzir o seu impacto na nossa sociedade no ecossistema. A madeira, como material, é perecível e tem uma vida útil limitada quando exposta às condições climáticas, a menos que seja tratada. No entanto, os tratamentos tradicionais de preservação envolvem o uso de compostos biocidas que têm um impacto significativo no ecossistema. É nesse contexto que surge o conceito de madeira modificada, que consiste em melhorar as propriedades da madeira por meio de um processo que resulta em

um novo material com um risco ambiental final não superior ao da madeira não tratada.

A modificação da madeira pode ser química (reação química com a madeira), térmica (alteração química pelo calor) ou por impregnação. A maioria dos métodos visa reduzir a acessibilidade dos grupos hidroxilo presentes principalmente na celulose e nas hemiceluloses, que são os principais responsáveis pela higroscopicidade da madeira. Ao bloquear esses grupos, especialmente os presentes nas hemiceluloses e mais acessíveis, a madeira tem sua capacidade de absorver água reduzida, o que impacta diversas propriedades da madeira tratada, como aumento da estabilidade dimensional e resistência à biodegradação.

O *Pinus pinaster* Ait. é uma das espécies mais comuns nas florestas portuguesas e sua madeira é principalmente usada na produção de aglomerados de fibra e partículas, com Portugal sendo um dos principais produtores mundiais desse material. Essa madeira também é utilizada para móveis e carpintaria de interiores. No entanto, uma grande desvantagem dessa espécie é sua baixa resistência a agentes xilófagos e baixa estabilidade dimensional, o que a torna pouco durável quando usada em ambientes externos. Embora seja usada no exterior quando tratada com biocidas, nos últimos anos, a restrição ao uso desses compostos tem aumentado devido à lixiviação de substâncias tóxicas durante o uso e à falta de um destino seguro após o fim de sua vida útil. O tratamento com ácido cítrico enquadra-se na categoria de madeira modificada quimicamente/por impregnação. Ensaio recentes têm mostrado que esse tipo de tratamento é viável (Berube et al., 2018; Ferrandez-Garcia et al., 2020; Kusumah et al., 2018; Mubarok et al., 2020). Os ensaios a serem realizados envolvem a preparação de todo o material sólido seco em uma estufa. Em seguida, as amostras de madeira serão impregnadas com ácido cítrico e um catalisador em um equipamento de impregnação e curadas em uma estufa a 140°C. Serão analisadas as propriedades físico-mecânicas das madeiras tratadas, como densidade, resistência à flexão, módulo de elasticidade, absorção de água, resistência ao inchamento e resistência a xilófagos como térmitas e fungos lenhívoros. Serão estudados também os impactos ambientais das madeiras tratadas devido à lixiviação que geralmente ocorre devido à chuva.

1.2 Objetivos da investigação

O objetivo deste trabalho é de extrema relevância e reflete a crescente conscientização sobre a importância de adotar abordagens mais sustentáveis e amigas do meio ambiente na preservação da madeira. Ao estudar a ação e os impactos causados pelos preservantes tradicionais de madeira, abre-se espaço para uma análise crítica dos riscos ambientais e de saúde associados a esses produtos. Além disso, ao propor uma possível substituição dos biocidas pelo uso de métodos de modificação da madeira e agentes totalmente naturais, o trabalho contribui para a promoção de alternativas mais sustentáveis e ecologicamente éticas.

A utilização de preservantes tradicionais, apesar de sua eficácia, muitas vezes levanta preocupações devido aos seus efeitos adversos no meio ambiente e à toxicidade potencial para seres humanos e fauna. Portanto, a busca por soluções alternativas que evitem o uso desses produtos químicos representa uma abordagem progressista e benéfica para a indústria da madeira.

A exploração de métodos de modificação da madeira, que podem aumentar sua resistência e durabilidade sem a necessidade de produtos biocidas, é uma área de pesquisa promissora. Além disso, a utilização de agentes naturais, que não apresentam os mesmos riscos à saúde e ao meio ambiente que os biocidas sintéticos, é uma estratégia que se alinha com os princípios da sustentabilidade.

Em última análise, este trabalho pode contribuir significativamente para a promoção de práticas mais responsáveis na preservação da madeira, atendendo às solicitações da sociedade por materiais de construção e produtos de madeira de alta qualidade, ao mesmo tempo em que minimiza os impactos ambientais adversos associados ao uso de preservantes tradicionais. É um passo importante em direção a uma indústria da madeira mais sustentável e ecologicamente consciente.

1.3 Abordagem metodológica

A abordagem metodológica deste trabalho consistirá na realização das análises das principais propriedades físicas e mecânicas das madeiras tratadas nos laboratórios do Departamento de Ambiente e de Madeiras da ESTGV,

localizados nas dependências do IPV. Além disso, será conduzido um estudo dos lixiviados nesses mesmos laboratórios.

Por outro lado, a resistência à biodegradação será avaliada em conjunto com o Núcleo de Estruturas do Laboratório Nacional de Engenharia Civil. A investigação decorreu no período de dezembro de 2022 a julho de 2023.

A metodologia adotada encontra-se descrita na Tabela 1.

Tabela 1: Metodologia de Trabalho.

Tarefa	Título	Descrição
T1	Pesquisa bibliográfica e planeamento dos ensaios	Pesquisa bibliográfica sobre modificação da madeira e impactos ambientais.
T2	Preparação do material utilizado no estudo	Processamento do material sólido: secagem, pesagem e determinação das dimensões originais.
T3	Tratamento das amostras de madeira com as diversas formulações	O tratamento das amostras será feito através de um equipamento experimental consistindo em vários passos, incluindo vácuo inicial, vácuo na presença do impregnante, cura em estufa a 140°C e estabilização final. Serão realizadas impregnações em soluções de ácido cítrico e ácido cítrico com sorbitol com 5%, 10% e 15%.
T4	Determinação das principais propriedades físicas do material	Será determinada a massa numa balança e as dimensões das amostras com o auxílio de um paquímetro. A absorção de água, a variação das dimensões das amostras e consequente estabilidade dimensional serão testadas em três ciclos compreendidos de imersão total em água e exposição em estufa a 100°C. Será determinado segundo a norma EN317 (1993) adaptada.
T5	Determinação das propriedades mecânicas do material	A resistência à flexão e o modo de elasticidade do material não tratado e tratado vão ser determinados pela norma NP 619 numa máquina de ensaios Universal SERVOSYS,
T6	Determinação da resistência à biodegradação por térmitas e fungos lenhívoros	O ensaio de resistência ao ataque de térmitas será realizado pela norma EN 118 (2013) e a resistência ao ataque de fungos lenhívoros pelo método de Bravery (1978).

T7	Análise da toxicidade dos lixiviados da madeira tratada	O teste de germinação avalia a fitotoxicidade do composto, serão utilizadas sementes de alface (<i>Lactuca sativa</i>) e determinado o índice de germinação (IG).
T8	Tratamento dos resultados e elaboração do relatório	Finalização do trabalho e elaboração da dissertação.

1.4 Estrutura da dissertação

A dissertação consiste em quatro capítulos, além do capítulo introdutório. O objetivo deste capítulo introdutório é fornecer um enquadramento geral da pesquisa, abordando também a metodologia adotada e a estrutura da dissertação. O Capítulo 2 aborda a Revisão Bibliográfica, onde é feita uma contextualização dos produtos preservantes, dos impactos dos biocidas e das alternativas ecológicas ao uso de biocidas. O Capítulo 3 apresenta a metodologia utilizada, bem como os materiais e os métodos empregados na pesquisa. O Capítulo 4 é dedicado à análise dos resultados obtidos e à discussão dos resultados encontrados, relacionando-os com a revisão bibliográfica realizada no Capítulo 2. No Capítulo 5 é feita a conclusão da pesquisa, onde são apresentadas as principais descobertas e conclusões obtidas ao longo do projeto. Por fim, é disponibilizada a bibliografia consultada, que pode ser conferida e ratificada para obter mais informações sobre o tema, e em anexo estão as tabelas contendo todos os resultados dos ensaios realizados, antes de serem sintetizados e trabalhados.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Contexto Histórico

O uso da madeira ao longo da história é um capítulo fundamental na evolução das civilizações. No Egito Antigo, encontramos os primeiros registos documentados do uso de preservantes à base de material orgânico. É notável que os egípcios tenham desenvolvido métodos eficazes, como evidenciado pelo processo de mumificação, que implicava a preservação de corpos humanos e orgânicos. Esse sucesso na conservação de materiais orgânicos também se estendia à madeira. Curiosamente, enquanto os sarcófagos de madeira da época não pareciam receber tratamentos especiais, a preservação era alcançada, em parte, através da manutenção adequada da madeira, mantendo-a seca e protegida contra os agentes degradantes, o que revela um conhecimento notável sobre a necessidade de cuidados específicos com esse material (Weiss, 1916).

Na China, uma civilização com uma história igualmente rica, a preservação da madeira era abordada de maneira única. Já em 100 a.C., os chineses desenvolveram uma técnica inovadora de imergir a madeira em lagos salgados ou no oceano antes de usá-la na construção. Esse processo era uma resposta eficaz à degradação da madeira causada por organismos xilófagos, como insetos e fungos, que não prosperavam em ambientes salgados. A abordagem chinesa demonstra a engenhosidade e a adaptabilidade das civilizações antigas na preservação de um recurso tão valioso quanto a madeira, uma prática que ecoa os esforços contemporâneos em busca de métodos de preservação mais sustentáveis e eficazes (Richardson, 2002).

Os antigos gregos e romanos, que contribuíram significativamente para o desenvolvimento da civilização ocidental, também enfrentaram desafios consideráveis quando se tratava da preservação da madeira. Dada a extensa utilização desse material na construção de suas casas, pontes e outros projetos arquitetónicos, eles foram compelidos a encontrar soluções para prolongar a durabilidade da madeira. Uma das primeiras tentativas identificadas foi a prática de colocar pedras sob os pilares de madeira a fim de evitar que a madeira entrasse em contato direto com o solo e a vegetação. Esse método ajudava a proteger a madeira da deterioração causada pela humidade e por organismos

xilófagos. À medida que a necessidade de preservação da madeira evoluía, os antigos gregos e romanos aprimoraram suas técnicas, incluindo a cobertura dos topos das toras, o que contribuiu para o desenvolvimento das bases de pedra utilizadas nas construções de pilares de pedra contemporâneas (Weiss, 1916).

Na região do Mediterrâneo, o conhecimento sobre os óleos essenciais com propriedades assépticas, como os produzidos por cedro e oliveira, contribuiu para a preservação da madeira. Os antigos habitantes da região tinham o hábito de perfurar pequenos orifícios na madeira e preenchê-los com essas substâncias, ou simplesmente aplicar o óleo diretamente na superfície da madeira antes de seu uso. Um exemplo dessa prática é a preservação da estátua de Júpiter, esculpida por Fídias. Além disso, tanto os romanos quanto os ocupantes das cabanas bálticas adotaram uma técnica intrigante: a carbonização da madeira antes de utilizá-la como pilares em construções. Esse processo envolvia submeter a madeira a altas temperaturas, o que a tornava mais resistente aos ataques de organismos xilófagos e à degradação. Essas práticas demonstram a engenhosidade das antigas civilizações em sua busca por métodos de preservação da madeira, destacando a importância desse recurso em suas sociedades e economias (Weiss, 1916).

A rápida degradação da madeira utilizada nos navios de guerra britânicos foi determinante no impulso significativo dado ao negócio de preservação da madeira. No século XVIII, foi relatado que foram desenvolvidas cerca de 173 técnicas ou abordagens para preservar a madeira utilizada na construção naval britânica, embora a maioria delas tenha se mostrado ineficaz. Essa necessidade premente de prolongar a vida útil da madeira nas embarcações levou a uma intensa pesquisa e testes no campo da preservação (Esteves, 2009). A Holanda, também enfrentando desafios relacionados à preservação da madeira, estava em busca de maneiras de proteger seus sistemas de diques durante o mesmo período. A madeira era essencial na construção e manutenção desses sistemas de diques, e a necessidade de encontrar métodos eficazes de preservação era vital para a segurança das áreas costeiras. A utilização da madeira como travessas nos trilhos de ferrovias acompanhou o desenvolvimento de novas técnicas de preservação no século XIX, coincidindo com o surgimento das locomotivas. Devido à alta solicitação por madeira no início desse século, especialmente para a construção e reparo de navios, espécies de madeira

duráveis, como cedros e carvalhos, tiveram de ser substituídas, exacerbando ainda mais os problemas de biodegradação. Isso levou à necessidade de dominar a ciência e a prática da preservação da madeira (Esteves, 2009).

É interessante notar que muitos produtos de preservação eram amplamente utilizados antes mesmo de serem patenteados ou comercializados formalmente. Por exemplo, o cloreto de mercúrio, embora tenha sido patenteado em 1832, já era utilizado desde 1705. Da mesma forma, o sulfato de cobre, que começou a ser usado em 1767, só foi patenteado em 1837. Até 1842, outros três produtos também estavam em uso, incluindo o cloreto de zinco, o sulfato ferroso com sulfito e o creosote, que se destacou como o preservante mais utilizado e eficaz daquele século (Richardson, 2002). Esses exemplos ilustram como a necessidade premente de preservar a madeira impulsionou a adoção de várias técnicas e produtos, mesmo antes de serem formalmente regulamentados ou patenteados.

A introdução do creosote, um destilado de alcatrão de hulha, por Moll por volta de 1836, e o subsequente patenteamento do procedimento de tratamento por pressão conhecido como célula-cheia por John Bethell em 1839, representaram avanços importantes na preservação da madeira (Zabel & Morrell, 2012).

No contexto de Portugal, a adoção das técnicas modernas ocorreu apenas no início do século XX (Reimão & Cockcroft, 1985). Nessa época, a madeira tratada com sulfato de cobre a 5% pelo processo de conservação de Boucherie ou Bethell era bastante utilizada na construção de travessas e postes telefónicos e telegráficos nas fábricas da Marinha Grande e Figueira da Foz. Posteriormente, nos caminhos-de-ferro, as travessas foram tratadas com creosote pelo processo de Rueping. Mais tarde, o pentaclorofenol e os naftalatos de cobre substituíram o óleo de antraceno como preservantes (Esteves, 2009).

Na Figueira da Foz, uma importante inovação ocorreu em 1952, quando foi introduzida a prática de impregnar a madeira utilizada na construção com soluções salinas por meio de uma técnica de impregnação a vácuo. No entanto, devido a restrições financeiras, o uso de creosote diminuiu consideravelmente na década de 1970. A preservação da madeira foi posteriormente expandida para a indústria de serrarias e de móveis na década de 1980, com o

desenvolvimento de tratamentos de duplo vácuo com preservantes solúveis em solventes orgânicos (Esteves, 2009).

Essa evolução na indústria de preservação da madeira em Portugal reflete a importância da adaptação e da incorporação de novas técnicas e materiais para atender às necessidades em constante mudança do setor, bem como o compromisso contínuo com a eficiência e a sustentabilidade na preservação e uso da madeira.

A regulamentação da preservação da madeira na União Europeia (UE) é, de facto, rigorosa e foi substancialmente alterada ao longo das décadas, refletindo a preocupação com a segurança ambiental e a saúde humana. Inicialmente, a proteção da madeira era dominada por preservantes tradicionais, como o CCA, o PCP e o creosote. No entanto, esses produtos químicos demonstraram ter impactos ambientais e de saúde preocupantes, levando a uma revisão das regulamentações e práticas relacionadas à preservação da madeira.

Na década de 1990, a maioria dos estados-membros da UE adotou medidas restritivas ou mesmo proibitivas em relação ao uso de preservantes tradicionais de madeira. Isso ocorreu devido à conscientização progressiva sobre os riscos associados a esses produtos, que incluem a toxicidade para o meio ambiente e para as pessoas. Essas restrições foram adotadas em consonância com a busca por alternativas mais seguras e sustentáveis na preservação da madeira.

Um marco importante nesse processo foi a implementação da Diretiva 98/8/CE do Parlamento Europeu e do Conselho relativa à colocação de produtos biocidas no mercado. Como resultado da implementação dessa diretiva, houve uma significativa redução no número de ingredientes ativos anteriormente utilizados na preservação da madeira, passando de 81 para apenas 39. Isso reflete o compromisso da UE em garantir que apenas produtos biocidas seguros e eficazes estejam disponíveis no mercado, promovendo assim a proteção ambiental e a segurança do consumidor.

Apesar dos esforços para reduzir os impactos ambientais, os componentes dos preservantes biocidas tradicionais ainda persistem no ambiente, de acordo com o descrito na literatura. A preservação da madeira com produtos como o CCA continua a ser uma grande preocupação ambiental (Hingston et al., 2001). Estudos demonstraram que a distribuição de crómio,

cobre e arsênio em solos e ecossistemas aquáticos provenientes de madeira tratada com CCA e áreas contaminadas varia dependendo do elemento e do local. Essa contaminação ambiental pode ocorrer devido à lixiviação dos elementos tóxicos dos produtos de preservação, que podem se infiltrar no solo e atingir os ecossistemas aquáticos, representando uma séria ameaça para o meio ambiente, a fauna e a saúde humana. Estruturas mais antigas tratadas com CCA, como *decks*, cercas e *playgrounds*, que agora estão em estado de degradação, podem representar riscos contínuos devido à liberação desses componentes nocivos (Morais et al., 2021).

Diante desse cenário, é primordial que haja uma abordagem direcionada e cuidadosa em relação à manutenção ou, em alguns casos, à remoção de infraestruturas tratadas com CCA e outros produtos similares. Essas ações são importantes para mitigar os riscos contínuos para o meio ambiente, a saúde humana e a vida selvagem. Além disso, os resultados desses estudos destacam a importância de se concentrar em práticas de preservação da madeira mais sustentáveis e seguras, a fim de evitar a contaminação ambiental de longo prazo associada aos preservantes tradicionais.

2.2. Os Produtos Preservantes

A designação de "preservante" é atribuída a qualquer substância química que ostente a capacidade de envenenar os componentes nutritivos presentes nas células da madeira, de modo a inibir o ataque e o desenvolvimento dos organismos xilófagos. É essencial que um produto com tal denominação exiba um conjunto de atributos que evidenciem a sua excelência. Estes atributos incluem, idealmente: a capacidade de ser tóxico para uma ampla gama de seres vivos xilófagos, a baixa toxicidade para organismos não-xilófagos, a sua durabilidade intrínseca, a notável afinidade pela matriz da madeira, a capacidade de manter inalteradas as características originais da madeira, a ausência de propensão a provocar alterações adversas nos materiais que interagem com a madeira tratada, a sua translucidez, ausência de odor e insipidez, a incombustibilidade e a acessibilidade imediata. A obtenção de um preservante que reúna a totalidade dessas qualidades representa um desafio considerável. No entanto, dependendo do tipo de substrato a ser preservado, apenas algumas

destas características podem ser estritamente necessárias (Florian, 2011). No entanto, é incontestável que os compostos que exibem propriedades tóxicas tendem a ser mais eficazes, em comparação com os produtos desprovidos dessa característica e que frequentemente demonstram ser ineficazes (Appel et al., 2006).

Para a escolha do preservante adequado, é importante primeiramente ter-se bem definido qual a aplicação da madeira e os potenciais riscos envolvidos, para que se possa haver compatibilidade entre o preservante ea aplicabilidade. A norma NP EN 335:2018 fornece classificações de classes de risco, que podem ser determinadas conforme explicado na Tabela 2, indicando as diversas situações de aplicação da madeira e os agentes biológicos que podem afetá-la em cada exposição.

Tabela 2: Classes de risco segundo a NP EN 335:2018.

Classes de risco	Situações gerais de serviço	Exemplo de aplicação	Exposição à humidade/Teor de água na madeira	Agentes biológicos relevantes
1	Interior seco	Pavimentos, lambris	Seca, 20% no máximo	Carunchos
2	Interior com risco de humificação	Estruturas de cobertura e de paredes	Ocasionalmente maior que 20%	Carunchos, térmitas, podridão castanha, fungos cromogéneos, bolores
3	Exterior, sem contacto com o solo e protegido	Caixilharia e portas exteriores	Frequentemente maior que 20%	Carunchos, térmitas, podridão castanha, podridão branca, fungos cromogéneos
	Exterior, sem contacto com o solo e não protegido	Decks sem contacto com o solo, pérgulas, painéis de vedação, soletos de madeira		
4	Exterior, junto de/em contacto com o solo e/ou água doce	Deck em contacto com o solo ou juntos de piscinas	Permanentemente maior que 20%	Carunchos, térmitas, podridão castanha, podridão branca, podridão mole, fungos cromogéneos
	Enterrado no solo e/ou água doce	Fundações em água doce, postes de vedação, postes de transmissão aérea		
5	Na água salgada	Pontos, fundações em água salgada	Permanentemente maior que 20%	Xilófagos marinhos

A categorização dos preservantes em oleossolúveis e hidrossolúveis é um critério importante na escolha e aplicação desses produtos na preservação da madeira. Os preservantes oleossolúveis consistem em soluções tóxicas dissolvidas em solventes voláteis, frequentemente compostos por óleos ou substâncias similares. Uma característica desses preservantes é que, ao contrário do que se poderia pensar, quando o solvente volátil se evapora completamente e a toxina utilizada é incolor, a madeira tratada permanece completamente limpa, sem resíduos visíveis. Nesse contexto, o fator determinante para a eficácia dos preservantes oleossolúveis é a toxicidade da toxina em si, pois o solvente não influencia essa característica. Portanto, a capacidade de preservação da madeira depende exclusivamente da substância tóxica presente no preservante. Isso faz com que os preservantes oleossolúveis sejam altamente eficazes na proteção da madeira contra organismos xilófagos e a deterioração, desde que a toxina seja adequadamente selecionada e aplicada. No entanto, é importante mencionar que o uso destes preservantes pode ser mais dispendioso em comparação com os preservantes hidrossolúveis. Isso ocorre devido à necessidade de utilizar solventes específicos e ao processo de evaporação controlada para garantir que o solvente volátil seja completamente removido após a aplicação, deixando a toxina ativa na madeira (Richardson, 2002). A escolha entre preservantes oleossolúveis e hidrossolúveis deve levar em consideração não apenas a eficácia da proteção, mas também questões económicas. Assim, em situações em que o uso de preservantes solúveis em água não é prático ou quando se busca uma proteção de alta eficácia, os preservantes oleossolúveis são frequentemente recomendados.

Os preservantes hidrossolúveis são compostos por uma solução de iões inorgânicos, que antigamente eram obtidos pela combinação de sais. No entanto, atualmente, esses preservantes são formulados a partir de óxidos, com o objetivo de evitar o uso de iões inativos e desnecessários, como o sódio e o sulfato. A eliminação desses iões inativos visa aprimorar a eficiência e a eficácia do preservante, concentrando-se nas substâncias ativas que desempenham um papel fundamental na preservação da madeira. É importante notar que, embora alguns iões inativos possam parecer dispensáveis, eles podem afetar a fixação do preservante na madeira, sua capacidade de penetrar nas fibras da madeira e sua retenção ao longo do tempo. Antigamente, fórmulas de preservantes

incluíam sais simples, mas esses compostos apresentavam algumas desvantagens significativas. Estes eram frequentemente corrosivos, o que podia prejudicar a madeira e outros materiais em contato com o preservante. Além disso, esses sais simples eram propensos à lixiviação, o que significava que poderiam ser lavados da madeira com o tempo, reduzindo a eficácia da proteção. Porém, esses preservantes à base de sais simples muitas vezes eram restritos a proteger apenas contra um tipo específico de agente, limitando sua utilidade. Para superar essas limitações, foram desenvolvidas formulações de preservantes à base de sais múltiplos. Essas formulações combinam diferentes iões e componentes ativos ultrapassando algumas das desvantagens apresentadas pelos sais simples, resultando em produtos mais eficazes e versáteis na preservação da madeira (Richardson, 2002). Portanto, a escolha entre preservantes oleossolúveis e hidrossolúveis, bem como a formulação específica do preservante hidrossolúvel, depende da aplicação pretendida e das características da madeira a ser preservada.

A exposição humana direta a produtos químicos utilizados na preservação da madeira é preocupante pois a sua toxicidade pode ocorrer de várias maneiras. Uma das formas é a absorção dérmica, que ocorre quando os produtos químicos entram em contato com a pele das pessoas durante o manuseio ou contato com madeira tratada. Além disso, a exposição pode ocorrer por meio do consumo de alimentos ou água contaminados, nos quais os produtos químicos podem ser transferidos indiretamente. A inalação de partículas liberadas a partir da madeira tratada também é uma via de exposição, especialmente em ambientes onde o material é cortado ou processado (Appel et al., 2006).

Além da exposição direta, há também a preocupação com a exposição ambiental. Isso ocorre quando os preservantes presentes na madeira tratada lixiviam ou se dissolvem na água ou no solo, podendo contaminar o meio ambiente. Isso pode afetar a qualidade da água e do solo, prejudicando os ecossistemas e, potencialmente, afetando a saúde de seres vivos que dependem desses recursos naturais. É importante observar que, para cumprir a sua função de preservação da madeira, os produtos químicos utilizados devem ser tóxicos para os organismos que causam a degradação da madeira, como fungos e insetos xilófagos. No entanto, essa mesma toxicidade pode representar um risco para seres humanos, animais e o ecossistema como um todo. Portanto,

a utilização inadequada desses preservantes, sem a devida adoção de precauções, pode colocar em risco a saúde das pessoas e causar impactos ambientais adversos. Para mitigar esses riscos, é essencial que o manuseio e a aplicação sejam realizados de acordo com as normas de segurança apropriadas. Isso inclui o uso de equipamentos de proteção pessoal, a aplicação dos produtos em ambientes controlados, a gestão adequada de resíduos e a adoção de boas práticas ambientais. A conscientização sobre os riscos associados a esses produtos e o cumprimento de regulamentos e diretrizes específicos são fundamentais para garantir a segurança das pessoas e a preservação do meio ambiente (Appel et al., 2006).

A indústria da preservação de madeira enfrentou desafios devido à proibição ou restrição do uso e venda de certos preservantes que continham diversos princípios ativos. Como resultado, a indústria procurou encontrar produtos alternativos que atendessem aos requisitos de preservação da madeira. No entanto, essa procura por alternativas não tem sido uma tarefa fácil. Muitos dos componentes substitutos que foram testados mostraram-se ineficazes na proteção da madeira contra organismos xilófagos, ou não conseguiram garantir a persistência necessária dos efeitos protetores ao longo do tempo (Moreschi, 2013).

Essa situação destaca o delicado equilíbrio que deve ser alcançado na procura por alternativas mais seguras e ambientalmente amigáveis. Por um lado, é necessário que os novos produtos sejam menos tóxicos para o meio ambiente e para a saúde humana. Por outro lado, eles precisam manter a sua eficácia na proteção da madeira, garantindo que ela permaneça resistente a organismos prejudiciais durante um período adequado.

Corroborando com o que foi dito anteriormente, os produtos preservantes desempenham um papel fundamental na proteção de materiais contra a ação danosa de agentes biológicos. O creosote, o pentaclorofenol, o arseniato de cobre cromatado e os biocidas de nova geração são exemplos de produtos utilizados com esse propósito, cada um com suas propriedades e aplicabilidades específicas. Dada a importância destes produtos, será feita nesta seção a descrição dos mesmos.

2.2.1. Creosote

O creosote é um composto químico complexo que é produzido por meio da destilação do alcatrão de hulha. O alcatrão de hulha é um subproduto obtido durante o processo de produção de coque de carvão, sendo uma mistura de substâncias líquidas e sólidas. Essa destilação resulta num produto rico em hidrocarbonetos aromáticos e compostos orgânicos diversos. O creosote é composto por uma grande variedade de substâncias, contendo mais de cem compostos orgânicos diferentes em sua composição. Cerca de 80% desses compostos são hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs), que incluem substâncias como naftaleno, quinolina, acenafteno, dibenzofurano, pireno, fenantreno e fluoreno. Esses HPAs são conhecidos por serem substâncias químicas complexas que podem apresentar riscos à saúde humana e ao meio ambiente. Além dos HPAs, o creosote também contém aproximadamente 10% de fenóis, que são compostos orgânicos que podem ser tóxicos; 3 a 13% de compostos heterocíclicos aromáticos, que são moléculas que incluem anéis aromáticos contendo átomos diferentes de carbono, como oxigênio, enxofre e nitrogênio (Walker, 1993).

Apontado como o primeiro preservante de madeira, demonstrou excelentes resultados em termos de sua toxicidade para organismos xilófagos marinhos, térmitas e fungos. Uma característica importante desse preservante é que ele não se fixa à madeira por meio de reações químicas, mas sim adere às paredes celulares ou se deposita no interior das células da madeira (Silva, 2007).

Devido à baixa solubilidade, os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs) presentes no composto têm uma biodisponibilidade limitada. Isso significa que eles têm uma capacidade restrita de se dissolver na água e, conseqüentemente, de se espalhar pelo meio ambiente. Contrariamente, compostos heterocíclicos aromáticos, com maior solubilidade em água e maior mobilidade no solo, representam uma preocupação em relação à contaminação de águas subterrâneas, águas superficiais e organismos aquáticos (Hartnik et al., 2007).

A preservação de madeira com creosote envolve a impregnação da madeira com ácidos de alcatrão, que exibem propriedades fungicidas notáveis. No entanto, esses ácidos também têm uma tendência para se perderem por volatilização (evaporação) e lixiviação (lavagem). Isso significa que a eficácia do

creosote como preservante pode ser afetada por várias condições adicionais. É interessante notar que, dentro da complexa composição do creosote, o componente naftaleno se destaca em termos de preservação, especialmente em ambientes marítimos. Apesar de o naftaleno ter uma baixa toxicidade em comparação com outros componentes, ele demonstra um bom desempenho na preservação da madeira em ambientes sujeitos à humidade e à exposição ao mar. Além de sua ação como preservante tóxico, o creosote também exerce outros efeitos sobre a madeira tratada. Ele tende a minimizar a variação no teor de humidade da madeira, o que pode ser fundamental para evitar rachaduras e deformações. Isso fortalece a madeira, tornando-a mais resistente ao desgaste e prolongando sua vida útil (Richardson, 2002).

No entanto, o creosote é um produto que pode manchar - prejudicando esteticamente - tem um odor forte e persistente, não permite que se pinte a madeira com qualidade - pois cria uma superfície que não permite uma aderência adequada de tintas ou revestimentos - e é inflamável. A exsudação, que é a liberação de substância na superfície da madeira tratada, é um problema relacionado ao creosoto e afeta tanto a estética da madeira quanto a saúde das pessoas que a manipulam. (Walker, 1993).

Independente do método de tratamento, o produto é aplicado a quente, na temperatura de 90 °C, principalmente para preservar postes, travessas, mourões e outros componentes isolados onde não haja contato direto com pessoas ou animais e não haja necessidade de acabamento. Na Europa, 1/3 da madeira preservada com creosote é usada para fazer postes de transmissão, enquanto 50% são usadas para fazer travessas ferroviárias. As únicas opções de descarte agora disponíveis para madeira tratada com creosote são aterros especializados ou, em menor grau, queima em instalações especializadas (Defra Gov. UK, 2012). O uso de creosote diminuiu à medida que substâncias hidrossolúveis começaram a ser utilizadas, mas mesmo assim foi um dos preservantes a base de óleo mais utilizado, frequentemente aplicado em combinação com o pentaclorofenol (Richardson, 2002).

2.2.2. Pentaclorofenol

O pentaclorofenol (PCP) é um pesticida com uma ampla gama de aplicações, sendo registado como inseticida, fungicida, acaricida, herbicida e desinfetante. Este foi bastante utilizado em todo o mundo, tanto em contextos industriais quanto domésticos, com ênfase no tratamento de madeira. Uma das características do PCP é que não causa alterações visíveis nos objetos tratados, como crescimento de cristais ou mudança de cor. Essa característica tornou o PCP atrativo entre os diversos agentes preservativos, resultando na sua aplicação frequente como meio de proteção de objetos de madeira em museus, seja através de imersão ou pulverização (Kraševc et al., 2021).

O PCP também é conhecido como "Pó da China". Sua utilização e potencial impacto ambiental levaram à sua inclusão no Tratado PIC GLOBAL (Procedimento de Consentimento Prévio Informado), um acordo internacional que exige informações e consentimento prévio para o comércio ou transporte internacional de substâncias químicas perigosas. Essa regulamentação é fundamental para garantir que o uso e a movimentação do PCP sejam realizados com responsabilidade e considerando os riscos associados a essa substância (Appel et al., 2006).

Este biocida é produzido através de um processo de cloração do fenol, que envolve a substituição completa de átomos de hidrogénio por átomos de cloro. É solúvel em água, ácido e volátil, o que significa que pode ser liberado na atmosfera. Além disso, o PCP tem a capacidade de se ligar ao solo e sedimentos, o que pode contribuir para sua permanência no ambiente ao longo do tempo. (Environmental Protection Agency, 2005).

O PCP possui um grupo fenólico em sua estrutura química, o que lhe confere qualidades ácidas. Esse grupo fenólico também permite que o PCP interaja quimicamente com os grupos funcionais presentes na lenhina da madeira, não apenas na superfície, mas também no interior da estrutura da madeira (Buhr et al., 2000).

