

BIODEGRADAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA MADEIRA

2.013

VOLUME II

Preservativos de Madeira



SUMÁRIO – PRESERVATIVOS DE MADEIRA

TIEM	PÁGINA
1. INTRODUÇÃO	51
2. CARACTERÍSTICAS DE UM PRODUTO PRESERVATIVO ADEQUADO	54
3. TIPOS DE PRESERVATIVOS PARA MADEIRA	55
3.1. PRESERVATIVOS OLEOSOS	55
3.1.1. Creosoto	55
3.1.2. Creosotos Reforçados ou Fortificados	57
3.1.2.1. Creosoto Reforçado com Pentaclorofenol	58
3.1.2.2. Creosoto reforçado com Cobre	58
3.1.2.3. Creosoto Reforçado com Arsênico	58
3.1.2.4. Outros Creosotos Reforçados	59
3.1.3. Carbolineum ou Óleo de Antraceno	59
3.1.4. Naftenatos	59
3.1.5. Quinolinolato de Cobre-8	60
3.1.6. Óxido de Bis(Tributil-Estanho) - (TBTO)	60
3.2. PRESERVATIVOS OLEOSSOLÚVEIS	61
3.2.1. Pentaclorofenol (PCP)	61
3.2.2. Tribromofenol (TBP)	64
3.2.3. Outros Produtos Preservativos Oleossolúveis	65

TIEM	PÁGINA
3.3. PRESERVATIVOS HIDROSSOLÚVEIS	66
3.3.1. Pentaclorofenato de Sódio (PCP-Na)	67
3.3.2. Tribromofenato de Sódio (TBP-Na)	68
3.3.3. Arseniato de Cobre Cromatado (CCA)	69
3.3.4. Wolmanit CB (CCB)	70
3.3.5. Arsenato de Cobre Amoniacal (ACA)	71
3.3.6. Cromato de Cobre Ácido (ACC)	72
3.3.7. Cloreto de Zinco Cromatado (CZC)	73
3.3.8. FCAP (flúor-cromo-arsenico-fenol)	74
3.3.9. Compostos de Boro	74
3.4. DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO DE INGREDIENTES DE PRESERVATIVOS HIDROSSOLÚVEIS	75

LISTA DE FIGURAS – VOLUME II

FIGURA	PÁGINA
1. Fórmula estrutural do quinolinolato de cobre-8.	60
2. Representação da transformação do PCP em PCP-Na	61
3. Fórmula molecular do tribromofenol	64

LISTA DE TABELAS – VOLUME II

TABELA	PÁGINA
1. PROPRIEDADES DESEJÁVEIS DO CREOSOTO (AWPA P1-78)	56
2. COMPARAÇÃO DOS TIPOS DE SOLVENTES EM RELAÇÃO ÀS SUAS DENSIDADES / CAPACIDADES DE SOLUBILIZAÇÃO DO PCP.	63
3. EXEMPLO DE PRODUTOS OLEOSSOLÚVEIS JÁ BANIDOS, ANTERIORMENTE EMPREGADOS NO TRATAMENTO PRESERVATIVO DA MADEIRA	65
4. COMPOSIÇÃO DO CCA (%)	69
5. COMPOSIÇÃO DO CCB	71
6. COMPOSIÇÃO DO ACA	72
7. COMPOSIÇÃO DO ACC	73

ANEXO – VOLUME II

PRODUTOS REGISTRADOS NO IBAMA	78
-------------------------------------	----

1. INTRODUÇÃO

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

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

Em consequência da limitação imposta para o uso e comercialização de vários princípios ativos para o tratamento da madeira, a melhor alternativa das indústrias foi a de substituir produtos reconhecidos há décadas como eficazes por outros produtos. Contudo, um bom número dos ingredientes usados como alternativos são menos eficazes, levando-se em conta a sua toxicidade aos organismos xilófagos e/ ou a sua permanência na madeira.

O desenvolvimento de produtos alternativos para o tratamento de madeiras é de vital importância para o setor madeireiro, mas ao contrário do que a prática nos tem mostrado, com as limitações atuais os benefícios pretendidos normalmente não são obtidos em sua plenitude. Para que isto aconteça, será necessário que, além da proteção dada à madeira de forma economicamente viável, a nocividade ao homem seja minimizada ou, se possível, eliminada.

O maior problema existente com a utilização de novos produtos, elaborados para dar proteção à madeira, é normalmente à falta de conhecimento sobre o seu desempenho, pois mesmo que sejam testados corretamente dentro de padrões científicos aceitáveis para este propósito, a validade dos resultados obtidos são limitados. Esta limitação se refere à situação geográfica em que os testes foram efetuados, incluindo aí as variações climáticas, sítio, ocorrência de agentes xilófagos específicos na área de teste, entre outros fatores de importância que afetam a vida útil do material tratado em uso, além do fato que o resultado

A presente apostila foi elaborada para fins didáticos e seu download e cópia estão disponíveis para qualquer pessoa interessada. Contudo a alteração de seu conteúdo, a transcrição da totalidade ou parte de seu texto, bem como a tradução total ou parcial não estão autorizadas, exceto se devidamente citada a sua fonte.

só poderia ser considerado válido se obtido em tempo compatível com a durabilidade desejada para este material em uso.

