**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**

ANALINE CRESPO ZIGLIO

**Oleoresina de capsaicina como preservante natural de madeira de *Pinus* sp.
contra a ação de fungos de podridão branca e de podridão mole**

**São Carlos
2015**

ANALINE CRESPO ZIGLIO

**Oleoresina de capsaicina como preservante natural de madeira de *Pinus* sp.
contra a ação de fungos de podridão branca e de podridão mole**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Débora Gonçalves

**São Carlos
2015**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

Z64o Ziglio, Analine Crespo
 Oleoresina de capsaicina como preservante natural
 de madeira de Pinus sp. contra a ação de fungos de
 podridão branca e podridão mole / Analine Crespo
 Ziglio; orientadora Débora Gonçalves. São Carlos, 2015.

 Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em
 Ciências e Engenharia de Materiais e Área de
 Concentração em Desenvolvimento Caracterização e
 Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
 Carlos da Universidade de São Paulo, 2015.

 1. Preservante natural. 2. Capsaicina. 3. Madeira.
I. Título.

Folha de Aprovação

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meus pais Luiz Antônio e Janice, irmã Analeila e ao meu noivo Douglas e ao grande amigo ao qual me apresentou aos trabalhos com madeiras André Brisolari (in memorian).

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pela vida, pela capacidade e pelas bênçãos que são constantes em minha vida.

À Débora Gonçalves pelos anos de orientação, paciência e apoio que tanto contribuíram para a conclusão de mais um trabalho.

À CAPES pelo suporte financeiro.

À minha família, que sempre foi e sempre será meu porto seguro. É o amor e o carinho deles que me mantêm firme e forte, principalmente aos meus pais Luiz Antônio e Janice, os maiores responsáveis pela minha evolução pessoal e acadêmica, não medindo esforços ao longo das suas vidas e sempre acreditando nos meus sonhos, minha irmã Analeila e prima/irmã Débora por sempre estarem presentes ao meu lado. Também agradeço a todos os familiares que sempre me acompanharem nesta minha trajetória.

Ao meu par constante Douglas, meu noivo e amigo, por todo amor, carinho, respeito, companheirismo e principalmente paciência. Aos poucos foi entendendo minha vidinha acadêmica e soube aceitar os desafios deste trabalho, principalmente na reta final. Agradeço por sempre me apoiar e incentivar para eu sempre dar o melhor de mim e por me fazer feliz.

Agradeço ao grupo de polímeros “Bernhard Gross”, todos os professores, técnicos e funcionários pelo apoio e dedicação.

A todos os amigos do grupo, em especial da sala 18, todos são muito especiais, cada um a sua maneira, deixo aqui o meu obrigado e uma sincera manifestação de carinho por todos, pois cada um é imensamente importante para mim.

À Vananélia, pela amizade, apoio e pela sua incrível disposição em ajudar.

À Sabrina, pela amizade e discussões de nossos trabalhos.

Aos amigos que ao longo dos anos fui conquistando, aos que sempre estiveram ao meu lado em momentos tristes, difíceis e também nos alegres deixo registrado meu agradecimento.

Aos funcionários da seção acadêmica e biblioteca pela prontidão em servir.

E, finalmente, a todos os profissionais que dispuseram de seu tempo para contribuir e participar deste estudo.

EPÍGRAFE

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

(Marthin Luther King)

RESUMO

ZIGLIO, A.C. **Oleoresina de capsaicina como preservante natural de madeira de *Pinus* sp. contra a ação de fungos de podridão branca e de podridão mole**. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Neste trabalho, avaliou-se a eficácia do uso da oleoresina de capsaicina, extraída das pimentas Malagueta, *Red Savina* e *Bhut Jolokia*, no tratamento da superfície de madeiras do gênero *Pinus* sp. com teores de umidade de equilíbrio de 12% e 0%. Os corpos de prova foram submetidos ao ataque de fungos *Paecilomyces variotti* e *Pycnoporus sanguineus*. Foi utilizado um preservante sintético conhecido comercialmente como *stain* para se comparar com a eficiência de preservantes naturais à base de oleoresina de capsaicina. A partir de medidas de ângulo de contato das superfícies das madeiras tratadas com o óleo de capsaicina, observou-se que a pimenta *Bhut Jolokia* e o preservante *stain* proporcionavam menor molhabilidade para a espécie de madeira estudada em ambos teores de umidade. O tratamento preservante fez com que a energia de superfície diminuísse se comparada aos valores de amostras de madeiras sem o tratamento preservante devido às contribuições polares e dispersivas. A análise estatística dos resultados, pelo método de Tukey, mostrou que não existe um grupo de resultados estatisticamente equivalente aos obtidos com a amostra testemunha (sem tratamento). As amostras de *Pinus* sp. a um teor de umidade 0% mostrou-se mais protegida superficialmente quando modificada com a oleoresina extraída da pimenta *Bhut Jolokia* e o mesmo efeito foi observado estatisticamente para o preservante *stain*. A técnica de Langmuir foi utilizada para melhor compreender as interações capsaicina/ergosterol, capsaicina/DPPG (dipalmitoil fosfatidil glicerol) e capsaicina/DPPG/ergosterol. A isotermas de pressão de superfície vs área por molécula se mostraram mais expandidas quando a subfase continha oleoresina de capsaicina e quando comparada com as de lipídio puro (DPPG), indicando assim, a inserção da capsaicina na monocamada. Em linhas gerais, oleoresina de capsaicina extraída da pimenta *Bhut Jolokia* mostrou-se mais eficiente em todos os aspectos se comparada com as pimentas *Red Savina* e Malagueta, marcando, assim, uma potencialidade para uso como preservante natural de madeiras.

Palavras-chave: Pimenta, capsaicina, madeira, preservante natural.

ABSTRACT

ZIGLIO, A.C. **Capsaicin oleoresin as a natural preservative of *Pinus* sp. wood against the action of white rot and soft rot fungi.** Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

The present study evaluated the effectiveness of capsaicin oleoresin extracted from Malagueta, *Red Savina* and *Bhut Jolokia* peppers in the surface treatment of *Pinus* sp. with moisture contents of 12% and 0%. The samples were submitted to the attack of *Paecilomyces variotti* and *Pycnoporus sanguineus* fungus. A synthetic wood preservative, that is commercially known as *stain*, was used to compare the effectiveness of natural preservatives based on capsaicin oleoresin. From contact angle measurements for wood surfaces treated with capsaicin oleoresin, it was obtained that *Bhut Jolokia* pepper and *stain* preservatives have provided worse wettability for wood samples at both moisture contents. The preservative treatment caused a decrease in the surface energy when compared to the samples without preservative treatment due to polar and dispersive contributions. Statistical analysis for the results by using the Tukey method showed that there is not a group of results that are statistically equivalent to those obtained for the control samples (without treatment). *Pinus* sp. samples at a moisture content of 0% showed to be more surface protected after being modified with the oleoresin extracted from *Bhut Jolokia*; the same effect was observed statistically for *stain*. The Langmuir technique was used to better understand interactions among capsaicin/ergosterol, capsaicin/DPPG (dipalmitoyl phosphatidyl glycerol) and capsaicin/DPPG/ergosterol. Surface pressure vs. area per molecule isotherms appeared to be even more extended when the subphase contained capsaicin oleoresin instead of pure lipid (DPPG), thus indicating the inclusion of capsaicin into the monolayer. In general, the capsaicin oleoresin extracted from *Bhut Jolokia* proved to be more efficient in all the aspects of characterization when compared to *Red Savina* and Malagueta highlighting its potential for use as a natural wood preservative.

Keywords: Pepper, capsaicin, wood, natural preservatives.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Subdivisão do setor de base florestal ⁽¹¹⁾	27
Figura 2 Madeiras degradadas por a) fungo e b) cupins, respectivamente ^(29,30)	30
Figura 3 Fungo <i>Paecilomyces variotti</i> em meio de cultura e em amostra de madeira, respectivamente ⁽³⁷⁾	31
Figura 4 Fungo <i>Pycnoporus sanguineus</i> em meio de cultura e em amostra de madeira, respectivamente ⁽⁴³⁾	31
Figura 5 Esquema do programa de tratamento preservativo pelo Processo Bethell ⁽⁵⁶⁾	34
Figura 6 Fórmulas estruturais de capsaicinóides mais comuns.....	41
Figura 7 Escala Scoville ⁽⁹³⁾	43
Figura 8 Representação esquemática do comportamento da gota de acordo com o ângulo de contato entre um líquido e a superfície de um sólido: a) completamente molhada, b) parcialmente molhada e c) não molhada, respectivamente.....	44
Figura 9 Definição do ângulo de contato θ entre uma gota sobre uma superfície plana....	44
Figura 10 Pimentas: A) Malagueta, B) <i>Red Savina</i> e C) <i>Bhut Jolokia</i> , respectivamente, obtidas da Fazenda Ituaú (Salto/SP).....	46
Figura 11 Processo de obtenção da oleoresina de capsaicina ⁽¹⁰²⁾	47
Figura 12 Processo de preparo das amostras.....	49
Figura 13. Cores para comparação e determinação da quantidade total de capsaicinóides nas pimentas em valores determinados de massa em μg ⁽¹⁰⁴⁾	52

Figura 14 Estruturas químicas dos compostos DDPG e ergosterol.....	52
Figura 15 Quantificação da capsaicina pelo método colorimétrico ⁽¹⁰⁴⁾	55
Figura 16 Espectros de FTIR a) capsaicina 95% pura ⁽¹¹⁰⁾ e b) oleoresina de capsaicina extraída das pimentas Malagueta, <i>Red Savina</i> e <i>Bhut Jolokia</i>	56
Figura 17 Imagens das amostras de madeiras <i>Pinus</i> sp. sem e com preservantes.....	57
Figura 18 Amostras de madeiras <i>Pinus</i> sp. com teor de umidade 12% em ágar nutriente sem e com o tratamento preservante de oleoresina de capsaicina em diferentes tempos com inoculação do fungo <i>Paecilomyces variotti</i>	58
Figura 19 Amostras de madeiras <i>Pinus</i> sp. com teor de umidade 12% em ágar nutriente sem e com o tratamento preservante com oleoresina de capsaicina em diferentes tempos com inoculação do fungo <i>Pycnoporus sanguineus</i>	59
Figura 20 Amostras de madeiras <i>Pinus</i> sp. com teor de umidade 0% em ágar nutriente sem e com o tratamento preservante com oleoresina de capsaicina em diferentes tempos com inoculação do fungo <i>Paecilomyces variotti</i>	60
Figura 21 Amostras de madeiras <i>Pinus</i> sp. com teor de umidade 0% em ágar nutriente sem e com o tratamento preservante com oleoresina de capsaicina em diferentes tempos com inoculação do fungo <i>Pycnoporus sanguineus</i>	61
Figura 22 Amostras de madeiras <i>Pinus</i> sp. com teor de umidade 12% em ágar nutriente com preservante <i>stain</i> em diferentes tempos com os fungos <i>Paecilomyces variotti</i> e <i>Pycnoporus sanguineus</i>	63
Figura 23 Amostras de madeiras <i>Pinus</i> sp. com teor de umidade 0% em ágar nutriente com preservante <i>stain</i> em diferentes tempos com os fungos <i>Paecilomyces variotti</i> e <i>Pycnoporus sanguineus</i>	63

Figura 24 Variação do ângulo de contato para amostras de <i>Pinus</i> sp. com teores de umidades 12% e 0%, respectivamente.....	64
Figura 25 Representação das médias dos ângulos de contato obtidos com amostras de <i>Pinus</i> sp. utilizando diferentes solventes.....	65
Figura 26 Contribuições dispersivas, polares e total das amostras de <i>Pinus</i> sp. com teores de umidade 12% e 0% sem e com tratamentos preservantes.....	66
Figura 27 Amostras de <i>Pinus</i> sp. com teor de umidade 12% após o desenvolvimento dos fungos <i>Paecilomyces variotti</i> e <i>Pycnoporus sanguineus</i> sem e com preservantes.....	67
Figura 28 Amostras de <i>Pinus</i> sp. com teor de umidade 0% após o desenvolvimento dos fungos <i>Paecilomyces variotti</i> e <i>Pycnoporus sanguineus</i> sem e com preservantes.....	68
Figura 29 Perda de massa da madeira <i>Pinus</i> sp. com teores de umidade 12% e 0% após o ataque dos fungos <i>Paecilomyces variotti</i> e <i>Pycnoporus sanguineus</i>	69
Figura 30 Madeiras de <i>Pinus</i> sp. com teor de umidade 0% degradadas pelo fungo <i>Paecilomyces variotti</i> , a) sem tratamento preservante e com as oleoresinas extraídas das pimentas: b) Malagueta, c) <i>Red Savina</i> e d) <i>Bhut Jolokia</i>	71
Figura 31 Madeiras de <i>Pinus</i> sp. com teor de umidade 0% degradadas pelo fungo <i>Pycnoporus sanguineus</i> , a) sem tratamento preservante e com as oleoresinas extraídas das pimentas: b) Malagueta, c) <i>Red Savina</i> e d) <i>Bhut Jolokia</i>	72
Figura 32 Isotermas de pressão de superfície e módulo de compressibilidades obtidas em monocamadas mistas ergosterol/capsaicina.....	74
Figura 33 Isotermas de pressão de superfície e módulo de compressibilidades obtidas em monocamadas mistas de DPPG/capsaicina.....	76

Figura 34 Isotermas de pressão de superfície e módulo de compressibilidades obtidas em monocamadas mistas de ergosterol/DPPG/capsaicina..... 78

Figura 35 Histereses dos filmes de Langmuir da capsaicina, ergosterol e misturas ergosterol/capsaicina 10% e DPPG/capsaicina 80%..... 79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de pungência das pimentas Malagueta, <i>Red Savina</i> e <i>Bhut Jolokia</i> em <i>Unidades Scoville</i> ⁽⁹³⁾	46
Tabela 2. Classificação da durabilidade da madeira submetida ao ataque de fungos apodrecedores em ensaios acelerados em laboratório.....	50

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	23
2. OBJETIVOS.....	24
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
3.1 Utilização de madeira proveniente de florestas plantadas.....	26
3.2 Breve descritivo da madeira de <i>Pinus</i> sp.....	27
3.3 Durabilidade.....	28
3.4 Degradação das madeiras	29
3.4.1 Fungos degradadores da madeira.....	30
3.5 Uso de preservantes em madeiras.....	32
3.5.1 Tratamento preservante da madeira.....	33
3.5.2 Tipos de preservantes	35
3.5.2.1 Creosoto	36
3.5.2.2 Pentaclorofenol	36
3.5.2.3 Arseniato de cobre cromatado (CCA).....	37
3.5.2.4 Borato de Cobre Cromatado (CCB)	38
3.5.2.5 <i>Stains</i> comerciais.....	38
3.6 Avaliação da qualidade do tratamento preservante	39
3.7 Novos produtos e métodos alternativos	40
3.7.1 As pimentas como preservantes de madeiras	40
3.8 Caracterização superficial de amostras de madeira	44
4 MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1 Processo de extração da oleoresina de capsaicina	47
4.2 Preparo e tratamento da madeira.....	47
4.3 Preparo do meio de cultura e isolamento do fungo	48
4.4 Ângulo de contato e energia de superfície	49

4.5	Análise de perda de massa.....	49
4.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	51
4.7	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	51
4.8	Quantificação da capsaicina.....	51
4.9	Fabricação dos filmes de Langmuir.....	52
5	<i>RESULTADOS E DISCUSSÃO</i>	54
5.1	Quantificação da capsaicina.....	54
5.2	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	55
5.3	Imagens do desenvolvimento dos fungos nas amostras de madeira	56
5.4	Ângulo de contato e energia livre de superfície.....	64
5.5	Perda de massa	67
5.6	Microscopia eletrônica de varredura.....	70
5.7	Monocamadas de Langmuir	73
	<i>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</i>	81
	<i>REFERÊNCIAS</i>	83

I. INTRODUÇÃO

A madeira é um material de construção civil renovável, econômico, sustentável e com uma resistência natural que determina em grande parte o seu modo de utilização. Grande número de espécies de madeiras é resistente à ação de agentes xilófagos; no entanto, muitas espécies oriundas de florestas plantadas necessitam de tratamentos preservantes⁽¹⁾.