Além do seu uso na preservação de madeira, o PCP teve aplicações em setores como agricultura, indústria de couro e papel, bem como em funções de fungicida, herbicida e inseticida. Porém, sua persistência no meio ambiente e seu potencial carcinogénico são reconhecidos. O PCP é uma das substâncias que mais contaminam a água, o solo e o ar, e pode permanecer na cadeia

alimentar. Embora as concentrações de PCP no meio ambiente e nos tecidos humanos tenham diminuído nas últimas décadas, ele ainda é encontrado em diversas matrizes ambientais e biológicas, incluindo ar, poeira, água, solo, sedimentos, animais, plantas e fluidos humanos (Zheng et al., 2011). Devido aos seus riscos à saúde e ao meio ambiente, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) o identificou como um poluente prioritário e a Agência Internacional de Pesquisa do Cancro (IARC) o classificou como um carcinógeno do grupo 2B (Zhu et al., 2001).

Vale ressaltar que dioxinas e furanos estão presentes na composição do PCP e como subprodutos de sua decomposição, o que agrava ainda mais suas preocupações ambientais e de saúde. Esses fatores, juntamente com a implementação de restrições regulatórias ao uso de biocidas organoclorados, desincentivam o uso do PCP, apesar de sua eficácia comprovada na preservação da madeira.

2.2.3. Arseniato de Cobre Cromatado

O arseniato de cobre cromatado (CCA) é um preservante hidrossolúvel bastante conhecido e utilizado. O processo de tratamento com CCA envolve a aplicação sob pressão, no qual o crómio (Cr) interage com a madeira para produzir uma precipitação de cobre (Cu) e arsénio (As) em níveis significativos, tornando esses produtos químicos insolúveis na madeira. O crómio, que é um metal de transição, não possui propriedades de preservação da madeira em si, mas sua função reside em unir os componentes químicos do CCA aos elementos constituintes da madeira, como a lenhina e a celulose. Por outras palavras, atua como um agente de fixação desses produtos químicos na estrutura da madeira. O processo de fixação do CCA na madeira é lento e pode levar várias semanas a ser concluído. O cobre, outro metal de transição presente no CCA, é responsável principalmente por proteger a madeira contra o ataque de microrganismos, como bactérias e fungos, exerce uma ação fungicida significativa. Por outro lado, o arsénio, um metaloide, possui propriedades inseticidas. Sua interação com o crómio gera uma reação que contribui para seu efeito inseticida. Além disso, a presença do arsénio na madeira tratada com CCA, juntamente com uma melhor aderência da tinta por um longo período de

tempo, também confere resistência às intempéries à madeira tratada (Gosselin & Zagury, 2020; Silva, 2007).

O CCA existe em três variedades designadas como A, B e C, sendo o tipo C o mais comumente utilizado. A composição química típica do CCA tipo C é a seguinte: 47,5% de Cr_2O_3 (óxido de crómio), 18,5% de CuO (óxido de cobre) e 34% de As_2O_5 (óxido de arsénio). Esses componentes metálicos do CCA são geralmente encontrados na forma de óxidos, em que o arsénio e o cobre atuam como biocidas, protegendo a madeira contra organismos xilófagos, enquanto o crómio na fixação desses metais na estrutura da madeira (Townsend et al., 2004).

É importante destacar que, quando expostos em grandes quantidades, tanto o cobre quanto o crómio e o arsénio representam riscos para a saúde humana e o meio ambiente. Portanto, a utilização e a disposição adequados de produtos tratados com CCA são essenciais para evitar impactos adversos. A regulamentação e as práticas recomendadas na indústria da madeira tratada com CCA visam minimizar a exposição destes elementos ao meio ambiente e à saúde pública. Devido às preocupações ambientais e de saúde associadas ao CCA, houve uma transição para o uso de preservantes alternativos mais seguros e sustentáveis na preservação de madeira em muitas aplicações (Townsend et al., 2004).

2.2.4. Biocidas de Nova Geração

Devido às restrições e proibições relacionadas ao uso de biocidas contendo crómio e arsénio, houve uma transição para o uso de biocidas conhecidos como "biocidas de nova geração". Estes biocidas foram desenvolvidos para serem livres de crómio e arsénio, abordando preocupações ambientais e de saúde. Alguns exemplos desses biocidas de nova geração incluem: Cloreto de Benzalcónio (CBA) - O CBA é um composto quaternário de amónio que possui propriedades antimicrobianas e é utilizado na preservação de madeira para protegê-la contra o ataque de microrganismos, como fungos e bactérias; Quaternário de Cobre Amoniacal (ACQ) - O ACQ é uma alternativa que envolve o uso de cobre em sua composição. Este é eficaz na proteção da madeira contra organismos xilófagos e não contém crómio ou arsénio; e cobre

HDO (CuHDO) - O cobre HDO é outro preservante de madeira que utiliza o cobre como componente ativo. É conhecido por sua eficácia na proteção da madeira contra fungos e insetos (Schiopu & Tiruta-Barna, 2012).

Além destes biocidas de nova geração, foram introduzidas no mercado partículas de cobre de tamanho micro ou nano, geralmente designadas como 'micronizadas' ou 'micro', como o MCQ (*Micronized Copper Quaternary*) ou MCA (*Micronized Copper Azole*). Essas partículas de cobre são usadas na preservação de madeira e oferecem uma alternativa eficaz e segura aos preservantes mais antigos que continham crômio e arsênio (Schiopu & Tiruta-Barna, 2012).

Esses avanços na tecnologia de preservação de madeira visam proporcionar proteção duradoura à madeira enquanto minimizam os riscos ambientais e de saúde associados aos preservantes mais antigos.

O mercado de preservantes oferece uma variedade considerável de produtos, mas muitos deles compartilham um número relativamente pequeno de substâncias ativas. As principais substâncias ativas usadas como preservantes são as seguintes (FCBA – Institut Technologique 'Forêt Cellulose Bois-construction Ameublement', 2011):

Substâncias Inorgânicas:

- **Cobre:** Pode ser encontrado sob várias formas, como carbonato de cobre, hidróxido de cobre, oxicloreto de cobre, sulfato de cobre, óxido cuproso, hidroxicarbonato de cobre ou compostos orgânicos de cobre. O cobre é amplamente utilizado na preservação de madeira devido à sua eficácia contra microrganismos;
- **Boro:** Inclui substâncias como bórax, ácido bórico ou octoborato dissódico tetrahidratado (DOT). O boro é conhecido por sua capacidade de proteger a madeira contra organismos xilófagos, como insetos e fungos.

Substâncias Orgânicas (por classe química):

- **Azol:** Compostos como azaconazol, propiconazol, tebuconazol, ciproconazol e tiabendazol são usados como preservantes de madeira;

- **Compostos Quaternários de Amônio:** Exemplos incluem dimetil alquil benzil amônio, cloreto de dimetil coco benzil amônio, cloreto de dimetil didecil amônio e cloreto de trimetil coco amônio. Essas substâncias têm propriedades antimicrobianas;
- **Benzoilureia:** Compostos como noviflumuron, diflubenzuron e flufenoxuron;
- **Benzimidazol:** O carbendazim é um preservante de madeira da classe benzimidazol;
- **Carbamatos:** Inclui o dimetilditiocarbamato de cobre (CDDC), IPBC (3-iodo-2-propinil-n-butil carbamato) e fenoxicarbe;
- **Compostos de Diazônio:** Exemplo inclui bis-(N-ciclohexildiazéniodioxi), cobre (CuHDO);
- **Isotiazolona:** O DCOIT (4,5-dicloro-2-n-octil-3(2H)-isotiazolona) é um preservante de madeira da classe isotiazolona;
- **Morfolina:** O fenpropimorfe é um preservante que pertence a essa classe química;
- **Neonicotinoides:** O tiametoxam é um exemplo dessa classe de substâncias usadas na preservação de madeira;
- **Organofosforados:** O clorpirifós é um exemplo;
- **Pirazol:** Inclui clorfenapir e fipronil;
- **Piretroide:** Exemplos incluem cipermetrina, permetrina, bifentrina, ciflutrina e deltametrina.

Essas substâncias ativas desempenham papéis específicos na preservação de madeira, protegendo-a contra microrganismos, insetos e fungos. A escolha da substância ativa depende das necessidades específicas de preservação e das regulamentações ambientais e de saúde em vigor.

O azol de cobre é um preservante de madeira que possui propriedades tanto como inseticida quanto como fungicida. Apesar da investigação já realizada, ainda não se descobriu um método confiável para impedir a lixiviação de preservantes de borato da madeira tratada.

O cobre também atua como um fungicida no caso do quaternário de cobre alcalino (ACQ), que é uma alternativa ao CCA. O ACQ contém um composto de amônio quaternário que atua como inseticida. No entanto, o ACQ, devido ao seu

maior teor de cobre em comparação com o CCA, pode tornar a madeira tratada mais corrosiva quando entra em contato com materiais como aço comum. Portanto, a madeira tratada com ACQ geralmente requer o uso de fixadores duplos galvanizados ou de aço inoxidável para evitar problemas de corrosão (Schiopu & Tiruta-Barna, 2012).

O Cu-HDO (cobre e dióxido de N-ciclohexil-diazênio) é um preservante de madeira que tem a capacidade de afetar os grupos sulfidril de aminoácidos essenciais em fungos. Este efeito resulta na desnaturação de proteínas nos fungos. O Cu-HDO é classificado como moderadamente perigoso de acordo com sua toxicidade (Schiopu & Tiruta-Barna, 2012).

Em resumo, esses preservantes de madeira, como o azol de cobre, ACQ e Cu-HDO, têm diferentes propriedades que os tornam eficazes na proteção da madeira contra insetos e fungos, mas também apresentam considerações específicas em termos de corrosão e toxicidade que devem ser levadas em conta.

O álcool branco e óleos vegetais, como o querosene, executam o papel de veículo solvente para os preservantes orgânicos leves conhecidos como LOSP (*Light Organic Solvent Preservatives*). Estes preservantes podem ter uma composição diversificada, incluindo piretroides sintéticos, como permetrina, bifentrina ou deltametrina, que são usados como inseticidas, bem como outras substâncias que atuam como fungicidas, como propiconazol e tebuconazol. Apesar da ausência de compostos de metais pesados nos LOSP, preocupações ambientais e de saúde persistem devido à produção de compostos orgânicos voláteis (COVs) e biocidas orgânicos. Os COVs são substâncias químicas voláteis que podem se evaporar facilmente para a atmosfera e contribuir para a poluição do ar. Além disso, biocidas orgânicos, quando liberados no meio ambiente, podem afetar a ecologia local e a saúde humana (Schiopu & Tiruta-Barna, 2012). Portanto, ao usar preservantes como LOSP que contêm piretroides sintéticos e substâncias fungicidas, é importante considerar os possíveis efeitos na qualidade do ar e no meio ambiente circundante. É necessário adotar práticas seguras de manuseio, armazenamento e disposição desses produtos para minimizar os impactos adversos na saúde humana e no ecossistema. Além disso, o uso desses produtos deve estar em conformidade

com regulamentações ambientais e de saúde para proteger a saúde pública e a biodiversidade.

O uso de preservantes contendo partículas micro ou nanométricas de cobre na preservação de madeira é uma área em constante desenvolvimento. Existem atualmente dois sistemas de partículas de cobre disponíveis: um baseado em ACQ e outro baseado em azóis de cobre. Porém, é importante destacar que o uso de nanotecnologia na preservação de madeira levanta questões significativas sobre os possíveis riscos para a saúde humana e o meio ambiente associados à exposição a partículas micro ou nanométricas. A nanotecnologia envolve a manipulação de materiais numa escala muito pequena, na ordem de nanómetros (bilionésimos de metro), o que pode resultar em propriedades únicas e potencialmente imprevisíveis desses materiais. A exposição a partículas nanométricas de cobre pode levantar preocupações sobre toxicidade e impactos ambientais desconhecidos. É necessário conduzir pesquisas abrangentes para avaliar os riscos associados ao uso desses preservantes e garantir que eles sejam seguros para a saúde humana e o meio ambiente. As regulamentações e diretrizes relevantes também devem ser desenvolvidas e seguidas para garantir o uso responsável da nanotecnologia na preservação de madeira (Schiopu & Tiruta-Barna, 2012).

Portanto, embora haja potencial para avanços na eficácia da preservação de madeira por meio da nanotecnologia, é importante abordar cuidadosamente os riscos e incertezas associados para garantir segurança.

2.3. Impactos dos biocidas

A libertação de produtos químicos, como resultado da interação com a água, conhecida como lixiviação, é um dos principais mecanismos pelos quais elementos nocivos são libertados durante o uso e ao final do ciclo de vida de preservantes de madeira. Essa libertação pode ocorrer ao longo de décadas, já que a madeira tratada é exposta a condições ambientais variadas durante esse período. Dado que os preservantes de madeira são lixiviados, ou seja, libertados na água do ambiente, e podem passar por processos cíclicos no ambiente. Tais processos podem depender de vários fatores, como o estado de oxidação dos compostos, sua estrutura química, as concentrações presentes, a presença de

matéria orgânica no ambiente e outros fatores ambientais, como o pH (acidez ou alcalinidade) e o potencial redox (estado de oxidação e redução) (Meena, 2022).

Essa dinâmica complexa no ambiente pode afetar a persistência, a mobilidade e a toxicidade dos preservantes de madeira liberados. Portanto, compreender esses processos é essencial para avaliar os impactos ambientais e para o desenvolvimento de estratégias de mitigação para reduzir os riscos associados à lixiviação de preservantes de madeira.

O estudo da libertação de biocidas e seus potenciais efeitos adversos é um campo de pesquisa de crescente interesse. No entanto, de acordo com Schiopu & Tiruta-Barna (2012), ainda há uma escassez de estudos que avaliem adequadamente os perigos e os impactos dos produtos comerciais contendo biocidas, utilizando métodos e ferramentas padronizadas.

A maioria das investigações ecotoxicológicas tem se concentrado nos preservantes de madeira convencionais, e esses estudos têm utilizado uma variedade de técnicas, ensaios e configurações experimentais diferentes. Porém, os resultados dessas investigações muitas vezes não são diretamente comparáveis entre si, o que pode dificultar a análise e a interpretação dos impactos ambientais dos diferentes preservantes.

Entre os preservantes de madeira mais estudados, destacam-se o CCA, seguido pelo ACA, ACZA, ACQ, DDAC, CC e CuAz. Estes estudos têm se concentrado em compreender o comportamento do cobre, crômio e arsênio em termos da composição da madeira residual e das concentrações encontradas no solo ou na água circundante. Dessa forma, apesar do interesse em avaliar os impactos ambientais dos preservantes de madeira e outros biocidas, é necessária a padronização de métodos e uma maior comparabilidade entre os estudos. Essas medidas são essenciais para alcançar uma compreensão mais abrangente e precisa dos riscos associados a esses produtos.

A presença de madeira tratada com CCA, por exemplo, tem sido uma fonte de preocupação significativa devido a potenciais riscos ambientais e de saúde. Em muitos países, como Portugal, o CCA tem sido restrito ou proibido devido aos seus impactos adversos conhecidos. No entanto, apesar das restrições, ainda existem quantidades consideráveis de madeira tratada com CCA em uso numa variedade de aplicações, como equipamentos de *playground* ao ar livre, paisagismo, postes de construção, estacas de cais e estruturas de

cercas em todo o mundo. A lixiviação de compostos do CCA a partir dessas estruturas de madeira tratada pode levar à contaminação do solo circundante. Isso resulta numa preocupação contínua com a poluição ambiental, com ênfase especial na exposição aumentada a metais e metaloides tóxicos, principalmente em crianças que brincam em áreas próximas a essas estruturas (Morais et al., 2021).

Apesar de esforços internacionais para tratar e mitigar a presença de madeira tratada com CCA, ainda há casos de reutilização dessa madeira em novas aplicações. Além disso, as estruturas existentes continuam a libertar compostos tóxicos, afetando negativamente o ecossistema circundante, bem como a saúde de seres humanos e animais (Morais et al., 2021).

A eliminação e acumulação de metais e metaloides, especialmente o arsénio, da madeira tratada com CCA para o meio ambiente têm sido identificadas como fontes de impactos negativos tanto no ambiente quanto na saúde humana (Figura 1). A decomposição da madeira tratada permite que produtos químicos se infiltrem no solo e na água, o que pode ter efeitos graves na agricultura, na produção de alimentos e na saúde de seres humanos e animais. Diversos órgãos e sistemas do corpo humano, incluindo o cérebro, pulmões, fígado, estômago, baço, rins e sistemas reprodutivos, podem ser afetados pela exposição a esses produtos químicos provenientes da madeira tratada com CCA (Takahashi et al., 2018). Além disso, estudos têm demonstrado que as quantidades de arsénio liberadas da madeira tratada com CCA para a água e o solo são suficientes para causar bioacumulação, o que significa que esses compostos tóxicos podem se acumular em organismos vivos ao longo do tempo (Coles et al., 2014).

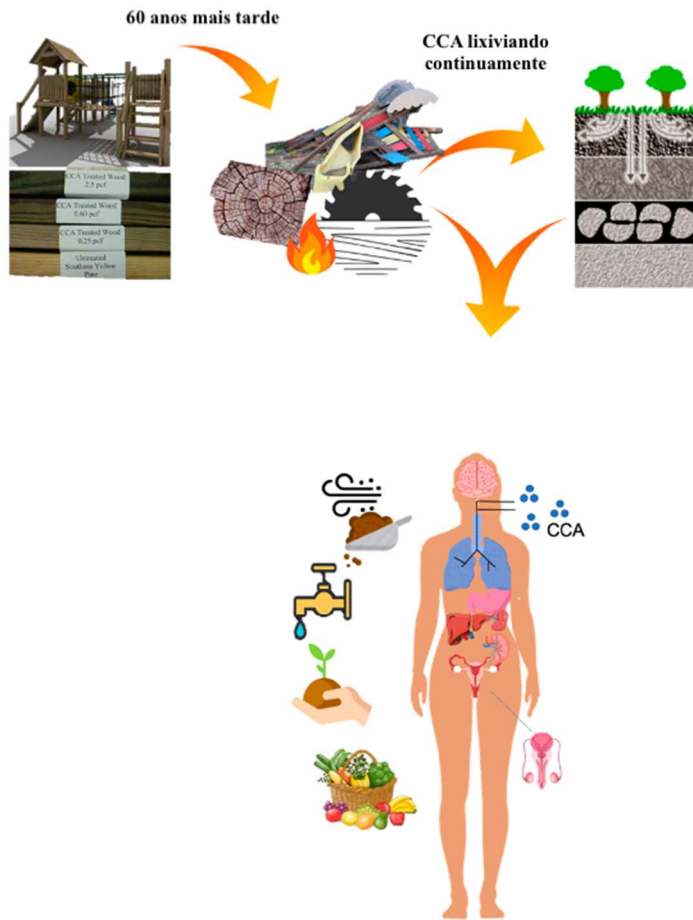


Figura 1: Lixiviação dos biocidas de tratamento de madeira e consequente contaminação ao longo dos anos. Fonte: Morais et al. (2021)

A exposição de trabalhadores à madeira tratada com CCA pode representar um risco à saúde, uma vez que a inalação de arsénio proveniente dessa madeira pode resultar à acumulação desse metaloide no organismo (Cocker et al., 2006). Além disso, crianças que brincam em parques ou *playgrounds* onde há itens de madeira tratados com CCA também estão suscetíveis à exposição a esses compostos tóxicos (Lew et al., 2010).

Estudos têm demonstrado que os efeitos tóxicos do CCA são mais graves do que os de seus componentes individuais. Testes *in vitro* com tecido pulmonar humano, tanto normal quanto com cancro, revelaram efeitos carcinogénicos induzidos pela coexposição ao crómio e ao arsénio (Ohgami et al., 2015). Além disso, estudos em ratos submetidos a doses de 40 e 80 mg/kg/dia de crómio e arsénio relataram efeitos prejudiciais nos sistemas hematológico, gastrointestinal, hepático e renal (Takahashi et al., 2018).

A pesquisa conduzida por Adam et al. (2009) usando anfípodes de água doce (*Gammarus pulex*) como sujeitos de bioensaio fornece evidências de que preservantes comerciais, como propiconazol, tebuconazol, IPBC e cipermetrina, são tóxicos para organismos aquáticos. Além disso, os resultados indicam que a toxicidade desses preservantes aumenta na ordem do propiconazol para a cipermetrina. A toxicidade para organismos aquáticos é importante na avaliação de produtos químicos utilizados na preservação da madeira, especialmente quando esses produtos podem entrar em contato com sistemas aquáticos naturais.

Os estudos sobre a toxicidade de lixiviados provenientes de blocos de madeira tratados com preservantes à base de cobre (CCA, ACQ, CBA) revelaram algumas descobertas relevantes. Notou-se que a madeira tratada com ACQ e CBA libertou de dez a vinte vezes mais cobre do que a madeira tratada com CCA. A quantidade de cobre presente na água mostrou estar relacionada com a toxicidade nos ecossistemas aquáticos. É importante destacar que, em ambientes naturais, a presença de compostos orgânicos e minerais pode limitar a biodisponibilidade do cobre e, conseqüentemente, reduzir o seu efeito nocivo (Dubey et al., 2007).

Além disso, testes de toxicidade aquática foram realizados em estacas de cicuta tratadas com vários preservantes (CCA, creosoto, ACQ, naftenato de zinco, naftenato de cobre). Estes testes incluíram avaliações de letalidade aguda com organismos como *Daphnia magna*, *Vibrio fischeri*, truta arco-íris e esganagata. Os resultados indicaram que a toxicidade das substâncias estudadas variou na seguinte ordem: ACQ, creosoto, naftenato de zinco, naftenato de cobre e CCA (Lalonde et al., 2011).

É de extrema importância compreender os impactos causados pelos preservantes de madeira, pois isso permite proteger a saúde humana e o meio ambiente, desenvolver alternativas sustentáveis, cumprir regulamentações, educar o público e garantir o uso responsável dos recursos naturais. Ao conhecer os riscos associados aos preservantes tradicionais, podemos tomar medidas para minimizar a exposição, promover a pesquisa de soluções mais seguras e incentivar práticas mais sustentáveis na indústria e no consumo de produtos de madeira tratada. Isso é essencial para a preservação da saúde pública e da

biodiversidade, bem como para o uso responsável da madeira como matéria-prima renovável.

2.4. Alternativas Ecológicas ao Uso de Biocidas

2.4.1 Modificação da Madeira

O termo "madeira modificada" é utilizado quando se realizam aprimoramentos em suas propriedades, tais como estabilidade dimensional, resistência à biodegradação e à radiação ultravioleta, que devem ser mantidas ao longo de todo o ciclo de vida do produto. Além disso, é relevante mencionar que a preservação das características do material é um fator crítico quando se utiliza tratamentos com biocidas, como o CCA, embora tal abordagem anule o propósito original da modificação, devido à introdução de uma substância altamente tóxica na madeira, conforme indicado por Esteves & Pereira (2009). Uma definição mais precisa e esclarecedora, proposta por Hill (2007), descreve a modificação da madeira como um processo que aprimora suas propriedades ao longo de seu ciclo de vida, resultando na criação de um novo material que não apresenta um risco ambiental superior ao da madeira não tratada.

As três categorias de modificação da madeira são denominadas como modificação química, modificação térmica e modificação por impregnação. De maneira geral, essas técnicas operam reduzindo a acessibilidade dos grupos hidroxilo, que se encontram predominantemente na celulose e nas hemiceluloses, e realiza um papel fundamental na higroscopicidade da madeira. A capacidade da madeira de absorver água é reduzida por meio da inibição desses grupos hidróxilo, o que, por sua vez, influencia diversas qualidades da madeira tratada (Esteves & Pereira, 2009).

2.4.1.1 Modificação Térmica

Na madeira, encontramos dois tipos distintos de água: a água livre, também denominada água capilar, e a água higroscópica, também conhecida como água de adesão. Ambas essas formas de água podem se apresentar tanto no estado líquido quanto na forma de vapor. A água livre encontra-se nos capilares, canais e lúmen das células da madeira, sendo sensível às forças capilares e, teoricamente, mais facilmente removível. Por outro lado, a água

higroscópica apresenta uma maior resistência à remoção devido à formação de ligações de hidrogénio com os grupos hidroxilo presentes na madeira, conforme indicado por Skaar & Siau (1981). Portanto, durante o processo de secagem da madeira, a primeira a ser eliminada é a água livre que se encontra no lúmen da célula. Mesmo após a remoção completa dessa água livre, a parede celular da madeira permanece saturada de água, e esse ponto é conhecido como o ponto de saturação da fibra (FSP), conforme descrito por Haygreen & Bowyerb (1996). É importante observar que a faixa de valores para o FSP pode variar entre diferentes espécies de madeira, mas, em muitos casos, situa-se entre 28% e 30%. Abaixo desse ponto crítico, o processo de secagem da madeira torna-se mais vulnerável, podendo resultar em falhas substanciais e, em alguns casos, irreparáveis, como destacado por Menezes et al. (2014).

A modificação térmica, em sua essência, representa um procedimento no qual a madeira é submetida a elevadas temperaturas, mantendo-se sempre abaixo do ponto de combustão. Esse processo implica na degradação dos componentes químicos primordiais da madeira, com destaque para as hemiceluloses, que se revelam particularmente sensíveis às altas temperaturas. Como resultado, as temperaturas elevadas utilizadas na modificação térmica promovem uma alteração na composição química da madeira, gerando um material com características melhoradas. Geralmente, esse processo é subdividido em quatro estágios consecutivos aquecimento, tratamento, resfriamento e estabilização. A redução da humidade de equilíbrio na madeira modificada é uma consequência direta da modificação térmica. Isso ocorre devido à diminuição dos grupos hidroxilo presentes nas paredes celulares, que sofrem uma redução na capacidade de absorção de água pelo material. Adicionalmente, o aumento na cristalinidade da celulose e a reticulação da lenhina contribuem para a diminuição da acessibilidade da água, bem como para o aumento da estabilidade dimensional da madeira (Boonstra & Tjeerdsma, 2006).

A modificação térmica exerce um efeito notável no aumento da resistência da madeira contra fungos e insetos, com a exceção das térmitas quando a madeira tratada entra em contato direto com o solo. Este fenómeno é atribuído principalmente a duas importantes transformações que ocorrem durante o processo de modificação térmica. Em primeiro lugar, a modificação resulta na

transformação das hemiceluloses, que passam de moléculas hidrofílicas e de fácil digestão para uma natureza hidrofóbica. Além disso, a redução do ponto de saturação das fibras contribui para a melhoria da resistência à ação dos fungos (Esteves & Pereira, 2009).

No entanto, o tratamento térmico também apresenta vulnerabilidades, especialmente no que diz respeito às propriedades mecânicas da madeira. Enquanto o impacto sobre o módulo de elasticidade é relativamente mínimo, a redução na tensão de rotura pode ser substancial. Os danos às propriedades de fratura tornam o material mais quebradiço, devido à perda de polissacarídeos amorfos e à destruição das hemiceluloses, que são as principais causas da perda de resistência mecânica da madeira nesse processo. Além disso, a madeira tratada termicamente perde condutividade térmica e tem sua capacidade de absorção de água reduzida, além de adquirir uma tonalidade mais escura, conforme mencionado por Esteves & Pereira (2009). Os detalhes dessas alterações são apresentados na Tabela 3, com dados compilados a partir do trabalho dos mesmos autores.

Tabela 3: Alteração das propriedades da madeira alcançadas após tratamento por modificação térmica. Fonte: Esteves & Pereira (2009).

Propriedades	Alteração após tratamento
Humidade de equilíbrio	Redução de cerca de 40%
Estabilidade dimensional	Melhoria em até 70%
Resistência contra fungos	Melhorias até perdas de massa inferiores a 2%
Resistência contra térmitas	Sem melhorias substanciais
Módulo de elasticidade	Diminuição inferior a 5%
Tensão de rotura	Diminuição até 40%
Molhabilidade	Diminuição mesmo para tratamentos suaves
Dureza	Diminuição com a severidade do tratamento até 30%
Resistência à colagem	Diminuição com a severidade do tratamento
Cor	Cor mais escura

Em termos comerciais, os processos de modificação térmica têm tido um notável avanço e destacam-se como uma escolha proeminente. Esse sucesso é, em grande parte, atribuído ao custo relativamente baixo do tratamento em comparação com outros métodos que dependem do uso de compostos

químicos, os quais tendem a encarecer significativamente o produto final (Esteves & Pereira, 2009).

Conforme destacado pelos mesmos autores, cinco técnicas de modificação térmica demonstraram ser particularmente eficazes nesse contexto: *Thermowood* (Finlândia), *Plato* (Holanda), *Bois Perdure* e *Rectification* (França), e *Oil Heat Treatment* (Alemanha). As principais variações entre estas dizem respeito à maneira como o processo de aquecimento é conduzido e às condições operacionais durante a fase de tratamento, a qual ocorre em temperaturas que geralmente variam entre 160 e 240 °C. Estas técnicas representam um avanço significativo na indústria, oferecendo uma alternativa econômica e eficaz para melhorar as propriedades da madeira sem comprometer substancialmente sua viabilidade econômica.

2.4.1.2 Modificação Química

Quando ocorre uma interação química entre um agente e os componentes poliméricos da madeira, notadamente a celulose, a lenhina e as hemiceluloses que compõem sua estrutura fundamental, desencadeia-se uma consequente formação de ligações covalentes estáveis entre o agente em questão e os polímeros que compõem a parede celular da madeira. A ligação covalente estável entre o agente e os polímeros da parede celular faz com que a madeira seja modificada quimicamente. Em virtude da alteração química que ocorre nos polímeros da parede celular durante esse processo, a modificação química da madeira é, portanto, classificada como uma modalidade de modificação ativa. Por meio desta transformação química, o equilíbrio do teor de umidade da madeira tratada é significativamente reduzido, dificultando a capacidade dos fungos de obterem a umidade necessária para dar início ao processo de apodrecimento. Além disso, tal modificação química impede fisicamente a entrada de fungos de podridão por meio dos micróporos da parede celular ou inibe a atividade de certas enzimas (Hill, 2007a)

A maioria dos processos de modificação química da madeira, atualmente em vigor, baseiam-se na interação entre um reagente químico específico e os grupos hidroxilo presentes na estrutura da madeira. Através dessa interação, ocorre a redução da higroscopicidade da madeira, uma vez que a modificação

promove a conversão de alguns grupos hidroxilo em compostos hidrofóbicos, resultando, assim, num material com propriedades significativamente melhoradas (Esteves & Pereira, 2009).

A acetilação com anidrido acético emerge como a principal técnica de modificação química da madeira mais utilizada a nível comercial. Esta predominância deve-se, em grande parte, à sua notável eficácia quando comparada a outras alternativas avaliadas. Anidridos de cadeia linear mais longa, embora tenham sido objeto de estudo, apresentaram uma eficiência inferior devido à sua menor reatividade, que tende a diminuir à medida que o peso molecular aumenta. Além disso, foram realizados testes com anidridos cíclicos, porém seus efeitos na redução da higroscopicidade foram menos notáveis e, em concentrações mais elevadas, resultaram na degradação da estrutura da madeira. Outras substâncias, como o gás ceteno, ácidos carboxílicos, ácido clorídrico, isocianatos, epóxidos, aldeídos, acrilonitrila e betapropiolactona, foram investigadas, no entanto, em geral, exibiram níveis de eficácia inferiores ou apresentaram outros desafios (Esteves & Pereira, 2009).

Os benefícios obtidos pela modificação química da madeira apresentam semelhanças notáveis com os proporcionados pela modificação térmica. A substituição de grupos hidroxilo durante o processo químico resulta na redução da humidade de equilíbrio, e essa queda é diretamente proporcional ao grau de substituição. Como resultado, observa-se um aumento significativo na estabilidade dimensional da madeira tratada. Mesmo em condições de contato com o solo, a madeira acetilada exibe considerável resistência aos fungos, embora o aprimoramento na resistência às térmitas seja mais modesto. Notavelmente, a madeira acetilada também apresenta uma notável resistência à radiação ultravioleta (UV), o que amplia ainda mais sua utilidade. Além disso, a modificação química tem impacto positivo em várias propriedades mecânicas da madeira. É possível observar aumentos na resistência à compressão, dureza, resistência à tração na fibra no limite proporcional e trabalho no limite proporcional. Por outro lado, a resistência ao cisalhamento paralelo ao grão e o módulo de elasticidade sofrem uma ligeira redução, enquanto a resistência ao impacto e a tenacidade permanecem relativamente inalteradas. Por fim, a notável hidrofobicidade da madeira acetilada em relação à madeira não tratada

tem uma correlação direta com a resistência à colagem, tornando a taxa de acetilação um fator importante a ser considerado (Esteves & Pereira, 2009).

A Figura 2 mostra de maneira ilustrativa o efeito da modificação química na estrutura da madeira. As modificações ativas são químicas e as passivas, envolvem impregnação, estas serão discutidas no subcapítulo 2.4.1.3.