O fato de inexistir um órgão oficial que controle efetivamente a qualidade destes produtos, tem causado a total falta de proteção das indústrias que os consomem, que normalmente se obrigam, por tentativas, encontrar um produto que reúna algumas das qualidades desejadas. A maior parte dos produtos existentes no mercado usualmente tem sua formulação alterada num espaço de tempo relativamente curto, em decorrência da grande concorrência entre as empresas que os manipulam. Infelizmente é comum que estas alterações sejam feitas apenas no sentido de reduzir os custos de manipulação para uma mesma eficiência do produto (ou aumentar a eficiência dentro do mesmo custo), sem que se tente, simultaneamente, diminuir os riscos à saúde e à vida do homem.

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

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

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

A presente apostila foi elaborada para fins didáticos e seu download e cópia estão disponíveis para qualquer pessoa interessada. Contudo a alteração de seu conteúdo, a transcrição da totalidade ou parte de seu texto, bem como a tradução total ou parcial não estão autorizadas, exceto se devidamente citada a sua fonte.

Notas:

- Alguns produtos preservativos citados na presente apostila já caíram em desuso pelo fato de serem organoclorados, diante da nova política ambiental em nível mundial. Contudo, para melhor compreensão da ciência envolvida na área de preservação da madeira alguns deles foram mantidos, por esclarecerem suas formas de aplicação, fixação e funcionamento na preservação deste material, bem darem subsídios para o bom uso de vários produtos em uso atual ou no desenvolvimento de novos preservativos.
- A produção dos Inseticidas Organoclorados iniciou-se em 1940, com o DDT e compostos semelhantes, e aumentou intensamente nos anos 50. Estes inseticidas tiveram suas utilizações amplamente difundidas tanto na agricultura como na pecuária.

Os Inseticidas Organoclorados foram empregados também em campanhas de saúde pública, nos programas de controle da malária, doença de chagas, febre amarela, entre outras. Eles eram amplamente utilizados porque tinham um baixo custo de produção, eram eficazes para eliminar insetos, e até então se acreditava que tinham baixa toxicidade aguda; porém o uso destes inseticidas organoclorados foi reavaliado, pela alta persistência destes compostos no ambiente, pelo acúmulo na cadeia alimentar, e pelos grandes danos aos seres vivos.

Em diversos países, a fabricação destes compostos foi proibida na década dos anos 70, sendo retirados do mercado dos EUA, o DDT em 1972, o Dieldrin em 1974, o BHC (Hexaclorobenzeno) em 1978, o Aldrin em 1987, e o Clordane em 1989. (Bowler, R.M., Cone, J.E., 2001)

A PORTARIA 329, de 02 de setembro de 1985, do Ministério da Agricultura, proibiu em todo o território nacional brasileiro a comercialização, a distribuição e o uso na agricultura dos seguintes organoclorados: Aldrin, BHC, Toxafeno, DDT, Dodecacloro, Endrin, Heptacloro, gama-HCH (Lindane), Endosulfan, Metoxicloro, Nonacloro, Dicofol, e Clorobenzilato.

Em 1988, o Conselho Administrativo do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) solicitou ao Diretor executivo e às Organizações Internacionais pertinentes, a preparação de um Comitê Intergovernamental Negociador, para construir um instrumento legal internacional, no objetivo de iniciar uma ação para eliminação global dos Poluentes Orgânicos Persistentes considerados como as substâncias mais perigosas criadas pelo homem. (ACPO, 2001)

Os inseticidas organoclorados estão incluídos na relação dos “POPs” Poluentes Orgânicos Persistentes, que são substâncias extremamente tóxicas, formadas por compostos químicos orgânicos semelhantes aos dos seres vivos, altamente persistentes, e acumulativos na cadeia alimentar.

Os 12 (doze) POPs mais tóxicos do mundo listados pelo PNUMA (Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente) são: Aldrin, Clordane, DDT, Dieldrin, Endrin, Heptacloro, Hexaclorobenzeno, Mirex, PCBs (Bifenil Policlorados), Toxafeno, Dioxinas e Furanos.

A presente apostila foi elaborada para fins didáticos e seu download e cópia estão disponíveis para qualquer pessoa interessada. Contudo a alteração de seu conteúdo, a transcrição da totalidade ou parte de seu texto, bem como a tradução total ou parcial não estão autorizadas, exceto se devidamente citada a sua fonte.

2. CARACTERÍSTICAS DE UM PRODUTO PRESERVATIVO ADEQUADO

O uso final da madeira ou produto de madeira tratada deve ser considerado como um fator relevante na escolha do produto preservativo a ser utilizado.

Para selecionarmos um produto adequado, devemos levar em conta, sobre tudo, os efeitos indesejados dos produtos que poderiam prevenir o ataque por agentes xilófagos onde a madeira será instalada. Dentro deste aspecto, **quem sabe, muitas vezes, não seja preferível a deterioração da madeira que os riscos à saúde e à vida do homem?**

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

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

- a) O preservativo deve ser tóxico aos organismos xilófagos;
- b) A sua qualidade como preservativo deve ter suporte com dados de campo e/ou obtidos de madeira em serviço;
- c) O preservativo deve possuir propriedades químicas e físicas satisfatórias, que governem a sua permanência sob as condições para as quais ele é recomendado;
- d) O produto preservativo deve ser isento de qualidades indesejadas para uso e manuseio;
- e) Ele deve ser submetido a controles satisfatórios, de laboratórios e de usinas;
- f) O preservativo deve estar à disposição no mercado, sob o fornecimento de patentes correntes e em uso comercial atual.

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

A presente apostila foi elaborada para fins didáticos e seu download e cópia estão disponíveis para qualquer pessoa interessada. Contudo a alteração de seu conteúdo, a transcrição da totalidade ou parte de seu texto, bem como a tradução total ou parcial não estão autorizadas, exceto se devidamente citada a sua fonte.