Os fungos são um dos mais importantes agentes precursores de degradação da madeira, pois diminuem consideravelmente a sua vida útil. Os fungos consomem, basicamente, celulose, hemicelulose e lignina (principais constituintes das paredes das células vegetais) e diminuem não só a resistência mecânica da madeira, mas também a sua densidade⁽²⁾.

No Brasil, o tratamento mais usual e eficiente de superfícies de madeiras é o método vácuo/pressão, que é realizado em autoclave. Os preservantes sintéticos de madeira mais utilizados são compostos por uma associação de sais solúveis em água e substâncias químicas com ação inseticida e fungicida. O processo vácuo/pressão faz com que os sais sofram reações de fixação no interior da madeira e gerem compostos insolúveis de difícil lixiviação, devido à formação de complexos com os componentes poliméricos encontrados na parede celular da madeira⁽³⁾. Quando impregnadas com preservantes apropriados, madeiras que apresentam baixa resistência à degradação podem mostrar um desempenho igual ou superior ao de madeiras naturalmente mais resistentes⁽⁴⁾.

O objetivo dos preservantes é, essencialmente, proteger a madeira contra o ataque de organismos degradadores⁽⁵⁾. Levando em consideração não somente o meio ambiente, mas também a saúde, há hoje uma busca por materiais que substituam preservantes de madeira à base de metais pesados, pois eles são tóxicos e trazem problemas ambientais. Sendo assim, os preservantes devem apresentar de preferência nenhuma toxidez e alta permanência na madeira de tal maneira a não sofrerem decomposição química sob intempéries. Além disto, devem apresentar preferencialmente baixa ação corrosiva, estabilidade frente às modificações das propriedades físicas e mecânicas da madeira e serem inofensivos para os seres vivos e ao meio ambiente⁽⁶⁾.

Atualmente, os preservantes sintéticos de madeiras, tal como o arseniato de cobre cromatado (CCA), tendem a ser gradativamente substituídos. Restrições quanto aos seus usos

têm sido impostas, principalmente em países europeus, tais como Alemanha, Áustria, Suíça, Suécia e Noruega, devido ao risco alto de contato com seres humanos. Prevê-se também que a utilização de cobre terá restrições no futuro. No Brasil, não há restrições semelhantes para o uso da madeira tratada com CCA; no entanto, os resíduos originados no processo de preservação da madeira são classificados como perigosos por suas características tóxicas^(1,7,8).

Neste sentido, o foco da nossa pesquisa foi estudar a viabilidade de uso de substâncias com ação fungicida, as oleoresinas de capsaicina extraídas das pimentas Malagueta (*Capsicum frutescens*), Red Savina (*Capsicum chinense*) e Bhut Jolokia (predominantemente *Capsicum chinense*), na preservação da madeira do gênero *Pinus* sp. contra o ataque de fungos apodrecedores. Outro aspecto importante deste tema de pesquisa é a grande diversidade de espécies de pimentas e de pungência entre as espécies. A ardência (ou pungência) das pimentas é uma das suas características mais evidentes e se deve à presença de um conjunto de substâncias, denominadas capsaicinóides, que apresentam altos teores de compostos fenólicos e dentre estes, a capsaicina é um dos principais alcalóides por suas diferentes propriedades funcionais. Esta característica estrutural da capsaicina nos motivou a estudar o uso de extratos de pimentas como preservantes naturais de madeiras, pois a maioria dos preservantes sintéticos apresenta em sua estrutura química uma terminação fenólica, o que lhes confere um caráter hidrofóbico.

2. OBJETIVOS

O principal objetivo desta Tese foi avaliar, por meio de diferentes técnicas, a eficiência de uso de oleoresinas extraídas das pimentas Malagueta, Red Savina e Bhut Jolokia, na resistência da madeira de *Pinus* sp. aos fungos *Paecilomyces variotti* e *Pycnoporus sanguineus*. Além da motivação por conhecimentos básicos, há nesta pesquisa um cunho aplicado, tendo em vista que a durabilidade da madeira é imprescindível para determinados usos econômicos. A ação de fungos em superfícies de madeiras representa uma perda considerável para o setor madeireiro; além disto, como grande número de preservantes sintéticos apresenta elevada toxicidade, deve-se levar em conta a necessidade de solucionar problemas ambientais e de saúde pública. Ou seja, existe uma preocupação com o meio ambiente e a saúde de trabalhadores nos processos de tratamentos preservantes e de consumidores. Há ainda uma questão bastante relevante relativa ao reaproveitamento de madeiras tratadas. Neste sentido, o desenvolvimento de preservantes naturais é um tópico

atual, pois se refere à busca por materiais ecologicamente aceitáveis, ou seja, de baixo e/ou nenhum impacto ambiental.

3.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Utilização de madeira proveniente de florestas plantadas

O Brasil apresenta uma das maiores áreas de florestas nativas e de reflorestamento da América Latina. Na região norte encontra-se uma ampla área de floresta nativa e na região sul uma reserva de madeira de reflorestamento das espécies *Eucalipto* e *Pinus*⁽⁹⁾. Outras espécies plantadas que merecem destaque nos últimos anos são *Acácia*, *Seringueira*, *Paricá*, *Araucária* e *Populus*. O Brasil conta com 6.583.074 ha de área de florestas plantadas, onde, até o ano de 2008, o *Pinus* correspondia a 28,4% do total, *Eucalipto* 64,7% e outras espécies 6,9%⁽¹⁰⁾. Em linhas gerais, constata-se que as áreas plantadas com *Pinus* e *Eucalipto* crescem cada vez mais a cada ano⁽¹¹⁾.

O aumento da população e do consumo *per capita* no mundo fez com que fosse atingido um consumo de madeira da ordem de 1,6 bilhão m³/ano, havendo projeções de 2 a 3 bilhões m³/ano para 2050, um aumento aproximado de 60 milhões m³/ano. Desta forma, para atender a demanda, sem que seja necessário degradar as florestas naturais, necessita-se aumentar a eficiência e a qualidade da produção, exploração e conversão da matéria prima⁽¹²⁾.

O setor florestal pode ser subdividido em dois grandes grupos de produtos: madeireiros e não madeireiros, Figura 1. No primeiro, destacam-se os produtos tais como frutas, óleos, resinas, bambu, dentre outros, abrangendo também os produtos de madeira processada mecanicamente, celulose e papel e painéis reconstituídos⁽¹¹⁾. No segundo grupo, destacam-se as plantas medicinais, cogumelos, erva-mate, etc.

Fonte: ABRAF (2006), STCP (2008), adaptado por ABIMCI 2009.

Figura 1 Subdivisão do setor de base florestal⁽¹¹⁾.

Desde a década passada, houve um grande interesse na utilização de madeiras de reflorestamento em substituição às madeiras nativas. Espécies do gênero *Pinus* passaram a ser amplamente utilizadas, tanto no mercado interno, principalmente no setor de manufaturados (móveis), quanto no mercado externo; porém, esta madeira apresenta uma relativamente baixa resistência natural ao ataque de organismos xilófagos. Uma forma de agregar valor a estas madeiras é por meio de tratamentos químicos adequados, visando conferir a elas maior durabilidade e resistência⁽¹³⁾.

3.2 Breve descritivo da madeira de *Pinus* sp.

O gênero *Pinus*, que pertence à família *Pinaceae* e à classe das coníferas, é composto por árvores lenhosas, em geral arbóreas que, quando adultas, podem atingir entre 25 m a 30 m de altura e apresentam uma casca sulcada⁽¹⁴⁾. As suas árvores têm um tronco reto, mais ou menos cilíndrico, copa em forma de cone e folhas de acículas, agrupadas em fascículos. A cor da madeira do cerne do *Pinus* varia do amarelo-claro ao alaranjado ou castanho-avermelhado e sua madeira apresenta uma densidade que varia entre 400 a 520 Kg m⁻³ a 15% de umidade⁽¹⁵⁾.

Há alguns anos, o *Pinus* despertou o interesse das indústrias moveleiras, motivado pelo rápido crescimento das árvores. Neste sentido, o interesse econômico é enorme tendo em vista a produção de madeiras em larga escala em curto intervalo de tempo.

Atualmente, nas indústrias de base florestal há uma demanda por madeiras de *Pinus*, que é uma matéria prima essencial nos setores de construção civil e nas indústrias moveleiras, de embalagens, madeiras serradas e beneficiadas, laminados e compensados, painéis de fibras e particulados e polpa e papel⁽¹⁶⁾.

O Brasil, graças às variações climáticas, apresenta uma das maiores áreas de reflorestamento do mundo em coníferas, o que resulta em uma grande vantagem sobre as outras nações produtoras de madeiras^(17, 18).

Ensaio laboratoriais prévios já evidenciaram que a madeira do *Pinus* é de relativamente baixa resistência à degradação por fungos apodrecedores e térmitas⁽¹³⁾. Geralmente, é utilizada em ensaios de resistência a degradação por sua susceptibilidade ao ataque de organismos xilófagos⁽¹³⁾. Assim, a baixa durabilidade natural e a suscetibilidade ao ataque de fungos e térmitas reforçam a necessidade do uso de produtos para preservação do *Pinus*.

3.3 Durabilidade

A resistência, ou durabilidade natural, da madeira é verificada pela sua capacidade de resistir à ação de agentes de degradação^(19,20). Dentre as principais propriedades de interesse de madeiras, para diferentes aplicações, está a durabilidade natural, com a manutenção das suas propriedades físico-mecânicas com o tempo⁽³⁾.

Os microorganismos utilizam polímeros da parede celular da madeira como fonte de nutrição; alguns deles possuem sistemas enzimáticos específicos e são capazes de metabolizar unidades digeríveis, degradando a madeira^(19,21).

Em grande parte, a durabilidade da madeira está confinada ao cerne. Geralmente, espécies de coloração escura e densas apresentam extrativos tóxicos localizados nas suas camadas mais externas. Além disto, contam com a presença de resinas, que reduzem a absorção de água (tornam a madeira menos hidrofílica)⁽²²⁾.

Para impedir ou atenuar a ação de agentes degradadores de madeiras há, basicamente, três linhas de ação: utilizar madeiras de elevada resistência natural, incorporar produtos químicos à superfície das madeiras e provocar alterações químicas permanentes nas estruturas poliméricas da madeira⁽²¹⁾. Cada modo de ação tem as suas vantagens e desvantagens, quando se deve levar em

conta, principalmente, o custo, a eficácia e as questões ambientais de cada ação.

3.4 Degradação das madeiras

Mudanças significativas nas propriedades físico-químicas da madeira são provocadas pela degradação causada por agentes físicos, químicos ou biológicos⁽²³⁾. A durabilidade, ou resistência natural da madeira é obtida pela capacidade de resistir à degradação, umidade e temperatura⁽²⁴⁾.

Dentre os degradadores da madeira, destacam-se os fungos, que decompõem os constituintes da parede celular da madeira ou as substâncias do lúmen das células. Os principais fatores que favorecem o desenvolvimento de fungos em madeiras são: presença de água livre na superfície dos lumens celulares, valores de pH e temperatura favoráveis e ausência de extrativos tóxicos que impeçam ou retardem a degradação por fungos e substratos de fácil digestão⁽²⁵⁾.

Em geral, madeiras de alta densidade apresentam elevado teor de extrativos impregnados nas paredes celulares e uma estrutura com poucos poros que garantem maior resistência à ação de fungos^(15,26). A grande quantidade de tecidos parenquimáticos (raios e parênquima axial), que são considerados moles, acarreta em uma baixa resistência natural das madeiras, permitindo fácil penetração dos fungos. Estes tecidos atraem agentes degradadores da madeira devido à presença de conteúdos nutritivos encontrados em suas células como amidos, açúcares, proteínas, etc⁽¹⁵⁾. A orientação da grã em uma peça de madeira tem efeito importante na colonização por fungos, que penetram facilmente nas faces radiais e apresentam maior dificuldade de penetração nas faces transversais, longitudinais e tangenciais⁽²⁷⁾. Em linhas gerais, a madeira está sujeita à degradação na forma de árvore viva ou já cortada, em uso, e pode ser atacada por diferentes agentes biológicos e não biológicos (abióticos)⁽²⁸⁾.

Os agentes biológicos podem ser divididos em três grupos: microorganismos, insetos e brocas marinhas. Tais agentes podem causar desde simples mudanças de cor até perda das características físico-mecânicas da madeira, podendo comprometer o desempenho arquitetônico e estrutural das peças⁽²⁷⁾, como demonstrado na Figura 2.

Figura 2 Madeiras degradadas por a) fungo e b) cupins, respectivamente^(29,30).

Os agentes abióticos são de origem natural e podem ser divididos em mecânicos, físicos e químicos⁽³¹⁾. Um fenômeno que define a lenta degradação das madeiras é o intemperismo⁽³²⁾, que afeta principalmente as superfícies da madeira. A ação dos raios solares, em particular, provoca ressecamento, retração e mudança de cor de superfícies de madeiras, favorecendo o surgimento de trincas⁽³³⁾. Os agentes climáticos que atuam no processo de degradação das madeiras são a umidade, vento, radiação solar e temperatura⁽²⁷⁾.

3.4.1 Fungos degradadores da madeira

Os fungos são microorganismos que necessitam de compostos orgânicos como fontes de alimento. A madeira é rica nestes compostos e várias espécies de fungos reconhecem a madeira como o suprimento necessário de energia⁽³⁴⁾. A degradação da madeira por fungos pode ocorrer antes e a partir do momento do abatimento da árvore, prosseguindo em diferentes estágios durante o processamento e posterior uso.

Fungos pertencentes à classe dos Basidiomicetos apresentam um crescimento indefinido de seu micélio (fase vegetativa), possuem talo pluricelular formado por hifas septadas e corpos frutíferos no estágio final de seu desenvolvimento⁽¹⁵⁾. Esses fungos se reproduzem por meio de meiose nas extremidades da hifa dilatada, uni ou pluricelular, cada uma delas suportando em sua extremidade um esporo (ou basidiósporo)⁽³⁵⁾.

Os grupos de fungos apodrecedores diferem entre eles pelo aspecto macroscópico e tipo de ataque à madeira. Desta forma, podem ser divididos em fungos de podridão branca, podridão parda e podridão mole.

Os fungos de podridão mole, tal como o *Paecilomyces variotti* (Figura 3), são capazes de degradar polissacarídeos em uma ação relativamente lenta e superficial e geralmente nas camadas mais externas do alburno. Estes fungos são os mais tolerantes aos preservantes de

madeiras, sendo que as madeiras atacadas por eles geralmente não apresentam a tonalidade muito alterada, escurecendo muito pouco com o tempo⁽³⁶⁾. Em estágios avançados de degradação, a madeira torna-se mole quando úmida, desenvolve rachaduras decorrentes do encolhimento quando seca e transforma-se em pó quando friccionada⁽³⁶⁾.

Figura 3 Fungo *Paecilomyces variotti* em meio de cultura e em amostra de madeira, respectivamente⁽³⁷⁾.

A podridão parda é causada por fungos Basidiomicetos, tal como o *Gloeophyllum trabeum* que, em geral, apresentam uma alta capacidade de degradação⁽³⁸⁾. Estes fungos despolimerizam a celulose, mas afetam pouco a lignina⁽³⁹⁾. As madeiras atacadas por estes fungos apresentam uma coloração marrom escura e adquirem um aspecto queimado e com rachaduras⁽⁴⁰⁾.