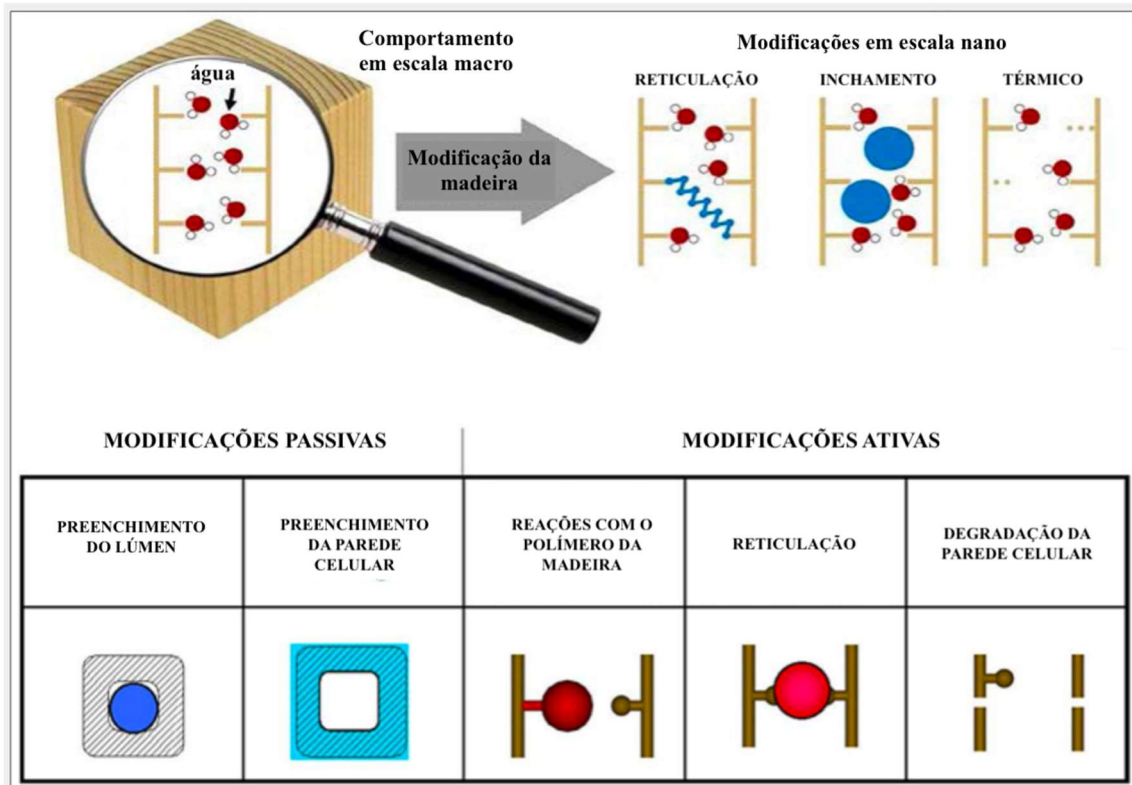


Figura 2: Esquema ilustrativo do efeito da modificação química. Fonte: Sandberg et al. (2017).

2.4.1.3 Modificação por Impregnação

A impregnação é outro método relevante de modificação da madeira, que envolve a introdução de uma substância ou mistura de substâncias na parede celular da madeira. Essas substâncias são escolhidas de forma a reagirem com os materiais presentes na madeira, resultando em alterações nas suas características sem modificar a química intrínseca dessas substâncias (Hill, 2007a). Assim, a impregnação é considerada um procedimento de modificação passiva, pois a química da substância permanece inalterada mesmo quando as propriedades da madeira são modificadas (Sandberg et al., 2017).

O processo de modificação por impregnação envolve a injeção controlada de um ou mais compostos químicos na estrutura da parede celular da madeira.

Esses compostos produzem substâncias que bloqueiam ou inibem o acesso aos grupos hidroxilo, resultando na redução da higroscopicidade da madeira. Existem duas técnicas principais usadas na impregnação: a primeira envolve a introdução de uma substância solúvel que se torna insolúvel após o tratamento, enquanto a segunda técnica implica a impregnação com um monômero que posteriormente sofre polimerização, gerando as modificações desejadas na madeira (Esteves & Pereira, 2009).

A resina 1,3-dimetilol-4,5-dihidroxietileno-ureia (DMDHEU), comercializada sob a marca Belmadur, que pertence à renomada empresa BASF, apresenta um grande sucesso na impregnação da madeira. Em 1993 Militz, mostrou a forma eficaz de aplicação do DMDHEU no tratamento de madeira, obtendo resultados altamente promissores. Para esses ensaios, foi selecionada a madeira de faia como material de teste, e utilizada uma variedade de catalisadores para evidenciar a eficácia da resina. Com base nos resultados obtidos, foi estabelecido que temperaturas na ordem dos 100°C eram necessárias para que o sistema de cura ocorresse de maneira adequada. Uma descoberta significativa deste estudo foi constatar que a eficácia na prevenção do inchamento da madeira tratada com DMDHEU atingiu cerca de 75%. Este resultado destacou o potencial desta resina para mitigar os problemas de inchamento da madeira, contribuindo assim para a melhoria das suas propriedades dimensionais. Desde esta investigação pioneira, houve avanços significativos no processo de impregnação com DMDHEU, culminando na bem-sucedida implementação comercial da tecnologia na Alemanha (Guo et al., 2019).

A tecnologia de modificação da madeira utilizando a resina DMDHEU revela-se especialmente eficaz na transformação da madeira de pinho silvestre. Nesse processo, a madeira é submetida a altas pressões, tipicamente variando entre 12 e 14 atmosferas, para impregná-la com a resina. O aspecto distintivo dessa técnica reside na cura do polímero após sua formação, resultando numa sequência de produção altamente organizada. O procedimento é composto por várias etapas diretas de produção. Inicialmente, ocorre a injeção da resina DMDHEU, e para assegurar que o agente possa penetrar nas células mais internas da madeira, é necessário extrair o ar presente na estrutura celular por meio de um processo de vácuo. Em seguida, a madeira impregnada passa por

uma secagem lenta, mantendo-a a uma temperatura entre 100 e 120 °C, em condições controladas de humidade. Durante essa etapa, ocorre a policondensação, o que leva à cura das moléculas do agente, libertando água. Como resultado, as propriedades higroscópicas do produto modificado são drasticamente reduzidas (Brelid, 2013). A eficácia desse método é notável, com a capacidade de alcançar valores de anti-inchamento de até cerca de 70%. No entanto, é mais comum obter valores na faixa de 30 a 40%, conforme relatado por Guo et al. (2019). Essa redução significativa no inchamento da madeira, combinada com outras melhorias nas propriedades da madeira, torna esse processo uma opção valiosa para a indústria, tornando a madeira mais adequada para uma ampla gama de aplicações.

Outro procedimento de impregnação, conhecido como Indurite, surgiu a partir de uma análise detalhada das interações potenciais entre as paredes celulares da madeira e sistemas poliméricos. Essa tecnologia foi desenvolvida inicialmente pela *Engineered Wood Solutions*, na Nova Zelândia, e posteriormente adquirida pela empresa Osmose (Guo et al., 2019). O principal objetivo por trás do desenvolvimento do Indurite era a melhoria das propriedades da madeira de pinheiro doméstico, especificamente o *Pinus radiata*. Esse aprimoramento foi alcançado por meio da impregnação da madeira com uma solução contendo um polissacarídeo solúvel em água, que consiste em soja e amido de milho. O procedimento envolve a utilização de uma mistura de resinas de maltodextrina e melamina numa solução aquosa. Essa combinação foi resultado de testes com diferentes açúcares, e a composição final gerou um polímero que não é lixiviado da madeira (Esteves & Pereira, 2009). A pesquisa contínua e o desenvolvimento de métodos como o Indurite refletem a busca por soluções cada vez mais avançadas para otimizar o desempenho e a durabilidade da madeira em diversas aplicações industriais.

A técnica de modificação por impregnação que tem tido desenvolvimentos mais significativos é a furfurilação. Este processo envolve a utilização de álcool furfurílico, o qual é obtido a partir de resíduos agrícolas, como espigas de milho e cana-de-açúcar. A furfurilação é um processo que envolve três etapas: revestimento, aquecimento e remoção. Na primeira etapa, a madeira é revestida com uma mistura de furfural e catalisadores. Na segunda etapa, a mistura é aquecida para que o furfural polimerize. Na terceira etapa, a mistura é removida.

O objetivo central da furfurilação, ao fazer uso de um polímero patenteado de álcool furfurílico, que é não tóxico, é aumentar a estabilidade dimensional da madeira e reforçar sua resistência à degradação biológica. Devido à capacidade do polímero de álcool furfurílico de reagir tanto consigo mesmo quanto com a lenhina presente nas paredes celulares da madeira, alguns cientistas levantam a hipótese de que este processo, na verdade, pode ser considerado uma forma de modificação química, como indicado por Gérardin (2016).

Como consequência do processo de furfurilação, é possível identificar a presença predominante dos compostos de álcool furfurílico nas paredes celulares das células e nos espaços vazios da estrutura da madeira. Utilizando técnicas de microscopia ótica, a polimerização desses compostos pode ser facilmente observada nas minúsculas cavidades celulares onde esse processo ocorre. Além disso, através de pesquisas que empregam a técnica de nanoindentação, é possível inferir de forma sólida, embora indireta, que o álcool furfurílico efetivamente penetra nas células da madeira durante o processo de modificação, uma vez que o módulo de indentação e a dureza das células de madeira submetidas à furfurilação apresentam alterações consideráveis (Li et al., 2016).

Outro aspecto interessante a ser considerado é que a furfurilação é suscetível de causar um aumento permanente no volume da parede celular, o que resultaria num inchamento contínuo das células. Uma possível explicação para esse fenômeno é que o polímero de álcool furfurílico presente na parede celular ocupa uma porção do espaço que normalmente seria preenchido por moléculas de água, quando a madeira se expande em condições de humidade (Lande et al., 2008). Portanto, as propriedades do material furfurilado assemelham-se às de uma parede celular preenchida com polímero, e não às de uma substância reativa, de acordo com os cientistas que veem o processo de furfurilação da madeira como uma modificação por impregnação (Brelid, 2013).

Estudos recentes têm explorado uma abordagem inovadora na modificação por impregnação da madeira, envolvendo o uso do ácido cítrico (Lee et al., 2020). O mecanismo subjacente a essa reação entre a madeira e o ácido cítrico envolve uma esterificação em duas etapas. Inicialmente, forma-se o anidrido cíclico, seguido pela reação deste anidrido com os grupos hidroxilo presentes na madeira, resultando na formação de ligações éster. Quando o ácido

cítrico é aquecido a uma temperatura de aproximadamente 175 °C e passa por um processo de decomposição, gera ácidos insaturados como produtos primários e entre esses produtos destacam-se o ácido acetona dicarboxílico, o ácido aconítico e o ácido itacónico (Vukusic et al., 2006). O anidrido metil maleico é gerado quando a substância é submetida a um aumento adicional de temperatura (Barbooti & Al-Sammerrai, 1986). O processo de reação de esterificação e reticulação entre o ácido policarboxílico e a madeira foi minuciosamente analisado e quantificado num estudo conduzido por GuiZhen et al. (2000). Neste estudo, observou-se que os grupos hidroxilo nos grupos carboxílicos do ácido policarboxílico passam por uma desidratação inicial para formar um anidrido. Posteriormente, os grupos hidroxilo no anidrido e na madeira participam de uma reação de substituição nucleofílica, culminando na formação de um éster. Um ponto de destaque desse estudo é a constatação de que, ao contrário de seguir uma rota de adição nucleofílica direta entre o grupo hidroxilo e o grupo carbonilo, as reações de reticulação entre o ácido policarboxílico e a madeira ocorrem por meio de intermediários de anidridos cíclicos. Essa compreensão dos mecanismos detalhados subjacentes a essas reações é fundamental para uma análise abrangente e um controle mais preciso dos processos de modificação da madeira envolvendo ácidos policarboxílicos.

A modificação da madeira por meio do ácido cítrico pode oferecer uma série de vantagens e desvantagens, como resumido na Tabela 4. Essa substância pode ser utilizada de maneira isolada ou em combinação com outros reagentes, a fim de otimizar o processo de modificação da madeira. Algumas dessas substâncias complementares incluem o glicerol, a glicose e o sorbitol, como destacado por Lee et al. (2020). A utilização conjunta de tais reagentes pode aumentar a eficácia do processo de modificação, permitindo que a madeira tratada alcance um conjunto específico de propriedades desejadas, adaptadas às necessidades da aplicação final.

Tabela 4: Vantagens e desvantagens da madeira impregnada com ácido cítrico. Fonte: Lee et al. (2020.)

Vantagens	Desvantagens
Redução da absorção de água	Sem melhora na resistência ao intemperismo
Melhora na resistência contra térmitas e fungos	Redução no módulo de rotura
Melhora no módulo de elasticidade e força de compressão	Redução na força de impacto
Melhor estabilidade dimensional	Amarelamento da madeira tratada

Essa abordagem com o ácido cítrico representa um desenvolvimento promissor na área de modificação da madeira, oferecendo uma alternativa intrigante e potencialmente mais sustentável para melhorar as propriedades da madeira. A compreensão detalhada do mecanismo de reação e dos produtos resultantes é primordial para avaliar o impacto e as aplicações práticas dessa técnica inovadora na indústria de madeira.

Os trabalhos científicos disponíveis sobre os efeitos do tratamento com ácido cítrico nas propriedades mecânicas da madeira são, em certa medida, escassos, mas fornecem algumas percepções importantes. O tratamento com ácido cítrico tem demonstrado melhorias em determinadas propriedades mecânicas da madeira tratada. Inicialmente, observa-se que o tratamento com esta substância está associado a um aumento no módulo de elasticidade (MOE) da madeira tratada. Esse efeito é resultado do aumento na espessura da parede celular da madeira e da reticulação dos polímeros que compõem a parede celular. Essas mudanças estruturais contribuem para uma maior elasticidade e resistência do material tratado (Xie et al., 2007). Além disso, a resistência à compressão da madeira também melhora após o tratamento com ácido cítrico. Isso indica que a madeira tratada é capaz de suportar cargas de compressão com maior eficiência em comparação com a madeira não tratada (Feng et al., 2014).

No entanto, é importante observar que o tratamento com ácido cítrico pode ter um impacto negativo na fragilidade da madeira tratada. Foi observada uma perda significativa na resistência ao impacto, com ou sem a adição de hipofosfito de sódio (SHP), que é um agente químico frequentemente utilizado para melhorar as propriedades da madeira tratada (Feng et al., 2014). Esta

diminuição na resistência ao impacto pode tornar a madeira tratada com ácido cítrico mais suscetível a danos causados por forças de impacto. Além disso, também foi observada uma redução na resistência à flexão (MOR) da madeira tratada. Esse efeito indica que a capacidade da madeira de resistir a cargas de flexão, como as que ocorrem em situações de flexão ou torção, pode ser comprometida após o tratamento com ácido cítrico (Lee et al., 2020).

O sorbitol é um produto químico acessível, derivado comercialmente a partir de fontes de matéria-prima económicas, como amido e celulose. Esta substância apresenta a capacidade de reagir com o ácido cítrico para formar poliésteres em temperaturas elevadas, tornando-o um agente adequado para a modificação da madeira (Doll et al., 2006). Apesar disso, os relatórios e estudos sobre o uso de sorbitol como agente de modificação de madeira também são relativamente limitados.

Um dos estudos pioneiros sobre o uso de sorbitol na modificação de madeira foi efetuado por Kiljunen et al. (2011). Estes investigadores registaram uma patente em que abordam a aplicação de sorbitol em combinação com o ácido cítrico e outras soluções de reagentes solúveis em água no tratamento de amostras de madeira. Estudos efetuados, mais tarde, em madeira de faia europeia tratada com soluções contendo as duas substâncias combinadas em diferentes concentrações mostraram um aumento na densidade da madeira, pH e inchamento em espessura, com o aumento das concentrações de ácido cítrico e sorbitol (Mubarok et al., 2020). Contrariamente, o estudo realizado com madeira de pinheiro escocês mostrou que a resistência da madeira, à ação de fungos causadores de podridão castanha, podridão branca e azulamento, foi significativamente melhorada (Larnøy et al., 2018).

Trabalhos de investigação utilizando uma solução composta por ácido cítrico e sorbitol numa proporção de 3:1 para modificar a madeira de pinheiro silvestre demonstraram a promissora capacidade deste tratamento em conferir resistência à degradação à madeira modificada. Porém, o estudo identificou a necessidade de aprimorar os parâmetros de cura para mitigar o problema de lixiviação, que é a perda de substâncias da madeira tratada para o meio ambiente (Beck, 2020).

Embora os estudos iniciais mostrem o potencial do uso de sorbitol e ácido cítrico na modificação de madeira, ainda são necessárias pesquisas para

otimizar os procedimentos e as condições de tratamento, bem como para compreender completamente os efeitos e benefícios dessa abordagem na qualidade e durabilidade da madeira modificada.

A modificação da madeira com ácido cítrico representa uma abordagem promissora para melhorar o desempenho dos produtos de madeira, ao mesmo tempo em que reduz a sua pegada ambiental. Espera-se que a madeira modificada tenha uma vida útil prolongada em comparação com a madeira não tratada, devido ao melhoramento das propriedades técnicas, menor capacidade de absorção de humidade (higroscopicidade) e maior resistência à deterioração após o tratamento (Ferreira et al., 2014; Hill, 2007b).

Entretanto, é importante ressaltar que ainda existem poucos estudos sobre os impactos ambientais da madeira tratada com ácido cítrico. Um estudo que investigou os impactos ambientais da madeira de *Pinus contorta* tratada com ácido cítrico e glicerol por meio de uma avaliação do ciclo de vida apresentou resultados promissores. Constatou-se que a expectativa de vida útil da madeira tratada era 2,8 vezes maior do que a da madeira não tratada. Além disso, em relação a categorias de impacto ambiental, como ocupação de terra e impacto em orgânicos respiratórios, a madeira modificada com ácido cítrico demonstrou um impacto ambiental 80% menor e 44% menor, respetivamente, em comparação com a madeira não tratada (Essoua et al., 2017).

Uma análise simplificada do ciclo de vida das tábuas de madeira tratada, abrangendo cinco etapas principais (produção, distribuição, instalação, manutenção e fim de vida), revelou que a etapa de produção das tábuas de madeira tratada apresentava os maiores impactos ambientais, seguida pela etapa de manutenção. A produção de ácido cítrico emergiu como um dos principais contribuintes para esses impactos ambientais, devido ao consumo de energia e materiais associados a esse processo. No entanto, a produção das tábuas de madeira não tratada contribuiu com a maior parte do impacto total de recursos, especialmente devido ao processamento da madeira, incluindo extração, serragem, secagem e planagem (Essoua et al., 2017). É relevante destacar que essas avaliações foram conduzidas com base na premissa de que tanto as tábuas tratadas quanto as não tratadas têm uma expectativa de vida útil de 20 anos. No entanto, tornou-se evidente que a madeira modificada com ácido cítrico se torna mais ambientalmente favorável do que a madeira não tratada

somente quando a expectativa de vida útil das tábuas tratadas atinge 55 anos, o que representa cinco vezes mais do que a das tábuas de madeira não tratada (Essoua et al., 2017). Portanto, é importante que estudos futuros se concentrem em identificar métodos de tratamento de baixo impacto ambiental que possam proporcionar benefícios ambientais significativos num período mais curto.

3. METODOLOGIA / MÉTODOS / MATERIAIS

Neste estudo de pesquisa, procedeu-se a impregnação dos provetes de madeira de pinheiro-bravo (*Pinus pinaster*, Ait.), a conífera mais abundante em Portugal e bastante utilizada na indústria da construção civil, fabricação de móveis e produtos de madeira. O objetivo central desta fase de investigação consistiu na avaliação da eficácia do método de modificação da madeira por impregnação, utilizando ácido cítrico anidro ((HOOCCH₂)₂C(OH)COOH) associado apenas com hipofosfito de sódio monohidratado (NaH₂PO₂-H₂O), um catalisador, ou associado também a sorbitol (C₆H₁₄O₆), todos aplicados em concentrações previamente estabelecidas com rigor e que se encontram definidas posteriormente, numa análise comparativa direta com a madeira não tratada.

Nesta pesquisa, adotou-se uma abordagem na qual foram selecionados e aplicados quatro tipos distintos de testes nos provetes de madeira. Esses testes envolveram a exposição dos provetes a agentes de degradação biológica, como fungos e térmitas, além da realização de ensaios de estabilidade dimensional. Adicionalmente, foram conduzidos testes mecânicos nos quais os provetes foram submetidos à flexão, bem como uma análise toxicológica através de teste de germinação com sementes de *Lactuca sativa*, utilizando o resíduo da lavagem dos provetes.

Os dados obtidos durante a execução destes ensaios possibilitaram uma análise abrangente e comparativa da eficácia deste método de modificação da madeira. É relevante destacar que a impregnação dos provetes, assim como os ensaios de estabilidade dimensional, mecânico e de germinação foram realizados nas instalações laboratoriais da Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Viseu, que faz parte do Instituto Politécnico de Viseu. Os ensaios de exposição a agentes de degradação biológica foram executados nos laboratórios da Unidade de Prevenção da Biodeterioração do Núcleo de Comportamento de Estruturas no Laboratório Nacional de Engenharia Civil – UPB.LNEC, em Lisboa.

3.1 Escolha e Preparação dos Provetes

Os provetes de madeira foram obtidos a partir de uma peça de *Pinus pinaster* e submetidos a quatro diferentes cortes, com dimensões apropriadas

para cada ensaio. O primeiro tipo de provete apresentava dimensões de 20x20x20mm (Radial x Tangencial x Axial) para os ensaios de estabilidade dimensional. Outro tipo possuía dimensões de 10x10x30 mm, seguindo as diretrizes do ensaio de exposição às térmitas. Um terceiro tipo tinha dimensões de 10x5x30 mm, para o ensaio de exposição aos fungos, enquanto o último tipo tinha dimensões de 20x20x260 mm especialmente para o ensaio de resistência à flexão, como indicado na Tabela 5.

Tabela 5: Número e tamanhos dos provetes por ensaio.

Ensaio	Número de amostras	Tamanho do provete (mm x mm x mm)
Térmitas	40	10x10x30
Fungos	40	10x5x30
Estabilidade Dimensional	28	20x20x20
Resistência à Flexão	28	20x20x260
Análise Toxicológica	40 placas de Petri com 20 sementes de <i>Lactuca sativa</i> cada	-

Após o processo de corte, foram cuidadosamente selecionados os provetes de madeira que estavam isentos de defeitos, como nós, bolsas de resina, fendas e outras imperfeições. As dimensões axiais, tangenciais e radiais destes foram determinadas utilizando um paquímetro digital, e as massas foram medidas por meio de uma balança analítica.

No total, foram utilizados 40 provetes para o ensaio com térmitas, sendo alocados 10 deles para cada concentração de solução utilizada (não tratados, 5%, 10%, e 15% em peso por peso). Para o ensaio de exposição a fungos, foram utilizados 40 provetes, com 10 deles alocados para cada concentração (não tratados, 5%, 10%, e 15% em peso por peso). Para o ensaio de estabilidade dimensional foram utilizadas 28 amostras, com 4 provetes para cada concentração (não tratados, 5%, 10%, 15%, 5% com sorbitol, 10% com sorbitol e 15% com sorbitol). Assim como o ensaio anterior, para o ensaio mecânico

também foram utilizados 28 provetes, com 4 provetes para cada concentração (não tratados, 5%, 10%, 15%, 5% com sorbitol, 10% com sorbitol e 15% com sorbitol). No caso da análise toxicológica, a lixiviação e subsequente utilização do resíduo armazenado para o ensaio de germinação, foram utilizados provetes que possuíam as mesmas dimensões dos utilizados para a estabilidade dimensional e com também 35 amostras, com 5 para cada concentração (não tratados, 5%, 10%, 15%, 5% com sorbitol, 10% com sorbitol e 15% com sorbitol). No ensaio de germinação, foram preparadas 40 placas de Petri, sendo 5 para cada concentração, além de um grupo de controlo (branco) em que se utilizou apenas água destilada esterilizada, e 20 sementes de *Lactuca sativa* por placa, totalizando 800 sementes.

Todos os provetes foram numerados sequencialmente de acordo com o tipo de ensaio ao qual seriam submetidos e foram conservados, após o tratamento e antes dos ensaios, a condições de temperatura e humidade estáveis até atingirem massa constante.

3.2 Impregnação dos Provetes

Todos os provetes foram impregnados da mesma forma, com sua respetiva solução predeterminada. Num conjunto de provetes, foi usada apenas uma solução de ácido cítrico-hipofosfito, e no outro, essa solução foi associada ao sorbitol. O ácido cítrico anidro (CITA-A0A-1K0), foi adquirido da LabKem®, enquanto o hipofosfito de sódio monohidratado da Thermo Fisher Scientific® e o sorbitol de grau técnico ($\geq 97\%$ de pureza) proveniente da Fisher Scientific®.

Foram preparadas três concentrações (5%, 10%, e 15% em peso por peso) de soluções aquosas de ácido cítrico-hipofosfito de sódio e de sorbitol-ácido cítrico-hipofosfito. A primeira solução teve a proporção de 1:1, enquanto a solução de sorbitol-ácido cítrico-hipofosfito foi preparada na proporção 1:3 de sorbitol para ácido cítrico.

Antes do início do tratamento, todas as amostras foram submetidas a um processo de secagem em estufa a uma temperatura de 100 (± 2) °C por um período de 48 horas, com a finalidade de determinar as massas e dimensões iniciais das amostras após a secagem em estufa. Posteriormente, as amostras secas foram submetidas a um processo de impregnação num Kitasato

hermeticamente vedado ligado a uma bomba de vácuo, seguindo um procedimento que envolveu primeiramente apenas vácuo (80 kPa, por 15 minutos), seguidas por uma outra fase de vácuo (80 kPa, por 3 horas), em que os provetes ficaram submergidos na solução aquosa de ácido cítrico ou ácido cítrico e sorbitol, na proporção estabelecida (Figura 3). As amostras impregnadas foram deixadas para secagem à temperatura ambiente por 72 horas e, posteriormente, foram submetidas a uma cura em estufa a 140 °C por um período de 10 horas. No final do ensaio, cada amostra foi medida e a sua massa determinada.



Figura 3: O processo de impregnação da madeira.

3.3 Ensaio de Estabilidade Dimensional

Para o ensaio de estabilidade dimensional, os provetes já com suas dimensões axiais, tangenciais e radiais e massa definidas após o processo de cura, foram imersos num recipiente contendo água destilada com a temperatura controlada de 20°C para a saturação (Figura 4). Medidas e pesagens adicionais

dos provetes húmidos foram realizadas após 2 e 24 horas para registar as variações dimensionais durante esse período.

Após a fase de saturação, os provetes foram condicionados a 24 horas numa estufa de secagem mantida a 100°C, antes de serem novamente pesados e medidos. Este processo foi realizado duas vezes em cada provete.



Figura 4: Fase de saturação.

Uma vez obtidos e registados todos esses dados, foram realizados os cálculos pertinentes (Equações 1, 2, 3 e 4) a este ensaio com o objetivo de avaliar a estabilidade dimensional dos provetes tratados em comparação aos que não passaram por tratamento de impregnação.

$$\text{Ganho percentual de massa – WPG (\%)} = \frac{M_m - M_0}{M_0} \times 100 \quad (1)$$

onde:

M_m é a massa do provete seco após o tratamento e antes do ensaio (g); e

M_0 é a massa do provete seco antes do tratamento (g).

$$\text{Perda percentual de massa – WL (\%)} = \frac{M_l - M_m}{M_m} \times 100 \quad (2)$$

onde:

M_l é a massa do provete seco após ter passado pelo ensaio (g)

$$\text{Coeficiente de inchamento} - S (\%) = \frac{L_2 - L_1}{L_1} \times 100 \quad (3)$$

onde:

L_2 é a dimensão (ou volume) do provete saturado (mm ou mm^3); e

L_1 é a dimensão (ou volume) do provete seco (mm ou mm^3).

$$\text{Eficiência anti-inchamento} - ASE (\%) = \frac{S_u - S_m}{S_m} \times 100 \quad (4)$$

onde:

S_u é o coeficiente de inchamento do provete não tratado; e

S_m é o coeficiente de inchamento do provete tratado.

3.4 Ensaio Mecânico de Resistência à Flexão

O ensaio de flexão é uma metodologia de teste amplamente utilizada para a avaliação da resistência e do comportamento de materiais quando submetidos a cargas aplicadas na sua superfície, resultando numa deformação característica de flexão. Esse procedimento tem como principal finalidade a análise da capacidade de um material de suportar forças de flexão e deformações sem que ocorram fraturas ou falhas. Este ensaio foi realizado de acordo com a norma EN 408:2010 - *Timber Structures - Structural Timber And Glued Laminated Timber - Determination Of Some Physical And Mechanical*, com algumas alterações.

No ensaio, os provetes foram submetidos a uma carga com velocidade constante de 400 kgf/min aplicada exatamente no centro do provete, na direção tangencial e face radial, até que se atinja a rotura. O provete, por sua vez, encontrava-se sobre dois apoios localizados a uma distância de 210 mm, como indicado na Figura 5. Conforme a carga é gradualmente aplicada pela máquina de ensaio universal, o provete deforma-se e curva-se, o que gera tensões internas no material. A magnitude da curvatura ou deformação é registada em relação à carga aplicada, Figura 6.

Ao longo do ensaio, são registados os dados correspondentes à carga aplicada e à deformação do provete que serão utilizados para a construção de um gráfico que relaciona a carga com a deformação, possibilitando a análise de importantes propriedades mecânicas do material, tais como sua resistência à flexão, elasticidade e capacidade de deformação antes da falha.



Figura 5: Ensaio de Flexão.



Figura 6: Rotura por Flexão.

Estes parâmetros foram determinados por teste de flexão de três pontos usando uma máquina de ensaio Servosis Universal. O módulo de elasticidade

(MOE) e a resistência à flexão foram determinados de acordo com as seguintes equações 5 e 6, respetivamente, da NP 619 – Ensaio de Flexão Estática.

$$\text{MOE (MPa)} = \frac{\Delta F \times L^3}{\Delta x \times 4 \times b \times h^3} \quad (5)$$

onde:

$\Delta F/\Delta x$ é a inclinação da zona elástica (N/mm);

L é o comprimento do braço (neste caso, para todos os provetes, 210 mm);

h é a altura (mm); e

b é a largura (mm).

$$\text{Resistência à flexão (MPa)} = \frac{3F_{\text{máx}} \times L}{2 \times b \times h \left(\frac{10}{6}\right)} \quad (6)$$

onde:

$F_{\text{máx}}$ é a carga de rotura (N).

3.5 Exposição às Térmitas

A exposição dos provetes ao ataque de térmitas subterrâneas foi conduzida em ambiente controlado nas instalações do UPB.LNEC, seguindo os procedimentos estabelecidos pela norma EN 118 de 2013 – *Wood preservatives - Determination of preventive action against Reticulitermes species (European termites) (Laboratory method)*.

O método de exposição adotado envolve a instalação de um grupo de térmitas confinadas na superfície dos provetes de madeira por um período de 8 semanas. Neste intervalo de tempo, as térmitas ficam restritas ao interior de um tubo de vidro. Este tubo de vidro, por sua vez, é parcialmente preenchido com um substrato adequado para fomentar o desenvolvimento e a reprodução da colónia de térmitas.

Os provetes permaneceram numa sala com controle ambiental, sobre suportes apropriados para que fugas fossem evitadas, ao longo de 8 semanas. Neste período, a temperatura ambiente foi mantida dentro da faixa de 24°C a 26°C, enquanto a humidade relativa do ar foi mantida acima de 75%. As colónias de térmitas foram submetidas a inspeções diárias com o objetivo de monitorar a abertura de galerias e a construção de chaminés que pudessem representar uma

rota de fuga para as térmitas. Além disso, estas inspeções tinham como finalidade a manutenção do nível de humidade adequado no substrato e o registo de qualquer desenvolvimento de bolores.

Com o fim do ensaio, o teor de água, a massa seca teórica, a perda de massa teórica, a perda de massa e a sobrevivência foram calculados a partir das seguintes equações 7, 8, 9, 10 e 11, respetivamente.

$$\text{Teor de água (\%)} = \frac{M_s - M_l}{M_l} \times 100 \quad (7)$$

onde:

M_s é a massa do provete húmido após o ensaio (g); e

M_l é a massa do provete seco após ter passado pelo ensaio (g).

$$\text{Massa seca teórica – TDM} = M_m - (M_m \times MC) \quad (8)$$

onde:

M_m é a massa do provete seco após o tratamento e antes do ensaio (g); e

MC é o teor de humidade para cada tipo de matriz celulósica previamente calculado.

$$\text{Perda de massa teórica – TML} = \text{TDM} - M_l \quad (9)$$

$$\text{Perda de massa corrigida (\%)} = \frac{\text{TML} \times 100}{\text{TDM}} \quad (10)$$

$$\text{Sobrevivência (\%)} = \frac{N_f}{N_i} \times 100 \quad (11)$$

onde:

N_i é o número de térmitas iniciais, que neste caso foi 150 por amostra; e

N_f é o número de térmitas que sobreviveram.

Para a determinação do ataque das térmitas, é feita uma avaliação visual do provete e utiliza-se uma classificação por grau presente na norma EM 118:2013, em que 0 representa a ausência de ataque, 1 é a tentativa de ataque

(erosão superficial de profundidade insuficiente para serem medidas em área ilimitada do provete), 2 é o ataque ligeiro (erosão com cerca de 1 mm de profundidade, limitada a uma área inferior a 1/10 da área superficial do provete; um único túnel com profundidade até 3 mm), 3 é o ataque moderado (erosão inferior a 1 mm em mais de 1/10 da área do provete; erosão entre 1 e 3 mm de profundidade numa área inferior a 1/10 do provete; túnel isolado com mais de 3 mm de profundidade não formando cavidades) e 4 significa ataque forte (erosão entre 1 e 3 mm de profundidade numa área superior a 1/10 da área do provete; túnel com profundidade superior a 3mm e que se alarga em cavidades no corpo do provete).

3.6 Exposição aos Fungos de Podridão

A exposição dos provetes ao fungo de podridão foi conduzida num ambiente controlado, nas instalações laboratoriais do UPB.LNEC, seguindo os procedimentos estabelecidos na norma EN 113-1 de 2021 – *Durability of wood and wood-based products - Test method against wood destroying basidiomycetes - Part 1: Assessment of biocidal efficacy of wood preservatives*.