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

3. **TIPOS DE PRESERVATIVOS PARA MADEIRA**

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

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

3.1. **PRESERVATIVOS OLEOSOS**

3.1.1. **Creosoto**

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

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

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

Dos alcatrões supracitados, o da hulha betuminosa carbonizada a 900° C é utilizado para produzir o creosoto mais empregado na preservação da madeira.

Embora seja considerado creosoto, o produto destilado a uma temperatura de mínima de 125° C, a American Wood Preserver's Association (AWPA) somente considera creosoto o produto obtido por destilação do alcatrão hulha a alta temperatura, entre as temperaturas de

A presente apostila foi elaborada para fins didáticos e seu download e cópia estão disponíveis para qualquer pessoa interessada. Contudo a alteração de seu conteúdo, a transcrição da totalidade ou parte de seu texto, bem como a tradução total ou parcial não estão autorizadas, exceto se devidamente citada a sua fonte.

ebulição de 200° C e 325° C. Do ponto de vista químico, este creosoto é uma mistura complexa, composta de 162 produtos diferentes, segundo HENRY, W.T. & WEBB, D.A. A Tabela 1, apresentada a seguir, fornece as propriedades físico-químicas desejáveis para o creosoto destinado à preservação de madeiras, segundo a Especificação P1-78 da AWWA.

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

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

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

Compostos / produtos existentes no creosoto:

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

A presente apostila foi elaborada para fins didáticos e seu download e cópia estão disponíveis para qualquer pessoa interessada. Contudo a alteração de seu conteúdo, a transcrição da totalidade ou parte de seu texto, bem como a tradução total ou parcial não estão autorizadas, exceto se devidamente citada a sua fonte.

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

- Bases de alcatrão: piridina, quinolina e acridina - constituem cerca de 5 % do creosoto. Algumas misturas típicas usadas para cumprir as especificações P1 (creosoto), P2 (creosoto e soluções de creosoto) e P13 (creosoto para o tratamento de estacas e madeira em contato com água do mar) são apresentadas a seguir:

AWPA P1 :

Solvente nafta	10 partes
Resíduo da destilação do naftaleno	35 partes
Creosoto não corrigido	5 partes

AWPA P2 :

Alcatrão de hulha	10 partes
Creosoto não corrigido	90 partes

AWPA P13 :

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

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

3.1.2. Creosotos Reforçados ou Fortificados

Em algumas ocasiões a ocorrência de deterioração prematura da madeira tratada com creosoto é observada. Enquanto a maior parte desta deterioração ocorre porque a madeira foi tratada inadequadamente, alguns organismos xilófagos, como o fungo *Lentinus*

A presente apostila foi elaborada para fins didáticos e seu download e cópia estão disponíveis para qualquer pessoa interessada. Contudo a alteração de seu conteúdo, a transcrição da totalidade ou parte de seu texto, bem como a tradução total ou parcial não estão autorizadas, exceto se devidamente citada a sua fonte.

lepideus, o crustáceo *Limnoria tripunctata* e os térmitas *Coptotermes formosanus*, mostram possuir alta tolerância ao creosoto. Conseqüentemente, creosotos reforçados têm sido desenvolvidos para o tratamento da madeira que será exposta em ambientes onde ocorrem estes indivíduos.

3.1.2.1. Creosoto reforçado com pentaclorofenol

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

Pelo fato do creosoto possuir caráter aromático, ele funciona como um excelente solvente para o pentaclorofenol. Informações de pesquisas feitas pelos métodos de teste "solo-bloco", de estacas e de mourões, demonstram que pelo menos 2% de pentaclorofenol deve ser adicionado no creosoto. Contudo, apesar de que a prática mostre um excelente resultado pelo uso desta combinação de preservativos, ela é problemática pela alta corrosão sobre o equipamento utilizado para a impregnação do preservativo na madeira.

3.1.2.2. Creosoto reforçado com cobre

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

3.1.2.3. Creosoto reforçado com arsênico

Concentrações de 0,3 a 0,4 % de trióxido de arsênico (As_2O_3) no creosoto resulta num melhoramento marcante da vida em serviço, para peças de madeira onde a atividade de térmitas é grande (especialmente para *Coptotermes spp.*). O arsênico é prontamente incorporado pelo creosoto aquecido, por reação química, a qual parece ser feita pelos ácidos de alcatrão.

A presente apostila foi elaborada para fins didáticos e seu download e cópia estão disponíveis para qualquer pessoa interessada. Contudo a alteração de seu conteúdo, a transcrição da totalidade ou parte de seu texto, bem como a tradução total ou parcial não estão autorizadas, exceto se devidamente citada a sua fonte.

3.1.2.4. Outros creosotos reforçados

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

3.1.3. Carbolineum ou Óleo de Antraceno

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

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

3.1.4. Naftenatos

Os ácidos naftênicos são derivados de petróleo, tratando-se de uma mistura de vários compostos semelhantes. Entre eles, os mais usuais e conhecidos na área de preservação de madeiras são os seguintes:

- Naftenato de cobre: É usado com o objetivo de proteger a madeira contra fungos apodrecedores para madeira em contato com o solo, com retenção de aproximadamente igual a 1 kg/m^3 em termos do elemento cobre, e como aditivo ao creosoto para prevenir o ataque de *Limnoria tripunctata*;

- Naftenato de zinco: É usado como preservativo em função de sua eficácia como cupinicida.