O *Pycnoporus sanguineus* (Figura 4), exemplo de fungo causador da podridão branca, encontra-se distribuído na natureza em regiões de clima mais ameno⁽⁴¹⁾. Também conhecido popularmente como orelha de pau, são capazes de hidrolisar lignina e polissacarídeos e se fixam facilmente na madeira^(20,42). Pouco a pouco a madeira entra em colapso e perde massa de forma mais lenta quando comparado a degradação por fungo de podridão parda⁽⁴²⁾.

Figura 4 Fungo *Pycnoporus sanguineus* em meio de cultura e em amostra de madeira, respectivamente⁽⁴³⁾.

3.5 Uso de preservantes em madeiras

A preservação é um conjunto de medidas que previne o controle de agentes biológicos, físicos e químicos e que afeta as propriedades da madeira⁽⁴⁴⁾. Os produtos de preservação e tratamento da madeira são utilizados para ampliar a durabilidade e melhorar as características visuais da madeira, ampliando resistência e qualidade. Para tanto, são utilizados comercialmente tanto produtos de pré-tratamento (antes da utilização em madeiras) quanto de combate aos processos degenerativos já iniciados ou de pragas já instaladas. Nos dois casos, são necessários experimentos que confrontem os fatores relacionados ao favorecimento da degradação da madeira⁽⁴⁵⁾.

O uso de madeira tratada com preservantes é viável em termos econômicos e ambientais, já que aumenta a sua vida útil e reduz a demanda por mais matéria prima⁽⁴⁶⁾. Primeiramente, o tratamento preservante implica em um aumento do custo inicial do produto, porém, em longo prazo é mais lucrativo do que utilizar a madeira não tratada^(47,48).

O início das atividades industriais de preservação de madeiras no Brasil teve como base o tratamento de dormentes pela indústria ferroviária e de postes em redes de distribuição de energia elétrica, similarmente ao verificado em países tais como Inglaterra, Austrália, Estados Unidos, dentre outros^(49,22).

O início do século XIX se caracterizou pelo alto consumo de madeira de construção e de reparo de barcos dos impérios coloniais. Além disto, havia a carência de espécies de madeiras mais duráveis, tais como cedros e carvalhos, obrigando ao uso de espécies menos resistentes à degradação⁽⁵⁰⁾. O surgimento de uma era moderna de preservação de madeiras deve-se ao trabalho de Moll, em 1836, sobre o uso do creosoto e de Jonh Bethell, em 1838, sobre um processo chamado célula-cheia, que utiliza pressão. Este método ainda é utilizado nos dias de hoje na preservação de madeiras⁽⁵⁰⁾.

A ABPM (Associação Brasileira dos Preservadores de Madeira) foi fundada em 1969 com objetivo de aumentar o interesse em materiais e em processos de preservação de madeiras e posteriormente, foram publicadas as normas que regulamentaram a produção de madeira tratada e de preservantes de madeira⁽¹³⁾.

De acordo com dados estimativos da ABPM (2013), a quantidade de madeira tratada em autoclave por ano é de 1,5 milhão de m³, sendo que entre 5 e 10% é utilizada na construção civil, de 60 a 65% na área rural, em especial mourões para cerca, 15% no setor elétrico e o mesmo percentual no segmento ferroviário. Nos Estados Unidos, são utilizados

mais de 12 milhões de m³ de madeira tratada por ano e aproximadamente 70% da produção é destinada ao setor de construção civil. No Canadá, são utilizados 3,2 milhões de m³ e na Europa 4 milhões de m³ somente no setor de construção civil⁽⁵¹⁾.

3.5.1 Tratamento preservante da madeira

A proteção da madeira pode ser realizada a curto ou longo prazo. A aplicação de soluções na superfície da madeira, por meio de imersão, pincel ou *spray*, permite que se alcance uma proteção de cinco a seis meses. Uma proteção maior exige uma penetração superior do preservante na madeira, que só se consegue por meio de imersão da madeira ou por pressão⁽⁵⁰⁾.

Os métodos de preservação química da madeira dependem do tipo de preservante, podendo envolver ou não uma pressão aplicada. Os processos envolvendo pressão são os mais empregados industrialmente^(13,52).

A qualidade do tratamento preservante é determinada pela penetração e retenção do preservante na superfície da madeira. Os níveis de penetração variam até mesmo em processos envolvendo altas pressões, pois, na maioria das espécies, é mais difícil a penetração no cerne do que no alburno. Contudo, as espécies apresentam diferenças na quantidade de preservante que é capaz de penetrar no cerne^(22,53).

Os processos utilizados para aplicar o preservante na superfície da madeira sob pressão são divididos em dois tipos: célula cheia e célula vazia^(52,54). Um dos métodos mais empregados de aplicação de preservantes em madeiras, o de célula-cheia, também chamado de Bethell, foi desenvolvido em 1838 com a finalidade de preencher ao máximo as células da madeira para melhor retenção do preservante⁽⁵⁵⁾. Este processo consiste na utilização de uma autoclave onde as madeiras são posicionadas sob vácuo e o preservante é bombeado em temperatura ambiente ou superior. Após o preenchimento do interior do cilindro da autoclave com o preservante, atinge-se determinado valor de pressão até a retenção do preservante pela madeira. Em seguida, o preservante é retirado do cilindro e possíveis excessos de preservantes são removidos da superfície da madeira sob vácuo em curto período de tempo. Por meio deste método, o lúmen e a parede celular recebem o preservante^(22,53). Trata-se de um processo denominado de célula cheia, pois o vácuo inicial permite a drenagem de grande volume do ar existente na madeira previamente ao tratamento para, posteriormente, substituí-lo pela solução preservante⁽⁵⁶⁾, Figura 5.

Figura 5 Esquema do programa de tratamento preservativo pelo Processo Bethell⁽⁵⁶⁾.

No processo de célula cheia, o vácuo inicial é definido pela espécie de madeira, tamanho, tipo de preservante e retenção desejada. Durante o vácuo final uma quantidade de ar residual na madeira se propaga para retirar parte da solução injetada. Este método tem sido o mais utilizado para preservantes hidrossolúveis⁽²²⁾.

O processo de célula vazia, ou processo de Rueping e Lowry, permite penetração profunda e retenção relativamente baixa de preservante. Este processo consiste inicialmente na compressão de ar no interior de um cilindro da autoclave mediante pressão. O valor da pressão imposta depende da permeabilidade da madeira e varia entre 172 KPa a 689 KPa, dependendo da retenção desejada e resistência da madeira. Posteriormente, o preservante é forçado para o interior do cilindro até o seu preenchimento. Sob uma pressão superior, a madeira absorve o preservante até o seu limite, quando ele é drenado e o excesso é retirado da madeira por vácuo, que chega a valores 20% a 60% da solução total de preservante usada na impregnação^(22,27,53).

Nem sempre o tratamento da madeira com métodos mais sofisticados é possível levando em conta os custos de transporte do local de corte às usinas de preservação e destas ao local onde a madeira será comercializada e utilizada. Assim, métodos de tratamento mais simples são os mais viáveis, pois o preservante pode ser aplicado à madeira no próprio local de uso da madeira tratada. A madeira pode ser tratada pelos métodos de banho quente-frio, substituição de seiva, processo Boucherie e outros que serão discutidos aqui, por pincelamento e imersão⁽³⁾.

No tratamento por pincelamento busca-se a penetração e retenção de forma concomitante, sendo o preservante espalhado nas camadas mais superficiais da madeira em

aplicações sucessivas. Neste caso, cada reaplicação deve ser realizada após a absorção da aplicação anterior, sem permitir secagem^(27,53,56).

Os produtos oleossolúveis têm maior capacidade de penetração na madeira por unidade de tempo quando são diluídos em solventes orgânicos com mais baixa viscosidade⁽⁵⁶⁾. Em contrapartida, os produtos hidrossolúveis não apresentam a mesma facilidade de penetração na madeira do que os produtos diluídos em solventes orgânicos. Muitas vezes conforme madeira vai absorvendo água em suas camadas mais superficiais, a madeira passa a ficar inchada, o que diminui a taxa de absorção do preservante com o tempo⁽⁵⁶⁾.

No método de imersão, a madeira no estado seco deve se tornar permeável o suficiente para garantir boa penetração do preservante. O processo consiste em submergir a madeira no preservante por um período de tempo previamente determinado até que se alcance certa profundidade de penetração do preservante. Desta forma, obtêm-se diferentes tempos de tratamento, que podem variar de alguns segundos até horas ou dias, dependendo do tipo de preservante, espécie de madeira e outras variáveis relacionadas à profundidade do tratamento superficial que se deseja alcançar^(27,53,56). Para se obter maior eficiência de tratamento, os preservantes mais recomendáveis são os oleossolúveis de baixa viscosidade. As soluções hidrossolúveis podem ser utilizadas também no tratamento por imersão, porém, devido às características hidrofílicas da madeira, o processo torna-se mais lento e/ou limitado para permitir a penetração do preservante⁽⁵⁶⁾.

3.5.2 Tipos de preservantes

Conforme mencionado anteriormente, os preservantes podem ser classificados em oleossolúveis e hidrossolúveis e eles se diferenciam em relação ao solvente empregado na diluição. Nas substâncias oleosas, o solvente é um subproduto da hulha e de algumas frações de petróleo. Os hidrossolúveis constituem as misturas de sais, sendo a água o solvente utilizado para a impregnação^(6,22).

Dentre os preservantes mais comuns da classe dos oleossolúveis estão o creosoto e o pentaclorofenol, que apresentam uso limitado, visando se evitar contato humano frequente, e o naftaleno de cobre, que apresenta menor toxicidade⁽⁵⁷⁾. Os preservantes oleosos tornam a superfície da madeira menos susceptível à ocorrência de fissuras, permitindo assim melhor penetração, evitando a evaporação do preservante de camadas mais internas da madeira e auxiliando como barreiras contra umidade⁽⁵⁸⁾.

Os preservantes hidrossolúveis são principalmente misturas de sais metálicos e flúor, o que inclui os compostos de arsênio, cromo e cobre. Desta forma, são compostos tóxicos, mas que tornam, porém, a madeira protegida contra lixiviação. Além disto, protegem a madeira quando ela está em contato com o solo, em água doce e sob condições de alta umidade^(22,57). Os preservantes hidrossolúveis de maior importância são: CCA (arseniato de cobre cromatado), CCB (borato de cobre cromatado), ACC (cromato de cobre ácido), ACA (arseniato de cobre amoniacal) e compostos de boro⁽⁵⁹⁾. O CCA e o CCB são os preservantes hidrossolúveis mais adotados no Brasil.

3.5.2.1 Creosoto

O creosoto é usado pela indústria de preservação de madeiras desde o início do século XIX⁽⁶⁰⁾; é um preservante oleoso, viscoso em temperatura ambiente e com uma coloração escura. Proveniente da destilação do alcatrão da hulha é geralmente empregado no tratamento de postes e de dormentes e é muito eficiente como inseticida e fungicida^(1,5,60). Os compostos químicos presentes no creosoto (mais de 200) podem ser classificados em três categorias: ácidos de alcatrão (aproximadamente 15% do creosoto), bases de alcatrão (cerca de 5%) e hidrocarbonetos (80%), e principalmente compostos voláteis e policíclicos aromáticos^(5,13).

A aplicação do creosoto melhora as propriedades mecânicas da madeira e a torna resistente à lixiviação do preservante; no entanto, a sua coloração natural é alterada após a aplicação do creosoto^(5,61). O uso do creosoto em ambientes internos ou em área de circulação de pessoas e animais não é recomendado devido à sua capacidade de volatilização e forte odor^(13,62).

3.5.2.2 Pentaclorofenol

O pentaclorofenol foi patenteado na Inglaterra em 1929, começou a ser comercializado na Alemanha no início do século 20 e foi utilizado nos Estados Unidos a partir de 1938 e no Brasil, a partir de 1957^(60,63). Sua fórmula molecular é C_6Cl_5OH e é, portanto, um produto organoclorado, obtido a partir da reação entre fenol e cloro⁽⁴⁵⁾. O pentaclorofenato de sódio é o sal correspondente ao pentaclorofenol e pode ser empregado como fungicida e inseticida, possui um caráter ácido e não pode ser utilizado em ambiente marinho. Até os anos 90 do século passado, foi o preservante mais adotado no tratamento de madeiras recém-serradas⁽¹⁾.

O pentaclorofenol protege a superfície da madeira, mas é altamente tóxico aos organismos xilófagos e, por ser insolúvel em água, resiste à lixiviação; além disto, não é volátil e não corrói metais⁽²⁷⁾. No entanto, é também tóxico ao meio ambiente, afeta animais e causa danos biológicos a diversas espécies, ou seja, é extremamente prejudicial ao seres vivos e ecossistema. Para tanto, este preservante não tem sido mais utilizado em diversos países por proibição legal, inclusive Brasil^(45,64). A Resolução RDC nº 164 de 2006 proíbe no Brasil o uso de pentaclorofenol e de sais derivados de pentaclorofenol, incluindo a importação do produto, exceto para fins de análises laboratoriais^(45,64).

3.5.2.3 Arseniato de cobre cromatado (CCA)

Também chamado de Celcure, o CCA (arseniato de cobre cromatado) foi um dos preservantes hidrossolúveis mais utilizados em todo o mundo. Basicamente, o arsênio (na forma As_2O_5) é o agente inseticida, o cobre (na forma CuO), o fungicida e o cromo (na forma CrO_3), o elemento fixador^(5,45). No decorrer dos anos, as porcentagens desses componentes ativos no preservante foram sendo alteradas, o que resultou em pelo menos três formulações básicas disponíveis no mercado, tipos A, B e C, atualmente normatizadas^(13,27,65).

O CCA é considerado o produto mais efetivo no tratamento de madeiras sob vácuo e pressão, pois a sua presença não altera as características de combustão e de resistência à degradação da madeira e a sua condutividade elétrica. Além disto, não deixa resíduos na superfície das madeiras e favorece a durabilidade de acabamentos^(5,45). No Brasil, o CCA é encontrado na forma de sais cristalinos, pasta ou líquidos viscosos, apresentando uma consistência pastosa, coloração castanha avermelhada e sem odor. Essas características permitem o acabamento de madeira por meio de pintura, como verniz e laqueamento. Além disto, pode ser empregado em peças de madeira laminada-colada⁽³⁾.

O uso do CCA foi proibido em diversos países, tais como Japão, Indonésia, Suécia e Dinamarca, já que é considerado extremamente tóxico, classe I, pela presença de cromo, um metal pesado, e arsênio, um elemento muito nocivo⁽⁴⁵⁾. As normas técnicas que regulamentam a utilização do CCA no Brasil ainda consideram o CCA estável e que permite alcançar alta durabilidade para madeiras^(4,22).

3.5.2.4 Borato de Cobre Cromatado (CCB)

O uso do CCB como preservante de madeiras teve início na Alemanha por volta dos anos 1960 em resposta às preocupações em relação à toxicidade do arsênio no CCA. Neste caso, o arsênio foi substituído pelo boro ou ácido bórico^(22,56). O CCB apresenta como componentes ativos o cobre (CuO), o cromo (Cr₂O₃) e o boro. Por sofrer lixiviação quando depositado sobre a madeira, torna-a mais vulnerável ao ataque de fungos e faz com que os boratos sejam inadequados em madeiras expostas aos efeitos de intemperismo⁽⁵⁷⁾.

Apesar de ser a opção menos tóxica dentre os preservantes de madeiras, a perda por lixiviação torna o CCB menos eficaz contra agentes degradadores de madeiras⁽⁵⁾. Além disto, o seu uso é um motivo de preocupação por conta da liberação de seus constituintes e contaminação do meio ambiente. Há um potencial risco de exposição ao cobre, o que é especialmente preocupante, principalmente quando se trata do meio aquático^(45,66).