Antes de iniciar a exposição dos provetes, o fungo *Rhodonía placenta* foi inoculado em frascos de Kolle, num meio de cultura propício ao seu desenvolvimento, mais especificamente, um meio de malte a uma concentração de 3%. Durante este período, o fungo se desenvolveu até cobrir integralmente a superfície dos frascos de cultura.

Os provetes, após serem esterilizados e pesados, foram dispostos no interior dos frascos de Kolle. Para evitar qualquer contato direto entre a madeira e o meio de cultura, os provetes foram posicionados sobre uma rede de aço inoxidável. Os frascos então foram vedados com algodão hidrófugo esterilizado, que permite a circulação de ar, e em seguida, foram mantidos numa sala com condições controladas, mantendo uma humidade relativa de aproximadamente 70% ± 5% e uma temperatura de 22 ± 2°C, ao longo de 16 semanas. Após o término deste período, os provetes foram removidos dos frascos de Kolle e submetidos a uma limpeza utilizando uma escova de cerdas suaves a fim de remover os vestígios de fungos remanescentes. Em seguida, foram dispostos

numa sala com condições controladas de temperatura e humidade relativa constantes, com o propósito de estabilizar o teor de água dos mesmos.

Ao término do ensaio, foram aplicadas as equações 7, 8, 9 e 10, anteriormente utilizadas no ensaio de exposição às térmitas, para que o teor de água e a perda de massa corrigida fossem determinados.

3.7 Análise Toxicológica Através da Lixiviação e Germinação

Na primeira parte deste ensaio foram utilizados provetes de dimensões 20x20x20 mm. Este procedimento foi conduzido de acordo com os princípios estabelecidos na norma EN 84:2020 - *Durability of wood and wood-based products - Accelerated ageing of treated wood prior to biological testing - Leaching procedure*.

Os provetes foram agrupados por concentração (não tratados, 5%, 10%, e 15% em peso por peso) a partir de uma solução de ácido cítrico-hipofosfito (AC) e de uma solução de ácido cítrico-hipofosfito e sorbitol (AC-S). Seguidamente, foram colocados em tubos de ensaio e submetidos a uma pressão de 4 kPa numa máquina de vácuo por um período de 20 minutos. Após esse tempo, os provetes permaneceram imersos nesses tubos por pelo menos 2 horas. Na segunda etapa desse processo, a primeira água resultante da lixiviação foi armazenada, separadamente de acordo com as concentrações de cada provete, enquanto os recipientes foram preenchidos com nova água numa proporção de aproximadamente cinco volumes de água para um volume de madeira. Uma vez que foram utilizados 5 provetes de 20x20x20 mm para cada concentração, foram empregues 150 g de água destilada em cada recipiente. Os provetes, então, permaneceram imersos na água por um período de 14 dias, com nove trocas de água realizadas neste intervalo. As trocas de água ocorreram no final do primeiro e segundo dia de imersão, seguidas de mais sete trocas nos 12 dias subsequentes, com intervalos de não menos de um dia e não mais de três. Todo o volume de água contaminada com resíduos dos provetes foi armazenado de acordo com a concentração correspondente.

Em seguida, foi conduzido o teste de germinação, fazendo uso de sementes da espécie *Lactuca sativa* da marca Sementes Vivas (Figura 7). O objetivo deste teste é avaliar a ecotoxicidade de sistemas terrestres, analisando a capacidade de inibição da germinação de sementes devido à presença de

substâncias solúveis na água. A germinação refere-se ao processo de desenvolvimento dos órgãos essenciais para o crescimento de uma plântula normal a partir do embrião da semente, em condições semelhantes às encontradas no solo. A taxa de germinação de um lote específico de sementes é representada pela percentagem máxima de plântulas normais que podem se desenvolver nessas condições.



Figura 7: Sementes de *Lactuca sativa* usadas para a germinação.

No teste, foram utilizadas 40 placas de Petri com diâmetro de 90 mm, sendo cinco destinadas a cada concentração e cinco para o grupo de controlo (branco, efetuado com água destilada esterilizada). Além disso, foram usadas 400 sementes da espécie *Lactuca sativa*, ou seja, 20 sementes por placa. Foi pipetado 1 mL de uma solução de determinada concentração, obtida a partir da lixiviação dos provetes realizada previamente, em cada placa, Figura 8. Em seguida, um papel de filtro foi colocado na placa, sobre o qual foram dispostas as 20 sementes da espécie mencionada anteriormente, Figura 9. As placas foram incubadas a uma temperatura de 22°C durante 7 dias. Após esse período, foram contadas as sementes que germinaram e medidas as extensões das radículas e dos hipocótilos, Figura 10, com auxílio de um paquímetro com um erro absoluto de $\pm 0,01$ mm.



Figura 8: Placas de Petri para germinação da *Lactuca sativa* e soluções contaminadas com os lixiviados da madeira.



Figura 9: Placa de Petri com a solução contaminada e as sementes de *Lactuca sativa*.



Figura 10: Germinação.

Com os dados obtidos, calculou-se a média de sementes que germinaram por concentração e conseqüente percentual de sementes germinadas, a radícula média, o hipocótilo médio, o índice de crescimento radicular e o índice de germinação.

Para o índice de crescimento radicular, usou-se a equação 12.

$$ICR = \frac{CRA}{CRC} \quad (12)$$

onde:

ICR é o índice de crescimento radicular;

CRA é o comprimento da radícula na amostra (mm); e

CRC é o comprimento da radícula no controlo (mm).

Para o índice de germinação, foi utilizada a equação 13.

$$IG (\%) = ICR \times \frac{SGA}{SGC} \times 100 \quad (13)$$

onde:

IG é o índice de germinação;

SGA é o número de sementes germinadas na amostra; e

SGC é o número de sementes germinadas no controlo.

4. ANÁLISE DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados experimentais são apresentados discriminando-os por ensaio, nomeadamente ensaio de estabilidade dimensional, ensaio de resistência à flexão, ensaio de resistência às térmitas, ensaio de resistência aos fungos de podridão e análise toxicológica através da lixiviação e germinação. A discussão dos respetivos resultados é também feita neste capítulo.

4.1 Ensaio de Estabilidade Dimensional

O estudo da presença de água na madeira é necessário, uma vez que este é um parâmetro determinante que influencia significativamente o comportamento do material. No contexto da madeira, a água assume duas formas distintas: água livre e água impregnada. Durante o processo de secagem da madeira, a perda inicial ocorre na forma de água livre, sem provocar alterações nas dimensões ou nas propriedades físicas e mecânicas do material. Quando toda a água livre é removida, as paredes celulares permanecem saturadas, e é neste ponto que se afirma que a madeira atingiu o teor de saturação da fibra. Para fins práticos, o teor de saturação é geralmente considerado entre 25-30%, embora varie de acordo com a espécie de madeira (Simpson & TenWolde, 1999).

A estabilidade dimensional da madeira está diretamente relacionada ao teor de humidade em comparação com o teor de saturação da fibra. Quando o teor de humidade é superior ao teor de saturação, a madeira é considerada dimensionalmente estável. No entanto, para teores de água inferiores ao teor de saturação, as dimensões da madeira podem sofrer alterações, resultando em perda de humidade (retração) ou ganho de humidade (inchamento). Essas mudanças são influenciadas pelo teor de humidade relativa e pela temperatura do ar circundante (Simpson & TenWolde, 1999). Tanto o encolhimento quanto o inchamento são causas frequentes de problemas associados à madeira, tanto durante o processo de secagem quanto em sua utilização final. Portanto, um entendimento aprofundado desse comportamento é importante para minimizar esses problemas e otimizar a utilização da madeira.

A presença de água livre na madeira tratada é reduzida pelo processo de tratamento, mas ela ainda pode existir em certa medida. Da mesma forma, as

propriedades da água impregnada na madeira tratada podem ser afetadas pelo tipo de tratamento utilizado. O ensaio de estabilidade dimensional constitui uma investigação pautada na avaliação de uma série de parâmetros, cujo propósito é elucidar o comportamento do material em face das variáveis ambientais.

Um dos parâmetros, objeto de avaliação inicial, é o ganho percentual de massa com o tratamento, o qual denota a variação percentual na massa da madeira após a impregnação do preservante. Esse incremento de massa se encontra intrinsecamente associado à absorção da substância utilizada pela madeira, constituindo um indicador relevante da eficácia do tratamento.

A figura 11 apresenta o ganho de massa das amostras impregnadas com diferentes soluções de ácido cítrico, combinadas ou não com sorbitol.

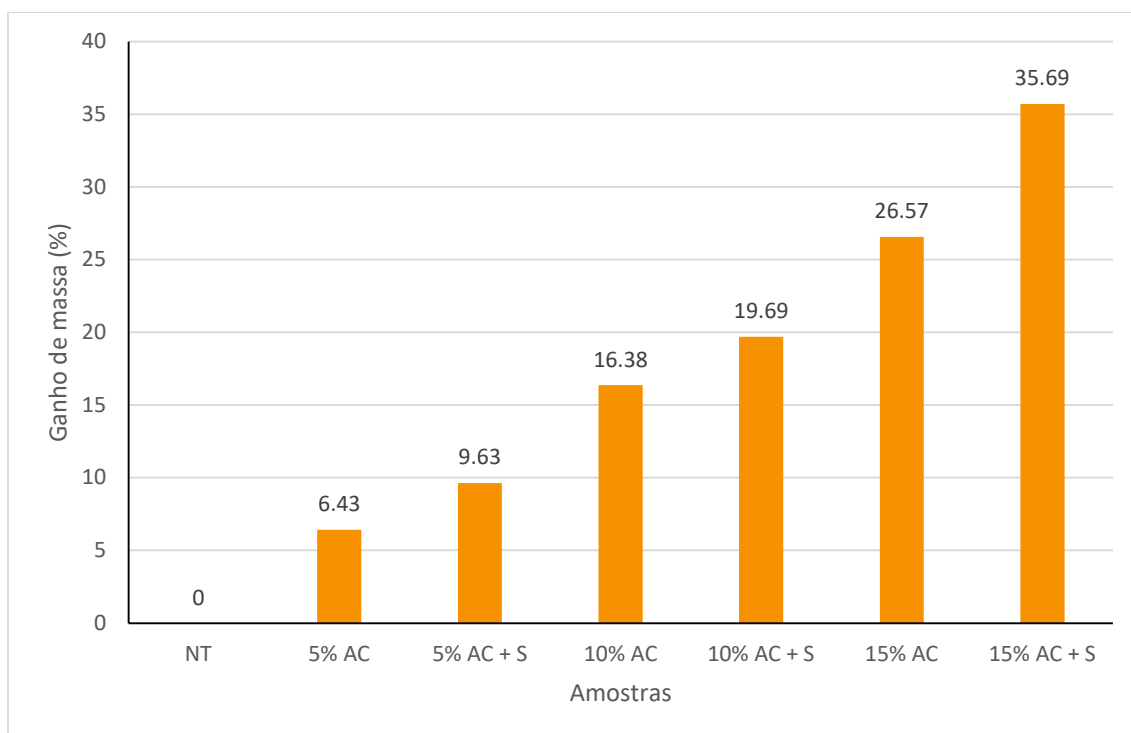


Figura 11: Ganho percentual de massa com a impregnação dos provetes.

O aumento percentual de massa nos corpos de prova de madeira submetidos a determinadas soluções representa um indicador essencial na avaliação da eficácia do método de impregnação. Quando a madeira submetida a secagem em estufa é tratada com produtos químicos que promovem simplesmente o aumento de volume ou que se ligam à parede celular, o acréscimo no volume da madeira mostra-se proporcional à quantidade do produto químico introduzido. A análise do ganho de massa percentual com base

nos resultados disponíveis confirma a tendência crescente à medida que se eleva a concentração de ácido cítrico e ácido cítrico combinado ao sorbitol. Destaca-se que a presença de sorbitol aparenta intensificar o ganho de massa, sugerindo uma interação sinérgica entre o ácido cítrico e o sorbitol durante o processo de impregnação da madeira. Este aumento observado no ganho de massa pode ser associado à absorção de componentes das soluções durante o processo de impregnação, contribuindo para a modificação das propriedades da madeira. Os resultados obtidos sugerem que a combinação de ácido cítrico e sorbitol, especialmente em concentrações mais elevadas, demonstra ser eficaz na promoção da impregnação da madeira, resultando em ganhos significativos de massa.

A absorção de água durante a saturação, por sua vez, é determinada pelo ganho de massa após a submersão da madeira em água. Este parâmetro proporciona discernimentos acerca da capacidade da madeira em absorver água, expondo, assim, sua higroscopicidade e resposta às flutuações de humidade ambiental.

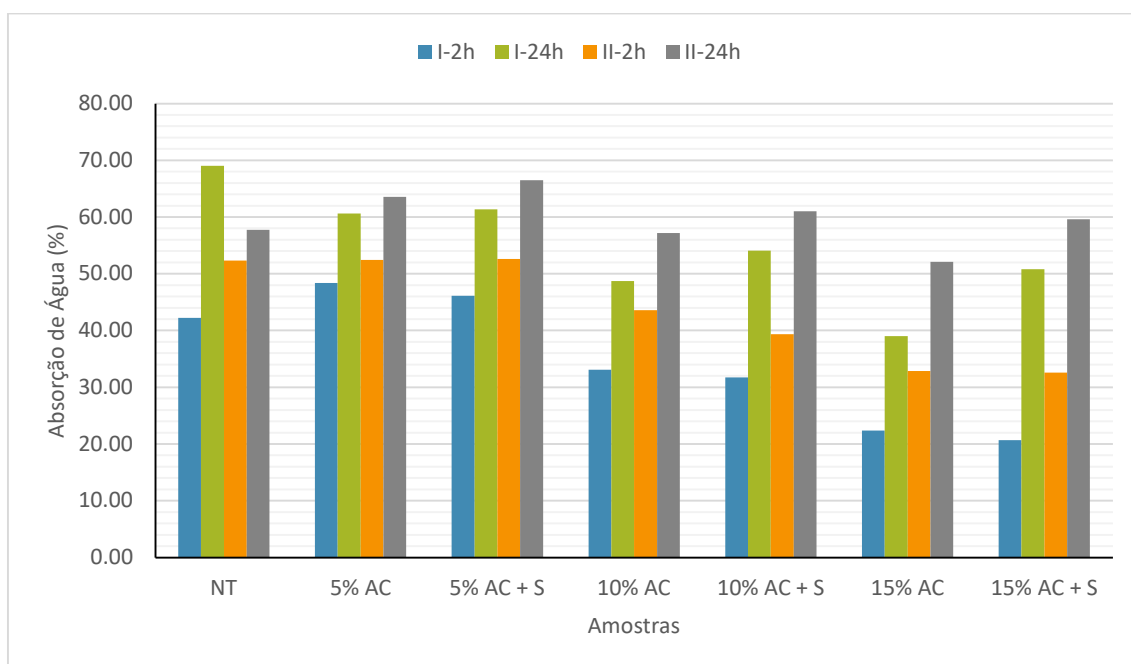


Figura 12: Percentual médio de absorção de água nos ciclos de cada imersão.

Observou-se uma redução significativa na absorção de água à medida que se elevavam as concentrações dos tratamentos. Esta redução é evidenciada pelos percentuais inferiores de absorção nos provetes tratados em comparação com os não tratados. Uma tendência geral é perceptível, indicando que quanto

maior a concentração do tratamento, menor é a absorção de água. Resultados semelhantes foram referidos para outras modificações, desde a modificação térmica até a modificação química e por impregnação, sendo esta última geralmente mais eficiente na diminuição da absorção de água (Mendis et al., 2023).

Os resultados revelam que a eficácia dos tratamentos varia ao longo do tempo, apresentando diferentes padrões de absorção nos ciclos de 2 horas e 24 horas. Esta variação temporal pode estar relacionada às propriedades de retenção de água dos materiais empregados nos tratamentos. É digno de nota que os provetes tratados com as impregnações combinadas de ácido cítrico e sorbitol, nas primeiras duas horas de ambas as imersões, exibem percentuais de absorção de água inferiores em comparação com os provetes de concentração correspondente, que foram tratados exclusivamente com ácido cítrico. Entretanto, essa tendência se inverte ao final das 24 horas de cada imersão, quando os provetes tratados com ácido cítrico e sorbitol apresentam percentuais de absorção superiores. Essa dinâmica sugere uma interação complexa entre os tratamentos e o tempo de exposição, influenciando os resultados de absorção de água nos provetes.

As medidas dos inchamentos tangenciais, radiais e volumétricos apresentados nas figuras seguintes representam outro dado obtido pelo ensaio, delineando as variações dimensionais da madeira em distintas direções durante o processo de absorção de água. Esses dados assumem relevância incontestável no sentido de compreender de que forma a madeira responde dimensionalmente às alterações no teor de humidade.

A eficiência anti-inchamento (ASE) surge como um indicador para avaliar a capacidade do tratamento em mitigar as variações dimensionais da madeira quando exposta à humidade. Uma eficiência anti-inchamento mais substancial sugere, inegavelmente, um desempenho superior do tratamento no que tange à preservação da estabilidade dimensional da madeira. Sabe-se que a ASE aumenta diretamente com a quantidade de produtos químicos que permanecem na madeira após a modificação (Rowell & Ellis, 1978).

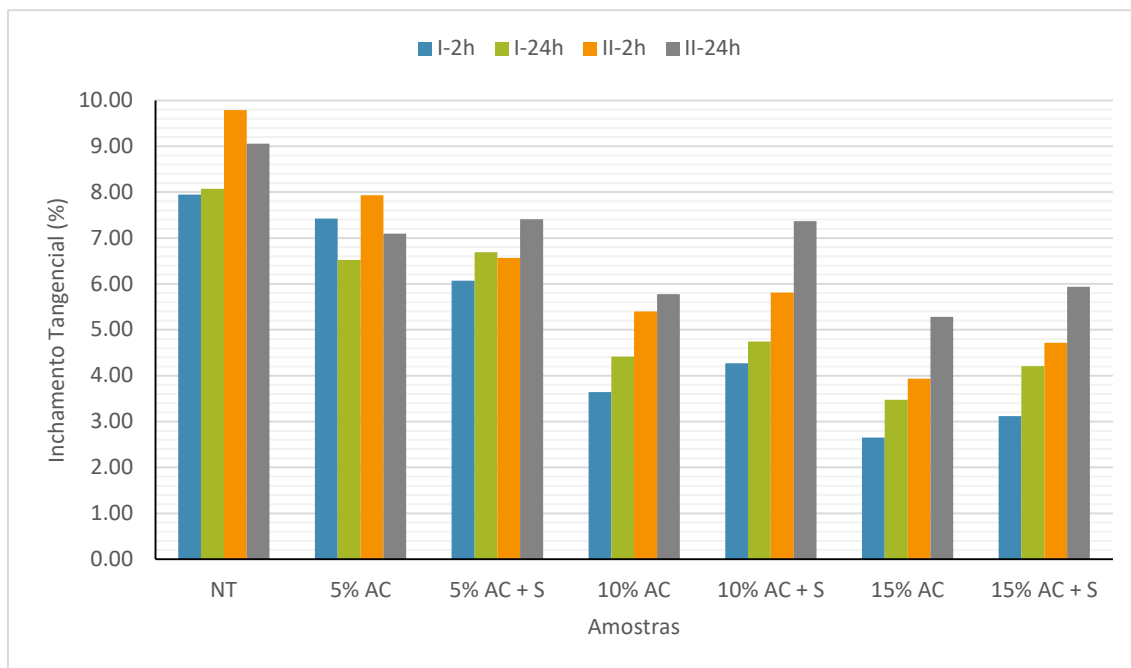


Figura 13: Percentual médio do inchamento tangencial.

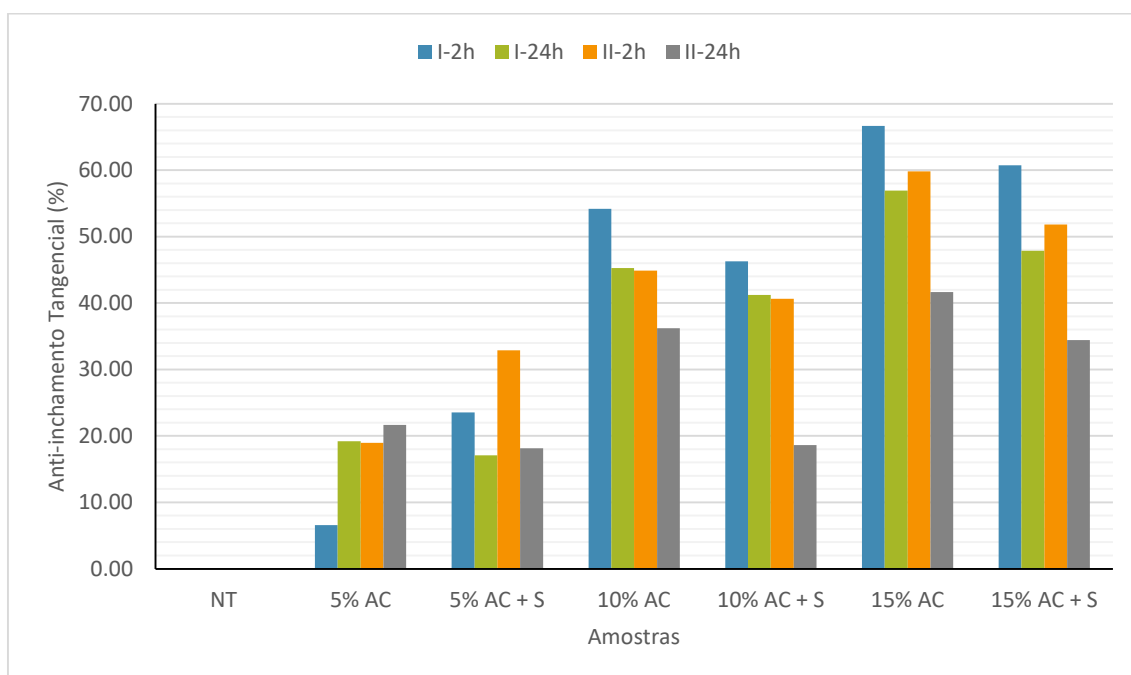


Figura 14: Eficiência anti-inchamento tangencial.

Analisando o gráfico de inchamento tangencial (Figura 13), observa-se que os provetes não tratados apresentam os maiores valores de inchamento nas dimensões tangenciais ao longo dos ciclos de imersão, um fenômeno esperado dada a propensão natural da madeira para absorver água e sofrer inchamento. Em contraste, os provetes tratados geralmente exibem menor inchamento tangencial quando comparados aos não tratados. Esta diminuição no inchamento tangencial é observada de maneira proporcional à concentração do

tratamento, sugerindo uma relação inversa entre a concentração do ácido cítrico (e sorbitol) e o grau de inchamento tangencial.

Os resultados indicam que o ácido cítrico pode exercer um efeito positivo na estabilidade dimensional da madeira em relação ao inchamento tangencial. Notavelmente, os provetes tratados com ácido cítrico e sorbitol apresentaram menor inchamento tangencial em comparação com aqueles tratados exclusivamente com ácido cítrico apenas na concentração de 5%. Nas concentrações mais elevadas, observou-se uma inversão dessa tendência, com os provetes tratados com ácido cítrico e sorbitol exibindo maior inchamento tangencial do que aqueles tratados apenas com ácido cítrico.

É relevante observar que, em todos os casos, o inchamento tangencial durante a segunda imersão foi consistentemente superior ao registado na primeira imersão. Isto deve-se, seguramente, devido à lixiviação do ácido cítrico ocorrida aquando da permanência na água. Ainda assim, mesmo após o segundo ciclo o tratamento mantém-se eficaz na redução da estabilidade dimensional da madeira. Aparentemente a adição de sorbitol não evitou a lixiviação do ácido cítrico uma vez que se verificou uma perda de eficácia entre os dois ciclos.

A eficiência anti-inchamento tangencial é uma métrica que avalia a capacidade do tratamento aplicado em reduzir o comportamento de inchamento tangencial da madeira, em comparação com a madeira não tratada. Esta medida fornece uma indicação quantitativa da eficácia do tratamento em minimizar as alterações dimensionais na direção tangencial da madeira quando exposta a condições de absorção de água. Quando o inchamento tangencial da madeira tratada é significativamente menor do que o da madeira não tratada, a eficiência anti-inchamento tangencial será uma percentagem elevada e positiva, indicando uma eficácia considerável do tratamento em reduzir o inchamento tangencial da madeira. Portanto, menor inchamento tangencial está associado a uma maior eficiência anti-inchamento tangencial, logo, os menores valores de inchamento tangencial observados, resultaram nos maiores valores de eficiência anti-inchamento tangencial (Figura 14). Mesmo com a perda de eficácia verificada após a lixiviação o ASE final de cerca de 40% não é muito inferior ao registado noutras modificações, conforme referido por Sargent (2022).

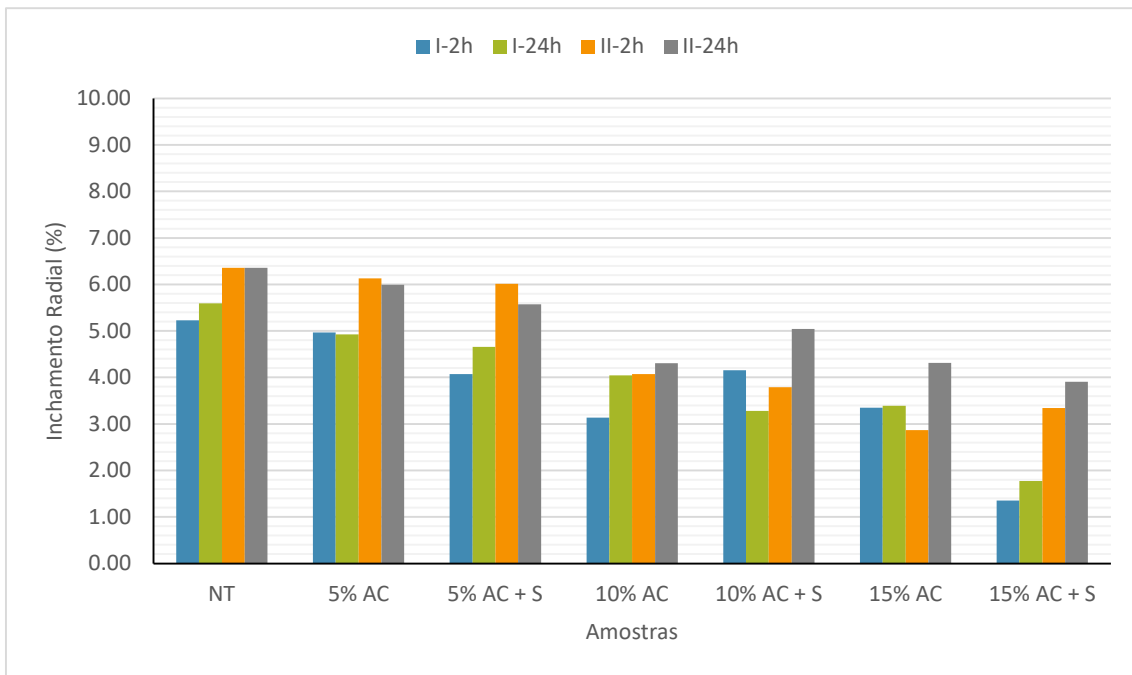


Figura 15: Percentual médio do inchamento radial.

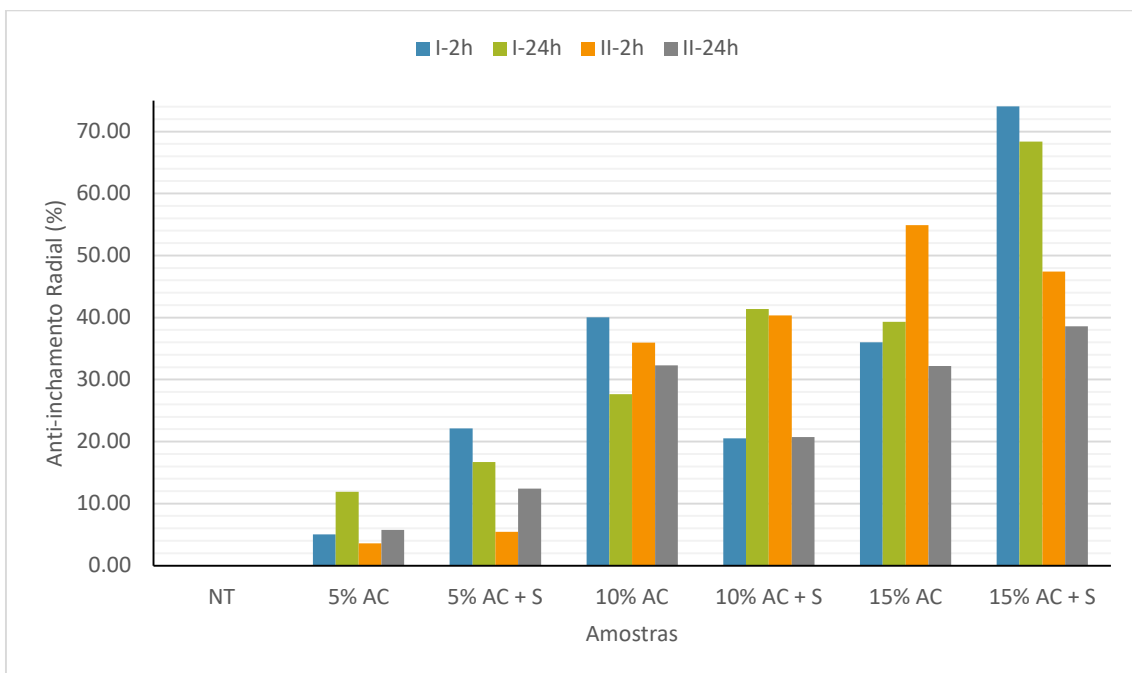


Figura 16: Eficiência anti-inchamento radial.

De maneira análoga ao comportamento observado no inchamento tangencial, os provetes tratados apresentam menor inchamento radial em comparação com os não tratados, visto o gráfico de inchamento radial (Figura 15). Este resultado sugere que o ácido cítrico pode exercer uma influência

positiva na estabilidade dimensional da madeira também no inchamento na direção radial.

A inclusão de sorbitol nos tratamentos com ácido cítrico não parece contribuir adicionalmente para a redução do inchamento radial embora alguns provetes tratados com ácido cítrico e sorbitol a 15% exibam menor inchamento radial em comparação com aqueles tratados exclusivamente com ácido cítrico. Similarmente ao observado no inchamento tangencial, uma tendência geral é percebida, indicando que, à medida que se aumenta a concentração do tratamento, há uma redução correspondente no inchamento radial. Esses resultados sugerem que a interação entre o ácido cítrico, sorbitol e a concentração dos tratamentos é decisiva na modulação das propriedades de inchamento da madeira, destacando a influência significativa desses componentes na estabilidade dimensional dos provetes ao longo das diferentes direções.

Assim como o inchamento tangencial, menor inchamento radial está associado a uma maior eficiência anti-inchamento radial, logo, os menores valores de inchamento radial observados, resultaram nos maiores valores de eficiência anti-inchamento radial (Figura 16).

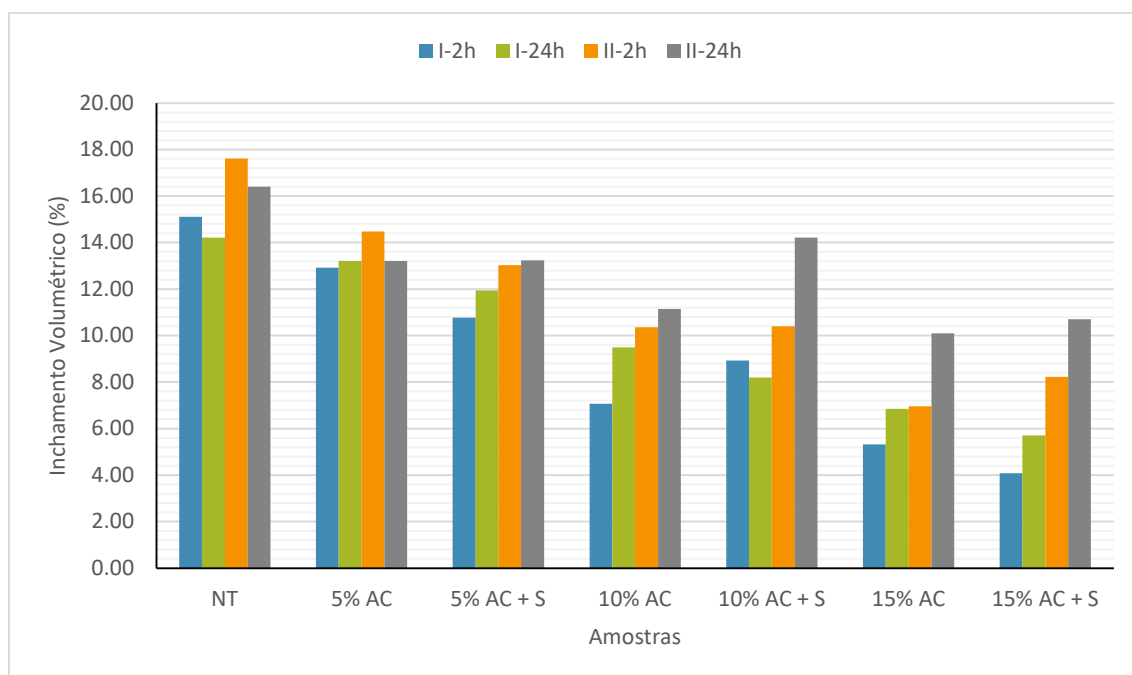


Figura 17: Percentual médio do inchamento volumétrico.