3.1.5. Quinolinolato de Cobre - 8

O quinolinolato de cobre-8 é considerado um produto de grande importância na área de preservação de madeiras, por ser mundialmente reconhecido como um produto fungicida eficaz e não tóxico a mamíferos. Por estas razões, ele parece ser o único produto aceito no tratamento de madeiras que entrarão em contato direto com gêneros alimentícios, como caixas de madeira para transporte de frutas, verduras e legumes, entre outros usos similares. O produto químico trata-se de um quelato quadridentado, inodoro e incolor, representado pela seguinte fórmula estrutural:

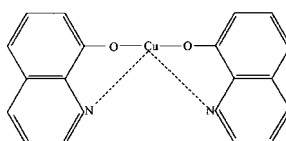


Figura 1. Fórmula estrutural do quinolinolato de cobre-8.

A aplicação do quinolinolato de cobre-8 na madeira é feita normalmente nas concentrações entre 2,5% e 5,0%. No entanto a sua aplicação é bastante limitada, devido ao custo do produto ser elevado e não justificar o tratamento na maioria dos demais usos de madeira tratada.

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

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

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

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

Afora o fato do TBTO ser utilizado para fortificar o creosoto, para o tratamento de madeiras a serem utilizadas no meio marítimo, em formulações comerciais ele é muitas

A presente apostila foi elaborada para fins didáticos e seu download e cópia estão disponíveis para qualquer pessoa interessada. Contudo a alteração de seu conteúdo, a transcrição da totalidade ou parte de seu texto, bem como a tradução total ou parcial não estão autorizadas, exceto se devidamente citada a sua fonte.

vezes associado com o pentaclorofenol. Além disto, a partir de 1.959, quando o TBTO começou a ser usado para o tratamento da madeira, observou-se que o pentaclorofenol, o ortofenilfenol e boratos conferem uma considerável melhora ao TBTO na prevenção do ataque pela podridão branca.

3.2. PRESERVATIVOS OLEOSSOLÚVEIS

3.2.1. Pentaclorofenol (PCP) -> produto em desuso

O pentaclorofenol foi um produto químico considerado de alta eficiência para a proteção da madeira à maioria dos agentes xilófagos. Este produto é obtido pela cloração direta do fenol, é insolúvel em água e tem caráter ácido.

Devido ao caráter ácido do pentaclorofenol, ele pode dar origem aos sais chamados fenatos ou fenóxidos, se submetidos à ação de hidróxidos alcalinos. Mas apesar de sua alta eficiência como preservante de madeiras e sua insolubilidade em água, ele **não podia** ser usado em ambiente marinho, por ser solubilizado pelo sal sódico presente na água do mar.

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

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

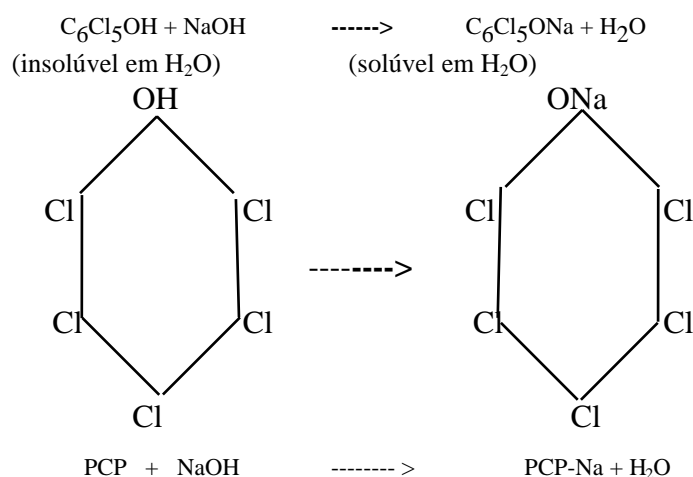


Figura 2. Representação da transformação do PCPI em PCP-Na

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

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

Se o pentaclorofenol se encontrasse cristalizado na superfície da madeira, além de torná-la inadequada para muitos usos pela maior nocividade ao homem e animais que entrassem em contato com o material tratado, seria facilmente removido pela incidência de chuvas e/ou por erosão eólica, bem como deteriorado pela ação de raios ultravioletas.

Como diluir o pentaclorofenol ?

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

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

Tipo A = óleos pesados;

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

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

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

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

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

A Tabela 2 apresenta os solventes mais adequados para dissolver o PCP, em função de suas capacidades de solubilização e de suas densidades. Os solventes aromáticos são os mais adequados, sendo, na seqüência, os naftênicos, os parafínicos e os alifáticos, simultaneamente.

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

baixa densidade	
^	^ Solventes alifáticos - hidrocarbonetos que possuem cadeia aberta
^	(acíclicos)
^	^ Solventes parafínicos - parafinas ou hidrocarbonetos saturados
^	^ Solventes naftênicos - hidrocarboneto aromático resultante da
^	junção de 2 núcleos benzênicos (naftol:
^	fenol derivado da naftalina)
^	Compostos aromáticos - " óleos pesados "

alta densidade

HIDROCARBONETO: Combinação de C e H - Constitui uma das funções da química orgânica que compreende os acíclicos que não possuem cadeia fechada.

No preparo de uma solução de PCP, era preciso utilizar o tipo de solvente especificado para a finalidade de uso da madeira tratada em particular, tipo de tratamento a ser adotado, etc.

A presente apostila foi elaborada para fins didáticos e seu download e cópia estão disponíveis para qualquer pessoa interessada. Contudo a alteração de seu conteúdo, a transcrição da totalidade ou parte de seu texto, bem como a tradução total ou parcial não estão autorizadas, exceto se devidamente citada a sua fonte.