3.5.2.5 *Stains* comerciais

Além dos produtos e métodos alternativos já citados para preservação de madeiras, estão sendo pesquisados novos produtos de acabamento de superfícies com influência reduzida ou nula para a saúde humana e ambiente⁽⁴⁵⁾.

Segundo a literatura comercial, o *stain* é um preservante de madeiras com ação fungicida e inseticida, ou seja, que se propõe manter protegida a superfície da madeira contra o ataque de fungos, cupins e brocas. Considerado um repelente de água, supõe-se que o *stain* proporciona proteção contra chuva e sol e pode ser utilizado em ambientes externos e internos, acabamentos de portas, janelas, cercas, decks, móveis de jardim, portões, casas de madeira, etc⁽⁶⁷⁾. Apesar de apresentar uma composição química total não revelada, o *stain* é considerado um produto comercial 100% natural, isento de solventes orgânicos e secantes à base de chumbo, com ação impregnante e protetor, o que lhe confere um acabamento transparente e acetinado⁽²⁵⁾.

Uma das empresas fabricantes do produto destaca que a durabilidade do *stain* depende da maior ou menor incidência direta do sol. Em ambientes externos, com grande incidência de luz solar, sugere-se que a manutenção seja executada a cada dois ou três anos e em ambientes internos ou com pouca incidência de luz solar, a partir de cinco anos⁽⁶⁸⁾.

3.6 Avaliação da qualidade do tratamento preservante

A durabilidade da madeira tratada com preservantes depende de uma série de fatores, que incluem qualidade do preservante e método de tratamento, práticas de aplicação, clima e tipo de exposição^(22,59). O controle de qualidade em madeiras tratadas é normalmente feito por medidas de retenção e penetração do preservante através da madeira. Portanto, a durabilidade é influenciada por características relacionadas à própria madeira e ao método de tratamento^(69,70).

A eficácia de determinado preservante no combate à degradação biológica da madeira pode ser medida por meio de ensaios de durabilidade. Estes ensaios podem ser simuladores de campo acelerados ou não⁽¹³⁾. Além dos ensaios, na maioria dos países existem padrões normativos orientando a escolha dos preservantes, as quantidades adequadas de uso e também os sistemas de maior eficácia. Em documentos normativos, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) destaca os requisitos recomendáveis para preservação da madeira, destacando a espécie de madeira e o preservante a ser utilizado⁽²²⁾.

A eliminação inadequada de madeiras tratadas com CCB faz com que este preservante seja considerado um potencial poluidor, causando impactos ambientais. No tocante à reutilização/reciclagem de madeira tratada deve-se buscar a conservação de florestas, diminuição de uso de aterros industriais e criação de oportunidades de mercado na reciclagem⁽⁷¹⁾.

O destino final mais adequado para resíduos de madeira tratada é em aterros devidamente registrados pelo Órgão Ambiental local e de acordo com as legislações ambientais vigentes (municipal e estadual). Além disto, sobras e resíduos de madeiras tratadas não devem ser reutilizadas na fabricação de produtos de combustão e nem sofrer descarte a céu aberto⁽²²⁾. Outra maneira de reciclagem de resíduos de madeira tratada é na fabricação de chapas de fibras e de partículas (resíduos) de madeira, de madeiras laminadas, compósitos madeira-cimento e compósitos polímero-madeira⁽⁷¹⁾.

No Brasil, há poucos aterros que são adequados para o recebimento de resíduos de madeiras tratadas; nos Estados Unidos, entretanto, a maioria dos resíduos tem sido enviada para aterros e na Europa, sofre incineração⁽⁷²⁾.

3.7 Novos produtos e métodos alternativos

Conforme mencionado anteriormente, novos preservantes de madeira estão sendo investigados visando obter baixa toxicidade e baixo impacto ambiental. Do ponto de vista ecológico, uma possibilidade é a utilização de pesticidas naturais como preservantes de madeira. Geralmente, as substâncias de origem natural são mais seguras do que as sintéticas, pois não deixam resíduos no meio ambiente e protegem a saúde humana e dos animais^(73,74).

Tendo em vista as limitações impostas ao uso e comercialização de produtos preservantes mais tradicionais, têm-se observado um significativo aumento das pesquisas sobre produtos alternativos sem a presença de compostos tóxicos, tais como cobre, cromo, zinco, arsênio, boro, flúor, creosoto e aminas⁽²⁵⁾. As possíveis desvantagens dos preservantes naturais são uma possível viabilidade econômica e uma baixa eficácia que seja comprovada.

3.7.1 As pimentas como preservantes de madeiras

O nome pimenta vem da forma latina *pigmentum* e em espanhol, *pimienta*, com os significados “matéria corante” e “especiaria aromática,” respectivamente⁽⁷⁵⁾.

Basicamente, existem dois gêneros mais conhecidos de pimenta, o *Piper* e o *Capsicum*. O gênero *Piper*, da família Piperacea, é representado pela pimenta-do-reino no Brasil e é encontrado principalmente nas regiões Sudeste, Sul e Centro Oeste. Este gênero apresenta várias maturações de grãos, o que dá origem às pimentas-verde, pimentas-preta e pimentas-branca, cujo principal princípio ativo é a piperina⁽⁷⁵⁾. O gênero *Capsicum* é originário das Américas do Sul e Central e encontra-se difundido em todo o mundo, compreendendo cerca de 20 a 25 espécies pertencentes à família Solanacea. Esse gênero é representado pelas pimentas e pimentões⁽⁷⁶⁾, vegetais mais antigos e populares do mundo⁽⁷⁷⁾.

A taxonomia do gênero *Capsicum* é complexa por uma variabilidade de espécies cultivadas e diversidade de critérios de classificação^(78,79). As pimentas variam em suas cores, que é inicialmente verde ou amarela e, após o amadurecimento, marrom, laranja, vermelho, violeta ou até mesmo amarelo⁽⁷⁷⁾.

As espécies do gênero *Capsicum* apresentam em sua composição metabólitos secundários, destacando os capsaicinóides. A capsaicina (trans-8-metil-N-vanilil-6-nonenamida) é o principal alcalóide encontrado nas pimentas e é responsável pela ação picante das pimentas⁽⁸⁰⁾. As pimentas apresentam também o ácido ascórbico, as vitaminas C, E e do complexo B, compostos fenólicos, ácidos graxos, flavonoides^(81,82) e pelo menos 34

tipos de carotenóides não esterificados, incluindo β -caroteno, β -criptoxantina, zeaxantina, violaxantina, capsantina e capsorrubina^(77,82).

A capsaicina é o princípio ativo que causa o ardor das pimentas; é produzida por glândulas localizadas na junção da placenta e na parede do fruto. A capsaicina está presente em todo o interior do fruto da pimenta, mas se concentra principalmente no tecido placentário⁽⁸³⁾. Thresh, em 1946, nomeou essa substância de capsaicina, que foi extraída de amostras de pimenta em seu estado cristalino⁽⁸⁴⁾.

Os capsaicinóides são compostos fenólicos presentes nas pimentas do gênero *Capsicum* e responsáveis pelo sabor picante dessas pimentas^(78,85). Dentre os capsaicinóides, a capsaicina é responsável por cerca de 69% da pungência, a dihidrocapsaicina por 22%, a nordihidrocapsaicina por 7%, e a homocapsaicina e a homodihidrocapsaicina por 1% cada uma^(74,78,86). Estes números variam entre si de acordo com o grau e local das insaturação de cadeias, tamanho das cadeias e dos pontos de ramificação nos capsaicinóides⁽⁸⁷⁾, Figura 6. Além disto, a presença de capsaicinóides nas pimentas está relacionada ao genótipo das pimentas e às condições ambientais de crescimento e maturação das espécies.

Figura 6 Fórmulas estruturais de capsaicinóides mais comuns.

A idade, tamanho e maturação das pimentas estão relacionadas à quantidade de capsaicinóides contida nas pimentas⁽⁸⁷⁾. A temperatura, luz, composição do solo e nível de fertilizantes também alteram a pungência das pimentas, ou seja, na quantidade de

capsaicinóides. Pimentas cultivadas nas estações primavera e verão costumam ser mais ardidas, pois se sabe que o clima é um fator que afeta a composição das pimentas⁽⁸⁷⁻⁸⁹⁾.

Na literatura, os capsaicinóides têm sido estudados nas áreas de Medicina e Toxicologia, já que apresentam atividade biológica, farmacológica, neurológica e dietética e podem atuar como potentes analgésicos, antiinflamatórios e antioxidantes^(85,90).

Em 1912 um químico, Wilbur Scoville, desenvolveu um método de medida do "calor" das pimentas por meio de análise sensorial da pungência, que passou a representar a Escala de Unidade de Calor Scoville (Scoville Heat Units – SHU). O método desenvolvido por Scoville consistia em macerar a pimenta em álcool. Depois, o macerado sofria agitação mecânica e posterior filtração até se obter uma solução alcoólica. A esta solução era adicionada a uma alíquota de água com açúcar em proporções definidas até se atingir uma ardência que não fosse mais percebida pela língua⁽⁹¹⁾. Assim, se uma amostra de pimenta apresentasse 100.000 unidades de Scoville (SHU), isto significava que era necessário diluir cem mil vezes a solução para que a pungência não fosse mais notada. Quanto maior o número de diluições, maior seria a pungência da pimenta e este método ainda é utilizado^(90,92).

Quando as pimentas apresentam até 30.000 SHU, elas são classificadas de baixa pungência, de 30.000 a 75.000 SHU, média pungência, de 75.000 a 120.000 SHU, alta pungência e acima de 120.000 SHU, muito alta pungência⁽⁷⁶⁾.

UNIDADES DE SCOVILLE	TIPO DE PIMENTA
15.000.000 - 16.000.000	capsaicina pura
9.100.000	Nordihydrocapsaicin
2 000 000 - 5.300.000	Spray de pimenta
2.000.000	Pimenta Trinidad Scorpion
1.300.000	Pimenta Naga Viper
1.000.000	Pimenta Infinity Chilli
855 000 - 1 000 000	Pimenta Naga Bhut Jolokia
876 000 - 970 000	Dorset Naga
350 000 - 577 000	Red Savina Habanero
100 000 - 350 000	Habanero Chili9
100 000 - 350 000	Pimenta de Chili Scotch Bonnet
100 000 - 200 000	Jamaican Hot Pepper
50 000 - 100 000	Pimenta Malagueta
30 000 - 50 000	Pimenta Caiena, Pimenta Aji
10 000 - 23 000	Pimenta Serrano
5.000 - 15 000	Pimenta Dedo de Moça
5 000 - 10 000	Wax Pepper
7 000 - 8 000	Molho Tabasco Habanero
2 500 - 8 000	Pimenta Jalapeño
2 500 - 5 000	Molho Tabasco
1 500 - 2 500	Pimenta Rocotillo
1 000 - 1 500	Pimenta Poblano
600 - 800	Molho Tabasco Jalapenho
500 - 1000	Pimenta Anaheim
100 - 500	Pepperoncini
0	Biquinho, Cambuci

Figura 7 Escala Scoville⁽⁹³⁾.

As oleoresinas de pimentas são extratos altamente concentrados obtidos a partir da extração em solvente e que apresentam, além de componentes voláteis, uma fração fixa de substâncias responsáveis pela pungência. São extratos de pimentas secas, picantes ou não, de três principais tipos: *capsicum*, pimentas vermelhas e páprica⁽⁹⁴⁾.

As oleoresinas de capsaicina podem ser obtidas a partir do uso de pimentas com mais ardor e geralmente oriundas da África, Índia ou Ásia^(78,95).

Para o processamento e obtenção de extratos de pimentas podem ser utilizados frutos fora dos padrões ideais de consumo *in natura* (conforme tamanho, forma, cor)⁽⁹⁶⁾. A Embrapa, por exemplo, busca processos alternativos que agreguem valor aos gêneros agrícolas em épocas de grande produção. Assim, a produção de oleoresina de pimenta pode se tornar uma alternativa para comercialização, seja do excedente de produção, seja dos frutos que não estão dentro de especificações de consumo *in natura*⁽⁹⁶⁾.

3.8 Caracterização superficial de amostras de madeira

A molhabilidade está relacionada a parâmetros termodinâmicos tais como ângulos de contato, energia livre de superfície e trabalho de adesão e é definida com interações moleculares entre sólidos e líquidos que entram em contato⁽⁹⁷⁾.

O ângulo de contato de um líquido sobre a superfície da madeira pode ser caracterizado pelo método da gota sêssil. Este método é o mais utilizado e consiste na medida do ângulo θ entre o plano da tangente à superfície do líquido e o plano da tangente à superfície do sólido⁽⁹⁸⁾, formando três tipos de superfícies: completamente molhada, parcialmente molhada e não molhada, como ilustrado na Figura 8.

Figura 8 Representação esquemática do comportamento da gota de acordo com o ângulo de contato entre um líquido e a superfície de um sólido: a) completamente molhada, b) parcialmente molhada e c) não molhada, respectivamente.

A molhabilidade da superfície pode ser deduzida pela equação de Young (Figura 9), que relaciona a estabilidade das tensões superficiais para uma gota em equilíbrio⁽⁹⁹⁾, Equação 1.

Figura 9 Definição do ângulo de contato θ entre uma gota sobre uma superfície plana.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1)$$

Onde γ_{SL} é a tensão interfacial entre o sólido e o líquido, γ_L a energia de superfície do líquido e γ_S a energia de superfície do sólido.

A determinação do ângulo de contato de uma superfície permite não somente identificar as características hidrofílicas ou hidrofóbicas de uma superfície, como também determinar a energia da superfície da interface e de suas componentes polares e apolares (dispersivas) a partir do uso de diferentes solventes⁽¹⁰⁰⁾.

A energia de superfície pode ser descrita pela soma das contribuições das interações dispersivas (γ^d) e polares (γ^p), Equação 2:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (2)$$

A teoria de Owens-Wendt relaciona as componentes polares e apolares da interação interfacial e permite a partir da tensão interfacial e da equação de Young que se estime a energia de superfície de um sólido. Utilizando a aproximação da média geométrica⁽¹⁰¹⁾, pode-se obter γ_s^d e γ_s^p a partir das medidas do ângulo de contato, conforme as Equações 3, 4 e 5.

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - 2 \left(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_L^p} \right) \quad (3)$$

$$(1 + \cos(\theta)) \gamma_L = 2 \left(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_L^p} \right) \quad (4)$$

A Equação 3 pode ser rearranjada para que um ajuste linear se obtenha as componentes polares (coeficiente angular) e apolares (coeficiente linear) da tensão superficial do sólido.

$$\left[\frac{(1 + \cos(\theta)\gamma_L)}{2\sqrt{\gamma_L^d}} \right] = \sqrt{\gamma_s^p} \left[\frac{\sqrt{\gamma_L^p}}{\gamma_L^d} \right] + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (5)$$

Aqui, a energia livre de superfície foi determinada pelo uso das Equações 2 e 5 no Microsoft Excel.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, foram utilizadas amostras de madeiras do gênero *Pinus* sp. nas dimensões (5,0 x 3,0 x 1,0) cm³. Para o tratamento preservante das amostras, foram utilizados três tipos de pimentas, Malagueta (*Capsicum frutescens*), *Red Savina*, e *Bhut Jolokia*, segundo a Figura 10 e a Tabela 1. Para comparação da eficiência dos preservantes, foi utilizado o *stain*, um preservante de madeiras vendido comercialmente.

Figura 10 Pimentas: A) Malagueta, B) *Red Savina* e C) *Bhut Jolokia*, respectivamente, obtidas da Fazenda Ituaú (Salto/SP).

Tabela 1. Valores de pungência das pimentas Malagueta, *Red Savina* e *Bhut Jolokia* em Unidades Scoville⁽⁹³⁾.

