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

ANALINE CRESPO ZIGLIO

**Uso da capsaicina como preservante de madeiras ao ataque de fungo
apodrecedor**

SÃO CARLOS

2010

ANALINE CRESPO ZIGLIO

**Uso da capsaicina como preservante a madeiras ao ataque de fungo
apodrecedor**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação dos Materiais.

Orientador: Profa. Dra. Débora Gonçalves

São Carlos

2010

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

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Ziglio, Analine Crespo

Uso da capsaicina como preservante de madeiras ao ataque do fungo apodrecedor./ Analine Crespo Ziglio; orientadora Débora Gonçalves – São Carlos, 2010.

80p.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

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

FOLHA DE APROVAÇÃO

Analine Crespo Ziglio

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

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

Aprovado(a) em 20.07.2010

Comissão Julgadora

Prof(a). Dr(a). Franciane Andrade de Padua

Instituição: UFSCar

Assinatura

Prof(a). Dr(a). Carlito Calil Junior

Instituição: EESC/USP

Assinatura

Prof(a). Dr(a). Debora Gonçalves

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Luiz Antonio e
Janice e a minha irmã Analeila pela
total dedicação, confiança e
incentivo.

AGRADECIMENTOS

Muito obrigado Senhor por todas as graças que sempre me concedeu.

À Prof^a. Dr^a.Débora Gonçalves, pela orientação no desenvolvimento deste trabalho.

A CNPq pelo apoio financeiro, fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.

A minha família, pois sempre me proporcionou excelentes momentos de alegria. Em especial aos meus pais Luiz Antonio e Janice, por serem modelo de vida e me proporcionarem forças para superar os obstáculos, me incentivando a prosseguir e idealizar meus sonhos. Vocês me presentearam com a riqueza do estudo e fizeram de mim não apenas uma profissional especializada, mas sobre tudo um ser humano, não basta palavras para expressar os mais sinceros agradecimentos. A minha irmã Analeila pelo apoio sempre presente, me dando forças para lutar e ir adiante. Aos tios e primos pelo incentivo.

Aos amigos de sala 18C, Andrey, Adriana, Alexandre, Juliana, Pagliai, Washington, Valquíria, Vananélia e em especial ao André e Guidoal que não mediram esforços para me ajudar. Com certeza todos vocês fizeram a diferença para eu idealizar este trabalho. “As pessoas podem aparecer em nossas vidas por acaso, mas não é por acaso que elas permanecem. Aos amigos, a certeza de nunca estar só.”

A Letícia por sempre me compreender e me ajudar a seguir em frente e aos amigos que sempre estiveram presente nessa minha caminhada: Edilaine, Érika Inácio e Melina.

Ao amigo Guilherme por ensinar e ajudar na parte da biologia deste trabalho, mas principalmente pelo carinho, apoio e incentivo em todos os momentos da minha vida.

Ao Instituto Lauro Souza Lima, principalmente a funcionária Izilda Andrade pelo fornecimento do fungo.

Ao professor Adriano Andricopoulo.e ao técnico Luciano Abel por fornecer estrutura de seus laboratórios.

Ao professor Almir pelas sugestões.

A técnica Débora Balogh pela ajuda.

Ao pessoal da seção acadêmica e biblioteca pela prontidão em servir.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo; quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

José Alencar

RESUMO

ZIGLIO, A. C. **Uso da capsaicina como preservante de madeiras ao ataque de fungo apodrecedor**. 2010. 79p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

Nesse estudo, utilizamos a oleoresina de capsaicina, extraído da pimenta Malagueta (*Capsicum frutescens*) e da pimenta Dedo-de-moça (*Capsicum baccatum*), para a preservação de amostras de madeira contra o ataque do fungo *Paecilomyces variotti*. Os preservantes naturais foram aplicados em corpos de prova de madeiras do gênero *Pinus sp.* (Pinheiro) e *Hymenae sp.* (Jatobá) com as dimensões 5,0 x 3,0 x 1,0 (cm). A seguir, esses corpos de prova foram expostos ao fungo para o acompanhamento do seu desenvolvimento. As análises mostraram que o preservante natural retardou o crescimento do fungo por alguns dias, sendo a oleoresina de capsaicina extraído da pimenta Malagueta a mais eficiente se comparada à oleoresina extraída da pimenta Dedo-de-moça e ao óleo de linhaça. A partir da medida de ângulo de contato observou-se que o preservante de oleoresina da pimenta Malagueta proporcionava uma maior molhabilidade para as duas espécies de madeiras. A técnica de FTIR-ATR indicou que os preservantes não modificaram a estrutura das madeiras e a análise de raios X revelou que o desenvolvimento do fungo provocou uma perda de estabilidade e periodicidade nas estruturas das madeiras. Através do teste de proporção utilizado para a análise do desenvolvimento do fungo, comprovou-se estatisticamente que o seu crescimento foi menor para as amostras com os preservantes das pimentas. Pelo MEV foi possível visualizar a estrutura de hifas do fungo sobre a madeira. E a perda de massa para ambas as espécies de madeiras foram menores quando foram utilizados os preservantes, sendo o Pinheiro a espécie que sofreu maior degradação.