Exemplos:

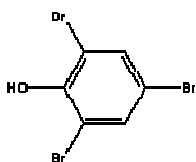
Solvente tipo A: Utilizava-se no tratamento de madeira serrada, de postes e de dormentes. Este solvente tem um ponto de fulgor de 65,5°C, o que proporciona boa segurança na sua utilização.

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

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

3.2.2. Tribromofenol (TBP)

O produto tribromofenol, como o próprio nome sugere, é composto por três moléculas de bromo e uma de fenol, de cor branca e cristalizado na forma de agulhas ou flocos, é solúvel em etanol, clorofórmio, éter etílico e soluções cáusticas, mas praticamente não solúvel em água



Fórmula molecular: C₆H₃Br₃O

Toxicidade aguda: LD₅₀200mg/kg (ratos)

Figura 3. Fórmula molecular
do tribromofenol

Em países asiáticos, este produto é utilizado com sucesso na prevenção do ataque de fungos manchadores e de *Lyctus* spp.

O tribromofenol e seu sal hidrossolúvel tribromofenato de sódio começaram a ser utilizados no Brasil aproximadamente no ano de 1985 como produtos alternativos pentaclorofenol e ao pentaclorofenato de sódio, este último até então amplamente usado de forma eficaz na proteção da madeira recém serrada contra fungos manchadores e emboloradores. Contudo, em termos comparativos com o pentaclorofenato de sódio o desempenho do tribromofenato de sódio deixa a desejar, provavelmente pelo fato que os fatores climáticos contribuem para exaurir com maior rapidez o produto da madeira e/ou deteriora-lo, bem como não controlam de forma eficaz o desenvolvimento de outros agentes biológicos.

3.2.3. Outros Produtos Preservativos Oleossolúveis

Anteriormente à proibição do uso de produtos organoclorados para o tratamento da madeira, empregavam-se uma grande quantidade de produtos preservativos oleossolúveis, especialmente visando à proteção da madeira contra o ataque de insetos. Dentre estes produtos, os mais utilizados são apresentados na tabela 3.

TABELA 3. EXEMPLO DE PRODUTOS OLEOSSOLÚVEIS JÁ BANIDOS, ANTERIORMENTE EMPREGADOS NO TRATAMENTO PRESERVATIVO DA MADEIRA.

PRODUTO	CARACTERÍSTICAS / DETALHES
<u>Aldrin</u>	inseticida por contato e ingestão, não fitotóxico quando usado dentro das recomendações; transforma-se em dieldrin depois de aplicado na madeira e tem um poder residual de aproximadamente 6 anos.
<u>Diieldrin</u>	atua por contato e ingestão, não fitotóxico quando usado dentro das recomendações. É um produto de maior persistência e poder residual que o Aldrin.
<u>Endrin</u>	atua por contato, ingestão e fumigação (usado no tratamento de solo quando havia necessidade de ação inicial intensa contra cupins).
<u>Clordane</u>	hidrolisa com facilidade e perde o efeito inseticida com maior rapidez que os anteriores
<u>Heptacloro</u>	mais estável que o clordane.

Hoje a maioria dos produtos não tem a mesma eficácia, mesmo os que aparentemente têm ação eficiente sobre os agentes biológicos deterioradores de madeira, principalmente por serem muito voláteis e não terem duração duradoura no material tratado durante o seu uso normal.

Destaque especial ao problema de volatilização do princípio ativo se faz para lâminas ou partículas de madeira tratadas (cavacos e fibras), posteriormente submetidas à prensagem a quente durante o processo de industrialização de painéis que, além de perder considerável quantidade de produto para a atmosfera por efeito do aquecimento, causa problemas de poluição ambiental em ambiente fechado, tornando-o insalubre aos funcionários da empresa.

No anexo deste capítulo estão apresentados todos os produtos registrados no IBAMA até julho de 2.012 e permitidos para uso atual. Com tais informações, sugere-se analisar a ficha técnica daqueles selecionados para uso considerando, além das características normalmente examinadas, também a respectiva volatilidade.

3.3. PRESERVATIVOS HIDROSSOLÚVEIS

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

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

3.3.1. Pentaclorofenato de sódio – (PCP –Na) -> em desuso

Como já comentado e demonstrado no decorrer da apresentação dos produtos oleossolúveis, este princípio ativo é um produto obtido pela reação química do pentaclorofenol com hidróxido de sódio, transformando-o de insolúvel em água a solúvel em água (figura 2).

Embora por força de lei nenhum destes produtos sejam atualmente utilizados para tratar madeira, eles servem como um bom exemplo para caracterizar preservativos/ tratamentos eficientes, que reúnem as características básicas definidas pelas associações de preservadores de madeira.

Como os requisitos mais básicos, relacionados ao propósito de uso em questão, são a economia e a eficácia, a primeira delas era uma função do seu custo de produção e, a segunda, por possuir características que confirmam retenção e boa permanência na madeira e, assim, maior tempo de proteção.