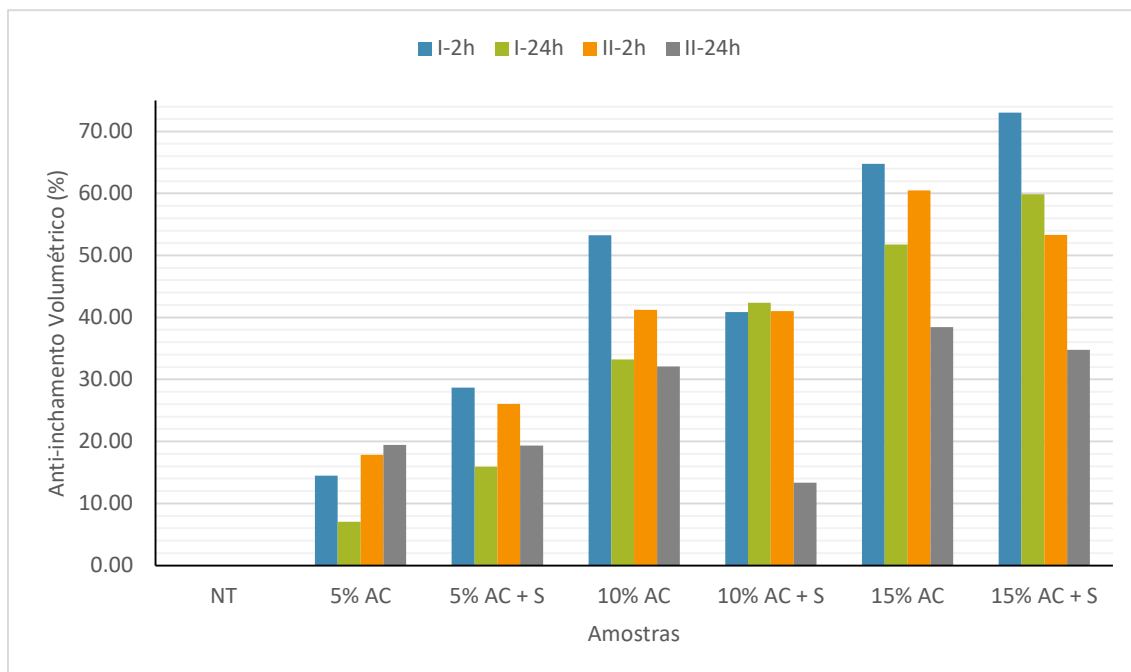


Figura 18: Eficiência anti-inchamento volumétrico.

Conseqüentemente, os resultados do gráfico de inchamento volumétrico (Figura 17) indicam que provetes tratados com possuem um menor inchamento volumétrico em comparação com os não tratados.

A tendência geral de que concentrações mais elevadas dos tratamentos estão associadas a um menor inchamento volumétrico reforça a ideia de que a eficácia do tratamento pode ser dependente da concentração dos reagentes utilizados. Essa observação enfatiza a importância da otimização das concentrações para alcançar os resultados desejados em termos de estabilidade dimensional da madeira.

Assim como nos casos de inchamento tangencial e radial, a variação nos resultados entre os ciclos de 2 horas e 24 horas sugere uma influência temporal nas propriedades de retenção de água dos materiais empregados nos tratamentos. Essa variabilidade entre os períodos de imersão destaca a complexidade da interação entre os tratamentos e a madeira, evidenciando a necessidade de considerar a temporalidade ao interpretar os resultados experimentais.

Do mesmo modo que os inchamentos tangencial e radial, menor inchamento volumétrico está associado a uma maior eficiência anti-inchamento volumétrico. Sendo assim, os menores valores de inchamento volumétrico

observados, derivou os maiores valores de eficiência anti-inchamento radial (Figura 18).

A etapa subsequente é a avaliação da perda de massa ao término da saturação, durante a qual os corpos de prova são submetidos à secagem em estufa. Este último parâmetro, ao revelar a quantidade de água perdida pela madeira durante a secagem, exerce uma influência preponderante na definição da estabilidade dimensional definitiva do material.

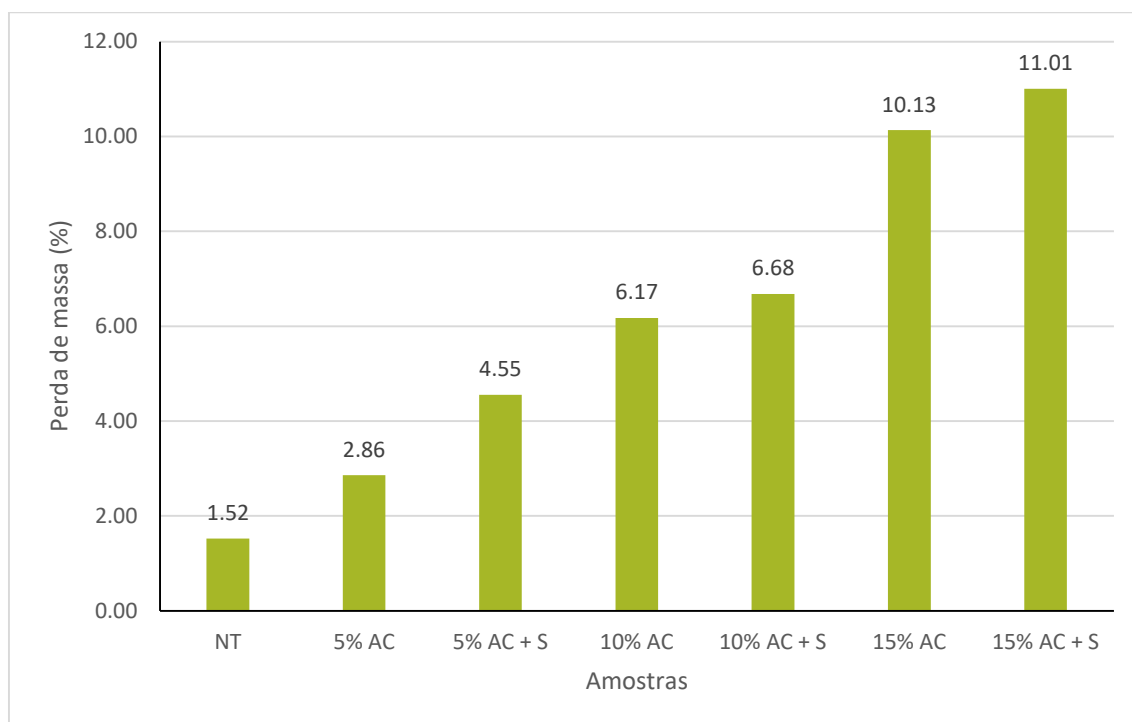


Figura 19: Perda percentual de massa total após o ensaio de estabilidade dimensional.

Ao analisar o gráfico da Figura 19, é possível observar que a perda de massa aumenta com a concentração de ácido cítrico.

A perda de massa após o ensaio de estabilidade dimensional, especialmente em termos percentuais, pode ser relacionada ao ganho de massa durante o tratamento. Concentrações mais altas de reagentes, como 15% de ácido cítrico e sorbitol, estão associadas a um maior ganho de massa, mas também a uma maior perda de massa após o ensaio de estabilidade dimensional. A relação entre ganho e perda de massa pode indicar que parte do ganho de massa durante o tratamento pode estar associada a reações ou impregnação superficial que não contribuem significativamente para a estabilidade dimensional após a exposição à água.

4.2 Ensaio Mecânico de Resistência à Flexão

A resistência à flexão e o módulo de elasticidade (MOE) emergem como dois parâmetros importantes na caracterização tecnológica da madeira, uma vez que ambos são capazes de estimar a resistência do material quando submetido a uma força aplicada perpendicularmente ao seu eixo longitudinal. Essas medidas permitem uma melhor avaliação da capacidade estrutural e do desempenho da madeira em diversas aplicações. A resistência à flexão fornece uma indicação da carga máxima que a madeira é capaz de suportar antes de sofrer uma ruptura, enquanto o MOE quantifica a capacidade do material de retornar à sua forma original após a aplicação de uma carga, o que, conseqüentemente, determina sua elasticidade e capacidade de absorver deformações sem apresentar falhas.

As Figuras 20, 21, 22, 23, 24, 25 e 26 apresentam as curvas tensão vs. deformação provenientes dos ensaios de resistência à flexão para cada grupo de amostras. A Tabela 6 contém os valores obtidos com base nos dados que se encontram nas Tabelas A.9 a A.15 do Anexo.

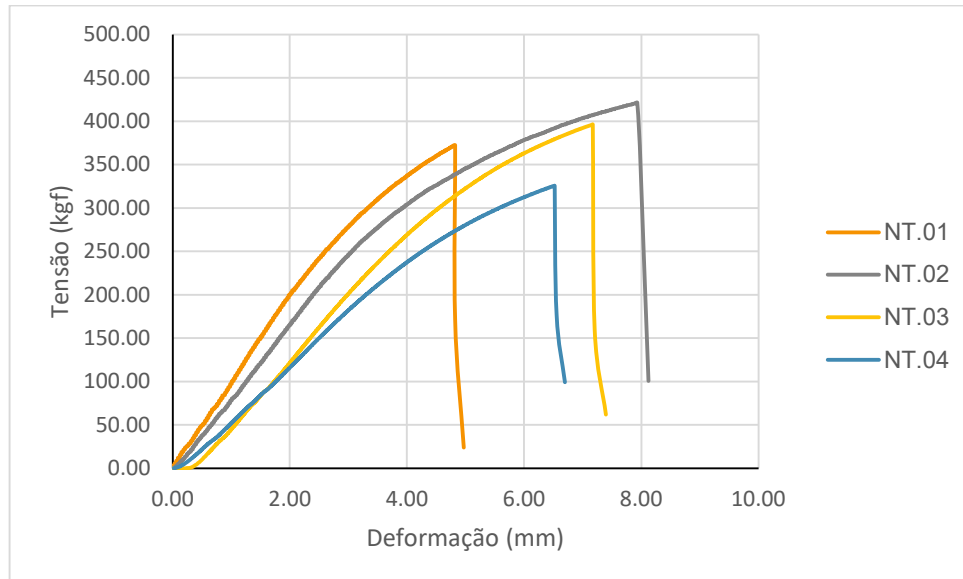


Figura 20: Curvas tensão x deformação das amostras não tratadas

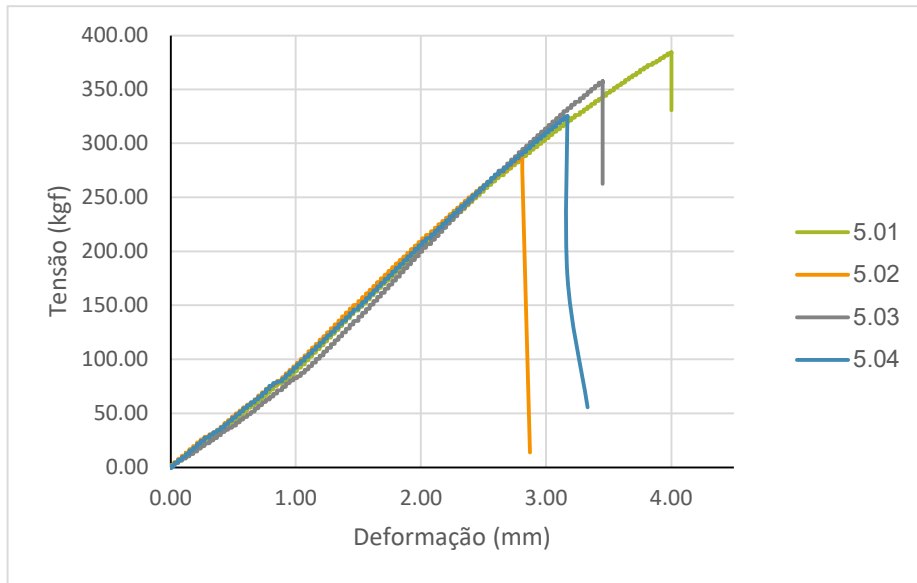


Figura 21: Curvas tensão x deformação das amostras tratadas com 5% de ácido cítrico.

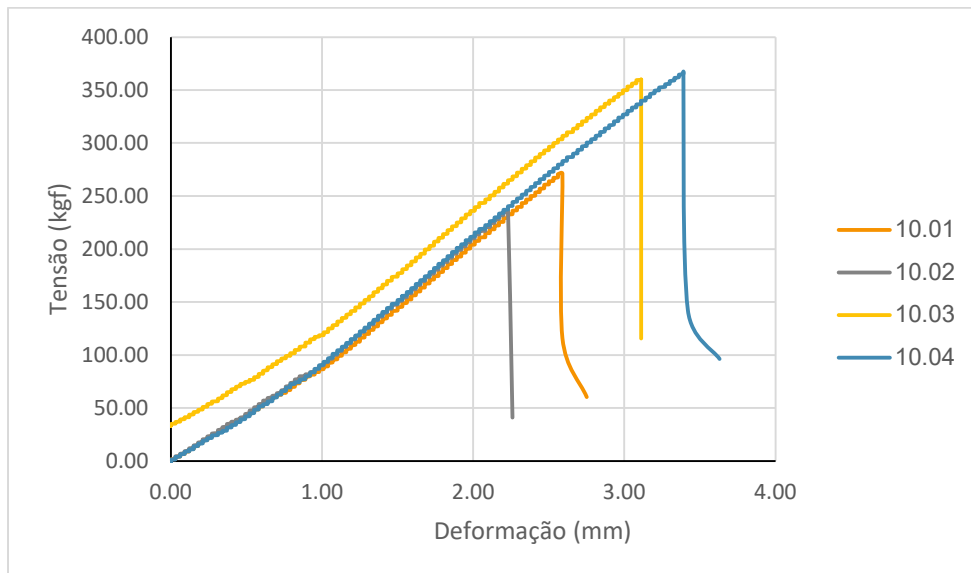


Figura 22: Curvas tensão x deformação das amostras tratadas com 10% de ácido cítrico.

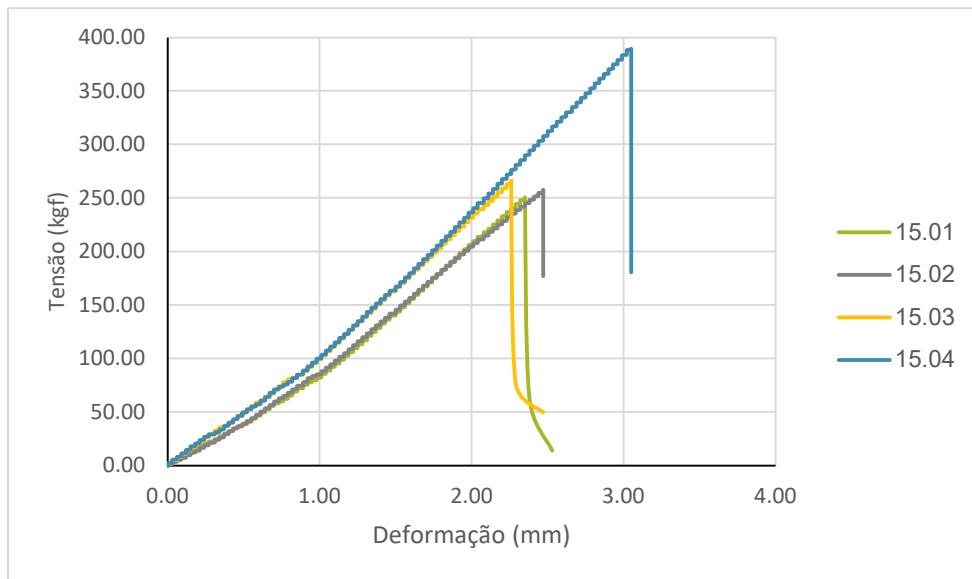


Figura 23: Curvas tensão x deformação das amostras tratadas com 15% de ácido cítrico.

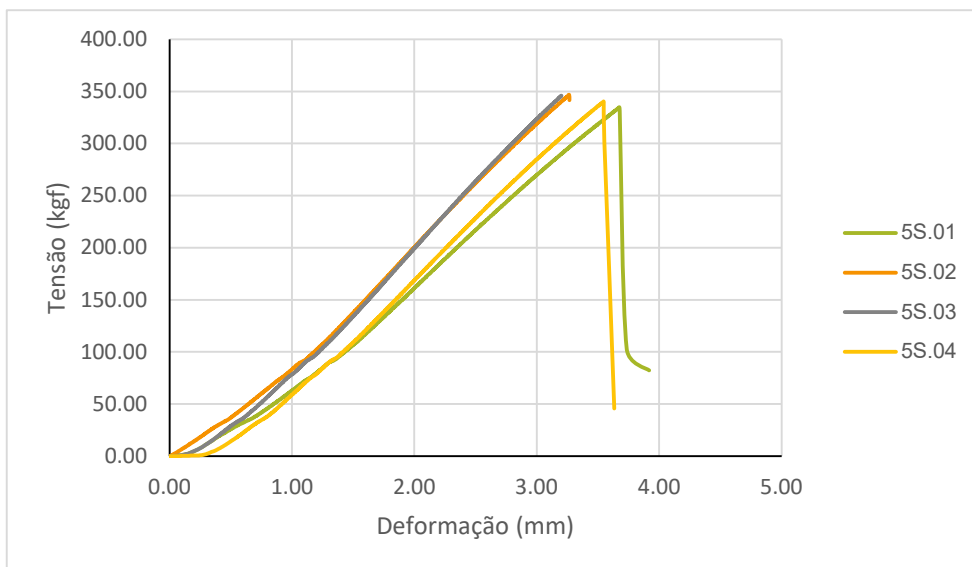


Figura 24: Curvas tensão x deformação das amostras tratadas com 5% de ácido cítrico + sorbitol.

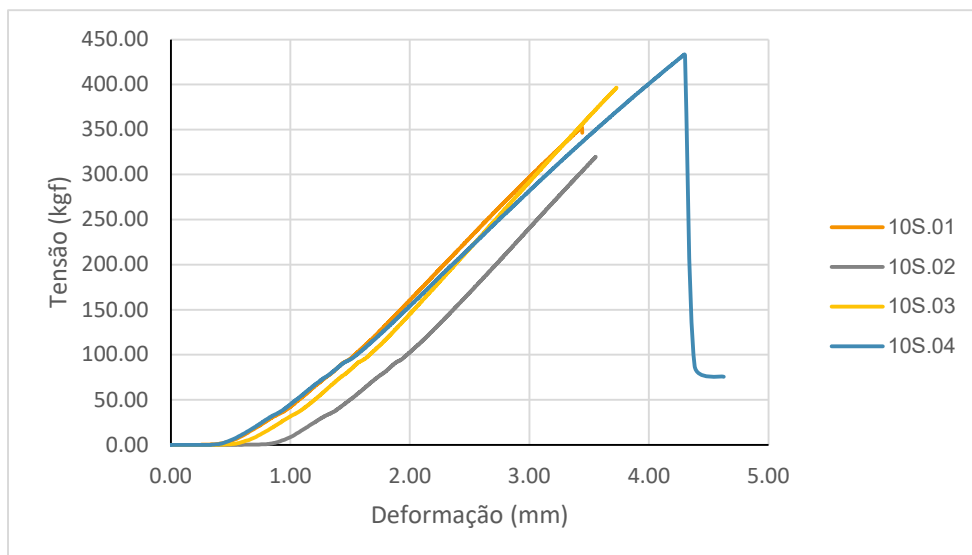


Figura 25: Curvas tensão x deformação das amostras tratadas com 10% de ácido cítrico + sorbitol.

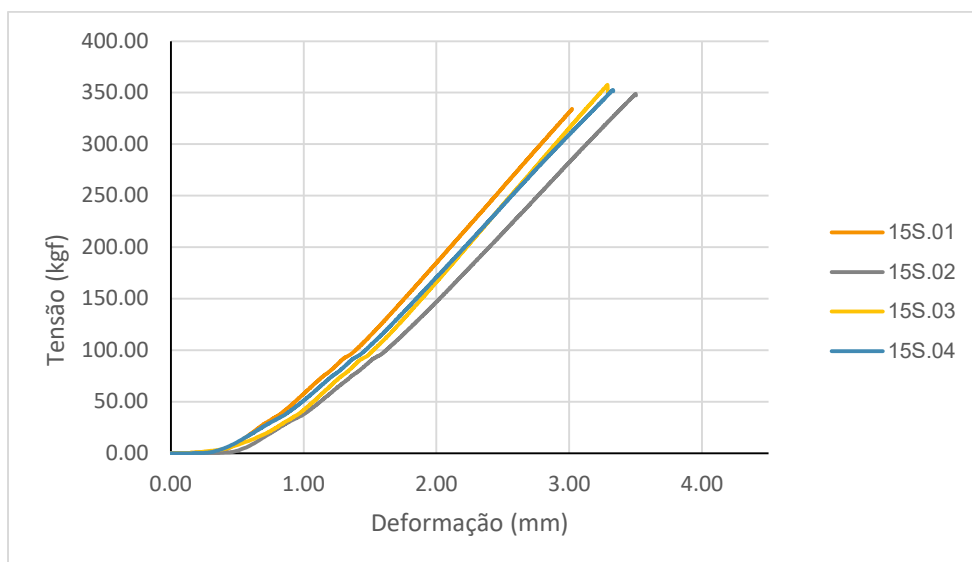


Figura 26: Curvas tensão x deformação das amostras tratadas com 15% de ácido cítrico + sorbitol.

Tabela 6: Módulo de elasticidade (MOE) e resistência à flexão médios e respectivo desvio padrão.

	Módulo de elasticidade [MPa] (Média ± Desvio padrão)	Resistência à flexão [MPa] (Média ± Desvio padrão)
Não tratado	11387,51 ± 1604,33	384,84 ± 40,62
5% AC	15448,09 ± 444,98	347,08 ± 43,68
5% AC + Sorbitol	16381,75 ± 1149,12	357,68 ± 8,53
10% AC	15342,32 ± 434,26	309,21 ± 66,62
10% AC + Sorbitol	17714,27 ± 874,68	383,32 ± 49,61

15% AC	15763,95 ± 1098,09	280,70 ± 66,63
15% AC + Sorbitol	17157,41 ± 364,07	347,24 ± 13,27

Quanto a análise das propriedades mecânicas, o módulo de elasticidade, que reflete a elasticidade do material e sua capacidade de deformar elasticamente sob carga, demonstrou aumentos consideráveis nos provetes tratados, especialmente nas amostras tratadas com ácido cítrico com sorbitol. Este aumento sugere uma efetiva elevação na elasticidade da madeira pós-tratamento. Este resultado representa uma melhora considerável em comparação com estudos anteriores, como o de Esteves et al. (2011), no qual a madeira de pinho furfurilada não apresentou diferença considerável em seu módulo de elasticidade entre os provetes não tratados e os tratados, e no caso da madeira de pinho tratada termicamente, em que Esteves et al. (2007) observaram uma diminuição de 7% no MOE dos provetes tratados, assim como na pesquisa liderada por Ferreira, Silva & Campos.(2017), em que foi observado um decréscimo no MOE das amostras tratadas com arseniato de cobre cromatado.

No que concerne à resistência à flexão, que representa a capacidade do material de suportar carga antes de se deformar permanentemente ou romper, geralmente, ao aumentar a elasticidade (refletida pelo módulo de elasticidade), há um aumento na resistência à flexão dos provetes. Da mesma forma que evidenciado no estudo de Esteves et al. (2014), no qual a madeira impregnada por parafina apresentou um incremento significativo no MOE e na resistência à flexão, proporcional ao ganho de peso decorrente do tratamento. No entanto, tal não se verifica quando introduzimos o ácido cítrico na madeira. Como podemos ver nas curvas de tensão deformação, embora o módulo de elasticidade aumente pelo aumento do declive da curva de tensão-deformação verifica-se que após a deformação elástica não há qualquer deformação plástica ocorrendo a rotura logo a seguir o que conduz a uma diminuição da tensão de rotura na madeira tratada.

É importante destacar que, apesar de apresentarem valores mais elevados no módulo de elasticidade, os provetes tratados com ácido cítrico associado ao sorbitol, em geral, mantiveram uma resistência à flexão

ligeiramente superior quando comparados aos provetes tratados exclusivamente com ácido cítrico.

4.3 Exposição às Térmitas

O ensaio de resistência a térmitas desempenha um papel importante na validação e otimização de tratamentos aplicados em madeiras. Em termos de proteção estrutural, o ensaio oferece uma avaliação da capacidade do tratamento em prevenir a infestação por térmitas, garantindo a estabilidade das estruturas de madeira. Do ponto de vista da sustentabilidade, os ensaios permitem que se minimize a necessidade de substituição frequente de materiais, reduzindo, assim, o impacto ambiental associado à produção. Esta perspetiva é congruente com as preocupações contemporâneas relacionadas à eficiência no uso de recursos e à adoção de práticas construtivas mais sustentáveis.

A Tabela 7 contém os resultados do ensaio de resistência às térmitas obtidos a partir dos dados apresentados nas Tabelas A.16 a A.20 do Anexo.

Tabela 7: Teor de água, perda de massa, sobrevivência e ataque médios e respetivo desvio padrão.

	Controlo	Não tratada	5% AC	10% AC	15% AC
Teor de água (%)	36,4 ± 9,8	40,0 ± 25,4	74,7 ± 9,2	67,5 ± 7,9	57,1 ± 3,3
Perda de massa corrigida (%)	8,4 ± 4,5	5,5 ± 3,1	0,6 ± 0,5	4,3 ± 0,4	5,7 ± 1,7
Sobrevivência (%)	67,1 ± 11,9	61,7 ± 35,1	1,5 ± 3,3	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
Ataque	4 ± 0	3,4 ± 1,34	0,8 ± 0,8	0,4 ± 0,5	0,0 ± 0,0

Em relação a este ensaio, constatou-se que, em média, o nível de ataque diminuiu proporcionalmente ao aumento do teor de ácido cítrico, sendo cerca de 0,8 para as amostras submetidas ao tratamento com uma solução a 5%, e alcançando 0,0 para as amostras tratadas com uma solução a 15% de ácido cítrico. As amostras não submetidas a tratamento mostraram ausência de resistência ao ataque das térmitas. O nível de ataque de 3,4 e a correspondente perda de massa foram influenciados pela mortalidade de 100% em uma das amostras da colónia C1, sendo o nível de ataque de 4 para as demais amostras não tratadas.

Observou-se que, nas amostras tratadas, a morte das térmitas iniciou-se já na primeira semana, apresentando uma taxa de sobrevivência de 0,0 % para as amostras submetidas aos níveis mais elevados de ácido cítrico. No entanto, constatou-se que a solução contendo a concentração mais baixa, de 5 % de ácido cítrico, já demonstrou ser bastante eficaz na proteção contra o ataque das térmitas, uma vez que o índice de ataque variou entre 0 e 1, e a perda média de massa manteve-se abaixo de 1%.

Contrariamente, o estudo conduzido por Esteves et al., (2014), utilizando impregnação de parafina e tratamento térmico, apresentou resultados menos promissores. A madeira impregnada com parafina ainda foi atacada por térmitas, embora com um nível de ataque mais baixo (3) em comparação com a madeira não tratada. No entanto, a taxa de sobrevivência das térmitas foi consideravelmente menor (48%) do que no grupo de controlo não tratado (83%), mas ainda assim bem superior à taxa de sobrevivência das amostras tratadas com ácido cítrico, sugerindo uma influência moderada da impregnação de parafina na resistência às térmitas. Surpreendentemente, a madeira tratada termicamente apresentou um nível de ataque igual ao da madeira não tratada, indicando um efeito insignificante do tratamento térmico na resistência às térmitas. A formação de várias galerias pelas térmitas na madeira tratada termicamente ressalta a limitação dessa abordagem na prevenção do ataque desses insetos. Ao comparar os resultados, a madeira impregnada com ácido cítrico demonstrou ser bem mais eficaz na proteção contra térmitas do que a impregnação de parafina e o tratamento térmico investigados anteriormente. Enquanto o ácido cítrico apresentou eficácia progressiva e significativa, os tratamentos com parafina e calor revelaram notáveis limitações, especialmente o tratamento térmico.

De acordo com Oi (2022), o impacto económico global das térmitas é estimado em 40 mil milhões de dólares anuais, sendo os térmitas subterrâneos são responsáveis por 80% deste valor. O uso de continuado de termicidas tem levado a uma acumulação destes compostos no solo o que tem gerado preocupações com a saúde humana e ambiental que impulsionam a exploração de métodos alternativos de controle de térmitas. Os resultados mostram que o ácido cítrico pode ser uma alternativa viável aos termicidas altamente tóxicos usados na proteção das madeiras.

4.4 Exposição aos Fungos de Podridão

O ensaio de resistência aos fungos de podridão tem a mesma relevância que o ensaio de resistência às térmitas na avaliação da eficácia e durabilidade de madeiras tratadas, especialmente aquelas destinadas a aplicações externas. Essa avaliação é essencial para garantir a conformidade com normas e regulamentações, assegurando a proteção contra a degradação biológica causada por fungos, que representam uma ameaça significativa à integridade estrutural da madeira. Além de contribuir para a segurança estrutural, o ensaio orienta a pesquisa para o desenvolvimento de tratamentos mais eficientes, promovendo a inovação na indústria de madeira tratada.

A tabela 8 reúne os resultados dos ensaios de resistência aos fungos de podridão obtidos com base nos dados que se encontram nas Tabelas A.21 a A.24 do Anexo.

Tabela 8: Teor em água e perda de massa corrigida médios e respectivo desvio padrão.

	Não tratado		5% AC		10% AC		15% AC	
	NT	T.NT	5	T.5	10	T.10	15	T.15
Teor em água (%)	58,85 ± 33,63	51,15 ± 13,00	119,03 ± 8,89	34,82 ± 8,27	117,11 ± 8,98	43,51 ± 20,59	110,32 ± 7,94	33,83 ± 5,57
Perda de massa corrigida (%)	4,96 ± 8,30	18,86 ± 9,25	1,15 ± 0,58	3,57 ± 2,55	2,45 ± 1,29	2,50 ± 1,53	0,73 ± 1,36	2,39 ± 2,05

Nos ensaios de resistência ao ataque fúngico, foi testado o fungo de podridão castanha *Rhodonía placenta*. Os experimentos foram conduzidos mediante a disposição de uma amostra e uma testemunha em cada placa experimental. Observou-se que ocorreu lixiviação de ácido cítrico da madeira tratada para o meio de cultura, resultando na eliminação do fungo antes que este pudesse ocasionar uma perda de massa significativa. Dessa forma, apenas nas amostras de controlo, dispostas adjacientemente aos provetes não tratados, foi constatada uma perda de massa superior a 5%.

Em consonância com os estudos conduzidos por Esteves et al. (2014), a resistência contra *Rhodonía placenta* foi avaliada em amostras de *Pinus pinaster*

modificadas termicamente a temperaturas de 190°C e 200°C, durante períodos de 2h e 4h. Embora todas as amostras tratadas tenham apresentado valores inferiores de perda de massa em comparação com as amostras não tratadas, somente nas amostras tratadas a 200°C/4h a perda de massa foi inferior a 5%. É importante ressaltar que a modificação térmica, apesar de conferir melhorias à estabilidade dimensional e à redução do teor de umidade de equilíbrio da madeira (Esteves et al., 2007), acarreta o escurecimento da madeira e a degradação de propriedades mecânicas, tais como a resistência à flexão e o módulo de elasticidade (Kim et al., 1998).

A presença de teores elevados de água nas amostras tratadas indicou a ocorrência de lixiviação do ácido, uma vez que o ácido lixiviado foi contabilizado como água no provete. Apesar da reduzida perda de massa nos controles devido à inibição do fungo, constatou-se que a perda de massa nos provetes tratados foi inferior à observada nos provetes do controle.

4.5 Análise Toxicológica Através da Lixiviação e Germinação

O ensaio para avaliar a ecotoxicidade de madeiras tratadas atua na garantia da segurança ambiental e na promoção do uso sustentável desses materiais, ao examinar o impacto potencial no ambiente, especialmente no solo onde as plantas se desenvolvem. O ensaio destinado à avaliação da ecotoxicidade de madeiras tratadas é bastante pertinente para a segurança ambiental e na promoção do uso sustentável desses materiais. A identificação de possíveis efeitos adversos sobre sementes e plântulas é importante para assegurar a integridade do ecossistema. Além disso, o ensaio valida a eficácia dos processos de tratamento de madeira, garantindo que minimizem a lixiviação de substâncias nocivas.

O índice de germinação indica a capacidade das substâncias lixiviadas em afetar a germinação e crescimento inicial de plantas e é um indicador sensível de toxicidade, contribuindo para a avaliação do impacto ambiental, validação da utilização do material tratado e a promoção de práticas que respeitem o meio ambiente. Este combina o número médio de sementes germinadas com o comprimento médio da radícula em comparação com o controle, fornecendo uma visão integrada do impacto do tratamento na

germinação e no desenvolvimento inicial das plântulas, reforça a conclusão anterior.

A Tabela 9 mostra os resultados obtidos nos testes de germinação quando utilizados os lixiviados da madeira impregnada com uma solução de ácido cítrico-hipofosfito (AC) e com uma de ácido cítrico-hipofosfito com sorbitol (AC+S) utilizando sementes de *Lactuca sativa*. Os valores foram obtidos com base nos dados que se encontram nas Tabelas A.25 a A.32 do Anexo. Na Figura 27, é apresentado o índice de germinação calculado na Tabela 9.

Tabela 9: Índice de germinação, média de sementes germinadas, percentual de sementes germinadas, radícula e hipocótilos médios de cada concentração e índice de crescimento radicular.