Palavras-chave: Madeira. Preservante natural. Capsaicina

ABSTRACT

ZIGLIO, A. C. **Use of capsaicin as a preservative to Wood decay fungi.** 2010.79 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

In this study, we used the oleoresin capsaicin, extracted from *Capsicum frutescens* and *Capsicum baccatum*, for the preservation of wood samples against the attack of the *Paecilomyces variotti* fungus. The natural preservatives were applied to *Pinus* sp. (Pinheiro) and *Hymenaea* sp. (Jatobá) specimens with the dimensions 5.0 x 3.0 x 1.0 (cm). Subsequently, these specimens were exposed to fungus and their development was monitored. Analyses showed that the natural preservative slowed the growth of the fungus for some days. Action of the oleoresin capsaicin extracted from Chilli pepper is the most efficient when compared to pepper oleoresin extracted from *Capsicum frutescens* and *Capsicum baccatum* and also with the linseed oil. The measured contact angle measured showed that the preservative of Oleoresin Chilli Pepper offered a higher wettability for both wood species. FTIR-ATR technique indicated that the preservatives did not change wood structure and X-ray analysis revealed that the development of the fungus caused a loss of stability and periodicity in the wood structures. At proportion test to analyze the development of the fungus, it was shown statistically that their growth was lower for the samples with preservatives peppers. It was possible to visualize the hyphae structure by scanning electronic microscopy technique. Mass loss of both wood species was lower when preservative was used, and Pine species was more degraded.

Keywords: Wood. Natural preservative. Capsaicin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Direções ortogonais da madeira ³	24
Figura 2 -	Estrutura macroscópica do tronco de uma árvore sob um corte transversal ³	25
Figura 3 -	Desenho esquemático da anatomia de uma conífera ⁹	27
Figura 4 -	Desenho esquemático da anatomia de uma folhosa ⁹	29
Figura 5 -	Composição química das madeiras.....	30
Figura 6 -	Estrutura básica da celulose.....	31
Figura 7 -	Principais tipos de ligações entre as unidades básicas que constituem a lignina.....	32
Figura 8 -	Estrutura molecular da capsaicina.....	41
Figura 9 -	Ilustração de alguns tipos de molhabilidade (a) completamente molhada; (b) parcialmente molhada; (c) não-molhada ¹⁶	43
Figura 10 -	Ângulo de contato θ	43
Figura 11 -	Diferença entre ângulos de contato em superfície rugosa ⁴⁵	44
Figura 12 -	a) Amostras das madeiras Pinheiro e Jatobá, b) fungo <i>Paecilomyces variotti</i> , c) pimentas Dedo-de-moça e d) pimentas Malagueta.....	48
Figura 13 -	Amostras de Pinheiro e Jatobá imersas em ágar nutriente.....	50
Figura 14 -	Amostras de madeiras em ágar nutriente sem e com os tratamentos preservantes com oleoresina de capsaicina das pimentas Dedo-de-moça e Malagueta no decorrer de 4 meses.....	57
Figura 15 -	Amostras de madeiras em ágar nutriente sem tratamento preservante, com oleoresina de capsaicina da pimenta Malagueta e óleo de linhaça no decorrer de 9 dias.....	59
Figura 16 -	Relação de perda de massa das amostras após os períodos de 2 e 4 meses de inoculação do fungo <i>Paecilomyces variotti</i>	62
Figura 17 -	Espectros de FTIR a) oleoresina de capsaicina extraída das pimentas Dedo-de-moça e Malagueta; b) capsaicina 95% pura ⁵³ e c) amostras de Pinheiro sem e com tratamento preservante com oleoresina de capsaicina extraída das pimentas Dedo-de-moça e Malagueta.....	64
Figura 18 -	Difratograma de amostras de a) Pinheiro sem tratamento e com o fungo inoculado e com tratamento preservante e o fungo inoculado; b) Jatobá sem o tratamento e o fungo inoculado e com o tratamento preservante e o fungo inoculado.....	67
Figura 19 -	Imagens obtidas por MEV das madeiras após autoclavagem e varredura. a) presença de hifas, poros abertos e grânulos de óleo resina; b) surgimento de fissuras após ação fúngica; c) hifa modificada (clamidósporo).....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Composição média de madeiras de coníferas e dicotiledôneas ³	30
Tabela 2 -	Classificação da resistência natural de madeiras submetidas ao ataque de fungos apodrecedores em ensaios acelerado em laboratório ⁵¹	53
Tabela 3 -	Valores de ângulo de contato das amostras de madeiras sem e com tratamento preservante*	60
Tabela 4 -	Valores médios de massa perdida em gramas, massa perdida em percentagem e classificação das espécies de madeira submetidas ao ataque do fungo <i>Paecilomyces variotti</i>	61
Tabela 5 -	Posições e atribuições das bandas definidas nos espectros das amostras de Pinheiro sem e com preservantes	65
Tabela 6 -	Valores do teste de proporção aplicado às amostras de Pinheiro e Jatobá sem e com preservante de oleoresina Dedo-de-moça em 7 e 14 dias	69
Tabela 7 -	Valores do teste de proporção aplicado às amostras de Pinheiro e Jatobá sem e com o preservante de oleoresina Malagueta em 7 e 14 dias	70
Tabela 8 -	Valores do teste de proporção aplicado as amostras de Pinheiro e Jatobá com preservante de oleoresina de Dedo-de-moça e com o preservante de oleoresina Malagueta em 7 e 14 dias	71