Além de ser um produto pouco custoso à época de sua utilização como principal preservativo para prevenir o ataque de fungos manchadores e emboloradores no tratamento temporário da madeira, sua eficácia era excelente e por razões simples de serem explicadas, a saber:

- Quando a madeira era mergulhada na solução preservativa por uma fração de tempo relativamente pequena, ela carregava consigo uma película de solução, distribuída em toda sua superfície, em volume e concentração ideais para a proteção da madeira até certa profundidade;
- O pentaclorofenato de sódio da solução (alcalina) que formava esta película se difundia para o interior da madeira (ácida) e, reagindo entre si revertiam o pentaclorofenato de sódio a pentaclorofenol;
- Ao reagir com o meio ácido, o pentaclorofenol resultante adquire forma de cristais, insolúveis em água e com dimensões superiores às das passagens naturais existentes na madeira, ficando confinado no seu interior;

- Em decorrência da progressiva reação química do pentaclorofenato com a madeira, e esta deixar de existir quando não há mais alcalinidade na solução, há uma limitação da penetração do princípio ativo a pequenas profundidades (cerca de 1mm), suficiente para proteger a superfície do material tratado (proteção tipo envelope);
- A pequena profundidade alcançada pelo pentaclorofenato, depois transformado em pentaclorofenol e sem mais mobilidade por ter se tornado insolúvel em água, garantia adequada retenção do produto e proteção eficiente à camada superficial da madeira tratada.

Nota:

À proteção tipo envelope entende-se como a proteção dada apenas à camada superficial da madeira. Desta forma, mesmo que ela possa ser muito eficiente enquanto a madeira ainda se encontra saturada de umidade, quando ela começa a contrair por decorrência da secagem, inicia-se o desenvolvimento de fendas em sua superfície, expondo a madeira não tratada de seu interior.

Tal característica da madeira, de se contrair e desenvolver fendas radiais na sua superfície, é responsável pelo desenvolvimento de fungos manchadores e emboloradores durante o período de secagem em posições pontuais da superfície da madeira tratada (especialmente em períodos chuvosos), podendo atingir grandes profundidades.

3.3.2. Tribromofenato de sódio (TBP- Na)

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

O emprego do TBP-Na é feito atualmente em substituição ao pentaclorofenato de sódio e, mesmo não tendo a mesma eficiência deste último, por ser de baixo custo em relação a outros produtos alternativos e da pouca exigência do mercado interno sobre a qualidade de produtos de madeira, ele vem sendo usado intensivamente.

Todos os mecanismos descritos acima, para o pentaclorofenato de sódio, são válidos para este produto preservativo.

3.3.3. Arseniato de Cobre Cromatado (CCA)

O arseniato de cobre cromatado, normalmente conhecido como CCA, é empregado em três tipos de formulações diferentes (tipos A, B e C), todas contendo cerca de 19 % em base ao óxido de cobre (CuO). A variação nas proporções entre os componentes do produto CCA, que identifica cada tipo em particular, é apresentada na Tabela 4, a seguir:

TABELA 4. COMPOSIÇÃO DO CCA (%)

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

FIXAÇÃO DO CCA:

Existem várias teorias sobre a fixação dos preservativos cobre-cromo e cobre-cromo-arsênico (CCA) na madeira:

Em Piuns é provável que parte do cobre reaja primeiramente com os componentes hidrossolúveis da madeira, formando provavelmente um complexo de celulose e cobre. Sobre o cobre restante, é suposto que ocorra uma reação com o dicromato para produzir cromatos de cobre mistos.

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

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

A presente apostila foi elaborada para fins didáticos e seu download e cópia estão disponíveis para qualquer pessoa interessada. Contudo a alteração de seu conteúdo, a transcrição da totalidade ou parte de seu texto, bem como a tradução total ou parcial não estão autorizadas, exceto se devidamente citada a sua fonte.

Para se assegurar a fixação total do arsênico, a relação de CrO_3 para As_2O_5 deve exceder 1,5. No entanto, se esta relação exceder a 2,0, o excesso de cromo é perdido. Pela mesma razão a relação entre o CrO_3 e o CuO deve ser pelo menos igual a 2,0.

Pelas razões acima, para garantir a fixação máxima do CCA na madeira, os seus constituintes tóxicos devem estar nas proporções de aproximadamente 41 a 50 % de CrO_3 , 17% de CuO e 42 a 33 % de As_2O_5 .

3.3.4. **Wolmanit CB (CCB)**

Devido à suspeitas de existir demasiada volatilização do arsênico em determinados tipos de ambientes em que a madeira é utilizada, surgiram preocupações sobre a exposição do usuário da madeira tratada com o produto CCA.

Ao passo que muitas pesquisas comprovem não haver riscos de contaminação de solo por lixiviação deste elemento químico (especialmente em áreas de playgrounds), a sua volatilização ainda é encarada com preocupação, particularmente em ambientes fechados que necessitam calefação por tempo prolongado. Supõe-se que em tais ambientes, além da volatilização do arsênico ser promovida por efeito do aquecimento artificial, não ocorre adequada renovação do ar (com alto teor deste contaminante), pela necessidade de manter a temperatura conseguida pelo sistema de aquecimento de forma econômica.

Pelas hipóteses acima, iniciaram-se pesquisas objetivando a substituição do arsênico do CCA, dando origem ao produto conhecido como CCB, que começou a ser comercializado na Alemanha no início dos anos 60. A combinação de cromo e boro com sais metálicos teve o início de seu desenvolvimento e uso na Alemanha, por Wolmann, em 1913.

Nos anos da guerra e de pós guerra (1914 – 1930) Wolman teve a aceitação de seus sais no estrangeiro, nos Estados Unidos, África e Ásia e hoje o CCB é praticamente usado em todo o mundo e reconhecido como um dos produtos de alta eficiência na preservação da madeira contra o ataque de fungos e insetos, bem como para brocas marinhas.