	Controlo	Não tratada	5% AC	5% AC + S	10% AC	10% AC + S	15% AC	15% AC + S
IG (%)	-	72,26	59,3	46,36	63,19	27,76	26,81	4,94
Média de sementes germinadas (0/20)	19,40	14,60	13,8	15,40	17,40	8,20	17,20	3,40
Sementes germinadas (%)	97	73	69	77	87	41	86	17
Radícula média (mm)	34,89	33,50	29,1	20,37	24,58	22,91	10,55	9,84
Hipocótilo médio (mm)	27,94	31,57	31,5	28,51	28,99	28,23	26,88	25,53
Índice de crescimento radicular	-	0,96	0,83	0,58	0,70	0,66	0,30	0,28

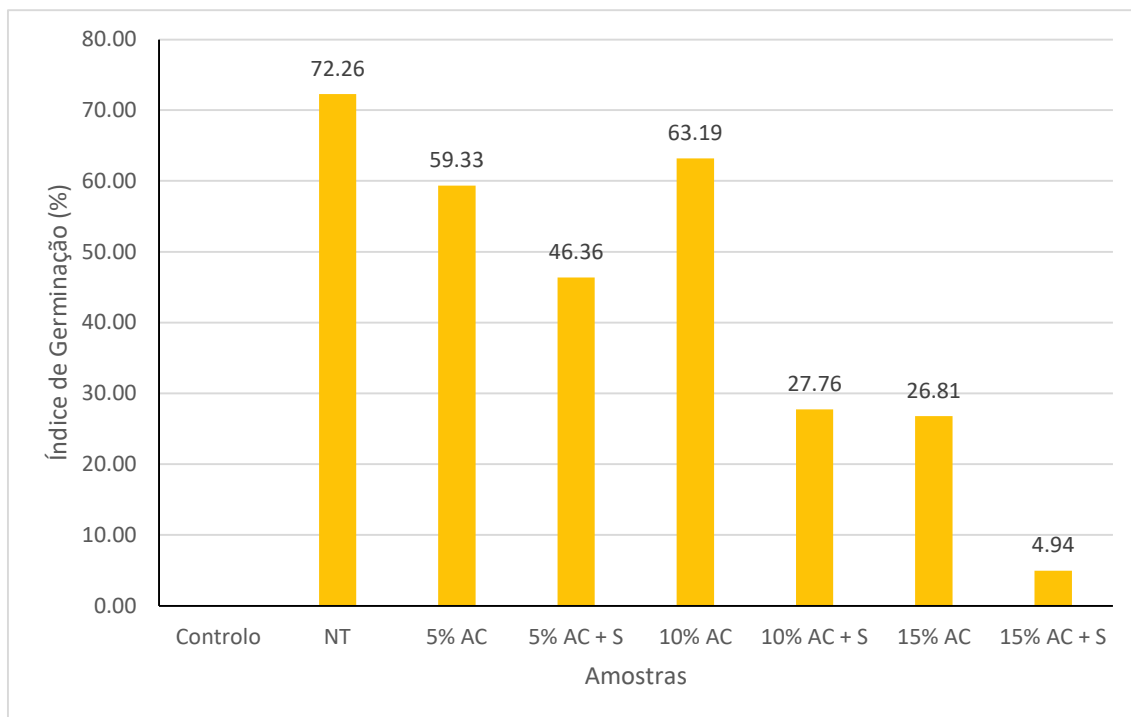


Figura 27: Índice de germinação (%).

A análise da Tabela 9 e da Figura 27 permitem verificar que com o aumento da percentagem de AC e de AC+S o índice de germinação diminui. Por exemplo, nas amostras em que foi adicionado 15% de AC e de AC+S verificou-se uma diminuição de cerca de 21% do índice de germinação. O que permite verificar variações significativas na percentagem de sementes germinadas de acordo com a solução de lixiviado utilizado, demonstrando a influência direta do tipo de lixiviado obtido no tratamento dos provetes na germinação das sementes de *Lactuca sativa*. A diminuição verificada com a introdução do sorbitol na formulação do tratamento mostra o efeito inibitório deste na capacidade de germinação das sementes. Estudos de germinação efetuados por Cruz-Lopes et al. (2015) utilizando sementes de *Lactuca sativa* e o lixiviado obtido pelo tratamento de pinho por impregnação permitiram concluir que o índice de germinação neste trabalho, 67,3%, é semelhante a 10% de AC, 63,19%. Porém, mostram ser inferiores aos valores obtidos relativamente às amostras de madeira de pinho tratadas por um método convencional de autoclave com CCB (ChromiumCopper–Boron), modificadas por tratamento térmico da madeira (Thermowood®) e furfurilada (Kebony®) cujo índice de germinação foi de cerca de 75,3%, 93,5% e 68,7%, respetivamente (Cruz-Lopes et al., 2015). De acordo com Young et al. (2012), uma amostra é classificada como tóxica quando

demonstra inibição no crescimento das sementes, resultando em uma taxa de Índice de Germinação (IG) inferior a 80%. Por outro lado, taxas superiores a 120% são interpretadas como estímulo para o crescimento das sementes. Segundo esta classificação, os lixiviados utilizados neste trabalho nas sementes de *Lactuca sativa* levaram a uma inibição do seu crescimento. Porém, Aguerre & Gavazzo (2012) propuseram um critério para interpretar os valores de IG, dividindo-os em três categorias: $IG \geq 80\%$ não indica substâncias fitotóxicas, ou são encontradas em concentrações muito baixas; $IG < 50\%$ indicam que a presença de substâncias fitotóxicas é forte; e $50\% < IG < 80\%$ indicam uma presença moderada dessas substâncias. O que permite afirmar que os lixiviados utilizados neste trabalho resultantes de soluções AC+S apresentam uma forte presença de substâncias fitotóxicas.

No que se refere ao comprimento médio da radícula, os resultados corroboram a tendência verificada na germinação. As amostras tratadas com AC+S, a concentrações mais elevadas, exibiram reduções significativas no comprimento médio da radícula, de 20,27 mm para 9,87 mm para uma concentração de 5% e 15%, respectivamente. Este fenômeno indica que a presença de AC ou AC+S afeta adversamente o desenvolvimento radicular inicial das plântulas. Nos ensaios realizados por Cruz-Lopes et al. (2015), foi observado que o comprimento médio da radícula foi muito inferior ao verificado neste trabalho. Enquanto nestes ensaios o comprimento médio da radícula variou entre 4,2 e 4,9 mm, no presente trabalho, o comprimento médio da radícula variou entre 10,6 e 34,9 mm.

Como seria de esperar a redução verificada no índice de germinação, indica uma inibição acentuada da capacidade das sementes de *Lactuca sativa* em germinar e desenvolver radículas normais em resposta às condições de tratamento. O índice de crescimento radicular, que compara o crescimento radicular de cada amostra com o controle, conseqüentemente, também evidencia que concentrações mais elevadas de ácido cítrico e ácido cítrico associado ao sorbitol resultaram em índices mais baixos.

Os resultados deste estudo sugerem que o tratamento da madeira com ácido cítrico, especialmente quando associado ao sorbitol, pode promover a inibir a germinação e o crescimento inicial das plântulas. Como tal, a concentração do solvente utilizado no tratamento deve ser cuidadosamente

selecionada para garantir a preservação da madeira sem causar efeitos adversos às plantas. A otimização das condições de tratamento e a minimização dos efeitos colaterais são essenciais para garantir a sustentabilidade e o impacto ambiental a longo prazo.

5. CONCLUSÃO

Este estudo avaliou a eficácia de tratamentos à base de ácido cítrico, associado ou não ao sorbitol, para a preservação e otimização das propriedades da madeira. Os resultados indicaram que os tratamentos com ácido cítrico são promissores em diversas dimensões, incluindo:

1. Estabilidade dimensional, constatou-se que a madeira submetida ao tratamento apresentou uma notável capacidade de redução no inchamento e que esta redução era proporcional à concentração de ácido cítrico, e, conseqüentemente, maiores valores de eficiência anti-inchamento. Essa resistência às variações de humidade sugere que o tratamento melhora a durabilidade da madeira, particularmente em ambientes propensos a oscilações climáticas, o que a torna menos suscetível ao inchamento e à retração.
2. Resistência mecânica à flexão, destaca-se o aumento no módulo de elasticidade, especialmente amostras tratadas com ácido cítrico e sorbitol. Ao mesmo tempo verifica-se uma diminuição da tensão de rotura de cerca de 10% que é ligeiramente atenuada pela ausência do sorbitol.
3. Resistência a agentes bióticos, os ensaios de exposição às térmitas, revelaram que o tratamento com ácido cítrico, notadamente na concentração de 15%, demonstrou ser altamente eficaz na prevenção do ataque desses insetos. Mesmo com a solução a 5% houve melhorias significativas na resistência às térmitas. Este resultado é de especial relevância diante das crescentes preocupações ambientais relacionadas ao uso contínuo de agentes termicidas, evidenciando o potencial do ácido cítrico como uma alternativa mais sustentável. Nos ensaios de exposição aos fungos de podridão, os tratamentos à base de ácido cítrico destacaram-se pela eficácia na resistência ao crescimento fúngico. Os tratamentos aumentaram a resistência da madeira à ação de térmitas e fungos de podridão.

No entanto, os resultados da análise toxicológica indicam que a concentração do tratamento à base de ácido cítrico, especialmente quando associado a sorbitol, afeta negativamente de forma substancial a germinação e crescimento inicial de plântulas. Este resultado salienta a importância do

aprimoramento e meticulosa seleção da concentração do tratamento, visando assegurar a sustentabilidade e minimizar eventuais efeitos adversos ao meio ambiente. Ainda assim, ressalva-se que apesar de os valores elevados do ácido cítrico influenciarem o crescimento das plantas nos ensaios de toxicidade, a sua diluição com as chuvas levaria a que o ácido cítrico se transformasse num material praticamente inócuo ao contrário do que acontece com os produtos preservantes que são tóxicos mesmo a concentrações muito baixas e permanecem por muitos anos no meio ambiente.

Em síntese, os resultados deste estudo sugerem que os tratamentos com ácido cítrico podem ser uma estratégia eficiente e ambientalmente sustentável para a preservação da madeira, sendo, no entanto, de melhorar a resistência à lixiviação. Assim, delineia-se um caminho encorajador para a inovação na indústria de preservação de madeira, alinhado aos princípios de sustentabilidade e eficiência no emprego de recursos.

Este trabalho será apresentado na 11^a Conferência Europeia sobre Modificação da Madeira (ECWM11), que se realizará em Florença, Itália, de 15 a 16 de abril de 2024 com o título de " Pinus pinaster improvement by Citric acid impregnation (Preliminary results)", ver anexo Anexo II.

O artigo "Pinus pinaster improvement by Citric acid impregnation" encontra-se em fase de elaboração para submissão à revista Forests da MDPI (2.9 Impact Factor).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adam, O., Badot, P.-M., Degiorgi, F., & Crini, G. (2009). Mixture toxicity assessment of wood preservative pesticides in the freshwater amphipod *Gammarus pulex* (L.). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72(2), 441–449. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2008.07.017>
- Aguerre, Y. S., & Gavazzo, G. B. (2012). Fitotoxicidad de papel reciclado. Ensayospreliminares. Proceedings of the ABTCP.
- Ahn, S. H., Oh, S. C., Choi, I., Han, G., Jeong, H., Kim, K., Yoon, Y., & Yang, I. (2010). Environmentally friendly wood preservatives formulated with enzymatic-hydrolyzed okara, copper and/or boron salts. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1), 604–611. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.128>
- Appel, J. S. L., Terescova, V., Rodrigues, V. C. B., & Vargas, V. M. F. (2006). Aspectos toxicológicos do preservativo de madeira CCA (arenato de cobre cromatado): Revisão. *Rev. bras. toxicol*, 33–47.
- Araujo, L. V. C. de, Rodrigues, L. C. E., & Paes, J. B. (2000). Características físico-químicas e energéticas da madeira de nim indiano. *Scientia Forestalis*, 57, 153–159.
- Barbooti, M. M., & Al-Sammerrai, D. A. (1986). Thermal decomposition of citric acid. *Thermochimica Acta*, 98, 119–126. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(86\)87081-2](https://doi.org/10.1016/0040-6031(86)87081-2)
- Barbosa, A. P., Nascimento, C. S. do, & Morais, J. W. de. (2007). Estudos de propriedades antitermíticas de extratos brutos de madeira e casca de espécies florestais da Amazônia Central, Brasil. *Acta Amazonica*, 37, 213–218. <https://doi.org/10.1590/S0044-59672007000200006>
- Beck, G. (2020). Leachability and Decay Resistance of Wood Polyesterified with Sorbitol and Citric Acid. *Forests*, 11(6), Artigo 6. <https://doi.org/10.3390/f11060650>
- Bernardi, A. C., & Popoff, O. (2009). Durability of *Pinus elliottii* Wood Impregnated with Quebracho Colorado (*Schinopsis balansae*) Bio-Protectives Extracts and CCA. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 11(2), 107–115. <https://doi.org/10.4067/S0718-221X2009000200002>
- Berube, M.-A., Schorr, D., Ball, R. J., Landry, V., & Blanchet, P. (2018). Determination of In Situ Esterification Parameters of Citric Acid-Glycerol Based Polymers for Wood Impregnation. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(3), 970–979. <https://doi.org/10.1007/s10924-017-1011-8>
- Boonstra, M. J., & Tjeerdsma, B. (2006). Chemical analysis of heat treated softwoods. *Holz Als Roh- Und Werkstoff*, 64(3), 204–211. <https://doi.org/10.1007/s00107-005-0078-4>
- Bossardi, K., & Barreiros, R. M. (2011). Produtos Naturais como Preservantes para Madeiras de Rápido Crescimento – Uma Revisão. *Revista Ciência da*

- Madeira - RCM, 2(2), 109–118. <https://doi.org/10.12953/2177-6830.v02n02a05>
- Brelid, P. L. (2013). Benchmarking and State of the art for Modified wood. 31.
- Buhr, A., Genning, C., & Salthammer, T. (2000). Trace analysis of pentachlorophenol (PCP) in wood and wood-based products – comparison of sample preparation procedures. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 367(1), 73–78. <https://doi.org/10.1007/s002160051601>
- Bultman, J. D., & Schloman, W. W. (1993). The leachability of guayule resin from treated wood. *Industrial Crops and Products*, 2(1), 33–37. [https://doi.org/10.1016/0926-6690\(93\)90008-W](https://doi.org/10.1016/0926-6690(93)90008-W)
- Celoto, M. I. B., Papa, M. de F. S., Sacramento, L. V. S. do, & Celoto, F. J. (2008). Atividade antifúngica de extratos de plantas a *Colletotrichum gloeosporioides*. *Acta Scientiarum. Agronomy*, 30, 01–05. <https://doi.org/10.4025/actasciagron.v30i1.1104>
- Cocker, J., Morton, J., Warren, N., Wheeler, J. P., & Garrod, A. N. I. (2006). Biomonitoring for Chromium and Arsenic in Timber Treatment Plant Workers Exposed to CCA Wood Preservatives. *The Annals of Occupational Hygiene*, 50(5), 517–525. <https://doi.org/10.1093/annhyg/mel009>
- Coles, C. A., Arisi, J. A., Organ, M., & Veinott, G. I. (2014). Leaching of Chromium, Copper, and Arsenic from CCA-Treated Utility Poles. *Applied and Environmental Soil Science*, 2014, e167971. <https://doi.org/10.1155/2014/167971>
- Cruz-Lopes, L. P., Mendes, V., Costa, A., Esteves, B., & Brás, I. P. (2015). TOXICITY OF WASTEWATER OBTAINED FROM DIFFERENT TREATED WOOD. *BOOK OF*, 26.
- Defra Gov. UK. (2012). *An Assessment of the Environmental Impact of Management Options for Waste*.
- Doll, K. M., Shogren, R. L., Willett, J. L., & Swift, G. (2006). Solvent-free polymerization of citric acid and D-sorbitol. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 44(14), 4259–4267. <https://doi.org/10.1002/pola.21535>
- Dubey, B., Townsend, T., & Solo-Gabriele, H. (2007). Impact of Surface Water Conditions on Preservative Leaching and Aquatic Toxicity from Treated Wood Products. *Environmental Science & Technology*, 41(10), 3781–3786. <https://doi.org/10.1021/es062990f>
- EN 84:2020 - Durability of wood and wood-based products - Accelerated ageing of treated wood prior to biological testing - Leaching procedure
- EN 113-1 de 2021 – Durability of wood and wood-based products - Test method against wood destroying basidiomycetes - Part 1: Assessment of biocidal efficacy of wood preservatives
- EN 408:2010 - Timber Structures - Structural Timber And Glued Laminated Timber - Determination Of Some Physical And Mechanical.

Environmental Protection Agency. (2005). Technical Factsheet on: Pentachlorophenol; Environmental Protection Agency.

Essoua, E., Beauregard, R., Amor, B., Blanchet, P., & Landry, V. (2017). Evaluation of environmental impacts of citric acid and glycerol outdoor softwood treatment: Case-study. *Journal of Cleaner Production*, 164. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.125>

Esteves, B. M. de M. L. (2009). A Indústria de Preservação em Portugal. *Millenium*, 36, 7.

Esteves, B., Marques, A. V., Domingos, I., & Pereira, H. (2007). Influence of steam heating on the properties of pine (*Pinus pinaster*) and eucalypt (*Eucalyptus globulus*) wood. *Wood Science and Technology*, 41(3), 193–207. <https://doi.org/10.1007/s00226-006-0099-0>

Esteves, B., Nunes, L., & Pereira, H. (2011). Properties of furfurylated wood (*Pinus pinaster*). *European Journal of Wood and Wood Products*, 69(4), 521-525.

Esteves, B., Nunes, L., Domingos, I., & Pereira, H. (2014a). Comparison between heat treated sapwood and heartwood from *Pinus pinaster*. *European Journal of Wood and Wood Products*, 72(1), 53–60. <https://doi.org/10.1007/s00107-013-0751-y>

Esteves, B., Nunes, L., Domingos, I., & Pereira, H. (2014b). Improvement of termite resistance, dimensional stability and mechanical properties of pine wood by paraffin impregnation. *European Journal of Wood and Wood Products*, 72(5), 609–615. <https://doi.org/10.1007/s00107-014-0823-7>

Esteves, B., & Pereira, H. (2009). Novos métodos de protecção da madeira. Congresso Florestal Nacional, 6o - A Floresta num Mundo Globalizado, 421–428.

FCBA – Institut Technologique ‘Forêt Cellulose Bois-construction Ameublement’. (2011). CTB P+ (Produits de traitement)—Institut Technologique FCBA. <https://www.fcba.fr/>. <https://www.fcba.fr/certifications/ctb-p-produits-de-traitement/>

Feng, X., Xiao, Z., Sui, S., Wang, Q., & Xie, Y. (2014). Esterification of wood with citric acid: The catalytic effects of sodium hypophosphite (SHP). *Holzforschung*, 68. <https://doi.org/10.1515/hf-2013-0122>

Ferrandez-Garcia, M. T., Ferrandez-Garcia, A., Garcia-Ortuño, T., Ferrandez-Garcia, C. E., & Ferrandez-Villena, M. (2020). Influence of Particle Size on the Properties of Boards Made from *Washingtonia Palm* Rachis with Citric Acid. *Sustainability*, 12(12), Artigo 12. <https://doi.org/10.3390/su12124841>

Ferreira, J., Esteves, B., Ribeiro Nunes, L. M., & Domingos, I. (2014). Life cycle assessment of thermally treated and untreated maritime pine boards: A Portuguese case study. <http://repositorio.lnec.pt:8080/xmlui/handle/123456789/1006081>

Ferreira, B. S., Silva, J. V. F., & de Campos, C. I. (2017). Static bending strength of heat-treated and chromated copper arsenate-treated

plywood. *BioResources*, 12(3), 6276-6282.

Filho, C., Figueiredo de Sousa, L. A., Pekelman, H., Costa, C., & Vieira, J. (2019). Responsabilidade socioambiental para o desenvolvimento sustentável no ensino-aprendizagem em engenharia. <https://doi.org/10.36229/978-85-7042-203-3.CAP.16>

Florian, A. (2011). Preservativos de madeira e suas características. *Revista da Madeira*. 127.

Gonzaga, A. L. (2006). Madeira: Uso e conservação. IPHAN. IPHAN/Monumenta.

Gosselin, M., & Zagury, G. J. (2020). Metal(loid)s inhalation bioaccessibility and oxidative potential of particulate matter from chromated copper arsenate (CCA)-contaminated soils. *Chemosphere*, 238, 124557. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124557>

GuiZhen, F., Jian, L., & XianZhu, X. (2000). The intermediate of the crosslinking reaction between wood and polycarboxylic acid. I. Spatial effect and chemical structure of polycarboxylic acid. *Scientia Silvae Sinicae*, 36(4), 51–54.

Guo, W., Xiao, Z., Wentzel, M., Emmerich, L., Xie, Y., & Militz, H. (2019). Modification of Scots pine with activated glucose and citric acid: Physical and mechanical properties. *BioResources*, 14(2), 3445–3458. <https://doi.org/10.15376/biores.14.2.3445-3458>

Hartnik, T., Norli, H. R., Eggen, T., & Breedveld, G. D. (2007). Bioassay-directed identification of toxic organic compounds in creosote-contaminated groundwater. *Chemosphere*, 66(3), 435–443. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.06.031>

Haygreen, J. G., & Bowyer, J. L. (1996). Forest products and wood science: An introduction. *Forest Products and Wood Science: An Introduction.*, Ed. 3. <https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/19960611252>

Hill, C. A. S. (2007a). *Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes*. John Wiley & Sons.

Hill, C. A. S. (2007b). *Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes*. John Wiley & Sons.

Hingston, J. A., Collins, C. D., Murphy, R. J., & Lester, J. N. (2001). Leaching of chromated copper arsenate wood preservatives: A review. *Environmental Pollution*, 111(1), 53–66. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00030-0](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00030-0)

Hyvönen, A., Piltonen, P., & Niinimäki, J. (2006). Tall oil/water – emulsions as water repellents for Scots pine sapwood. *Holz Als Roh- Und Werkstoff*, 64(1), 68–73. <https://doi.org/10.1007/s00107-005-0040-5>

Katović, D., trajković, J., Bischof, S., & Bogoslav, Š. (2004). Alternative agents and methods for chemical modification of wood. *Drvna Industrija*, 55, 175–180.

Kiljunen, S., Koski, A., Kunttu, M., & Valkonen, T. (2011). Impregnation of

chemicals into wood (World Intellectual Property Organization Patente WO2011042609A1). <https://patents.google.com/patent/WO2011042609A1/da>

Kim, G. H., Yun, K. E., & Kim, J. J. (1998). Effect of heat treatment on the decay resistance and the bending properties of radiata pine sapwood. *Material und Organismen*, 32(2), X2-108.

Kraševac, I., Nemeček, N., Lozar Štamcar, M., Kralj Cigić, I., & Prosen, H. (2021). Non-Destructive Detection of Pentachlorophenol Residues in Historical Wooden Objects. *Polymers*, 13(7), Artigo 7. <https://doi.org/10.3390/polym13071052>

Kusumah, S. S., Astari, L., Subyakto, S., Widyorini, R., & Zhao, Z. (2018, março 9). The utilization of citric acid as an environmentally friendly of chemical modification agent of the lignocellulosic materials: A review. <https://www.semanticscholar.org/paper/The-utilization-of-citric-acid-as-an-friendly-of-of-Kusumah-Astari/31c3a5607ce8f4dd0a81d8b572aecde4c3924493>

Lalonde, B. A., Ernst, W., Julien, G., Jackman, P., Doe, K., & Schaefer, R. (2011). A Comparative Toxicity Assessment of Materials Used in Aquatic Construction. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 61(3), 368–375. <https://doi.org/10.1007/s00244-010-9631-1>

Lande, S., Eikenes, M., Westin, M., & Schneider, M. H. (2008). Furfurylation of Wood: Chemistry, Properties, and Commercialization. *Em Development of Commercial Wood Preservatives* (Vol. 982, pp. 337–355). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/bk-2008-0982.ch020>

Larnøy, E., Karaca, A., Gobakken, L. R., & Hill, C. A. S. (2018). Polyesterification of wood using sorbitol and citric acid under aqueous conditions. *International Wood Products Journal*, 9(2), 66–73. <https://doi.org/10.1080/20426445.2018.1475918>

Lee, S. H., Md Tahir, P., Lum, W. C., Tan, L. P., Bawon, P., Park, B.-D., Osman Al Edrus, S. S., & Abdullah, U. H. (2020). A Review on Citric Acid as Green Modifying Agent and Binder for Wood. *Polymers*, 12(8), 1692. <https://doi.org/10.3390/polym12081692>

Lew, K., Acker, J. P., Gabos, S., & Le, X. C. (2010). Biomonitoring of Arsenic in Urine and Saliva of Children Playing on Playgrounds Constructed from Chromated Copper Arsenate-Treated Wood. *Environmental Science & Technology*, 44(10), 3986–3991. <https://doi.org/10.1021/es100128n>

Li, W., Ren, D., Zhang, K., Wang, H., & Yu, Y. (2016). The furfurylation of wood: A nanomechanical study of modified wood cells. http://152.1.0.246/index.php/BioRes/article/view/BioRes_11_2_3614

Machado, G. de O., Calil Júnior, C., Polito, W. L., & Maule, A. J. P. (2006). Preservante natural de madeira para uso na construção civil—Óleo de Neem. *Revista Minerva*, 3(1), 1–8.

Meena, R. K. (2022). Hazardous effect of chemical wood preservatives on environmental conditions, ecological biodiversity and human being and its

alternatives through different botanicals: A Review. 8.

Menezes, W. M. de, Santini, E. J., Souza, J. T. de, Gatto, D. A., & Haselein, C. R. (2014). Modificação térmica nas propriedades físicas da madeira. *Ciência Rural*, 44(6), 1019–1024. <https://doi.org/10.1590/S0103-84782014000600011>

Morais, S., Fonseca, H. M. A. C., Oliveira, S. M. R., Oliveira, H., Gupta, V. K., Sharma, B., & de Lourdes Pereira, M. (2021). Environmental and Health Hazards of Chromated Copper Arsenate-Treated Wood: A Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(11), 5518. <https://doi.org/10.3390/ijerph18115518>

Moreschi, J. C. (2013). *Biodegradação e preservação da madeira*. 4 ed.

Morris, N. M., Catalano, E. A., & Andrews, B. A. K. (1995). FT-IR Determination of degree of esterification in polycarboxylic acid cross-link finishing of cotton. *Cellulose*, 2(1), 31–39. <https://doi.org/10.1007/BF00812770>

Mubarok, M., Militz, H., Dumarçay, S., & Gérardin, P. (2020). Beech wood modification based on in situ esterification with sorbitol and citric acid. *Wood Science and Technology*, 54(3), 479–502. <https://doi.org/10.1007/s00226-020-01172-7>

Nakayama, F. S., Vinyard, S. H., Chow, P., Bajwa, D. S., Youngquist, J. A., Muehl, J. H., & Krzysik, A. M. (2001). Guayule as a wood preservative. *Industrial Crops and Products*, 14(2), 105–111. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(00\)00093-5](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(00)00093-5)

Neves, B. P. das, Oliveira, I. P. de, & Nogueira, J. C. M. (2003). Cultivo e utilização do nim indiano. <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/212487>

NP EN 335:2018 Durabilidade da madeira e de produtos derivados de madeira. Classes de risco: definições, aplicação à madeira maciça e a produtos derivados da madeira

NP 619 – Ensaio de Flexão Estática

Ohgami, N., Yamanoshita, O., Thang, N. D., Yajima, I., Nakano, C., Wenting, W., Ohnuma, S., & Kato, M. (2015). Carcinogenic risk of chromium, copper and arsenic in CCA-treated wood. *Environmental Pollution*, 206, 456–460. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.07.041>

Oi, F. (2022). A Review of the Evolution of Termite Control: A Continuum of Alternatives to Termiticides in the United States with Emphasis on Efficacy Testing Requirements for Product Registration. *Insects*, 13(1), Artigo 1. <https://doi.org/10.3390/insects13010050>

Onuorah, E. O. (2000). The wood preservative potentials of heartwood extracts of *Milicia excelsa* and *Erythrophleum suaveolens*. *Bioresource Technology*, 75(2), 171–173. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00165-0](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00165-0)

Paes, J. B., Souza, A. D. de, Lima, C. R. de, & Medeiros Neto, P. N. de. (2010).

Eficiência dos óleos de nim e mamona contra cupins xilófagos em ensaio de alimentação forçada. *CERNE*, 16, 105–113. <https://doi.org/10.1590/S0104-77602010000100012>

Peyer, S. M., Wolcott, M., & Fenoglio, D. J. (2000). Reducing moisture swell of densified wood with polycarboxylic acid resin. *Aspen Bibliography*, 32.

Rahhal, M. M. H., Ismail, I. A., & Rahmou, A. A. (2007). Efficacy of repeated spray of neem oil for control of gray mold disease of lentil plants caused by *Botrytis cinerea* and on some of the chemical components of lentil seeds. *Journal of Pest Control and Environmental Sciences*, 15, 43–67.

Reimão, D., & Cockcroft, R. (1985). *Wood Preservation in Portugal*. Swedish National Board for Technical Development.

Richardson, B. A. (2002). *Wood Preservation*. Routledge.

Rodrigues, M., Paiva, R., Nogueira, R. C., Martinotto, C., & Silva Júnior, J. M. (2009). Morfogênese in vitro de nim a partir de explantes cotiledonares. *Revista Árvore*, 33, 21–26. <https://doi.org/10.1590/S0100-67622009000100003>

Rowell, R. M., & Ellis, W. D. (1978). Determination of Dimensional Stabilization of Wood Using the Water-Soak Method. *Wood and Fiber Science*, 104–111.

Sandberg, D., Kutnar, A., & Mantanis, G. (2017). Wood modification technologies—A review. *iForest - Biogeosciences and Forestry*, 10(6), 895. <https://doi.org/10.3832/ifor2380-010>

Sattolo, N. M. S., Britto, D. D., & Assis, O. (2010). Quitosana como fungicida em madeiras *Pinus* sp. Empregadas na confecção de caixas “K”. *Brazilian Journal of Food Technology*, 13(2), 128–132.

Schiopu, N., & Tiruta-Barna, L. (2012). 6—Wood preservatives. Em F. Pacheco-Torgal, S. Jalali, & A. Fucic (Eds.), *Toxicity of Building Materials* (pp. 138–165). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9780857096357.138>

Sen, S., Tascioglu, C., & Tırak, K. (2009). Fixation, leachability, and decay resistance of wood treated with some commercial extracts and wood preservative salts. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(2), 135–141. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2008.07.007>

Silva, J. C. (2007). Madeira preservada e seus conceitos. *Revista da Madeira*, 103. http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira_materia.php?num=1061&subject=Prese

Simpson, W., & TenWolde, A. (1999). *Wood handbook: Wood as an engineering material*. Gen. Tech. Rep. FPL–GTR–113, Madison, WI: US Department of Agriculture, Forest Service. Forest Products Laboratory.

Skaar, Ch., & Siau, J. F. (1981). Thermal diffusion of bound water in wood. *Wood Science and Technology*, 15(2), 105–112. <https://doi.org/10.1007/BF00367857>

Takahashi, N., Yoshida, T., Kojima, S., Yamaguchi, S., Ohtsuka, R., Takeda, M.,

- Kosaka, T., & Harada, T. (2018). Pathological and Clinical Pathological Changes Induced by Four-week, Repeated-dose, Oral Administration of the Wood Preservative Chromated Copper Arsenate in Wistar Rats. *Toxicologic Pathology*, 46(3), 312–323. <https://doi.org/10.1177/0192623318765392>
- Teles, C. D. de M., & Ferreira, O. P. (2010). Preservação da madeira: Práticas brasileiras do passado e oportunidades de pesquisa para o futuro. *Resgate: Revista Interdisciplinar de Cultura*, 18(2), Artigo 2. <https://doi.org/10.20396/resgate.v18i20.8645694>
- Temiz, A., Alfredsen, G., Eikenes, M., & Terziev, N. (2008). Decay resistance of wood treated with boric acid and tall oil derivatives. *Bioresource Technology*, 99(7), 2102–2106. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.08.052>
- Townsend, T., Tolaymat, T., Solo-Gabriele, H., Dubey, B., Stook, K., & Wadanambi, L. (2004). Leaching of CCA-treated wood: Implications for waste disposal. *Journal of Hazardous Materials*, 114(1), 75–91. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.06.025>
- Treu, A., Larnøy, E., & Militz, H. (2009). Leaching of new environmental friendly wood protection agents. *Proceedings of the 5th Meeting of the Nordic-Baltic Network in Wood Material Science and Engineering (WSE)*, 33–40.
- Treu, A., Militz, H., & Breyne, S. (2001). Royal-treatment—Scientific background and practical application. *COST Action E22 Conference*, Reinbek.
- Vidal, J. M., Evangelista, W. V., Silva, J. de C., & Jankowsky, I. P. (2015). Preservação de madeiras no Brasil: Histórico, cenário atual e tendências. *Ciência Florestal*, 25, 257–271. <https://doi.org/10.1590/1980-509820152505257>
- Vukusic, S. B., Katovic, D., Schramm, C., Trajkovic, J., & Sefc, B. (2006). Polycarboxylic acids as non-formaldehyde anti-swelling agents for wood. *60(4)*, 439–444. <https://doi.org/10.1515/HF.2006.069>
- Walker, J. C. F. (1993). Timber preservation. In J. C. F. Walker, B. G. Butterfield, J. M. Harris, T. A. G. Langrish, & J. M. Uprichard (Eds.), *Primary Wood Processing: Principles and practice* (pp. 285–320). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-015-8110-3_9
- Weiss, H. F. (1916). *The preservation of structural timber*. McGraw-Hill book Company, Incorporated.
- Xie, Y., Krause, A., Militz, H., Turkulin, H., Richter, K., & Mai, C. (2007). Effect of treatments with 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxy-ethyleneurea (DMDHEU) on the tensile properties of wood. *Holzforschung*, 61, 43–50. <https://doi.org/10.1515/HF.2007.008>
- Yang, C. Q., Wang, X., & Kang, I.-S. (1997). Ester Crosslinking of Cotton Fabric by Polymeric Carboxylic Acids and Citric Acid. *Textile Research Journal*, 67(5), 334–342. <https://doi.org/10.1177/004051759706700505>
- Young, B. J., Riera, N. I., Beily, M. E., Bres, P. A., Crespo, D. C., & Ronco, A. E. (2012). Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal

residues on *Lactuca sativa*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 76, 182–186. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.09.019>

Zabel, R. A., & Morrell, J. J. (2012). *Wood Microbiology: Decay and Its Prevention*. Academic Press.