SUMÁRIO

1 APRESENTAÇÃO	21
1.1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA	23
2.1.1 Estrutura macroscópica da madeira	23
2.1.2 Estrutura microscópica da madeira	26
2.1.2.1 Coníferas	26
2.1.2.2 Dicotiledôneas	28
2.1.3 Composição química	29
2.1.3.1 Celulose	30
2.1.3.2 Hemicelulose	31
2.1.3.3 Lignina	32
2.1.3.4 Extrativos	33
2.2 BREVE DESCRITIVO DAS ESPÉCIES	33
2.2.1 Pinheiro (<i>Pinus sp.</i>)	33
2.2.2 Jatobá (<i>Hymenae sp.</i>)	34
2.3 DEGRADAÇÃO DAS MADEIRAS	35
2.3.1 Fungos degradadores da madeira	36
2.3.2 <i>Paecilomyces variotti</i>	38
2.4 PRESERVAÇÃO DAS MADEIRAS	38
2.4.1 Pimenta	39
2.4.2 Pimenta Dedo-de-moça (<i>Capsicum baccatum</i>)	40
2.4.3 Pimenta Malagueta (<i>Capsicum frutescens</i>)	40
2.4.4 Preservante de capsaicina	40
2.4.5 Óleo de linhaça	41
2.5 TÉCNICAS UTILIZADAS	42
2.5.1 Medidas de ângulo de contato pelo método da gota séssil	42
2.5.2 Espectroscopia de infravermelho por reflectância total atenuada (FTIR-ATR)	45

2.5.3 Difração de raios x.....	46
2.5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	46
3 MATERIAIS E MÉTODOS	48
3.1 Processo de extração da oleoresina de capsaicina.....	49
3.2 Preparo do meio de cultura para fungos.....	49
3.3 Aplicação do preservante e inóculo do fungo à madeira	49
3.4 Aplicação do óleo de linhaça e inoculo do fungo à madeira.....	50
3.5 Aplicação da solução de óleo de linhaça e oleoresina da pimenta Malagueta e inóculo do fungo à madeira.....	51
3.6 Medidas de ângulo de contato pelo método da gota séssil.....	51
3.7 Análise de perda de massa	52
3.8 Espectroscopia de infravermelho por reflectância total atenuada (FTIR-ATR)	53
3.9 Difração de raios x.....	53
3.10 Análise estatística adotada para a análise dos resultados.....	54
3.10.1 Teste de proporções	54
3.11 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	55
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
4.1 Análises do desenvolvimento dos fungos nas amostras de madeira	56
4.2 Ângulo de contato.....	60
4.3 Análise Perda de Massa	61
4.4 Espectroscopia de infravermelho por reflectância total atenuada (FTIR - ATR)	63
4.5 Difração de raios X.....	66
4.6 Análise estatística	68
4.6.1 Análise sem e com o preservante da pimenta Dedo-de-moça.....	69
4.6.2 Análise sem e com o preservante de pimenta Malagueta.....	70
4.6.3 Análise com os preservantes de pimentas Dedo-de-moça e Malagueta.....	71
4.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	72
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	74
5.1 Sugestões de trabalhos futuros.....	75
REFERÊNCIAS	76

CAPÍTULO 1

---

1 APRESENTAÇÃO

Esta dissertação foi dividida em 4 capítulos. O **CAPÍTULO 1** destina-se à apresentação, introdução e objetivos do trabalho. No **CAPÍTULO 2**, são apresentados os materiais, equipamentos e metodologia empregada no decorrer do trabalho. No **CAPÍTULO 3**, os resultados obtidos e a discussão destes resultados. As conclusões finais e as perspectivas futuras são mostradas no **CAPÍTULO 4** e, por fim, são apresentadas as referências bibliográficas que serviram como base de apoio para o desenvolvimento deste trabalho.