O preservativo CCB é um produto alternativo ao CCA, tendo como diferença a utilização do elemento boro em substituição do arsênico. Afora a diferença na composição do produto, com o uso do CCB há uma sensível perda na resistência da lixiviação,

A presente apostila foi elaborada para fins didáticos e seu download e cópia estão disponíveis para qualquer pessoa interessada. Contudo a alteração de seu conteúdo, a transcrição da totalidade ou parte de seu texto, bem como a tradução total ou parcial não estão autorizadas, exceto se devidamente citada a sua fonte.

especialmente para madeiras instalada ao tempo, e em contato com a água ou solo úmido, por prazos prolongados. Contudo em situações onde não ocorram fatores favoráveis a uma lixiviação rápida do produto ele é bastante efetivo.

A Tabela 5 mostra a formulação considerada como típica do CCB, a qual contém 40% de ingredientes ativos em relação à massa seca do sal resultante:

TABELA 5. COMPOSIÇÃO DO CCB

COMPOSTOS	PORCENTAGEM
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	35,8
H_3BO_3	22,4
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	38,5
NaHSO_4	2,1

Recomendação para a retenção de CCB a ser utilizada no tratamento de postes: $9,6 \text{ kg / m}^3$.

3.3.5. Arsenato de Cobre Amoniacal (ACA) - CHEMONITE

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

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

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

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

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

A presente apostila foi elaborada para fins didáticos e seu download e cópia estão disponíveis para qualquer pessoa interessada. Contudo a alteração de seu conteúdo, a transcrição da totalidade ou parte de seu texto, bem como a tradução total ou parcial não estão autorizadas, exceto se devidamente citada a sua fonte.

- b) formar um complexo de cobre, o que produz uma redução do efeito corrosivo em metais utilizados em contato com a madeira tratada.

A Tabela 6 apresenta a formulação típica do arsenato de cobre amoniacal (ACA), conforme a especificação TT-W 549:

TABELA 6. COMPOSIÇÃO DO ACA

COMPOSTOS	MASSA
Cu(OH) ₂	835 g
As ₂ O ₃	590 g
NH ₃	127 g
CH ₃ COOH	23 g
H ₂ O - até completar	45 litros

-Retenção mínima recomendada: 8 kg/m³

-Recomendação para uso em madeira sem contato com o solo: 5 kg/m³.

3.3.6. Cromato de cobre ácido (ACC) - CELCURE®

A patente original deste produto foi solicitada por Gunn, G. em 1928, sob o No. US 1,684,222, e é especificada pela AWWA e ASTM pela composição apresentada na tabela 6. O cromato de cobre ácido tem o composto de cromo na forma exavalente como um dos ingredientes. Trata-se de uma mistura de sulfato de cobre, dicromato de sódio e trióxido de cromo.

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

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

A Tabela 7, a seguir, apresenta a composição do cromato de cobre ácido:

A presente apostila foi elaborada para fins didáticos e seu download e cópia estão disponíveis para qualquer pessoa interessada. Contudo a alteração de seu conteúdo, a transcrição da totalidade ou parte de seu texto, bem como a tradução total ou parcial não estão autorizadas, exceto se devidamente citada a sua fonte.

TABELA 7. COMPOSIÇÃO DO ACC

COMPOSTOS	PORCENTAGEM
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	50,00%
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	47,50 %
CrO_3	1,68 %
pH abaixo de 4,2	

Obs.: 1,68 % de CrO_3 = 2,5 % de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Recomendação mínima indicada: 8 kg/m³

Uma variação do ACC foi posteriormente patenteada por Pickren, J.C. em 1963 sob o No. US 3,094,059 que inclui algumas modificações, entre elas o uso de ácido cítrico ou tartárico na composição.

Segundo pesquisas efetuadas no Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT, no Brasil, mourões de *Eucalyptus saligna* tratados com 10,5 kg/m³ de retenção, por tratamento caseiro, tiveram uma vida útil de 12 anos.

3.3.7. Cloreto de Zinco Cromatado (CZC)

O cloreto de zinco cromatado talvez seja o produto preservativo hidrossolúvel mais antigo dentro dos em uso atual. Ele foi desenvolvido para controlar a lixiviação e o efeito corrosivo a metais do cloreto de zinco puro, sendo então utilizado em grandes quantidades durante a falta do creosoto, logo após a I Guerra Mundial.

Devido à melhor eficiência de outras formulações desenvolvidas posteriormente, o seu uso como preservativo tem declinado com os anos. No entanto, ele ainda se encontra em uso

A presente apostila foi elaborada para fins didáticos e seu dowload e cópia estão disponíveis para qualquer pessoa interessada. Contudo a alteração de seu conteúdo, a transcrição da totalidade ou parte de seu texto, bem como a tradução total ou parcial não estão autorizadas, exceto se devidamente citada a sua fonte.

em pequena escala devido às suas propriedades combinadas, ou seja, como produto preservante e como retardante de fogo.

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

3.3.8. FCAP (flúor-cromo-arsenico-fenol)

Antigamente existiam dois tipos de formulação com os constituintes do FCAP, os tipos A e B, que em 1969 foram combinados em uma única especificação. O tipo A foi comercializado nos Estados Unidos por muitos anos como sal de Wolman, ou Wolman Salt® (Tanalith), e o FCAP tipo B, comercializado como Osmosalts®.

Devido à grande dificuldade de solubilizar o fluoreto de sódio em água, hoje existe apenas uma única formulação comercial deste produto: FCAP tipo A, como uma mistura de sal seco a base de fluoreto de sódio, arseniato disódio, cromato de sódio e 2,4-dinitrofenol. No entanto este produto tem declinado em uso com os anos, quase não sendo mais utilizado na atualidade pelo melhor desempenho alcançado com outros preservativos hidrossolúveis, em especial o CCA e o CCB com maior destaque entre os demais.