<i>Pimenta</i>	<i>Pungência (Unidades Scoville)</i>
Malagueta	50.000 a 100.000
<i>Red Savina</i>	350.000 a 577.000
<i>Bhut Jolokia</i>	855.000 a 1042.000

Dentre as espécies de fungos mais utilizadas na literatura e que foram escolhidas aqui para ensaios de apodrecimento acelerado, optou-se pelas espécies *Paecilomyces variotti*, fungo de podridão mole, doado pelo Instituto Lauro de Souza Lima, Bauru, e *Pycnoporus sanguineus*, fungo de podridão branca, doado pela micoteca da Universidade Federal de Pernambuco.

4.1 Processo de extração da oleoresina de capsaicina

Para a extração das oleoresinas de capsaicina foram utilizados 250 g de cada espécie de pimenta em 500 mL de álcool etílico a 99,3%. O solvente, com as respectivas pimentas, foi dividido em dois recipientes herméticos produzindo duas misturas que foram colocadas em um liquidificador e trituradas com 250 mL de álcool. Essas misturas ficaram em infusão por cinco dias e, em seguida, foram filtradas. Os resíduos da filtragem foram colocados em um segundo recipiente com os 250 mL restantes de álcool. Repetiu-se o processo de infusão-filtragem e, em seguida, as misturas foram levadas a um rotaevaporador para eliminar o álcool e obter, assim, as oleoresinas⁽¹⁰²⁾. Todas as etapas destes procedimentos podem ser observadas na Figura 11.

Figura 11 Processo de obtenção da oleoresina de capsaicina⁽¹⁰²⁾.

4.2 Preparo e tratamento da madeira

Os corpos de prova foram secos em estufa a 103 °C até atingirem massa constante. Foi determinada a massa para cada corpo de prova com uma balança digital. Primeiramente, as amostras foram divididas em dois grupos cada um a um teor fixo de umidade, com 12% e 0%; cada grupo continha 50 amostras separadas de acordo com o tratamento com as oleoresinas das pimentas *Malagueta*, *Red Savina*, *Bhut Jolokia*, o preservante sintético (*Stain*) e sem preservante.

As massas específicas foram obtidas após a estabilização da umidade de equilíbrio em câmara climatizada em uma temperatura de 60±2 °C durante um período de 30 dias para

umidade 12% e 50 dias para umidade 0%. Durante estes períodos de tempo, as amostras foram pesadas até que houvesse uma variação de massa igual ou inferior a 0,5%, valor necessário para se considerar como o valor de massa da amostra seca. Com os valores das massas inicial e final (seca), foi calculado o teor de umidade para cada amostra pela Equação 6 e estimado o valor da massa ideal dentro do teor de umidade desejado.

$$U(\%) = \frac{m_i - m_s}{m_i} \times 100 \quad (6)$$

Onde:

m_i = massa inicial da amostra (g);

m_s = massa da amostra seca (g).

Depois de serem obtidos os valores finais de massa, 15 mL dos preservantes foram aplicados sobre as amostras de madeira dentro do teor de umidade desejado. As amostras foram deixadas em temperatura ambiente em uma câmara para secagem rápida por 12 h e novamente pesadas para serem obtidos os valores de massa das amostras secas recobertas com o preservante.

4.3 Preparo do meio de cultura e isolamento do fungo

Para o preparo do meio de cultura para os fungos *Paecilomyces variotti* e *Pynoporus sanguineus*, aqueceu-se até ebulição uma mistura de Sabouraud Dextrose Ágar em 400 mL de água destilada. Em seguida, o meio de cultura foi levado a uma autoclave (Phoenix Luferco, AVplus) a 121 °C por 15 min. Posteriormente, o Ágar foi depositado em placas de Petri estéreis posicionadas em uma câmara de fluxo a fim de não ocorrerem contaminações.

Utilizando um *swab*, inoculou-se o fungo sobre as amostras de madeira posicionadas em placas de Petri contendo o Ágar nutriente, conforme o processo descrito na Figura 12. As placas foram mantidas em temperatura ambiente e foram fotografadas diariamente a fim de se verificar o desenvolvimento do fungo. Após o desenvolvimento do fungo nas amostras de madeiras, estas foram levadas a uma autoclave a 121 °C por 15 min para eliminação do fungo e esterilização das amostras.

Figura 12 Processo de preparo das amostras.

4.4 Ângulo de contato e energia de superfície

Para as medidas de ângulo de contato, as amostras de madeiras foram cortadas nas dimensões (5,0 x 3,0 x 1,0) cm³ na direção longitudinal sem e com tratamento preservante das pimentas Malagueta, *Red Savina*, *Bhut Jolokia* e com *stain*. Para estas medidas, os solventes utilizados foram água deionizada, etilenoglicol, formamida e diiodometano.

Foram adicionadas gotículas do solvente nas madeiras com uma micropipeta regulada para 8,0 µL. Foram registradas fotos das gotículas com o auxílio de uma *webcam* comercial 30 s após estabilização da superfície da gota. Depois, com um programa de computador (*Surfens*), foram obtidos os valores dos ângulos de contato do solvente nas superfícies das madeiras a partir de uma média aritmética de quatro medidas consecutivas sobre a mesma gotícula.

4.5 Análise de perda de massa

Decorrido o período de 120 dias de ataque dos fungos sobre as amostras de madeira, elas foram esterilizadas em autoclave a 121 °C por 15 min. Em seguida, os fungos foram

removidos das superfícies das amostras com a ajuda de um pincel. Os valores de massa inicial e final das amostras de madeira foram obtidos em termos da média de percentagem de perda da massa, Equação 7.

$$PM(\%) = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \times 100 \quad (7)$$

Onde:

m_i = massa inicial (g); m_f = massa final (g).

A durabilidade das amostras de madeira foi avaliada a partir dos valores de perda de massa, de acordo com a norma ASTM D-2017/05⁽¹⁰³⁾, que classifica a durabilidade da madeira ao ataque de fungos de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2. Classificação da durabilidade da madeira submetida ao ataque de fungos apodrecedores em ensaios acelerados em laboratório.

<i>Perda de massa média (%)</i>	<i>Classificação</i>
0 – 10	Altamente resistente
11 - 24	Resistente
25 – 44	Moderadamente resistente
≥ 45	Ligeiramente resistente ou não resistente

Fonte - ASTM D-2017/05⁽¹⁰³⁾

Após o desenvolvimento dos fungos nas madeiras *in natura* (testemunha) e nas madeiras modificadas com preservantes, os resultados obtidos foram tratados estatisticamente com a finalidade de se analisar a existência ou não de diferenças entre eles. O programa de computador utilizado nas análises estatísticas foi o *Minitab*.

Em uma primeira análise, foram avaliadas a normalidade e a homogeneidade de variância. Quando estas ocorreram, realizou-se a análise de variância (ANOVA) com blocos casualizados e, em seguida, utiliza-se o teste de Tukey para testar toda e qualquer diferença entre duas médias de tratamentos.

4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras de *Pinus* sp. nas dimensões (1,0 x 1,0 x 1,0) cm³ sem e com o preservante e após desenvolvimento dos fungos foram analisadas por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) Oxford LEO 440.

4.7 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrômetro Thermo Nicolet Nexus 470; para cada medida foram feitas 256 varreduras no intervalo de 700 cm⁻¹ a 1000 cm⁻¹. Para se analisar as soluções de oleoresina de capsaicina, adicionou-se uma gota de 8 µL de cada solução em placas de Si. Em seguida, as placas foram levadas em uma estufa com vapor por 10 min para retirar o excesso de água e, posteriormente, serem analisadas quando em contato com um cristal de ZnSe a um ângulo de incidência de 45°.

4.8 Quantificação da capsaicina

O material placentário das pimentas, que contém cerca de 90% dos capsaicinóides⁽¹⁰⁴⁾, foi separado dos materiais coloridos do pericarpo e foi colocado em tubos de ensaio. Foram utilizadas sete pimentas Malagueta, cinco pimentas *Red Savina* e cinco pimentas *Bhut Jolokia* e obtido o valor de massa das pimentas. Para a extração, adicionou-se 10 mL de metanol às pimentas e agitou-se a solução por 5 min. Transferiu-se a parte líquida (extrato) para um segundo tubo de ensaio e repetiu-se o processo duas vezes, o que somou 20 mL de extrato. Deste volume total, retirou-se uma alíquota de 0,5 mL e o solvente foi evaporado em um fluxo de N₂ e reconstituído com um volume adicionado de 0,5 mL de acetonitrila. Em seguida, para a reação de colorimétrica, foram adicionados 1,0 mL de reagente de Gibbs (4,0 mmol L⁻¹ em acetonitrila), 0,5 mL de tampão borato (0,05 mmol L⁻¹ e pH 9,0) e 3,0 mL de água destilada ao tubo de ensaio e agitou-se a solução por 20 min. Medidas semiquantitativas foram efetuadas por comparação com a escala de cores apresentada na Figura 13.

Figura 13. Cores para comparação e determinação da quantidade total de capsaicinóides nas pimentas em valores determinados de massa em $\mu\text{g}^{(104)}$.

4.9 Fabricação dos filmes de Langmuir

Para o preparo dos filmes de Langmuir, foi utilizado o sal de sódio do dipalmitoil fosfatidil glicerol (DPPG) (Avanti Polar Lipids), clorofórmio (Merck), metanol (Merck) e ergosterol (Sigma). A Figura 14 mostra as estruturas químicas do DPPG e ergosterol, respectivamente, sendo que o DPPG foi escolhido por ser um modelo de membrana bem estabelecido e ser aniônico, e o ergosterol (lipídio não polar), por ser um dos principais constituintes da membrana de fungos de forma análoga ao colesterol em membranas de animais, que mantém características importantes das membranas, tais como permeabilidade e modulação da fluidez^(105,106).

Figura 14 Estruturas químicas dos compostos DPPG e ergosterol.

Para se estudar a interação da capsaicina com os fungos, monocamadas (filmes de Langmuir) de ergosterol/capsaicina e DPPG/ergosterol foram preparadas como modelos de membrana celular. Uma mistura metanol:clorofórmio (1:4 v:v) foi empregada para dissolver o DPPG, ergosterol e capsaicina a $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$. Inicialmente, foram espalhadas sobre a

superfície da água (cuba de Langmuir) 40 μL de uma solução contendo o lipídio puro ou misturas lipídio/capsaicina, a uma proporção contendo 10, 30, 50, 70, 80 e 90% em mol de capsaicina. Água ultra pura em pH de 6,2 e temperatura de $(21 \pm 1)^\circ\text{C}$ foi utilizada como subfase. Após espalhamento das soluções, aguardou-se 10 min para que o solvente evaporasse. Os experimentos de pressão de superfície foram realizados em uma mini cuba da KSV Instruments localizada em uma sala limpa de classe 10.000. A pressão superficial (π) foi determinada utilizando-se o método de Wilhelmy⁽¹⁰⁷⁻¹⁰⁹⁾. A compressão do filme foi realizada usando-se duas barreiras que se movem a uma velocidade constante de 10 mm min^{-1} . O sistema foi controlado por um computador, o que permitiu a aquisição das isotermas de pressão superficial (π -A).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em seguida, são apresentados os resultados e a discussão sobre a caracterização das amostras modificadas com os preservantes extraídos das pimentas, assim como a quantificação da capsaicina e os espectros de FTIR. Serão apresentados os resultados das análises macroscópicas do desenvolvimento dos fungos *Paecilomyces variotti* e *Pycnoporus sanguineus*, de ângulo de contato e energia livre de superfície, assim como de perda de massa e as imagens obtidas por MEV. Por fim, serão apresentados os resultados das interações entre os preservantes extraídos das pimentas e modelos de membranas (monocamadas de Langmuir).

5.1 Quantificação da capsaicina

Para quantificar o total de capsaicinóides presente nas três espécies de pimentas, Malagueta, *Red Savina* e *Bhut Jolokia*, utilizou-se o método adaptado de Thompson e col. com alterações na quantidade de reagentes para minimizar a toxicidade. Na Figura 15, encontra-se a comparação de cores e massas obtida para as pimentas pelo método colorimétrico.

Figura 15 Quantificação da capsaicina pelo método colorimétrico⁽¹⁰⁴⁾.

A coloração resultante da reação dos capsaicinóides da pimenta Malagueta mostrou-se próxima à coloração obtida com a *Red Savina*, resultando em um azul menos intenso do que com a *Bhut Jolokia*. Esse resultado está de acordo com a literatura, uma vez que a Malagueta e *Red Savina* possuem menor quantidade de capsaicinóides do que a *Bhut Jolokia*. Considerando que o processo extrai cerca de 75% da massa total da pimenta, foram obtidos os valores de 73 mg, 75 mg e 137 mg de capsaicinóides por grama das pimentas Malagueta, *Red Savina* e *Bhut Jolokia*, respectivamente, evidenciando o maior teor de capsaicinóides na pimenta *Bhut Jolokia*.

5.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 16 são apresentados os espectro de FTIR da capsaicina 95% pura e obtido da literatura⁽¹¹⁰⁾ (a) e das oleoresinas de capsaicina extraídas das pimentas Malagueta, *Red Savina* e *Bhut Jolokia* (b). Os espectros evidenciam a presença de três principais bandas em aproximadamente 3500, 2900 e 1060 cm^{-1} e que correspondem ao estiramento dos grupos -OH/-NH, -CH e -COC, respectivamente, de capsaicinóides⁽¹¹¹⁾. As diferenças nas

intensidades e de definição destas bandas indicam uma maior concentração de capsaicina na pimenta *Bhut Jolokia*, conforme o esperado.

Figura 16 Espectros de FTIR a) capsaicina 95% pura⁽¹¹⁰⁾ e b) oleoresina de capsaicina extraída das pimentas Malagueta, *Red Savina* e *Bhut Jolokia*.

5.3 Imagens do desenvolvimento dos fungos nas amostras de madeira

Na Figura 17 são apresentadas as imagens das amostras de *Pinus* sp. sem e com o tratamento de preservantes extraído das pimentas e do produto comercial *stain*.

Figura 17 Imagens das amostras de madeiras *Pinus* sp. sem e com preservantes.

As amostras *Pinus* sp. modificadas com preservantes diferem entre elas pela cor e uniformidade dos depósitos, sendo o preservante da pimenta *Red Savina* o único que não formou uma película homogênea sobre a superfície da madeira.

Foram utilizadas amostras de madeiras com teores de umidade 12% e 0% afim de comparar eventuais diferenças no desenvolvimento dos fungos. Estas amostras foram fotografadas diariamente para se observar o crescimento dos fungos em ensaios acelerados contendo ágar nutriente em placas de Petri. Nas Figuras 18 e 19 são apresentados os quadros do desenvolvimento dos fungos *Paecilomyces variotti* e *Pycnoporus sanguineus* a 12% de teor de umidade e nas Figuras 20 e 21, para teor de umidade 0%. As imagens são de amostras sem tratamento preservante na primeira coluna, e na segunda, terceira e quarta colunas de amostras modificadas com diferentes tipos de preservantes extraídos das pimentas Malagueta, *Red Savina* e *Bhut Jolokia*, respectivamente, no decorrer de 120 dias. Este período foi considerado suficiente para o completo desenvolvimento dos fungos nas amostras.

Figura 18 Amostras de madeiras *Pinus* sp. com teor de umidade de 12% em ágar nutriente sem e com o tratamento preservante com oleoresina de capsaicina em diferentes tempos com inoculação do fungo *Paecilomyces variotti*.

Figura 19 Amostras de madeiras *Pinus* sp. com teor de umidade 12% em ágar nutriente sem e com o tratamento preservante com oleoresina de capsaicina em diferentes tempos com inoculação do fungo *Pycnoporus sanguineus*.