Zheng, W., Wang, X., Yu, H., Tao, X., Zhou, Y., & Qu, W. (2011). Global Trends and Diversity in Pentachlorophenol Levels in the Environment and in Humans: A Meta-Analysis. *Environmental Science & Technology*, 45(11), 4668–4675. <https://doi.org/10.1021/es1043563>

Zhu, B.-Z., Shechtman, S., & Chevion, M. (2001). Synergistic cytotoxicity between pentachlorophenol and copper in a bacterial model. *Chemosphere*, 45(4), 463–470. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00582-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00582-8)

ANEXO I

Tabelas dos ensaios de estabilidade dimensional

Tabela A. 1: Resultados dos ensaios de estabilidade dimensional para provetes não tratados.

Não tratada				
Amostras	ANT.01	ANT.02	ANT.03	ANT.04
Massa (g)	5,0641	5,1509	5,0859	5,1753
Axial (mm)	21,05	21,31	20,73	21,17
Tangencial (mm)	19,78	19,74	19,79	19,75
Radial (mm)	19,76	19,71	19,76	19,81
1º Imersão				
Massa 2h (g)	7,2309	7,3865	7,1903	7,3163
Axial 2h (mm)	21,30	21,58	20,97	21,54
Tangencial 2h (mm)	21,39	21,34	21,25	21,36
Radial 2h (mm)	20,78	20,79	20,97	20,63
S 2h tangencial (%)	8,14	8,11	7,38	8,15
S 2h radial (%)	5,16	5,48	6,12	4,14
S 2h total (%)	15,07	15,47	15,27	14,60
Massa 24h (g)	8,5495	8,6792	8,6267	8,7555
Axial 24h (mm)	21,21	21,29	20,72	21,11
Tangencial 24h (mm)	21,30	21,29	21,32	21,53
Radial 24h (mm)	20,81	20,91	20,94	20,80
S 24h tangencial (%)	7,68	7,85	7,73	9,01
S 24h radial (%)	5,31	6,09	5,97	5,00
S 24h total (%)	14,27	14,31	14,11	14,14

Após secagem em estufa				
Massa (g)	5,0160	5,1050	5,1050	5,1170
Axial (mm)	21,01	21,29	20,72	21,01
Tangencial (mm)	19,70	19,64	19,74	19,79
Radial (mm)	19,48	19,48	19,58	19,48
Perda de massa - WL (%)	0,95	0,89	-0,38	1,13

2º Imersão				
Massa 2h (g)	7,6293	7,7460	7,6905	7,8388
Axial 2h (mm)	21,23	21,42	20,86	21,13
Tangencial 2h (mm)	21,86	21,40	21,56	21,77
Radial 2h (mm)	20,73	20,77	20,93	20,71
S 2h tangencial (%)	10,96	8,96	9,22	10,01
S 2h radial (%)	6,42	6,62	6,89	6,31
S 2h total (%)	19,32	16,89	17,54	17,62
Massa 24h (g)	7,9060	8,0060	7,9630	8,1230
Axial 24h (mm)	21,07	21,31	20,88	21,07
Tangencial 24h (mm)	21,49	21,53	21,44	21,55
Radial 24h (mm)	20,79	20,77	20,87	20,71
S 24h tangencial (%)	9,09	9,62	8,61	8,89
S 24h radial (%)	6,72	6,62	6,59	6,31
S 24h total (%)	16,75	16,99	16,66	16,10

Após secagem em estufa				
Massa (g)	4,9814	5,0645	5,0261	5,0923
Axial (mm)	21,00	21,18	20,67	20,99
Tangencial (mm)	19,89	19,86	19,98	19,89
Radial (mm)	19,46	19,43	19,53	19,42
WL total (%)	1,63	1,68	1,18	1,60

Tabela A. 2: Resultados dos ensaios de estabilidade dimensional para provetes com 5% de ácido cítrico.

5% Ácido Cítrico				
Amostras	A5.01	A5.02	A5.03	A5.04
Massa antes do tratamento (g)	4,9705	5,2070	5,0387	4,8764
Axial antes do tratamento (mm)	20,83	21,16	20,97	20,13
Tangencial antes do tratamento (mm)	19,84	19,81	19,82	19,70
Radial antes do tratamento (mm)	19,76	19,71	19,72	19,71
Massa depois do tratamento (g)	5,2894	5,5197	5,3727	5,2010
Axial depois do tratamento (mm)	20,91	21,37	21,15	20,18
Tangencial depois do tratamento (mm)	20,22	20,08	20,12	20,26
Radial depois do tratamento (mm)	20,08	20,02	20,07	20,00
Ganho de massa (WPG) (%)	6,42	6,01	6,63	6,66
1º Imersão				
Massa 2h (g)	7,9160	8,2325	7,8903	7,6911
Axial 2h (mm)	20,93	21,40	21,17	20,23
Tangencial 2h (mm)	21,66	21,56	21,38	22,07
Radial 2h (mm)	20,96	21,45	21,09	20,84
S 2h tangencial (%)	7,12	7,37	6,26	8,93
S 2h radial (%)	4,38	6,19	5,08	4,20
S 2h total (%)	11,92	14,17	11,77	13,79
Massa 24h (g)	8,5894	8,8425	8,6011	8,3160
Axial 24h (mm)	21,18	21,41	21,42	20,66
Tangencial 24h (mm)	21,53	21,46	21,48	21,47
Radial 24h (mm)	21,14	21,21	21,04	20,92
S 24h tangencial (%)	6,48	6,87	6,76	5,97
S 24h radial (%)	5,28	5,00	4,83	4,60
S 24h total (%)	13,55	12,43	13,35	13,48

Após secagem em estufa				
Massa (g)	5,1755	5,3979	5,2526	5,0843
Axial (mm)	20,96	21,40	21,42	20,16
Tangencial (mm)	20,27	20,23	20,27	20,01
Radial (mm)	19,94	19,90	19,93	19,84
WL (%)	2,15	2,21	2,24	2,24

2º Imersão				
Massa 2h (g)	7,9116	8,2548	7,9577	7,7466
Axial 2h (mm)	21,08	21,48	21,14	20,18
Tangencial 2h (mm)	21,93	21,80	21,89	21,57
Radial 2h (mm)	21,04	20,95	21,13	21,37
S 2h tangencial (%)	8,19	7,76	7,99	7,80
S 2h radial (%)	5,52	5,28	6,02	7,71
S 2h total (%)	14,81	13,87	13,00	16,22
Massa 24h (g)	8,5306	8,8376	8,5410	8,2908
Axial 24h (mm)	20,95	21,35	21,10	20,30
Tangencial 24h (mm)	21,65	21,85	21,57	21,44
Radial 24h (mm)	21,13	20,89	21,05	21,31
S 24h tangencial (%)	6,81	8,01	6,41	7,15
S 24h radial (%)	5,97	4,97	5,62	7,41
S 24h total (%)	13,13	13,12	10,71	15,88

Após secagem em estufa				
Massa (g)	5,1402	5,2285	5,2153	5,0428
Axial (mm)	20,82	21,37	21,06	20,20
Tangencial (mm)	20,27	20,19	20,16	20,04
Radial (mm)	19,94	19,86	19,88	19,92
WL total (%)	2,82	2,63	2,93	3,04

Tabela A. 3: Resultados dos ensaios de estabilidade dimensional para provetes com 10% de ácido cítrico.

10% Ácido Cítrico				
Amostras	A10.01	A10.02	A10.03	A10.04
Massa A.T. (g)	5,0278	5,0098	5,1068	5,1360
Axial A.T. (mm)	20,74	21,00	21,05	21,06
Tangencial A.T. (mm)	19,81	19,77	19,85	19,88
Radial A.T. (mm)	19,70	19,73	19,75	19,74
Massa D.T. (g)	5,8769	5,8462	5,9245	5,9531
Axial D.T. (mm)	21,33	21,27	21,18	21,44
Tangencial D.T. (mm)	20,81	20,59	20,54	20,56
Radial D.T. (mm)	20,28	20,25	20,25	20,25
WPG (%)	16,89	16,70	16,01	15,91
1º Imersão				
Massa 2h (g)	7,7451	7,7457	7,9871	7,9297
Axial 2h (mm)	21,39	21,27	21,18	21,52
Tangencial 2h (mm)	21,34	21,33	21,38	21,45
Radial 2h (mm)	20,84	20,88	21,04	20,81
S 2h tangencial (%)	2,55	3,59	4,09	4,33
S 2h radial (%)	2,76	3,11	3,90	2,77
S 2h total (%)	5,67	6,82	8,15	7,61
Massa 24h (g)	8,7122	8,7694	8,7699	8,8409
Axial 24h (mm)	21,42	21,34	21,38	21,75
Tangencial 24h (mm)	21,48	21,59	21,54	21,53
Radial 24h (mm)	21,26	21,23	20,89	20,93
S 24h tangencial (%)	3,22	4,86	4,87	4,72
S 24h radial (%)	4,83	4,84	3,16	3,36
S 24h total (%)	8,66	10,29	9,20	9,80

Após secagem em estufa				
Massa (g)	5,5848	5,5523	5,6242	5,6589
Axial (mm)	21,35	21,14	21,16	21,23
Tangencial (mm)	20,43	20,42	20,60	20,47
Radial (mm)	20,14	20,20	20,08	20,15
WL (%)	4,97	5,03	5,07	4,94

2º Imersão				
Massa 2h (g)	7,9778	7,9291	8,1563	8,1235
Axial 2h (mm)	21,44	21,15	21,24	21,57
Tangencial 2h (mm)	21,57	21,55	21,58	21,64
Radial 2h (mm)	21,07	21,07	20,89	20,82
S 2h tangencial (%)	5,58	5,53	4,76	5,72
S 2h radial (%)	4,62	4,31	4,03	3,33
S 2h total (%)	10,92	10,13	9,40	10,98
Massa 24h (g)	8,7564	8,7828	8,805	8,8904
Axial 24h (mm)	21,27	21,45	21,37	21,42
Tangencial 24h (mm)	21,54	21,69	21,54	21,88
Radial 24h (mm)	21,38	20,94	20,89	20,83
S 24h tangencial (%)	5,43	6,22	4,56	6,89
S 24h radial (%)	6,16	3,66	4,03	3,37
S 24h total (%)	11,51	11,73	9,86	11,48

Após secagem em estufa				
Massa (g)	5,5211	5,4752	5,5532	5,5947
Axial (mm)	21,34	21,10	21,14	21,24
Tangencial (mm)	20,43	20,42	20,29	20,37
Radial (mm)	20,14	20,09	20,07	20,07
WL total (%)	6,05	6,35	6,27	6,02

Tabela A. 4: Resultados dos ensaios de estabilidade dimensional para provetes com 15% de ácido cítrico.

15% Ácido Cítrico				
Amostras	A15.01	A15.02	A15.03	A15.04
Massa A.T. (g)	5,1518	5,0997	4,9708	4,9517
Axial A.T. (mm)	21,23	21,10	20,79	20,45
Tangencial A.T. (mm)	19,89	19,92	19,82	19,64
Radial A.T. (mm)	19,72	19,78	19,77	19,75
Massa D.T. (g)	6,5276	6,4241	6,3047	6,2767
Axial D.T. (mm)	21,98	21,62	21,41	20,80
Tangencial D.T. (mm)	20,95	20,87	21,25	20,63
Radial D.T. (mm)	20,65	20,46	20,60	20,55
WPG (%)	26,71	25,97	26,83	26,76
1º Imersão				
Massa 2h (g)	7,9098	7,8881	7,8079	7,6416
Axial 2h (mm)	21,47	21,46	21,26	20,96
Tangencial 2h (mm)	21,35	21,88	21,45	21,23
Radial 2h (mm)	20,83	21,06	21,28	21,84
S 2h tangencial (%)	1,91	4,84	0,94	2,91
S 2h radial (%)	0,87	2,93	3,30	6,28
S 2h total (%)	0,41	7,12	3,54	10,21
Massa 24h (g)	9,0291	8,9795	8,8648	8,6236
Axial 24h (mm)	21,55	21,66	21,42	21,04
Tangencial 24h (mm)	21,55	22,11	21,56	21,38
Radial 24h (mm)	20,96	21,16	21,45	21,48
S 24h tangencial (%)	2,86	5,94	1,46	3,64
S 24h radial (%)	1,50	3,42	4,13	4,53
S 24h total (%)	2,37	9,77	5,69	9,58

Após secagem em estufa				
Massa (g)	6,051	5,9481	5,7842	5,7712
Axial (mm)	21,45	21,46	21,08	20,83
Tangencial (mm)	20,92	21,31	20,65	20,39
Radial (mm)	20,38	20,32	20,57	20,33
WL (%)	7,30	7,41	8,26	8,05

2ª Imersão				
Massa 2h (g)	7,8869	7,9171	7,6933	7,7951
Axial 2h (mm)	21,50	21,33	21,13	20,89
Tangencial 2h (mm)	21,52	21,79	21,93	21,29
Radial 2h (mm)	20,84	20,85	21,09	21,16
S 2h tangencial (%)	2,87	2,25	6,20	4,41
S 2h radial (%)	2,26	2,61	2,53	4,08
S 2h total (%)	5,44	4,28	9,14	8,99
Massa 24h (g)	9,1171	9,0655	8,8991	8,7401
Axial 24h (mm)	21,86	21,39	20,89	20,89
Tangencial 24h (mm)	22,02	22,22	21,70	21,72
Radial 24h (mm)	21,06	21,07	21,52	21,47
S 24h tangencial (%)	5,26	4,27	5,08	6,52
S 24h radial (%)	3,34	3,69	4,62	5,61
S 24h total (%)	10,85	7,77	8,95	12,82

Após secagem em estufa				
Massa (g)	5,8988	5,8034	5,6332	5,6121
Axial (mm)	21,31	21,35	21,15	20,68
Tangencial (mm)	20,58	20,58	20,56	20,33
Radial (mm)	20,22	20,21	20,38	20,23
WL total (%)	9,63	9,66	10,65	10,59

Tabela A. 5: Resultados dos ensaios de estabilidade dimensional para provetes com 5% de ácido cítrico e sorbitol.

5% Ácido Cítrico + Sorbitol				
Amostras	A5S.01	A5S.02	A5S.03	A5S.04
Massa A.T. (g)	4,9612	5,1185	5,1974	4,9843
Axial A.T. (mm)	20,82	21,20	21,15	21,12
Tangencial A.T. (mm)	19,81	19,75	19,79	19,84
Radial A.T. (mm)	19,76	19,71	19,79	19,76
Massa D.T. (g)	5,4159	5,6554	5,7171	5,4625
Axial D.T. (mm)	20,84	21,09	21,13	20,91
Tangencial D.T. (mm)	20,11	20,16	20,06	20,20
Radial D.T. (mm)	19,96	19,94	20,01	19,93
WPG (%)	9,17	10,49	10,00	9,59
1º Imersão				
Massa 2h (g)	8,1390	8,1651	8,1349	8,0532
Axial 2h (mm)	20,88	21,24	21,16	20,98
Tangencial 2h (mm)	21,39	21,49	21,26	21,28
Radial 2h (mm)	20,72	20,79	20,75	20,83
S 2h tangencial (%)	6,36	6,60	5,98	5,35
S 2h radial (%)	3,81	4,26	3,70	4,52
S 2h total (%)	10,63	11,93	10,06	10,47
Massa 24h (g)	8,8107	9,0475	9,1205	8,9124
Axial 24h (mm)	20,82	21,21	21,17	20,98
Tangencial 24h (mm)	21,36	21,38	21,54	21,64
Radial 24h (mm)	20,93	20,92	20,96	20,75
S 24h tangencial (%)	6,22	6,05	7,38	7,13
S 24h radial (%)	4,86	4,91	4,75	4,11
S 24h total (%)	11,27	11,90	12,69	11,91

Após secagem em estufa				
Massa (g)	5,2561	5,4725	5,5326	5,3048
Axial (mm)	20,91	21,16	21,18	20,96
Tangencial (mm)	20,08	20,08	20,10	20,14
Radial (mm)	19,84	19,82	19,86	19,84
WL (%)	2,95	3,23	3,23	2,89
2ª Imersão				
Massa 2h (g)	8,1218	8,249	8,3425	8,196
Axial 2h (mm)	20,96	21,11	21,27	20,91
Tangencial 2h (mm)	21,39	21,46	21,46	21,37
Radial 2h (mm)	20,91	21,17	20,96	21,09
S 2h tangencial (%)	6,52	6,87	6,77	6,11
S 2h radial (%)	5,39	6,81	5,54	6,30
S 2h total (%)	12,54	13,88	13,16	12,52
Massa 24h (g)	8,8469	9,0423	9,1057	8,8994
Axial 24h (mm)	20,87	21,06	21,20	20,96
Tangencial 24h (mm)	21,48	21,49	21,52	21,87
Radial 24h (mm)	20,81	21,25	20,89	20,83
S 24h tangencial (%)	6,97	7,02	7,06	8,59
S 24h radial (%)	4,89	7,21	5,19	4,99
S 24h total (%)	11,99	14,20	12,72	14,01
Após secagem em estufa				
Massa (g)	5,1775	5,3910	5,4462	5,2230
Axial (mm)	20,76	21,13	21,16	20,94
Tangencial (mm)	20,08	20,07	20,06	20,18
Radial (mm)	19,86	19,80	19,84	19,79
WL total (%)	4,40	4,68	4,74	4,38

Tabela A. 6: Resultados dos ensaios de estabilidade dimensional para provetes com 10% de ácido cítrico e sorbitol.

10% Ácido Cítrico + Sorbitol				
Amostras	A10S.01	A10S.02	A10S.03	A10S.04
Massa A.T. (g)	5,0621	4,9589	5,0977	5,1737
Axial A.T. (mm)	20,96	20,91	20,77	21,79
Tangencial A.T. (mm)	19,83	19,80	19,85	19,78
Radial A.T. (mm)	19,93	19,79	19,78	19,77
Massa D.T. (g)	6,0682	5,9462	6,0856	6,2093
Axial D.T. (mm)	20,96	21,12	20,92	21,67
Tangencial D.T. (mm)	20,58	20,47	20,49	20,45
Radial D.T. (mm)	20,30	20,33	20,24	20,28
WPG (%)	19,88	19,91	19,38	20,02
1º Imersão				
Massa 2h (g)	7,9514	7,8987	8,0436	8,1323
Axial 2h (mm)	21,13	21,00	20,82	21,99
Tangencial 2h (mm)	21,38	21,42	21,34	21,35
Radial 2h (mm)	21,53	20,87	21,42	20,70
S 2h tangencial (%)	3,89	4,64	4,15	4,40
S 2h radial (%)	6,06	2,66	5,83	2,07
S 2h total (%)	11,08	6,81	9,69	8,14
Massa 24h (g)	9,3090	9,2149	9,3863	9,5492
Axial 24h (mm)	20,94	20,85	20,94	21,95
Tangencial 24h (mm)	21,45	21,46	21,56	21,41
Radial 24h (mm)	20,80	20,77	21,19	21,05
S 24h tangencial (%)	4,23	4,84	5,22	4,69
S 24h radial (%)	2,46	2,16	4,69	3,80
S 24h total (%)	6,69	5,74	10,27	10,07

Após secagem em estufa				
Massa (g)	5,7974	5,6420	5,8050	5,9128
Axial (mm)	20,89	20,86	20,79	21,57
Tangencial (mm)	20,26	20,22	20,29	20,26
Radial (mm)	20,01	20,09	20,01	20,06
WL (%)	4,46	5,12	4,61	4,78
2º Imersão				
Massa 2h (g)	7,9204	7,9243	8,0960	8,3351
Axial 2h (mm)	20,91	20,91	20,94	21,79
Tangencial 2h (mm)	21,39	21,34	21,39	21,62
Radial 2h (mm)	20,64	20,94	20,91	20,72
S 2h tangencial (%)	5,58	5,54	5,42	6,71
S 2h radial (%)	3,15	4,23	4,50	3,29
S 2h total (%)	9,01	10,27	10,96	11,35
Massa 24h (g)	9,2869	9,1691	9,3110	9,5232
Axial 24h (mm)	21,33	20,98	21,07	21,80
Tangencial 24h (mm)	21,66	22,01	21,59	21,74
Radial 24h (mm)	21,37	20,88	21,13	20,83
S 24h tangencial (%)	6,91	8,85	6,41	7,31
S 24h radial (%)	6,80	3,93	5,60	3,84
S 24h total (%)	16,58	13,78	13,88	12,61
Após secagem em estufa				
Massa (g)	5,6798	5,5264	5,6903	5,7890
Axial (mm)	20,88	20,84	20,79	21,53
Tangencial (mm)	20,24	20,22	20,29	20,19
Radial (mm)	19,87	20,05	19,99	20,00
WL total (%)	6,40	7,06	6,50	6,77

Tabela A. 7: Resultados dos ensaios de estabilidade dimensional para provetes com 15% de ácido cítrico e sorbitol.

15% Ácido Cítrico + Sorbitol				
Amostras	A15S.01	A15S.02	A15S.03	A15S.04
Massa A.T. (g)	4,7939	4,9490	4,9278	5,0271
Axial A.T. (mm)	20,44	21,21	20,98	21,12
Tangencial A.T. (mm)	19,58	19,58	19,56	19,58
Radial A.T. (mm)	19,55	19,56	19,56	19,56
Massa D.T. (g)	6,5420	6,7949	6,6674	6,8064
Axial D.T. (mm)	20,97	21,50	21,31	21,42
Tangencial D.T. (mm)	20,66	20,71	20,66	20,71
Radial D.T. (mm)	20,49	20,43	20,56	20,48
WPG (%)	36,47	37,30	35,30	35,39
1º Imersão				
Massa 2h (g)	7,9544	8,0926	8,1575	8,1438
Axial 2h (mm)	20,70	21,62	21,22	21,31
Tangencial 2h (mm)	21,29	21,42	21,33	21,28
Radial 2h (mm)	20,78	20,55	20,64	21,10
S 2h tangencial (%)	3,05	3,43	3,24	2,75
S 2h radial (%)	1,42	0,59	0,39	3,03
S 2h total (%)	3,16	4,62	3,21	5,32
Massa 24h (g)	9,9677	10,1927	10,1212	10,1471
Axial 24h (mm)	20,90	21,45	21,25	21,32
Tangencial 24h (mm)	21,62	21,52	21,62	21,46
Radial 24h (mm)	21,05	20,83	20,71	20,82
S 24h tangencial (%)	4,65	3,91	4,65	3,62
S 24h radial (%)	2,73	1,96	0,73	1,66
S 24h total (%)	7,15	5,70	5,11	4,85

Após secagem em estufa				
Massa (g)	6,0362	6,2603	6,1466	6,2635
Axial (mm)	20,79	21,41	21,27	21,22
Tangencial (mm)	20,41	20,50	20,44	20,49
Radial (mm)	20,11	20,11	20,11	20,11
WL (%)	7,73	7,87	7,81	7,98

2º Imersão				
Massa 2h (g)	8,1182	8,0030	8,3565	8,2762
Axial 2h (mm)	20,65	21,44	21,29	21,32
Tangencial 2h (mm)	21,48	21,31	21,48	21,43
Radial 2h (mm)	21,06	20,94	20,59	20,54
S 2h tangencial (%)	5,24	3,95	5,09	4,59
S 2h radial (%)	4,72	4,13	2,39	2,14
S 2h total (%)	9,47	8,39	7,70	7,33
Massa 24h (g)	9,6482	9,9279	9,8543	9,9958
Axial 24h (mm)	20,43	21,39	21,51	21,85
Tangencial 24h (mm)	21,65	21,90	21,61	21,54
Radial 24h (mm)	20,73	20,83	21,11	20,91
S 24h tangencial (%)	6,08	6,83	5,72	5,12
S 24h radial (%)	3,08	3,58	4,97	3,98
S 24h total (%)	7,45	10,55	12,23	12,55

Após secagem em estufa				
Massa (g)	5,8265	6,0434	5,9394	6,0502
Axial (mm)	20,62	21,33	21,19	21,33
Tangencial (mm)	20,41	20,50	20,42	20,49
Radial (mm)	20,06	20,04	20,04	20,07
WL (%)	10,94	11,06	10,92	11,11

Tabela A. 8: Resultados médios dos ensaios de estabilidade dimensional.

	Não tratada	5% AC	10% AC	15% AC	5% AC + Sorbitol	10% AC + Sorbitol	15% AC + Sorbitol
WGP (%)	-	6,43	16,38	26,57	9,81	19,80	36,12
1ª imersão							
S 2h tangencial (%)	7,95	7,42	3,64	2,65	6,07	4,27	3,12
S 2h radial (%)	5,23	4,96	3,13	3,35	4,07	4,15	1,35
S 2h total (%)	15,10	12,91	7,06	5,32	10,77	8,93	4,08
ASE 2h tangencial (%)	-	6,56	54,18	66,64	23,55	46,25	60,75
ASE 2h radial (%)	-	5,03	40,02	35,98	22,10	20,51	74,08
ASE 2h total (%)	-	14,50	53,23	64,78	28,68	40,88	73,01
S 24h tangencial (%)	8,07	6,63	4,42	3,48	6,70	4,75	4,21
S 24h radial (%)	5,59	5,76	4,05	3,40	4,66	3,28	1,77
S 24h total (%)	14,21	13,20	9,49	6,85	11,94	8,19	5,70
ASE 24h tangencial (%)	-	19,20	45,28	56,94	17,06	41,20	47,88
ASE 24h radial (%)	-	11,89	27,63	39,32	16,69	41,36	68,35
ASE 24h total (%)	-	7,07	33,20	51,77	15,94	42,33	59,86
WL (%)	0,93	2,21	5,00	7,76	3,07	4,74	7,85

2ª imersão							
S 2h tangencial (%)	9,79	7,93	5,40	3,93	6,57	5,81	4,72
S 2h radial (%)	6,36	6,13	4,07	2,87	6,01	3,79	3,34
S 2h total (%)	17,62	14,48	10,36	6,96	13,03	10,39	8,22
ASE 2h tangencial (%)	-	18,93	44,86	59,81	32,90	40,61	51,80
ASE 2h radial (%)	-	3,57	35,98	54,88	5,46	40,36	47,41
ASE 2h total (%)	-	17,83	41,21	60,48	26,07	41,00	53,33
S 24h tangencial (%)	9,05	7,09	5,78	5,28	7,41	7,37	5,94
S 24h radial (%)	6,36	5,99	4,31	4,31	5,57	5,04	3,90
S 24h total (%)	16,40	13,21	11,14	10,10	13,23	14,21	10,70
ASE 24h tangencial (%)	-	21,65	36,20	41,64	18,13	18,61	34,41
ASE 24h radial (%)	-	5,75	32,26	32,17	12,40	20,72	38,61
ASE 24h total (%)	-	19,46	32,06	38,45	19,35	13,35	34,79
WL total (%)	1,52	2,86	6,17	10,13	4,55	6,68	11,01

Tabelas dos ensaios de resistência à flexão

Tabela A. 9: Resultados dos ensaios de resistência à flexão para os provetes não tratados.

Não tratada				
Amostras	NT.01	NT.02	NT.03	NT.04
Massa (g)	61,6344	65,2667	66,8538	61,0554
Radial (mm)	20,58	20,24	20,03	20,04
Tangencial (mm)	20,29	20,26	20,25	20,20
Carga de rotura (kgf)	372,60	421,50	396,53	325,68
Resistência à flexão (MPa)	370,53	427,25	406,49	335,07
Módulo de elasticidade (MPa)	13282,05	11698,61	11179,99	9389,39

Tabela A. 10: Resultados dos ensaios de resistência à flexão para os provetes com 5% de ácido cítrico.

5% Ácido Cítrico				
Amostras	5.01	5.02	5.03	5.04
Massa seca (g)	63,0627	59,4458	59,4310	60,6233
Radial seca (mm)	19,80	19,79	19,90	19,81
Tangencial seca (mm)	19,64	19,79	19,69	19,79
Massa impregnada (g)	67,4611	63,5197	64,5115	64,8937
Radial impregnada (mm)	20,24	20,07	20,10	20,11
Tangencial impregnada (mm)	20,14	20,25	20,13	20,28
Retenção (%)	6,97	6,85	8,55	7,04
Carga de rotura (kgf)	384,40	287,30	357,70	325,80
Resistência à flexão (MPa)	393,52	293,93	369,05	331,84
Módulo de elasticidade (MPa)	15095,47	15567,56	16027,39	15101,95

Tabela A. 11: Resultados dos ensaios de resistência à flexão para os provetes com 10% de ácido cítrico.

10% Ácido Cítrico				
Amotras	10.01	10.02	10.03	10.04
Massa seca (g)	59,0417	61,9813	59,7589	59,1170
Radial seca (mm)	19,85	19,97	19,67	19,81
Tangencial seca (mm)	19,90	19,77	19,62	19,65
Massa impregnada (g)	68,8788	70,5408	69,5621	68,2163
Radial impregnada (mm)	20,63	20,28	20,17	20,41
Tangencial impregnada (mm)	20,43	20,32	20,26	20,38
Retenção (%)	16,66	13,81	16,40	15,39
Carga de rotura (kgf)	271,20	237,10	360,10	367,60
Resistência à flexão (MPa)	265,98	238,68	366,28	365,90
Módulo de elasticidade (MPa)	14756,10	15595,54	15282,41	15735,24

Tabela A. 12: Resultados dos ensaios de resistência à flexão para os provetes com 15% de ácido cítrico.

15% Ácido Cítrico				
Amostrs	15.01	15.02	15.03	15.04
Massa seca (g)	64,3495	61,1201	59,2123	61,1525
Radial seca (mm)	19,68	19,80	19,62	19,78
Tangencial seca (mm)	19,80	19,84	19,77	19,64
Massa impregnada (g)	75,5287	75,9480	71,0010	73,9847
Radial impregnada (mm)	20,90	20,79	20,31	20,64
Tangencial impregnada (mm)	20,68	20,84	20,50	20,50
Retenção (%)	17,37	24,26	19,91	20,98
Carga de rotura (kgf)	250,60	257,60	265,80	389,10
Resistência à flexão (MPa)	237,73	242,53	263,28	379,25
Módulo de elasticidade (MPa)	14827,07	14807,40	16837,36	16583,97

Tabela A. 13: Resultados dos ensaios de resistência à flexão para os provetes com 5% e ácido cítrico e sorbitol.

5% Ácido Cítrico + Sorbitol				
Amostras	5S.01	5S.02	5S.03	5S.04
Massa seca (g)	61,1480	60,2244	59,5200	59,3346
Radial seca (mm)	19,90	19,68	19,65	19,44
Tangencial seca (mm)	19,84	19,67	19,53	19,41
Massa impregnada (g)	66,9143	65,2470	65,4870	65,9394
Radial impregnada (mm)	20,07	20,00	19,98	19,84
Tangencial impregnada (mm)	20,08	20,33	19,96	19,83
Retenção (%)	9,43	8,34	10,03	11,13
Carga de rotura (kgf)	334,91	346,87	346,17	340,60
Resistência à flexão (MPa)	347,49	353,78	364,41	365,03
Módulo de elasticidade (MPa)	14928,33	16032,66	17509,47	17056,55

Tabela A. 14: Resultados dos ensaios de resistência à flexão para os provetes com 10% e ácido cítrico e sorbitol.

10% Ácido Cítrico + Sorbitol				
Amostras	10S.01	10S.02	10S.03	10S.04
Massa seca (g)	60,2828	63,4609	62,6889	61,3503
Radial seca (mm)	19,62	19,59	19,66	19,60
Tangencial seca (mm)	19,52	19,57	19,59	19,38
Massa impregnada (g)	68,8264	72,3545	74,1318	72,0533
Radial impregnada (mm)	20,07	20,07	20,36	20,26
Tangencial impregnada (mm)	20,13	20,22	20,40	20,06
Retenção (%)	14,17	14,01	18,25	17,45
Carga de rotura (kgf)	353,02	319,94	396,47	432,66
Resistência à flexão (MPa)	364,76	328,13	394,95	445,44
Módulo de elasticidade (MPa)	17906,17	17451,83	18795,25	16703,84

Tabela A. 15: Resultados dos ensaios de resistência à flexão para os provetes com 15% e ácido cítrico e sorbitol.