3.3.9. Compostos de Boro

O ácido bórico e o tetraborato de sódio (borax) são insuficientemente solúveis para proporcionar adequado tratamento da madeira, mas maiores concentrações podem ser alcançadas se a solução for preparada usando-se 1 parte de ácido bórico e 1,54 partes de tetraborato de sódio decahidratado. Esta composição em solução saturada, se desidratada, resulta no produto comercial conhecido mundialmente sob o nome "Timbor", considerado o principal preservativo a base de borato. O sal resultante da desidratação da solução com

A presente apostila foi elaborada para fins didáticos e seu download e cópia estão disponíveis para qualquer pessoa interessada. Contudo a alteração de seu conteúdo, a transcrição da totalidade ou parte de seu texto, bem como a tradução total ou parcial não estão autorizadas, exceto se devidamente citada a sua fonte.

ambos os ingredientes corresponde ao octaborato tetra hidratado, $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que tem um conteúdo de boro equivalente a 117,3 % de ácido bórico (H_3BO_3).

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

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

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

3.4. DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO DE INGREDIENTES EM PRESERVATIVOS HIDROSSOLÚVEIS

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

Os exemplos de conversão apresentados abaixo, servem para ilustrar as diferentes necessidades de conversão, que normalmente são indispensáveis para formulação de produtos preservativos.

A presente apostila foi elaborada para fins didáticos e seu download e cópia estão disponíveis para qualquer pessoa interessada. Contudo a alteração de seu conteúdo, a transcrição da totalidade ou parte de seu texto, bem como a tradução total ou parcial não estão autorizadas, exceto se devidamente citada a sua fonte.

Exemplos:

1. Qual o conteúdo de cobre no sulfato de cobre que normalmente se encontra no mercado ?

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

Sendo os pesos moleculares dos respectivos elementos

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

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

Temos para o sulfato de cobre:

$$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 63,54 + 32 + 16 \times 4 + 5 \times 1 \times 2 + 5 \times 16$$

$$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 63,54 + 32 + 64 + 10 + 80 = 249,54$$

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

2. Qual é o conteúdo de CrO_3 do dicromato de sódio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ? Neste caso devemos calcular a porcentagem em base ao óxido, ao invés do elemento e, como temos 2 óxidos no composto, devemos multiplicá-lo por 2, como demonstrado a seguir:

Pesos moleculares:

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

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

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

3. Um preservativo contém 27 % de CrO_3 . Qual é o seu equivalente em termos de dicromato de sódio ?

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

ANEXO – PRODUTOS REGISTRADOS IBAMA

A presente apostila foi elaborada para fins didáticos e seu download e cópia estão disponíveis para qualquer pessoa interessada. Contudo a alteração de seu conteúdo, a transcrição da totalidade ou parte de seu texto, bem como a tradução total ou parcial não estão autorizadas, exceto se devidamente citada a sua fonte.

Atualizada em 13/03/2007

Produto	Ingrediente Ativo	Classe Toxicológica	Classe de Risco Ambiental	Classe
Icosal CB	CCB	I	I	Inseticida Cupinicida
Jimo Cupim Incolor	Tribromofenol e Cipermetrina	IV	I	Fungicida e Inseticida
Jimo Cupim Marrom Escuro	Tribromofenol e Cipermetrina	IV	I	Fungicida e Inseticida
Jimo Ecomofa	Tanino	I	III	Fungicida
Jimo TBF Concentrado	Tribromofenol	I	I	Fungicida
Jimo TBF Export 64	Tribromofenol	I	I	Fungicida
K-OTTEK CE 25	Deltametrina	III	II	Inseticida
Madepil AC 40	CCA	I	I	Fungicida e Inseticida
Madepil Tri 90 Fungicida Líquido	Tribromofenol	I	I	Fungicida
Maderquil	Tribromofenol	I	I	Fungicida
MOQ K 33 C	CCA	I	I	Fungicida e Inseticida
MOQ K 33 C 60	CCA	I	I	Fungicida e Inseticida
MOQ OX 50	CCB	I	I	Fungicida e Inseticida
Nipacide P-028	Tribromofenol	I	I	Fungicida
Óleo Creosoto Carboderivados	Óleo creosoto	I	I	Fungicida e Inseticida
Osmocolor Stain	IPBC	IV	II	Fungicida
Osmose CP 50	Cipermetrina	I	I	Cupinicida
Osmose K 33 C	CCA	I	I	Fungicida e Inseticida
Osmose K 33 C 60	CCA	I	I	Fungicida e Inseticida
Penetrol Cupim	Deltametrina	III	II	Inseticida
Pentox Super	Cipermetrina	IV	II	Inseticida
Plydor 200 SC	Fipronil	III	I	Inseticida Cupinicida
Preventol HS 12 CE 50	Cyfluthrin	III	II	Inseticida Cupinicida
Prevyne	Deltametrina	I	II	Inseticida
Tanalith 60% CCA - C	CCA	I	I	Fungicida e Inseticida
Tanalith 72% CCA - C	CCA	I	I	Fungicida e Inseticida
TBP 90	Tribromofenol	I	I	Fungicida
Tedox Anti-Cupim Incolor	Clorpirifós	III	II	Inseticida
Tedox Anti-Cupim Marrom Escuro	Clorpirifós	IV	II	Inseticida
Troysan Polyphase AF 3	IPBC	I	II	Fungicida