Figura 20 Amostras de madeiras *Pinus* sp. com teor de umidade 0% em ágar nutriente sem e com o tratamento preservante com oleoresina de capsaicina em diferentes tempos com inoculação do fungo *Paecilomyces variotti*.

Figura 21 Amostras de madeiras *Pinus* sp. com teor de umidade 0% em ágar nutriente sem e com o tratamento preservante com oleoresina de capsaicina em diferentes tempos com inoculação do fungo *Pycnoporus sanguineus*.

Como se observa nas figuras, ambos os fungos começam a se desenvolver primeiro em ágar nutriente e posteriormente na madeira, ambos em um estágio inicial com uma coloração esverdeada e ao término do período de 120 dias, marrom. Em ambos teores de umidade nota-se o crescimento acelerado dos fungos a partir do décimo dia, principalmente nas amostras sem o tratamento preservante, e mais lento nas amostras modificadas com o preservante extraído da pimenta *Bhut Jolokia*.

Nas Figuras 18 e 19 onde são apresentadas as imagens da amostras de madeiras com teor de umidade de 12%, nota-se que os fungos apresentam total desenvolvimento no vigésimo dia, para todos os tipos de preservantes. Nas Figuras 20 e 21, por sua vez, nota-se que nas amostras com teor de umidade de 0% não ocorre o desenvolvimento total dos fungos no vigésimo dia para as madeiras modificadas com preservante extraído da pimenta *Bhut Jolokia*. Também pode-se notar que as amostras de *Pinus* sp. com teor de umidade 0% com os preservantes extraídos das pimentas Malagueta e *Red Savina* mostraram um retardo do desenvolvimento dos fungos se comparadas às amostras sem o preservante no período de 20 dias. Porém, depois desse período de tempo, as superfícies das madeiras passaram a ser totalmente recobertas pelos fungos, demonstrando uma baixa estabilidade das amostras quando comparadas àquelas modificadas com o extrato da pimenta *Bhut Jolokia*.

As amostras com teor de umidade 0% mostraram-se menos susceptíveis ao desenvolvimento dos fungos, o que pode estar relacionado à quantidade de água livre na madeira.

As imagens das amostras com as oleoresinas evidenciam um retardado em dias no crescimento dos fungos, sendo o óleo de capsaicina extraído da pimenta *Bhut Jolokia* o mais eficiente, por conter maior pungência e/ou de quantidade de compostos capsaicinóides.

Nas Figuras 22 e 23 estão apresentadas as imagens das amostras de madeiras *Pinus* sp. com teores umidades 12% e 0%, respectivamente, com o preservante sintético *stain* até o período de 120 dias.

Figura 22 Amostras de madeiras *Pinus* sp. com teor de umidade 12% em ágar nutriente com preservante *stain* em diferentes tempos com os fungos *Paecilomyces variotti* e *Pycnoporus sanguineus*.

Figura 23 Amostras de madeiras *Pinus* sp. com teor de umidade 0% em ágar nutriente com preservante *stain* em diferentes tempos com os fungos *Paecilomyces variotti* e *Pycnoporus sanguineus*.

Para ambas as Figuras 22 e 23, os fungos se desenvolveram primeiramente em ágar nutriente e começam a se desenvolver nas superfícies das amostras de madeira depois de 60 dias. Quando foram utilizadas amostras de *Pinus* sp. com umidade 0% ocorreu um retardo no desenvolvimento dos fungos. Portanto, estas amostras se mostram mais protegidas do que quando com teor de umidade de 12%.

Comparativamente, as imagens mostraram que o preservante *stain* se mostrou mais eficiente como agente protetor nas amostras de *Pinus* sp. do que os preservantes naturais extraídos das diferentes pimentas em ensaios acelerados em laboratório.

5.4 Ângulo de contato e energia livre de superfície

Para avaliar a molhabilidade das amostras de *Pinus* sp. com teores de umidades 12% e 0% sem e com as oleoresinas de capsaicina, foram realizadas medidas dos ângulos de contato de líquidos com diferentes polaridades sobre as superfícies das madeiras. O ângulo de contato de gotas de solventes sem e com os tratamentos preservantes estão apresentados na Figura 24 e as imagens obtidas na Figura 25.

Figura 24 Variação do ângulo de contato para amostras de *Pinus* sp. com teores de umidades 12% e 0%, respectivamente.

	θ Água	θ Etilenoglicol	θ Formamida	θ Diiodometano
Sem Preservante
Malagueta
Red Savina
Bhut Jolokia
Stain

Figura 25 Representação das médias dos ângulos de contato obtidos com amostras de *Pinus* sp. utilizando diferentes solventes.

A Figura 24 mostra que os ângulos de contato são maiores para as amostras tratadas com as oleoresinas de capsaicina, em particular, quando extraídas da pimenta *Bhut Jolokia*, e para o preservante *stain*, independentemente do solvente utilizado. Maiores valores de ângulos de contato indicam superfícies mais hidrofóbicas pela presença de grupos polares presentes na composição química da oleoresina de capsaicina e possivelmente do *stain*. Neste caso, infere-se que as oleoresinas de capsaicina modificam as características de molhabilidade da superfície da madeira conforme varia a pungência das pimentas. Como a *Bhut Jolokia* apresenta maior pungência, ou seja, maior quantidade de capsaicina, são obtidos maiores valores de ângulo de contato fazendo com que a madeira se torne mais hidrofóbica, o que é um resultado bastante interessante.

Também foram obtidos valores mais baixos de ângulos de contato para as amostras em presença de água, um solvente altamente polar, o que indica superfícies hidrofílicas, com total molhamento. Quando as amostras são tratadas com as oleoresinas de capsaicina, são obtidos maiores valores dos ângulos de contato, que partem de 0° para acima de 70°. Com o

uso de diiodometano (solvente apolar) e formamida (solvente polar), os valores de ângulos de contato se mostraram semelhantes e maiores do que em água. Para o etilenoglicol, as amostras apresentaram os maiores valores de ângulos de contato, que passaram de 10° (amostra não tratada) para cerca de 75° (amostras tratadas com *stain*), indicando uma alteração da superfície de hidrofílica para hidrofóbica.

Comparativamente, os diferentes solventes podem ser relacionados às diferentes contribuições polares e dispersivas na energia livre de superfície. A partir dos valores de ângulos de contato, e utilizando a equação de Owens e Wendt, foi possível obter as contribuições polares e dispersivas para a energia livre de superfície para as amostras sem e com preservantes de oleoresinas de capaisina e *stain* conforme Figura 26. Foram utilizados resultados com base na média de quatro medições de ângulo de contato.

Figura 26 Contribuições dispersivas, polares e total das amostras de *Pinus* sp. com teores de umidade 12% e 0% sem e com tratamentos preservantes.

A energia total superfície livre nos dois teores de umidade variou de 66,7 mJ/m² a 50,0 mJ/m² para as amostras sem tratamento preservante e com o preservante *stain*. Estes valores são diferentes por conta das diferenças nos ângulos de contato e hidrofobicidade das madeiras tratadas com oleoresinas de capsaicina e *stain*.

As amostras tratadas com *Bhut Jolokia* e *stain* apresentaram valores mais baixos de energia livre de superfície e, conseqüentemente, uma alta contribuição polar ao termo. Estes fatores podem estar relacionados à força de adesão, pois as oleoresinas de capsaicina atuam

como repelentes de água sobre a superfície da madeira.

5.5 Perda de massa

Decorridos os 120 dias de desenvolvimento dos fungos *Paecilomyces variotti* e *Pycnoporus sanguineus* em amostras de madeiras com teor de umidade 12% e 0%, sem e com preservantes, ocorrem modificações nas superfícies das madeiras conforme Figuras 27 e 28.

Figura 27 Amostras de *Pinus* sp. com teor de umidade 12% após o desenvolvimento dos fungos *Paecilomyces variotti* e *Pycnoporus sanguineus* sem e com preservantes.

Figura 28 Amostras de *Pinus* sp. com teor de umidade 0% após o desenvolvimento dos fungos *Paecilomyces variotti* e *Pycnoporus sanguineus* sem e com preservantes.

Para madeiras com teor de umidade 12% sem e com o preservante extraído da pimenta Malagueta, nota-se a degradação. É nítida a mudança de coloração nas demais amostras, que se tornam mais escuras. Não há degradação visível nas amostras de madeira pela fato dessas amostras estarem dispostas na posição longitudinal, já que os fungos penetram com mais facilidade nas direções radial⁽²⁷⁾.

Os fungos causadores da podridão mole, tal como o *Paecilomyces variotti*, apresentam uma tendência de atacar somente as camadas mais externas e superficiais da madeira, não atingindo profundidades maiores do que 20 mm. Este processo de degradação provoca transformações na madeira de perda de massa, redução da densidade aparente e diminuição da resistência mecânica. Do ponto de vista estético, ocorrem mudanças de coloração e aparecimento de manchas na superfície das peças de madeira⁽¹¹²⁾. Do ponto de vista microscópico, este fungo com capacidade limitada de degradação decompõem a celulose e hemicelulose⁽¹¹³⁾.

Os resultados de perda de massa obtidos para os cinco tipos de amostras após o ataque dos fungos *Paecilomyces variotti* e *Pycnoporus sanguineus* são apresentados na Figura 29. Devido a uma distribuição normal dos dados, foi realizada a análise de variância (ANOVA) para os valores de perda de massa para os diferentes tipos de tratamento preservante e a

verificação pelo teste de Tukey de todas as diferenças entre duas médias de tratamento para $p < 0,05$.

Figura 29 Perda de massa da madeira *Pinus* sp. com teores de umidade 12% e 0% após o ataque dos fungos *Paecilomyces variotti* e *Pycnoporus sanguineus*.

Os resultados de perda de massa das amostras indicaram uma diminuição nos valores de massa após o tratamento preservante, sendo estes resultados bastante relevantes, pois indicam uma redução no processo de degradação da madeira. Uma perda de massa maior, acima de 10%, foi obtida para uma amostra de madeira sem o preservante e que foi submetida ao ataque do fungo *Pycnoporus sanguineus*. Sendo assim, de acordo com a ASTM D-2017/05⁽¹¹³⁾, esta madeira se classifica como “resistente”; já as demais amostras, para as quais a perda de massa não ultrapassou 10%, são classificadas como “altamente resistentes”. Como esperado, os melhores resultados de perda de massa foram obtidos após o tratamento com a oleoresina da pimenta *Bhut Jolokia* e com preservante *stain*.

A análise estatística, com significância α de 5%, indicou $p < 0,05$. Desta forma, o teste de Tukey indicou que tanto para a degradação do fungo de podridão mole quanto para o de podridão branca, nenhum grupo era estatisticamente equivalente à testemunha (amostra sem tratamento preservante). Dentre os diferentes tratamentos preservantes, os grupos estatisticamente equivalentes são aqueles referentes às amostras modificadas com a oleoresina das pimentas *Malagueta* e *Red Savina*, submetidas ao ataque do fungo *Paecilomyces variotti* e

com um teor de umidade 12% e 0% e do fungo *Pycnoporus sanguineus* com um teor de umidade 0%. Observou-se também que há grupos estatisticamente equivalentes nas amostras de madeiras com teor de umidade 0% com oleoresina da pimenta *Bhut Jolokia* e preservante *stain*. Contudo, os resultados mostraram que os tratamentos preservantes atuam de forma mais efetiva quando as madeiras são expostas aos fungos e com teor de umidade 0%. Amostras tratadas com a oleoresina de *Bhut Jolokia* apresentaram estatisticamente o mesmo efeito preservante que o *stain*. Assim, a partir destes resultados de perda de massa, comprovou-se que a oleoresina da pimenta *Bhut Jolokia* retarda ou diminui a eficiência do ataque dos fungos sobre as madeiras de *Pinus* sp.

5.6 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as amostras de *Pinus* sp. com umidade 0% sem e com tratamento preservante são apresentadas nas Figuras 30 e 31.

Figura 30 Madeiras de *Pinus* sp. com teor de umidade 0% degradadas pelo fungo *Paecilomyces variotti*, a) sem tratamento preservante e com as oleoresinas extraídas das pimentas: b) Malagueta, c) *Red Savina* e d) *Bhut Jolokia*.

Figura 31 Madeiras de *Pinus* sp. com teor de umidade 0% degradadas pelo fungo *Pycnoporus sanguineus*, a) sem tratamento preservante e com as oleoresinas extraídas das pimentas: b) Malagueta, c) *Red Savina* e d) *Bhut Jolokia*.

Em ambas figuras observa-se a presença de grande quantidade de esporos arredondados nas amostras de madeiras sem o tratamento preservante. Nas amostras com o tratamento preservante de oleoresina de capsaicina também se observa a presença de esporos, ou seja, houve a ação dos fungos nessas amostras, porém, em menor proporção para as amostras tratadas com a oleoresina de *Bhut Jolokia*.

Nas amostras de madeiras com o tratamento de oleoresina de Malagueta e degradadas pelos fungos *Paecilomyces variotti* e *Pycnoporus sanguineus* pode-se observar a formação de ramificações, dispostas em forma de fiálides e em sua terminação são encontrados conídios, de forma cilíndrica ou elipsada; nesta junção são formados os clamidósporos. Para a amostra de madeira tratada com o preservante de *Bhut Jolokia* e degradada pelo fungo *Paecilomyces*

variotti, pode-se observar a presença de fissuras acompanhadas de poros, indicando que houve o crescimento de fungos nessa região.

5.7 Monocamadas de Langmuir

O principal objetivo do estudo das interações entre capsaicinóides e modelos de membranas de ergosterol e DPPG é conhecer possíveis ações da capsaicina sobre a membrana celular do fungo. Há dois importantes modos de ação de interações em modelos de membrana, um é a penetração do princípio ativo dentro da membrana, alterando o empacotamento da bicamada lipídica^(109,114,115) e outro envolve mudanças na elasticidade da membrana⁽¹¹⁶⁾. Porém, o simples acoplamento do princípio ativo sobre a superfície da membrana também pode ter uma contribuição para o modo de ação, porém, este não parece ser tão importante quanto os dois citados acima⁽¹⁰⁹⁾.

As isotermas de pressão de superfície por área e o módulo de compressibilidade das monocamadas de ergosterol puro e mistas com capsaicina são apresentadas na Figura 32. Com relação à elasticidade da monocamada, foram utilizadas as isotermas π -A para se calcular o módulo de compressibilidade (C_s^{-1}), também conhecido como elasticidade superficial de equilíbrio. Os estados físicos da monocamada são classificados com base nos valores de C_s^{-1} ou nos estados físicos da monocamada segunda a classificação: líquido-expandido para valores entre 12 - 50 mN m⁻¹, líquido entre 50 - 100 mN m⁻¹, líquido-condensado entre 100 - 250 mN m⁻¹ e sólido para valores maiores do que 250 mN m⁻¹ ^(109,117).

Figura 32 Isotermas de pressão de superfície e módulo de compressibilidades obtidas em monocamadas mistas ergosterol/capsaicina.

As isotermas de pressão de superfície e o módulo de compressibilidade, Figura 32, indicam que a capsaicina interfere no empacotamento das monocamadas de ergosterol, expandindo-as em concentrações mais elevadas de capsaicina. Esta expansão é maior em baixos valores de pressão e diminui com a compressão. Em altos valores de pressão, a competição entre forças na monocamada faz com que uma parte das moléculas de capsacina

seja transferida para a água (solubilizem)⁽¹¹⁸⁾ diminuindo o módulo de compressibilidade. Em presença de maiores quantidades de capsaicina, as monocamadas são muito mais compressíveis, ou fluidas, a um valor de pressão relevante (pressão que encontram-se os fosfolipídios em uma membrana real) para a membrana celular ($\sim 32 \text{ mN m}^{-1}$)⁽¹¹⁹⁾.