15% Ácido Cítrico + Sorbitol				
Amostras	15S.01	15S.02	15S.03	15S.04
Massa seca (g)	59,2523	60,8420	60,5907	61,2718
Radial seca (mm)	19,60	19,43	19,50	19,53
Tangencial seca (mm)	19,60	19,59	19,55	19,54
Massa impregnada (g)	74,3645	70,2799	74,5187	74,7605
Radial impregnada (mm)	20,45	20,07	20,38	20,26
Tangencial impregnada (mm)	20,55	20,28	20,50	20,43
Retenção (%)	25,50	15,51	22,99	22,01
Carga de rotura (kgf)	334,25	348,89	357,71	352,91
Resistência à flexão (MPa)	327,48	356,06	353,10	352,31
Módulo de elasticidade (MPa)	17327,92	16739,43	17566,83	16995,44

Tabelas dos ensaios de resistência às térmitas

Tabela A. 16: Resultados dos ensaios de resistência às térmitas para o controle.

Controlo					
Provete	CT01	CT02	CT03	CT04	CT05
Massa inicial (g)	1,518	1,687	2,167	1,588	1,944
Massa final (g)	1,541	1,899	2,441	1,796	2,023
Massa seca (g)	1,211	1,373	1,846	1,178	1,535
Teor de água	27,25	38,31	32,23	52,46	31,79
TDM	1,32	1,47	1,89	1,39	1,70
TML	0,11	0,10	0,04	0,21	0,16
Perda massa (%)	8,575	6,729	2,374	14,987	9,509
Colónia	C1	C2	C3	C5	C4
N inicial	150	150	150	150	150
N final	90	95	80	115	123
Sobrevivência (%)	60,00	63,33	53,33	76,67	82,00
Ataque	4	4	4	4	4

Tabela A. 17: Resultados dos ensaios de resistência às térmitas para os provetes não tratados.

Não tratado					
Provete	NT.T01	NT.T02	NT.T03	NT.T04	NT.T05
Massa inicial (g)	1,868	1,989	2,098	2,189	2,142
Massa final (g)	1,868	2,092	2,189	3,258	2,613
Massa seca (g)	1,499	1,739	1,723	1,792	1,784
Teor de água	24,62	20,30	27,05	81,81	46,47
TDM	1,64	1,75	1,84	1,92	1,88
TML	0,14	0,01	0,12	0,13	0,10
Perda massa (%)	8,669	0,492	6,530	6,828	5,209
Colónia	C4	C1	C5	C4	C5
N inicial	150	150	150	150	150
N final	131	0	108	115	109
Sobrevivência (%)	87,33	0,00	72,00	76,67	72,67
Ataque	4	1	4	4	4

Tabela A. 18: Resultados dos ensaios de resistência às térmitas para os provetes com 5% de ácido cítrico.

5% Ácido Cítrico					
Provete	5.T01	5.T02	5.T03	5.T04	5.T05
Massa inicial (g)	2,152	2,007	2,213	2,015	2,301
Massa final (g)	3,282	3,339	3,309	3,212	3,405
Massa seca (g)	1,9	1,777	1,975	1,786	2,056
Teor de água	72,74	87,90	67,54	79,84	65,61
TDM	1,92	1,79	1,98	1,80	2,06
TML	0,02	0,02	0,00	0,01	0,00
Perda massa (%)	1,156	0,876	0,087	0,770	-0,033
Colônia	C4	C4	C1	C5	C1
N inicial	150	150	150	150	150
N final	0	0	0	11	0
Sobrevivência (%)	0,00	0,00	0,00	7,33	0,00
Ataque	2	1	0	1	0

Tabela A. 19: Resultados dos ensaios de resistência às térmitas para os provetes com 10% de ácido cítrico.

10% Ácido Cítrico					
Provete	10.T01	10.T02	10.T03	10.T04	10.T05
Massa inicial (g)	2,329	2,228	2,332	2,258	2,355
Massa final (g)	3,256	3,204	3,6	3,143	3,262
Massa seca (g)	1,999	1,893	1,993	1,933	2,011
Teor de água	62,88	69,26	80,63	62,60	62,21
TDM	2,08	1,99	2,08	2,02	2,10
TML	0,08	0,10	0,09	0,08	0,09
Perda massa (%)	3,891	4,862	4,303	4,142	4,382
Colônia	C4	C4	C1	C1	C5
N inicial	150	150	150	150	150
N final	0	0	0	0	0
Sobrevivência (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ataque	0	1	0	0	1

Tabela A. 20; Resultados dos ensaios de resistência às térmitas para os provetes com 15% de ácido cítrico.

15% Ácido Cítrico					
Provete	15.T01	15.T02	15.T03	15.T04	15.T05
Massa inicial (g)	2,601	2,421	2,611	2,673	2,877
Massa final (g)	3,385	3,142	3,377	3,513	3,701
Massa seca (g)	2,163	1,946	2,163	2,213	2,428
Teor de água	56,50	61,46	56,13	58,74	52,43
TDM	2,28	2,12	2,29	2,34	2,52
TML	0,12	0,18	0,13	0,13	0,09
Perda massa (%)	5,140	8,312	5,504	5,562	3,734
Colônia	C4	C4	C1	C5	C5
N inicial	150	150	150	150	150
N final	0	0	0	0	0
Sobrevivência (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ataque	0	0	0	0	0

Tabelas dos ensaios de resistência aos fungos de podridão

Tabela A. 21: Resultados dos ensaios de resistência aos fungos de podridão para os provetes não tratados.

Não tratado							
Provete	M.inicial	M.final	M.seco	Teor em água	M.inicial teórico	Perda de massa	PM corrigida
NT.F01	1,002	1,837	0,872	110,67	0,880	0,953	2,81
NT.F02	0,899	1,076	0,683	57,54	0,790	13,532	15,39
NT.F03	1,007	2,081	0,904	130,20	0,885	-2,172	-0,31
NT.F04	1,048	1,229	0,926	32,72	0,921	-0,564	1,29
NT.F05	1,059	1,252	0,938	33,48	0,930	-0,809	1,05
NT.F06	1,042	1,063	0,706	50,57	0,916	22,887	24,75
NT.F07	1,004	1,308	0,888	47,30	0,882	-0,663	1,20
NT.F08	0,898	1,104	0,797	38,52	0,789	-1,012	0,85
NT.F09	0,886	1,12	0,785	42,68	0,778	-0,839	1,02
NT.F10	0,942	1,202	0,83	44,82	0,828	-0,281	1,58
TNT.F01	1,754	1,756	1,126	55,95	1,531	26,430	28,94
TNT.F02	1,782	1,917	1,302	47,24	1,555	16,267	18,77
TNT.F03	1,773	1,93	1,35	42,96	1,547	12,739	15,25
TNT.F04	1,7	1,971	1,507	30,79	1,483	-1,591	0,92
TNT.F05	1,808	1,963	1,333	47,26	1,578	15,506	18,01
TNT.F06	1,8	1,88	1,308	43,73	1,571	16,722	19,23
TNT.F07	1,423	1,793	1,18	51,95	1,242	4,968	7,48
TNT.F08	1,691	1,746	1,109	57,44	1,476	24,841	27,35
TNT.F09	1,722	1,824	1,19	53,28	1,503	20,803	23,31
TNT.F10	1,666	1,923	1,063	80,90	1,454	26,877	29,38

Tabela A. 22: Resultados dos ensaios de resistência aos fungos de podridão para os provetes com 5% de ácido cítrico.

5% Ácido Cítrico							
Provete	M.inicial	M.final	M.seco	Teor em água	M.inicial teórico	Perda de massa	PM corrigida
5.F01	1,056	1,991	0,916	117,36	0,943	2,889	1,25
5.F02	0,918	1,742	0,797	118,57	0,820	2,803	1,16
5.F03	1,002	2,031	0,864	135,07	0,895	3,465	1,83
5.F04	1,097	2,106	0,961	119,15	0,980	1,926	0,29
5.F05	0,925	1,806	0,796	126,88	0,826	3,659	2,02
5.F06	1,051	1,886	0,913	106,57	0,939	2,746	1,11
5.F07	1,124	2,077	0,981	111,72	1,004	2,290	0,65
5.F08	1,142	2,113	0,997	111,94	1,020	2,261	0,62
5.F09	1,021	2,019	0,881	129,17	0,912	3,397	1,76
5.F10	0,92	1,715	0,802	113,84	0,822	2,406	0,77
T5.F01	1,657	2,298	1,476	55,69	1,446	-2,084	0,42
T5.F02	1,623	1,986	1,428	39,08	1,416	-0,833	1,67
T5.F03	1,826	2,073	1,559	32,97	1,593	2,155	4,66
T5.F04	1,833	2,029	1,566	29,57	1,599	2,091	4,60
T5.F05	2,012	2,245	1,707	31,52	1,756	2,770	5,28
T5.F06	1,571	1,772	1,343	31,94	1,371	2,030	4,54
T5.F07	1,703	1,94	1,393	39,27	1,486	6,259	8,77
T5.F08	1,936	2,199	1,705	28,97	1,689	-0,928	1,58
T5.F09	2,028	2,294	1,754	30,79	1,770	0,882	3,39
T5.F10	1,774	2,022	1,575	28,38	1,548	-1,747	0,76

Tabela A. 23: Resultados dos ensaios de resistência aos fungos de podridão para os provetes com 10% e ácido cítrico.

10% Ácido Cítrico							
Provete	M.inicial	M.final	M.seco	Teor em água	M.inicial teórico	Perda de massa	PM corrigida
10.F01	1,239	2,184	1,009	116,45	1,106	8,811	1,96
10.F02	1,161	2,113	0,949	122,66	1,037	8,472	1,62
10.F03	1,218	2,112	0,984	114,63	1,088	9,538	2,69
10.F04	1,007	1,852	0,798	132,08	0,899	11,265	4,41
10.F05	1,035	1,827	0,828	120,65	0,924	10,420	3,57
10.F06	1,037	1,969	0,862	128,42	0,926	6,922	0,07
10.F07	1,19	2,047	0,969	111,25	1,063	8,821	1,97
10.F08	1,076	1,765	0,864	104,28	0,961	10,087	3,24
10.F09	1,159	1,988	0,927	114,46	1,035	10,439	3,59
10.F10	1,208	2,042	0,99	106,26	1,079	8,233	1,38
T10.F01	1,63	2,044	1,426	43,34	1,422	-0,259	2,25
T10.F02	2,087	2,403	1,846	30,17	1,821	-1,368	1,14
T10.F03	1,772	2,062	1,564	31,84	1,546	-1,150	1,36
T10.F04	1,866	2,57	1,655	55,29	1,628	-1,643	0,86
T10.F05	1,615	1,98	1,408	40,63	1,409	0,087	2,59
T10.F06	1,567	1,791	1,338	33,86	1,367	2,146	4,65
T10.F07	1,998	2,269	1,752	29,51	1,743	-0,492	2,02
T10.F08	1,48	1,795	1,305	37,55	1,291	-1,051	1,46
T10.F09	1,684	1,926	1,426	35,06	1,469	2,956	5,46
T10.F10	1,921	3,295	1,665	97,90	1,676	0,670	3,18

Tabela A. 24: Resultados dos ensaios de resistência aos fungos de podridão para os provetes com 15% de ácido cítrico.

15% Ácido Cítrico							
Provete	M.inicial	M.final	M.seco	Teor em água	M.inicial teórico	Perda de massa	PM corrigida
15.F01	1,293	2,078	0,963	115,78	1,134	15,044	2,92
15.F02	1,105	1,771	0,852	107,86	0,969	12,049	-0,08
15.F03	1,229	1,946	0,933	108,57	1,077	13,405	1,28
15.F04	1,237	2,086	0,964	116,39	1,084	11,106	-1,02
15.F05	1,34	2,057	1,038	98,17	1,175	11,640	-0,49
15.F06	1,285	2,06	0,966	113,25	1,127	14,249	2,12
15.F07	1,404	2,221	1,067	108,15	1,231	13,311	1,18
15.F08	1,196	2,033	0,899	126,14	1,048	14,258	2,13
15.F09	1,367	2,189	1,058	106,90	1,198	11,716	-0,41
15.F10	1,36	2,123	1,051	102,00	1,192	11,849	-0,28
T15.F01	1,624	1,875	1,372	36,66	1,417	3,181	5,69
T15.F02	1,716	1,988	1,519	30,88	1,497	-1,446	1,06
T15.F03	1,617	1,849	1,364	35,56	1,411	3,329	5,84
T15.F04	2,007	2,271	1,76	29,03	1,751	-0,498	2,01
T15.F05	1,53	1,905	1,354	40,69	1,335	-1,419	1,09
T15.F06	2,326	2,621	2,071	26,56	2,030	-2,038	0,47
T15.F07	1,74	2,226	1,546	43,98	1,518	-1,825	0,68
T15.F08	1,438	1,621	1,265	28,14	1,255	-0,815	1,69
T15.F09	1,784	2,036	1,531	32,98	1,557	1,650	4,16
T15.F10	1,628	1,926	1,439	33,84	1,421	-1,298	1,21

Tabelas dos ensaios de análise toxicológica

Tabela A. 25: Resultados para os ensaios de análise toxicológica do controlo.

Controlo I																				
Radícula (mm)	4	4	4	1	4	4	1	3	5	4	3	9	4	7	3	1	3	2	3	0
	8	2	0	0	5	5	4	5	0	0	5	5	5	7	6	2	0	0	3	0
Hipocótilo (mm)	2	2	3	5	3	2	2	2	3	2	2	2	2	3	2	3	3	5	2	0
	8	8	0	0	0	5	6	9	0	5	5	7	5	4	2	3	0	5	7	0
Controlo II																				
Radícula (mm)	4	5	1	3	1	3	4	2	3	4	3	4	3	3	4	3	3	3	4	3
	5	5	3	7	8	5	4	5	7	0	1	1	0	6	3	8	0	8	0	2
Hipocótilo (mm)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3	2
	4	5	6	8	7	9	7	6	6	8	6	4	6	8	0	3	1	3	1	4
Controlo III																				
Radícula (mm)	2	3	2	2	2	3	4	4	5	5	4	3	4	3	2	3	3	4	1	0
	9	6	8	4	5	7	0	7	5	5	9	7	1	7	0	2	1	6	0	0
Hipocótilo (mm)	3	2	3	3	2	2	3	2	2	3	2	2	3	3	2	2	3	2	2	0
	2	9	4	1	3	6	2	7	0	0	4	8	1	3	9	8	3	4	9	0
Controlo IV																				
Radícula (mm)	3	5	3	4	3	5	3	1	2	4	3	3	3	3	3	3	2	3	1	0
	0	0	5	2	6	0	5	0	0	2	8	2	5	6	7	0	5	5	0	0
Hipocótilo (mm)	3	2	3	2	3	3	3	2	3	2	3	2	1	2	2	3	3	2	2	0
	0	5	5	8	0	1	0	0	0	8	2	9	7	9	3	0	5	5	5	0
Controlo V																				
Radícula (mm)	3	5	3	4	3	5	3	1	2	4	3	3	3	3	3	3	2	3	1	0
	0	0	5	2	6	0	5	0	0	2	8	2	5	6	7	0	5	5	0	0
Hipocótilo (mm)	3	2	3	3	2	3	3	3	2	3	2	2	3	2	2	3	2	3	3	3
	6	9	0	0	6	8	0	0	3	0	0	8	1	5	9	7	6	1	0	5
Média de sementes germinadas																				19,40
Média do comprimento radicular (mm)																				34,89
Média do comprimento do hipocótilo (mm)																				27,94

Tabela A. 26: Resultados para os ensaios de análise toxicológica dos provetes não tratados.

Não tratada I																				
Radícula (mm)	42	42	12	15	24	23	41	41	50	37	19	29	49	15	0	0	0	0	0	0
Hipocótilo (mm)	33	34	35	30	26	28	31	29	29	36	27	31	37	23	0	0	0	0	0	0
Não tratada II																				
Radícula (mm)	20	50	42	32	40	37	32	44	39	49	32	12	47	0	0	0	0	0	0	0
Hipocótilo (mm)	38	44	33	32	35	36	38	32	30	32	34	18	28	0	0	0	0	0	0	0
Não tratada III																				
Radícula (mm)	16	8	14	41	33	31	33	45	43	18	24	34	46	31	13	0	0	0	0	0
Hipocótilo (mm)	36	36	41	33	32	34	32	30	32	25	31	32	29	34	29	0	0	0	0	0
Não tratada IV																				
Radícula (mm)	43	42	23	34	50	33	12	29	41	49	16	38	26	41	44	43	0	0	0	0
Hipocótilo (mm)	28	35	26	28	37	31	35	32	31	32	34	26	31	33	33	19	0	0	0	0
Não tratada V																				
Radícula (mm)	45	45	33	27	47	43	46	47	42	39	36	28	33	16	7	0	0	0	0	0
Hipocótilo (mm)	33	30	39	25	37	32	37	32	32	18	32	28	37	24	30	0	0	0	0	0
Média de sementes germinadas																14,60				
Média do comprimento radicular (mm)																33,50				
Média do comprimento do hipocótilo (mm)																31,57				

Tabela A. 27: Resultados para os ensaios de análise toxicológica dos provetes com 5% de ácido cítrico.

5% Ácido Cítrico I																				
Radícula (mm)	24	26	40	16	18	30	35	25	26	28	38	9	10	34	23	0	0	0	0	0
Hipocótilo (mm)	31	38	34	34	33	25	32	30	30	29	40	33	25	36	34	0	0	0	0	0
5% Ácido Cítrico II																				
Radícula (mm)	28	9	20	35	34	27	18	39	41	19	28	29	19	36	0	0	0	0	0	0
Hipocótilo (mm)	27	36	26	35	38	30	26	28	36	28	50	18	34	35	0	0	0	0	0	0
5% Ácido Cítrico III																				
Radícula (mm)	38	19	31	31	37	26	21	39	34	33	30	34	0	0	0	0	0	0	0	0
Hipocótilo (mm)	29	33	29	33	33	21	29	33	27	35	31	33	0	0	0	0	0	0	0	0
5% Ácido Cítrico IV																				
Radícula (mm)	35	17	38	44	16	44	36	37	30	29	35	37	30	25	23	0	0	0	0	0
Hipocótilo (mm)	38	35	32	32	32	26	37	27	34	26	31	38	25	31	27	0	0	0	0	0
5% Ácido Cítrico V																				
Radícula (mm)	44	29	22	19	35	20	29	37	33	41	16	27	37	0	0	0	0	0	0	0
Hipocótilo (mm)	30	36	30	30	30	35	28	35	27	37	30	33	28	0	0	0	0	0	0	0
Média de sementes germinadas																13,80				
Média do comprimento radicular (mm)																29,10				
Média do comprimento do hipocótilo (mm)																31,51				

Tabela A. 28: Resultados para os ensaios de análise toxicológica dos provetes com 10% de ácido cítrico.

10% Ácido Cítrico I																			
Radícula (mm)	2	3	2	2	2	3	2	2	3	3	3	2	2	2	1	1			
	8	9	6	0	3	4	0	7	8	1	8	3	5	1	9	8	9	0	0
Hipocótilo (mm)	2	2	2	3	3	3	2	2	2	2	2	2	3	2	2	2	2		
	9	6	8	0	1	6	8	9	7	9	5	8	0	9	8	6	1	0	0
10% Ácido Cítrico II																			
Radícula (mm)	1	3	1	2	1	3	2	1		1	1	1	2	3	2	1	2		
	8	0	8	7	9	3	1	9	7	8	9	0	2	0	8	5	7	3	3
Hipocótilo (mm)	3	3	2	2	2	3	3	2	2	2	3	3	2	2	2	2	2		
	1	0	8	8	9	2	0	9	8	8	1	0	5	4	7	6	9	7	9
10% Ácido Cítrico III																			
Radícula (mm)	2	2	1	2	3	3	3	3	1	2	2	2	2	1	1				
	9	6	9	4	2	0	3	7	7	8	4	6	0	6	3	0	0	0	0
Hipocótilo (mm)	3	3	3	2	3	2	3	3	2	1	3	4	3	2	2				
	6	5	1	7	5	8	7	9	3	8	1	9	0	9	9	0	0	0	0
10% Ácido Cítrico IV																			
Radícula (mm)	1	3	3	2	2	3	2	3	3	2	2	2	2	3	4	2	2		
	3	7	0	4	7	1	8	1	0	9	4	0	4	6	4	4	7	0	0
Hipocótilo (mm)	2	3	3	2	3	2	2	3	3	2	2	2	2	2	2	2	1		
	7	3	0	8	8	6	8	1	8	6	6	6	4	8	6	8	7	0	0
10% Ácido Cítrico V																			
Radícula (mm)		3	1	2	3	3	2	1	1	2	1	2	2	4	3	4	1	2	2
	6	4	8	8	0	0	2	9	8	2	6	6	4	0	3	3	0	7	2
Hipocótilo (mm)	3	3	2	2	2	3	3	2	5	2	3	2	4	2	3	2	1	3	2
	3	3	8	7	5	3	3	6	0	4	7	9	3	0	7	2	9	1	6
Média de sementes germinadas																			17,40
Média do comprimento radicular (mm)																			24,58
Média do comprimento do hipocótilo (mm)																			28,99

Tabela A. 29: Resultados para os ensaios de análise toxicológica dos provetes com 15% de ácido cítrico.

15% Ácido Cítrico I																		
Radícula (mm)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Hipocótilo (mm)	6	5	8	5	1	4	3	1	5	4	2	5	3	2	2	0	0	0
Radícula (mm)	2	2	2	2	2	2	3	2	2	2	2	2	2	2	2			
Hipocótilo (mm)	9	3	1	6	1	7	2	6	7	7	4	6	6	3	6	0	0	0
15% Ácido Cítrico II																		
Radícula (mm)	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2				2	2	
Hipocótilo (mm)	0	2	1	6	9	2	6	7	3	6	3	8	3	3	5	2	8	0
Radícula (mm)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3	2
Hipocótilo (mm)	6	3	5	7	6	5	3	6	3	6	2	8	6	5	4	6	1	6
15% Ácido Cítrico III																		
Radícula (mm)	1	1		1	1	2	1	1	1		1	1		1		1	1	1
Hipocótilo (mm)	4	0	4	7	2	5	0	5	3	2	4	4	5	3	8	6	0	8
Radícula (mm)	2	1	2	3	3	2	2	2	2	3	2	1	3	2	2	2	2	2
Hipocótilo (mm)	3	6	6	0	1	7	3	6	8	1	8	7	0	9	5	9	9	5
15% Ácido Cítrico IV																		
Radícula (mm)	4	0	1	4	8	5	5	7	4	8	2	5	0	6	5	0	0	0
Hipocótilo (mm)	2	3	3	3	2	2	3	3	2	2	2	2	2	2	1			
Radícula (mm)	3	0	1	0	5	8	0	0	8	5	8	8	5	9	5	0	0	0
Hipocótilo (mm)																		
15% Ácido Cítrico V																		
Radícula (mm)	2	1	1			1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Hipocótilo (mm)	0	8	0	7	2	3	6	1	4	3	5	9	5	0	2	5	5	5
Radícula (mm)	3	2	2	2	3	2	3	2	3	3	2	3	2	2	2	3	2	3
Hipocótilo (mm)	4	7	8	9	0	7	2	9	6	1	7	0	9	7	7	8	8	0
Média de sementes germinadas																		17,20
Média do comprimento radicular (mm)																		10,55
Média do comprimento do hipocótilo (mm)																		26,88

Tabela A. 30: Resultados para os ensaios de análise toxicológica dos provetes com 5% de ácido cítrico e sorbitol.

5% Ácido Cítrico + Sorbitol I																			
Radícula (mm)	2	1	2	3	1	3	2	3	2	1	2	2	2	1	0	0	0	0	0
	0	7	7	5	7	0	5	0	5	5	0	4	6	7	0	0	0	0	0
Hipocótilo (mm)	2	2	2	2	2	2	2	3	0	3	3	2	3	2	0	0	0	0	0
	5	3	6	5	8	6	5	2	0	0	0	6	4	3	0	0	0	0	0
5% Ácido Cítrico + Sorbitol II																			
Radícula (mm)	9	1	2	1	1	2	2	1	2	1	3	1	1	0	0	0	0	0	0
		7	0	1	8	4	9	5	4	8	0	6	2	0	0	0	0	0	0
Hipocótilo (mm)	2	2	2	2	2	2	2	3	2	2	3	2	2	0	0	0	0	0	0
	8	7	5	7	5	8	6	0	8	5	0	9	3	0	0	0	0	0	0
5% Ácido Cítrico + Sorbitol III																			
Radícula (mm)	1	1	2	1	3	1	2	3	3	1	2	1	2	2	2	1	2	1	0
	3	5	8	5	0	0	3	4	1	3	6	9	4	1	1	0	4	8	0
Hipocótilo (mm)	2	2	2	2	3	2	3	1	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3	0
	8	5	8	6	0	5	0	6	9	8	3	6	1	1	0	1	4	2	0
5% Ácido Cítrico + Sorbitol IV																			
Radícula (mm)	2	2	3	2	2	1	2	2	3	2	2	1	1	2	7	2	2	3	0
	5	0	0	0	4	5	2	4	2	2	6	5	0	1	6	0	8	0	0
Hipocótilo (mm)	2	2	3	3	3	3	1	2	3	3	3	3	3	3	3	2	3	3	0
	5	9	2	0	8	2	8	2	5	4	4	7	2	0	0	9	2	2	0
5% Ácido Cítrico + Sorbitol V																			
Radícula (mm)	1	7	2	1	2	2	6	2	2	2	2	1	1	5	0	0	0	0	0
	5		0	3	5	4		0	8	5	6	0	2						
Hipocótilo (mm)	3	3	3	3	3	2	3	2	3	3	1	3	2	5	0	0	0	0	0
	0	3	5	2	0	9	6	7	4	1	9	1	8	0	0	0	0	0	0
Média de sementes germinadas																			15,40
Média do comprimento radicular (mm)																			20,37
Média do comprimento do hipocótilo (mm)																			28,51

Tabela A. 31: Resultados para os ensaios de análise toxicológica dos provetes com 10% de ácido cítrico e sorbitol.

10% Ácido Cítrico + Sorbitol I																			
Radícula (mm)	28	15	20	25	32	35	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hipocótilo (mm)	29	33	32	30	34	30	22	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10% Ácido Cítrico + Sorbitol II																			
Radícula (mm)	30	10	35	30	23	20	35	10	15	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hipocótilo (mm)	25	20	27	35	27	30	32	25	30	25	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10% Ácido Cítrico + Sorbitol III																			
Radícula (mm)	20	15	25	24	30	30	32	25	29	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hipocótilo (mm)	30	25	35	28	31	30	29	30	26	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10% Ácido Cítrico + Sorbitol IV																			
Radícula (mm)	25	30	30	25	28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hipocótilo (mm)	25	30	28	25	27	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10% Ácido Cítrico + Sorbitol V																			
Radícula (mm)	8	7	24	27	20	30	13	10	7	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hipocótilo (mm)	29	30	28	31	17	32	27	25	31	22	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Média de sementes germinadas																			8,20
Média do comprimento radicular (mm)																			22,91
Média do comprimento do hipocótilo (mm)																			28,23

Tabela A. 32: Resultados para os ensaios de análise toxicológica dos provetes com 15% de ácido cítrico e sorbitol.

15% Ácido Cítrico + Sorbitol I																			
Radícula (mm)	10	7	5	9	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hipocótilo (mm)	27	26	27	28	24	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15% Ácido Cítrico + Sorbitol II																			
Radícula (mm)	8	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hipocótilo (mm)	31	27	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15% Ácido Cítrico + Sorbitol III																			
Radícula (mm)	7	12	5	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hipocótilo (mm)	24	27	32	22	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15% Ácido Cítrico + Sorbitol IV																			
Radícula (mm)	5	15	15	11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hipocótilo (mm)	25	27	18	24	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15% Ácido Cítrico + Sorbitol V																			
Radícula (mm)	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hipocótilo (mm)	20	25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Média de sementes germinadas																			3,40
Média do comprimento radicular (mm)																			9,84
Média do comprimento do hipocótilo (mm)																			25,53

ANEXO II

(Artigo a apresentar em Congresso Internacional)

***Pinus pinaster* improvement by Citric acid impregnation (Preliminary results)**

Mariana Sell¹, Lina Nunes², Luisa Cruz-Lopes¹ and Bruno Esteves¹

CERNAS Research Centre, Polytechnic Institute of Viseu, 3504-510 Viseu, Portugal; E:

bruno@estgv.ipv.pt, lvalente@estgv.ipv.pt

Structures Department, National Laboratory for Civil Engineering, Av. do Brasil, 101, 1700-066

Lisbon, Portugal and 10 cE3c, Centre for Ecology, Evolution and Environmental Changes,

Azorean Biodiversity Group, University of Azores, 9700-042 Angra do Heroísmo, Portugal. E:

linanunes@lnec.pt

Keywords: Bending strength, Citric acid, EMC, *Pinus pinaster*,

ABSTRACT

Recent studies indicate the use of citric acid as a new form of modification by wood impregnation (Lee et al. 2020). The reaction mechanism between wood and citric acid involves a two-step esterification where the anhydride is first formed, followed by the reaction of this cyclic anhydride with hydroxyl groups in wood and ester bonds are formed. The cross-linking esterification reaction process of polycarboxylic acid and wood is confirmed by quantitative analysis of the cross-linking reaction process and reaction parameters (degree of esterification, carbonyl ratio and degree of cross-linking) in a study by (Fang et al. 2000) in which the hydroxyl groups in the carboxylic groups of polycarboxylic acid are first dehydrated to create an anhydride and then the hydroxyl groups in the anhydride and wood engage in a nucleophilic substitution reaction to create an ester.

In general, the modification of wood by citric acid can result in several improvements for treated wood. The substance can be used alone or in combination with other reagents to modify wood more effectively, such as glycerol, glucose, and sorbitol (Lee et al. 2020). *Pinus pinaster* sapwood was impregnated with 5%, 10% and 15% citric acid solutions and similar concentrations of para-toluene-sulphonic acid (p-TSA). After impregnation the samples were cured at 140 °C for 10 hours. Sample number and dimensions are presented in Table 1.

Table 1: Number and dimension of samples used in the tests.

Sample	Radial [mm]	Tangential [mm]	Longitudinal [mm]	Number
Termites	10	10	30	10+10 ^a
Fungi	10	5	30	20+20
Dimensional stability	20	20	20	5+5
Mechanical Tests	20	20	250	10+10

^aUntreated + treated,

The swelling was determined during 3 wet and dry cycles for untreated and treated wood. Bending strength was determined in accordance to EN 310 standard but using smaller samples (table 1).

The increase in mass of treated samples after the curing process was approximately 7%, 16% and 21% for 5%, 10% and 15% citric acid solutions.

The wood modification by citric acid resulted in an improvement of thickness swelling of *Pinus pinaster* wood for 5%, 10% and 15% citric acid solutions. The improvements were

higher for higher citric acid concentrations. After the first cycle the improvements on thickness swelling for 15% citric acid reached less than 50% swelling than the initial untreated wood. After the wet-dry cycles the thickness swelling improvements were reduced probably due to citric acid lixiviation. Nevertheless after 3 cycles the thickness swelling of 15% citric acid samples still presented a 35% lower thickness swelling than untreated wood.

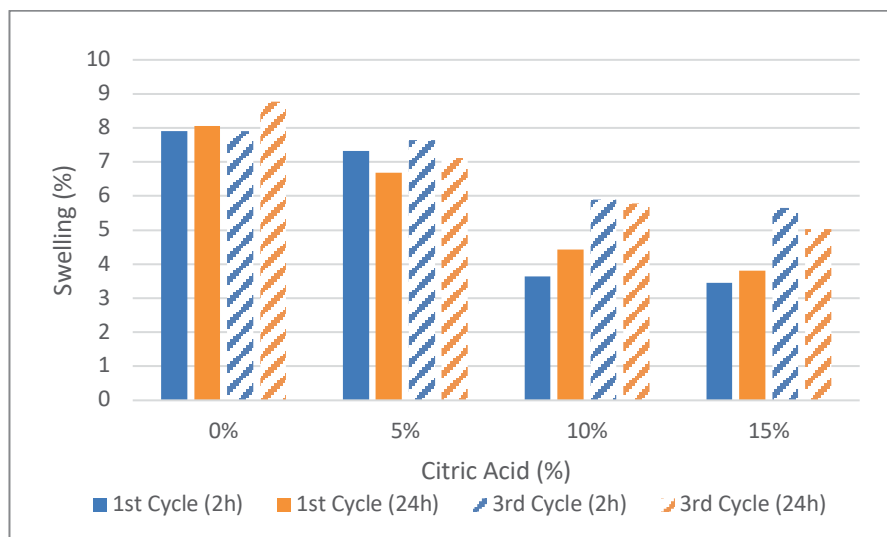


Figure 1: Tangential swelling after 1st and 3rd cycles.

Bending strength decreased with the amount of citric acid impregnation from the initial 127 MPa to 79 MPa for the 15% citric acid solution. The results cannot however be compared with bending strength from other tests since the smaller length of the samples used increases the bending strength.

Table 2: Bending strength tests.

Sample	Bending Strength [MPa]
Untreated	127.4
5%	107.9
10%	93.8
15%	78.8

The preliminary results show that the dimensional stability improved even after 3 wet and dry cycles with some decrease on mechanical properties. Biodegradability tests and lixiviation tests are underway.

REFERENCES

- Fang, G., Li, J., and Xu, X. (2000). The intermediate of the crosslinking reaction between wood and polycarboxylic acid. I. Spatial effect and chemical structure of polycarboxylic acid. *Scientia Silvae Sinicae*, **36**(4), 51–54.
- Lee, S. H., Md Tahir, P., Lum, W. C., Tan, L. P., Bawon, P., Park, B.-D., Osman Al Edrus, S. S., and Abdullah, U. H. (2020). A review on citric acid as green modifying agent and binder for wood. *Polymers*, MDPI, **12**(8), 1692. DOI: 10.3390/polym12081692