Na Figura 33 podem ser observadas as isotermas de pressão de superfície por área para o DPPG, que sofre uma expansão em concentrações maiores de capsaicina, o que indica que a presença de capsaicina interfere no empacotamento das monocamadas do DPPG, possivelmente pela penetração das moléculas de capsaicina na monocamada. Outra característica importante destas curvas é a diminuição no valor da pressão de colapso causada pela presença da capsaicina. Esse resultado também sugere a penetração da molécula de capsaicina na parte hidrofóbica da monocamada de DPPG, o que leva uma diminuição da estabilidade do filme.

Analisando o módulo de compressibilidade, observa-se que este também diminui em presença de capsaicina, tornando as monocamadas de DPPG mais compressíveis, ou fluidas, em uma pressão relevante para a membrana celular ($\sim 32 \text{ mN.m}^{-1}$)⁽¹¹⁹⁾.

Figura 33 Isotermas de pressão de superfície e módulo de compressibilidades obtidas em monocamadas mistas de DPPG/capsaicina.

Para avaliar o papel do ergosterol e da capsaicina quando presentes na monocamada de DPPG, foram obtidas as isotermas de pressão de superfície *vs* área molecular e o módulo de compressibilidade, Figura 34, nas proporções de 10% (10% ergosterol, 10% capsaicina e 80% DPPG), 30% (30% ergosterol, 30% capsaicina e 40% DPPG) e 80% (80% ergosterol, 10% capsaicina e 10% DPPG). Observou-se um aumento considerável na área média para a mistura de DPPG/ergosterol/capsaicina, o que indica a inserção tanto do ergosterol quanto da

capsaicina na monocamada de DPPG

A expansão (aumento da área mínima) de $68 \text{ \AA}^2$ e provocada pelo ergosterol e capsaicina é considerável para uma concentração de 10% em mol, porém, diminui para 30% em mol e, então, aumenta novamente para 80% em mol. Estes resultados podem estar relacionados aos efeitos dinâmicos, tais como dissolução da capsaicina ou ergosterol para a subfase ou incorporação destes componentes na monocamada. Além disso, pode ter ocorrido agregação/desagregação da capsaicina ou do ergosterol, o que levaria a uma compressão fora do equilíbrio da monocamada. Também se analisou a diminuição no valor da pressão de colapso causada pela presença do ergosterol e capsaicina, o que poderia ser atribuído à penetração na parte hidrofóbica da monocamada de DPPG, diminuindo, assim, a estabilidade da monocamada.

Em relação à elasticidade da monocamada, observou-se o seu aumento em presença do ergosterol e capsaicina, que se justifica por uma maior rigidez das monocamadas de DPPG, ou por elas se tornarem menos compressíveis em uma pressão relevante para a membrana celular ($\sim 32 \text{ mN m}^{-1}$)⁽¹¹⁹⁾.

Figura 34 Isotermas de pressão de superfície e módulo de compressibilidades obtidas em monocamadas mistas de ergosterol e DPPG/capsaicina.

Para o estudo sobre as interações entre capsaicina, ergosterol e DPPG, foram primeiramente obtidas as curvas de estabilidade dos filmes de Langmuir por meio de histereses (Figura 35). Neste caso, procede-se com a pressão e descompressão das barreiras móveis sobre os filmes de Langmuir, ou seja, os filmes saem de uma fase gasosa para uma fase líquida e depois voltam à fase gasosa várias vezes (11 ciclos, neste caso).

Figura 35 Histereses dos filmes de Langmuir da capsaicina, ergosterol e misturas ergosterol/capsaicina 10% e DPPG/capsaicina 80%.

As curvas de histerese da Figura 35 mostram que o ergosterol e a capsaicina formam filmes instáveis, denominados filmes de Gibbs, cuja principal característica é a ocorrência de uma perda parcial de material para a subfase. A isoterma obtida para a monocamada mista ergosterol e capsaicina 10% em mol demonstram também a formação de um filme instável, após compressão e descompressão da monocamada. Para o filme misto de DPPG e capsaicina, foram utilizados a massa molecular média desses compostos e observou-se que a

monocamada permanecia estável durante os ciclos de compressão e descompressão, estando este resultado relacionado à maior estabilidade do filme de DPPG, mesmo quando na forma de um filme misto.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

As amostras de madeiras *Pinus* sp. ao serem tratadas com os preservantes das oleoresinas de capsaicina apresentaram um retardo do desenvolvimento dos fungos *Paecilomyces variotti* e *Pycnosporus sanguineus*. A oleoresina de capsaicina extraída da pimenta *Bhut Jolokia* mostrou-se mais eficiente devido ao seu maior grau de pungência (alto teor de capsaicina) se comparada às pimentas *Red Savina* e Malagueta (médio/baixo teor de capsaicina). O preservante sintético *stain* foi mais eficiente como agente protetor nos ensaios acelerados; além disto, as amostras com teor de umidade 0% se mostraram menos susceptíveis ao desenvolvimento dos fungos e mais protegidas quando comparada às amostras com teor de umidade 12%.

Maiores valores de ângulo de contato foram obtidos para as amostras tratadas com as oleoresinas de capsaicina, em particular, quando extraída da pimenta *Bhut Jolokia*, e para o preservante *stain*, independentemente do solvente utilizado. Como a *Bhut Jolokia* apresenta maior quantidade de capsaicina, foram obtidos maiores valores de ângulo de contato fazendo com que a madeira se tornasse mais hidrofóbica e a mantendo protegida de forma mais efetiva contra o ataque de organismos xilófagos. Os tratamentos preservantes fizeram com que a energia de superfície diminuísse se comparada aos valores das amostras de madeiras sem tratamento preservante, devido às contribuições polares e dispersivas. Estes fatores podem estar relacionados à força de adesão, pois as oleoresinas de capsaicina atuam como repelentes de água sobre a superfície da madeira.

Os resultados de perda de massa das amostras com preservantes extraídos das pimentas indicaram uma diminuição nos valores após o tratamento, sendo estes resultados bastante relevantes, pois indicam uma redução no processo de degradação da madeira. Particularmente, as amostras tratadas com a oleoresina de *Bhut Jolokia* apresentaram estatisticamente o mesmo efeito preservante que o *stain*. Assim, a partir destes resultados de perda de massa, comprovou-se que a oleoresina da pimenta *Bhut Jolokia* retarda ou diminui a eficiência do ataque dos fungos sobre a madeira de *Pinus* sp.

As isotermas de superfície de pressão para ergosterol/capsaicina, DPPG/capsaicina e DPPG/ergosterol/capsaicina se mostraram mais expandidas do que as de lipídio puro, com um aumento contínuo na área mínima. Este efeito deve ser associado a um efeito de inserção de

capsaicina na monocamada de ergosterol e DPPG. Com base nos resultados obtidos, a partir dos filmes de Langmuir, pode-se concluir que a capsaicina contribui para a ruptura da membrana celular, prevenindo o crescimento dos fungos.

Como complementação deste trabalho propõe-se a aplicação dos preservantes extraídos das oleoresinas de capsaicina em amostras de madeira pelo método envolvendo pressão/vácuo e analisar o crescimento dos fungos pelos métodos de ensaio acelerado, *soil block* e *água block*.

REFERÊNCIAS

1. STUMPP, E.; et al. (2006). Avaliação de sustentabilidade e eficácia de tratamentos preservantes naturais de madeiras de florestas plantadas no RS para o controle do cupim. **Ambiente Construído**, v.6, n.2, p.21-31.
2. RAYNER, A.D.M.; BODDY, L. (1988). **Fungal decomposition of woods: its biology and ecology**. Chichester: John Willey.
3. PINHEIRO, R.V. (2001). **Influência da preservação contra a demanda biológica em propriedade de resistência e de elasticidade da madeira**. 162p. Tese (Doutorado em Engenharia de Estruturas) – Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.
4. FAGUNDES, H.A.V. (2003). **Produção de Madeira serrada e geração de resíduos do processamento de madeira de florestas plantadas no rio grande do sul**. 173p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.
5. SILVA, C.A. (2007). **Análise da composição da madeira de *Caesalpinia echinata* Lam. (Pau-Brasil): subsídios para o entendimento de sua estrutura e resistência a organismos xilófagos**. 120p. Tese (Doutorado em Biologia celular e estrutural) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil.

6. CALIL JÚNIOR, C. (2002). O potencial do uso de madeira de *Pinus* na construção civil. **Revista de Tecnologia da Construção**, v.10, n.60, p.44 – 48.

7. FERRARINI, S.F. (2012). **Estabelecimento de metodologia para remoção de cobre, cromo e arsênio de resíduos de madeira tratada com arseniato de cobre cromatado – CCA**. 142p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.

8. FERRO, F.S. (2013). **Painéis OSB com madeira *Schizolobium amazonicum* e resina poliuretana à base de óleo de mamona: viabilidade técnica de produção**. 143p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil

9. MEIRELLES, C.R.M.; DINIS, H.; SEGALL, M.L.; SANT'ANNA, S.S. (2007). Considerações sobre o uso da Madeira no Brasil em construções habitacionais. **III FÓRUM DE PESQUISA FAU.MACKENZIE I**. Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, Brasil. 6 p.

10. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS. (2009). **Anuário estatístico da ABRAF 2009 ano base 2008**. 140p. Brasília, 2009.

11. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE MADEIRA PROCESSADA MECANICAMENTE. (2009). **Estudo setorial 2009 ano base 2008**. 48p. Curitiba, 2009.

12. A PESQUISA FLORESTAL BRASILEIRA. Disponível em:
<http://ambientes.ambientebrasil.com.br/florestal/artigos/a_pesquisa_florestal_brasileira.html
>. Acesso em 07 Nov. 2014.
13. BARILLARI, C.T. (2002). **Durabilidade da madeira do gênero *Pinus* tratada com preservantes: Avaliação em campo de apodrecimento**. 68p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – Universidade de São Paulo, Piracicaba, Brasil.
14. BALDANZI, G.; MALINOVSKI, J.R. (1976). Ensaio comparativo de diferentes origens de *Pinus taeda* e *Pinus ellioti*. ***Floresta***, v.6, n.1, p.5-8.
15. ALMEIDA, N.A. (2010). **Biodegradação de produtos à base da madeira de cedro australiano (*Toona ciliata* M. Roem. var. *australis*)**. 86p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira). Universidade Federal de Lavras. Minas Gerais, Brasil.
16. IWAKIRI, S.; SALDANHA, L.K. (2002). **Revista da Madeira - Painéis nº68 – ano 12**. Disponível em: < <http://www.remade.com.br/revista/materia.php?edicao=68&id=268>>. Acesso em 17 Out 2014.
17. SABER, A.A.; et al. (1990). Identificação de áreas para o florestamento no espaço total do Brasil. ***Estudos avançados***, v.4, n.9, p.63-119.

18. BRISOLARI, A. (2008). **Estudo da molhabilidade em madeiras tropicais ou de reflorestamento por medidas de ângulo de contato e de permeabilidade.** 98p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil.
19. ROCHA, C.D. (2011). **Efeito da vaporização na madeira de *Eucalyptus grandis* sobre as suas propriedades química e resistência natural a fungos e cupins.** 121p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal). Faculdade de Ciência Agronômica Unesp. Botucatu, São Paulo, Brasil.
20. MODES, K.S.; et al. (2012). Resistência natural das madeiras de sete espécies florestais ao fungo *Pycnoporus sanguineus* causador da podridão branca. **Revista Cerne**, v. 18, n. 3, p. 407-411.
21. OLIVEIRA, A.M.F.; et al. (1986). Agentes destruidores da madeira. In: LEPAGE, E. S. (Ed). **Manual de preservação de madeiras.** São Paulo: IPT, v.1, p.99-278.
22. BERTOLINI, M.S. (2011). **Emprego de resíduos de *Pinus* sp. tratado com preservante CCB na produção de chapas de partículas homogêneas utilizando resina poliuretana à base de mamona.** 129p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil.
23. ZABEL, R.A.; MORRELL, J.J. (1992). **Wood microbiology: decay and its preservation.** San Diego: Academic Press.

24. PAES, J.B.; MORAES, V.M.; LIMA, C.R. (2004). Resistência natural de nove madeiras do semiárido brasileiro a fungos xilófagos em condições de laboratório. **Revista Árvore**, v.28, n.3, p.275-282.
25. TEIXEIRA, J. (2012). **Efeito preservativo de produtos químicos naturais e do tratamento térmico na biodeterioração da madeira de *Pinus caribaea* Morelet**. 58p. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.
26. RICHTER, H.G.; BURGER, L.M. (1978). **Anatomia da madeira**. 2.ed. Curitiba: UFPR.
27. LEPAGE, E.S. (1986). Preservativos e sistemas preservativos. In: LEPAGE, E.S. (Coord.). **Manual de preservação de Madeiras**. São Paulo: IPT, v.1, p.279–342.
28. TREVISAN, H.; CARVALHO, A.G.; TIEPPO, F.M.M.; LELIS, R.C.C. (2007). Avaliação de propriedades físicas e mecânicas da madeira de cinco espécies florestais em função da deterioração em dois ambientes. **Revista Árvore**, v. 31, n. 1, p. 93 – 101.
29. MADEIRA DEGRADADA POR FUNGO. Disponível em: <<http://fotos.sapo.pt/jomirife/fotos/?uid=YrQkpn8Ioi0hCDwCL2bw>>. Acesso em: 08 Jul 2014.
30. MADEIRA DEGRADADA POR CUPINS. Disponível em: <<http://grupoddgsc.blogspot.com.br/p/descupinizacao-formas-de-combate.html>>. Acesso em: 08 Jul 2014.

31. BENEVENTE, V.A. (1995). **Durabilidade em construções de madeira.Uma questão de projeto**. 231p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil.
32. WILLIAMS, R.S. (2005). Weathering of wood. In: ROWELL, R. M. **Handbook of wood chemistry and wood composites**. Florida: CRC Press, p.139-185.
33. GONZAGA, A.L. (2006). **Madeira: Uso e conservação**. Brasília: IPHAN/MONUMENTA.
34. POPESCU, C.M., POPESCU, M.C.; VASILE, C. (2010). Structural changes in biodegraded lime Wood. **Carbohydrate Polymers**. v.79, n.2, p.362-372.
35. PELCZAR JUNIOR, M.J.; CHAN, E.C.S.; KRIEG, N.R. (1997). **Microbiologia**. 2.ed. São Paulo: Pearson Makron Books.
36. PORTO, A.L.G. (2010). **Questões de preservação: a madeira como estudo de caso**. 257p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil.
37. FUNGO PAECILOMYCES VARIOTTI. Disponível em:<http://www.pf.chiba-u.ac.jp/gallery/fungi/p/Paecilomyces_variotii_colony.htm>. Acesso em 13 Set 2014.
38. SILVA, L.F.; et.al. (2014). Deterioração da madeira de *Eucalyptus spp.* por fungos xilófagos. **Cerne**, v. 20, n. 3, p. 393-400 .

39. KEREM, Z.; JENSEN, K.A.; HAMMEL, K.E. (1999). Biodegradative mechanism of the brown rot basidiomycete *Gloeophyllum trabeum*: evidence for an extracellular hydroquinone driven fenton reaction. **Federation of European Biochemical Societies Letters**. v.446, n.1, p.49-54.
40. EATON, R.A.; HALE, M.D.C. (1993). **Wood: decay, pests and protection**. New York: Chapman & Hall.
41. ESPOSITO, E.; et al. (1993). Phenoloxidasas and hidrolases from *Pycnoporus sanguineus* (EUC-2050 strain): applications. **Journal of Biotechnology**, v. 29, p. 219-228.
42. GARCIA, T.A. (2006). **Purificação e caracterização das lacases de *Pycnoporus sanguineus***. 126p. Tese (Doutorado em Biologia Molecular) - Universidade de Brasília, Brasília, Brasil.
43. PYCNOPORUS SANGUINEUS. Disponível em:
<<http://www.darwinfoundation.org/datazone/checklists/3256/>>. Acesso em 13 Set 2014.
44. BRAZOLIN, S. (2007). Biodeterioração e preservação de madeira. In: Oliveira JTS, Fiedler NC, Nogueira M, editores. **Tecnologias aplicadas ao setor madeireiro**. Visconde do Rio Branco: Suprema Gráfica e Editora, Brasil.

45. SILVA, B.A. (2012). **Superfícies em madeira e qualidade do ar: um estudo sobre os produtos e tratamentos associados ao uso da madeira no ambiente construído e as práticas de especificação dos arquitetos paranaenses**. 195p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Construção Civil), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil.
46. RICHARDSON, B.A. (1993). **Wood preservation**. 2nd ed. London: Chapman and Hall.
47. MAGALHÃES, W.L.E.; PEREIRA, J.C.D. (2003). **Métodos de substituição de seiva para preservação de mourões**. Comunicado Técnico – Embrapa Florestas, n. 97.
48. TOMAZELI, A.J.; et al. (2012). Durabilidade natural de duas espécies florestais em campo de apodrecimento. **Anais do 11º Congresso Florestal Estadual do RS e 2º Seminário Mercosul da Cadeia.m**Nova Prata, RS - 24 a 26 de setembro de 2012.
49. REMADE (2002). A preservação de madeiras no Brasil. **Revista da Madeira**. n.67, out. Disponível em: <<http://www.remade.com.br/>>. Acesso em: 05 nov. 2014.
50. ESTEVES, B.M.M.L. (2009). A indústria de preservação em Portugal. **Revista Millenium, Instituto Politécnico de Viseu**. n.36, maio. Disponível em: <http://repositorio.ipv.pt/bistream/10400.19/344/1/A_Industria_de_Preservacao.pdf>. Acesso em: 05 nov. 2014.
51. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRESERVADORES DE MADEIRA. (2013). **Índice de normas técnicas**. Disponível em: <<http://www.abpm.com.br/>>. Acesso em: 05 nov. 2014.

52. AMARAL, L.S. (2012). **Penetração e retenção do preservante em *Eucalyptus* com diferentes diâmetros**. 81p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira). Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, Brasil.
53. GROENIER, J.S.; LEBOW, S. (2006). **Preservative-treated wood and alternative products in the forest service**. Missoula: USDA Forest Service.
54. SANTINI, E.J. (1988). **Biodeterioração e preservação da madeira**. Santa Maria: UFSM/CEPEF/FATEC.
55. CASSENS, D.L.; et al. (1995). **Selection and use of preservative-treated wood**. Madison: Forest Products Society.
56. MORESCHI, J.C. (2011). Métodos e tratamento da madeira. Apostila Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal – UFPR, Curitiba. 55p. Disponível em: www.madeira.ufpr.br/Preservantesdemadeira.pdf>. Acesso em: 20 out. 2014.
57. LEBOW, S. (2006). Preservative treatments for building components. In: BARNES, H. M. **Wood protection** 2006. Wisconsin: Forest Products Laboratory. Session I, p.57-64.
58. WACKER, J.P.; CRAWFORD, D.M. (2003). Extending service life of timber bridges with preservatives. In: 19th US-Japan Bridge Engineering Workshop, UJRN Panel on Wind and Seismic Effects, 2003, Tsukuba. In: US-JAPAN BRIDGE ENGINEERING 19, 2003. **Proceedings** ... Technical Memorandum (PWRI), n.3092, p. 77-85.

59. BIGELOW, J.J.; et al. (2007). Field evaluation of timber preservation treatments for highway applications. Center for Transportation Research and Education. Ames: Iowa State University. Disponível em:

<http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf2007//fpl_2007_bigelow001.pdf> Acesso em: 20 out. 2014.

60. CAVALCANTE, M.S. (1982). **Deterioração biológica e preservação de madeira**. São Paulo: IPT.

61. BANDA, E.J.K.B.; TWESIGYE-OMWE, M.N. (1997). Effects of creosote oil on the mechanical properties of selected uganda timbers. **Forest Products Journal**, v.47, n.10, p.56-58.

62. MARER, P., GRIMES, M. (1992). **Wood preservation**. Oakland: University of California.

63. WILKINSON, J. G. (1979). **Industrial timber preservation**. London: Associates Business Press.

64. BRASIL. Ministério da Saúde. RDC N°164, de 18 de agosto de 2006. Proíbe todos os usos do Ingrediente Ativo Pentaclorofenol (PCF) e seus sais. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília, 21 de agosto de 2006.

65. RAIMBAULT, G.; CARLOS, V.J. (1983). A preservação de madeira aplicada às estruturas. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE MADEIRA E ESTRUTURAS DE MADEIRA, 1., São Carlos, BR, 1983. *Anais*. São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, v.Tópicos Especiais, p.1-47.
66. KATZ, S.A.; SALEM, H. (2005). Chemistry and toxicology of building timbers pressuretreated with chromated copper arsenate: a review. **Journal of Applied Toxicology**, v.25, p.1-7.
67. WILLIAMS, S.; KNAEB, M.T.; FEIST, W.C. (1996). **Finishes for exterior wood. Selection, application and maintenance**. U.S. Department of Agriculture, Forest Service. Forest Products Laboratory. Madison, Wisconsin.
68. STAIN. Disponível em: < <http://www.montana.com.br/Produtos/Consumidores/Linha-Decorativa-Imobiliaria/Stains-Preservativos/Osmocolor-Stain-Transparente>>. Acesso em 12 Dez 2014.
69. GALVÃO, A.P.M.; BARBIN D.; CARVALHO, C.M. (1967). Contribuição ao estudo da eficiência dos processos de difusão simples e dupla no tratamento de moirões de eucalipto, através de análise química. **Silvicultura em São Paulo**, v. 6, p.301-324.
70. FREITAS, V.P. (2002). **Variação na retenção de CCA-A em estacas de *Pinus* após 21 anos de exposição em campo de apodrecimento**. 65p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, Brasil.

71. LEPAGE, E. S. (2010). Moq 0x 50 (CC B-) – preservativo sustentável com longo histórico de eficiência. **Revista Referência**, p.80-83. Disponível em: <<http://www.montana.com.br/Noticias/Clippings/Revista-Referencia-Segunda-feira-20-de-Setembro-de-2010>>. Acesso em: 23 set. 2014.
72. FERRARINI, S.F.; et al. (2010). Identificação e tratamento de resíduos provenientes de madeira tratada com arseniato de cobre cromatado. **Cidel Argentina 2010**, n.183. Disponível em: <<http://www.cidel2010.com/papers/PAPER-183-11022010.PDF>>. Acesso em: 14 set. 2014.
73. THACKER, J.R.M.; et al. (2003). Field and laboratory studies on the effects of neem (*Azadirachta Indica*) oil on the feeding activity of the large pine weevil (*Hylobius Abietis L.*) and implications for pest control in commercial conifer plantations. **Crop Protection**, v.22, n.5, p.753–760.
74. ZIGLIO, A.C. (2010). **Uso da capsaicina como preservante de madeiras ao ataque de fungo apodrecedor**. 83p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil.
75. BONTEMPO, M. (2007). **Pimenta e seus benefícios à saúde**. São Paulo: Editora Alaúde.
76. REIFSCHNEIDER, F.J.B. (2000). **Capsicum: pimentas e pimentões no Brasil**. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia/Embrapa Hortaliças, 113p.

77. GUZMAN, I.; et al. (2010). Variability of carotenoid biosynthesis in Orange colored *Capsicum* spp. **Plant Science**, v.179, p.49-59.
78. GONÇALVES, P.S. (2009) **Síntese de análogos de capsaicina e nova síntese da dihidrocapsaicina como potenciais substâncias antibacterianas**. 119p. Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais). Ciência e Tecnologia. Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro, Brasil.
79. CAMPOS, K.P. (2006). **Obtenção, caracterização molecular, morfológica e reprodutiva de híbridos entre espécies de *Capsicum***. 158p. Tese (Doutorado em Produção Vegetal). Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Rio de Janeiro, Brasil.
80. SIMÕES, C.M.O.; et al. (2001). **Farmacognosia da planta ao medicamento**. Porto Alegre/Florianópolis: Editora Universidade/UFRGS.
81. LORENZI, H.; MATOS, F.J.A. (2008). **Plantas medicinais no Brasil: nativas e exóticas**. Nova Odessa, SP: Instituto Plantarum de Estudos da Flora.
82. LEAL, A.P.F. (2012). **Avaliação das Propriedades Farmacológicas dos Extratos Brutos de duas Variedades da *Capsicum chinense* Jacq.** 64p. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia). Universidade Católica Dom Bosco. Campo Grande - Mato Grosso do Sul, Brasil.

83. BUCHOLZ, F. (1816). Chemical investigation of dry, ripe Spanish peppers. **Almanach oder Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker**, v.37, p.1-30.
84. THRESH, L.T. (1846). Isolation of capsaicin, **Pharm. Journal**, v.6, p.941.
85. LEE, S.M.; et al. (2008). Nonpungent *Capsicum* fermentation by *Bacillus subtilis* and the addition of rapidase. **Appl Microbiol Biotechnol**, v.81, p.257-262.
86. DAVIS, C.B.; Markey, C.E.; Busch, M.A.; Busch, K.W. (2007). Determination of capsaicinoids in Habanero peppers by chemometric analysis of UV spectra data. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.55, p.5925-5933.
87. PETER, M.Z. (2007). **Efeitos da temperatura de secagem sobre fitoquímico de pimenta (*Capsicum baccatum* L. var. *pendulum*)**. 89p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial). Universidade Federal de Pelotas, Minas Gerais, Brasil.
88. WAGNER, C.M. (2003). **Variabilidade e base genética da pungência e de caracteres do fruto: implicações no melhoramento de uma população de *Capsicum annum* L.** 123p. Tese (Doutorado em Agronomia – Genética e Melhoramento de Plantas). Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” - Universidade de São Paulo, Piracicaba, Brasil.
89. ESTRADA, B.; et al. (2002). Capsaicinoids in vegetative organs of *Capsicum annum* L. in relation to fruiting. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.50, p.1188-1191.

90. FARIAS, V.L. de (2013). **Aumento do rendimento do extrato de pimenta (*Capsicum frutescens* L.): utilização de preparações enzimáticas comerciais.** 152p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Brasil.
91. SCOVILLE, W. (1912). Note on *Capsicum*. **Journal American Pharm. Assoc.** v.1, p.453.
92. JUNIOR, S.B. (2010). **Caracterização química da fração volátil e estudo do potencial antioxidante em pimentas do gênero *Capsicum*.** 163p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil.
93. ESCALA SCOVILLE DAS PIMENTAS. Disponível em: <<http://www.essentialoil.in/capsaicin.html>>. Acesso em: 17 Out 2014.
94. LASMAR, A. (2013) **Análise dialética e heterose em pimentas do tipo páprica.** 65p. Tese (Doutorado em Agronomia). Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, Brasil.
95. OYAMA, K.; et al. (2006). Genetic Structure of Wild and Domesticated Populations of *Capsicum annuum* (*Solanaceae*) from Northwestern Mexico Analyzed by RAPDs: **Genetic Resources and Crop Evolution**, v.53, n.3, p.553-562.

96. BIZZO, H.R.; et al. (2004). Processo de Obtenção de Oleorresina de Pimenta (*Capsicum spp.*). **Comunicado Técnico 75**. Rio de Janeiro. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/oleorresinaempimenta_000fdt3tary02wx5eo0a2ndxy4sgyngr.pdf>. Acesso em: 09 Set 2014.
97. BERG, J.C. (1993) Chapter 2. Role of acid-base interactions in wetting and related phenomena. In: **Wettability**. Marcel Dekker, New York, p.75–148.
98. MYERS, D. (1999). **Surface, Interface and Colliods: Principle and Applicantions**. New York: Wiley-VCH.
99. LI, H. F.; et al. (2012). Osteoblast response on Ti- and Zr-based bulk metallic glass surfaces after sand blasting modification. **Journal of Biomedical Materials Research. Part B, Applied Biomaterials**, v.100B, n.7, p.1721-1728.
100. TORRES, B.B.M. (2011). **Filmes finos do ácido poli 3-tiofeno acético**. 108p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil.
101. LAMPROU, D.A.; et al. (2010). A comparative study of surface energy data from atomic force macroscopy and from contacte angle goniometry. **Applied Surface Science**, v.256, p.5082-5087.

102. ZIGLIO, A.C.; GONÇALVES, D. (2014). On the Use of Capsaicin as a Natural Preservative Against Fungal Attack on *Pinus* sp. and *Hymenaea* sp. Woods. **Materials Research**, v.7, n.1, p.271-274.
103. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM, **ASTM D – 2017 – 81: Standard test method of accelerates laboratory test of natural decay resistance of woods**, West Conshohocken, 2005, 11p.
104. THOMPSON, R. Q.; et al. (2012). Visualizing capsaicinoids: colorimetric analysis of chili peppers. **Journal of Chemical Education**. v. 89, p. 610-612.
105. ANDRADE, J.C. (2013). **Avaliação in vitro do potencial modulador das vitaminas lipossolúveis colecalciferol, alfatocoferol e menadiona**. 170p. Dissertação (Mestrado em Bioprospecção Molecular). Universidade Regional do Cariri – URCA. Crato, Ceará, Brasil.
106. RESENDE, J.M.V. (2013). **Óleo essencial de *Lychnophora pinaster* Mart.: Caracterização química, atividade antibacteriana, antifúngica, anticratoxigênica e hemolítica**. 116p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos). Universidade Federal de Lavras. Lavras – Minas Gerais.
107. Becher, P. (1972). **Emulsiones – Teoria y Práctica**. (Traducción de la 2ª edición estadounidense). Madrid: Editorial Blume.

108. FERREIRA, M.; et al. (2005). Técnicas de caracterização para investigar interações no nível molecular em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB). **Química Nova**, v.28, n.3, p.502-510.

109. GERALDO, V.P.N. (2013). **Interação do ibuprofeno e capsaicinóides com filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett contendo fosfolipídios**. 113p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil.

110. CAPSAICINA. <<http://www.sigmaaldrich.com/spectra/rair/RAIR009581.PDF>>. Acesso em: 08 Nov 2013.

111. PERUCKA, I.; OLESZEK, W. (2000). Extraction and determination of capsaicinoids in fruit of hot pepper *Capsicum annuum L.* by spectrophotometry and high-performance liquid chromatography. **Food Chemistry**, v.71, n.2, p.287-291.

112. KOLLMANN, F.F.P.; KUENZI, E.W.; STAMM, A.J. (1975). **Principles of wood science and technology**. New York: Springer-Verlag.

113. SCHMIDT, O. (2006). **Wood and tree fungi**. Berlim: Springer, Alemanha.

114. SEEMAN, P. (1972). The membrane actions of anesthetics and tranquilizers. **Pharmacol. Rev**, v.24, n.4, p.583-655.

115. FERREIRA, H.; et al. (2005). Effect of anti-inflammatory drugs on splenocyte membrane fluidity. **Anal. Biochem.** v.39, n.1, p.144-149.

116. WIECLAW, K.; et al. (2009) Meloxicam and meloxicam- β -cyclodextrin complex in model membranes: effects on the properties and enzymatic lipolysis of phospholipid monolayers in relation to anti-inflammatory activity. **Langmuir**, v.25, n.3, p.1417-1426.
117. DAVIES, J.T.; RIDEAL, E.K. (1963). **Interfacial Phenomena**. 2nded, New York: Academic Press.
118. SANCHES, M.I.M. (2001). **Interação de moléculas biologicamente ativas com filmes de Langmuir de fosfolipídeos**. 107f. Tese (Doutorado em Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil.
119. MARSH, D. (1996). **Lateral pressure in membranes**. Biochimica Biophysica Acta: Biomembranes.