1.1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Dentre os materiais de origem biológica, a madeira é, sem dúvida, o mais conhecido e utilizado em diferentes aplicações; o lenho de uma árvore é constituído principalmente pelos polímeros naturais celulose, hemicelulose e lignina, que são utilizados como matérias primas em quase todos os campos da tecnologia.

A madeira é naturalmente degradada biologicamente por organismos xilófagos. Estes utilizam os polímeros naturais da parede celular da madeira como fonte de nutrição e alguns deles possuem sistemas enzimáticos capazes de metabolizá-los¹. A capacidade de resistir à ação de agentes deterioradores, biológicos ou físico-químicos, é quem define a durabilidade natural da madeira. Assim sendo, a madeira pode apresentar alta, média ou baixa resistência à ação desses agentes.

Tendo em vista o fato de os problemas decorrentes da degradação da madeira serem prejudiciais e poderem assumir proporções graves, o uso de substâncias preservantes torna-se obrigatório quando há a intenção de se aplicar a madeira para alguma finalidade. O uso de preservantes químicos promove um aumento da resistência da madeira aos organismos degradadores². Nos dias atuais, uma possibilidade ecologicamente aceitável é a utilização de preservantes naturais no tratamento da madeira e a busca por produtos com um menor impacto ambiental. Geralmente, as substâncias de origem natural são mais seguras do que as

sintéticas, pois elas não deixam resíduos no meio ambiente e não comprometem a saúde humana e dos animais. Nesta dissertação, o foco da pesquisa foi o uso da oleoresina de capsaicina, extraído da pimenta Malagueta (*Capsicum frutescens*) e da pimenta Dedo-de-moça (*Capsicum baccatum*), como substância alternativa para a preservação de madeiras contra o ataque do fungo *Paecilomyces variotti* (fungo de podridão mole) em madeiras do gênero *Pinus sp.* (Pinheiro) e *Hymenae sp.* (Jatobá).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA

A madeira é um material heterogêneo e a sua variabilidade estrutural e química se reflete em uma ampla gama de propriedades físicas, tais como: densidade, permeabilidade, comportamento quanto à capilaridade, condutividade térmica, difusão da água de impregnação, dentre outras. O arranjo dos componentes físicos (macroscópicos e microscópicos) e químicos definem a estrutura lenhosa como uma engenhosa organização arquitetônica³.

A madeira é formada a partir das reações de fotossíntese, neste caso a água e os sais minerais que estão no solo ascendem pelo tronco da árvore no xilema ativo (responsável pela translocação da seiva bruta) e ao chegarem às folhas (estruturas clorofiladas), possibilitam a ocorrência da fotossíntese em presença da luz solar. Utilizando o CO₂ que está presente na atmosfera, produz-se então glucose (C₆H₁₂O₆) e libera-se oxigênio segundo a equação simplificada $6 \text{ CO}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{ O}_2$. A glucose é o monômero básico a partir do qual são originados todos os polímeros que formam a madeira; a partir disso, a glucose é transportada das folhas das árvores no sentido descendente pelas células do floema (responsável pela condução de seiva elaborada)³.

2.1.1 Estrutura macroscópica da madeira

Na árvore, as funções da madeira são sustentação, condução de seiva bruta ascendente e estocagem de reserva⁴. Para se conhecer a sua estrutura, é fundamental o exame de três cortes realizados em três planos perpendiculares entre si: transversal (perpendicular ao eixo do caule), radial (corta perpendicularmente a medula) e tangencial (paralelo ao eixo do caule)⁵.

As três direções, longitudinal, radial e tangencial, como ilustradas na Figura 1, são responsáveis pelo comportamento anisotrópico da madeira e interferem de forma acentuada nas suas características físicas, tal como higroscopicidade, propriedades mecânicas, tal como resistência, e em suas aplicações tecnológicas⁶.

Figura 1 - Direções ortogonais da madeira³.

O exame dos três cortes da madeira fornece uma visão do conjunto de sua estrutura anatômica e permite destacar as características morfológicas próprias ao plano lenhoso. De um modo geral, pode-se considerar que o arranjo dos elementos anatômicos da madeira não apresenta grandes variações, sendo ele constante para dada espécie, análogo em espécies vizinhas e com características gerais próprias para uma família ou grupo⁷.

A madeira não é um material isotrópico, ou seja, ela possui diferentes características de acordo com a direção considerada. A sua anatomia pode ser descrita pelas três seções ou superfícies fundamentais. Na Figura 2 podem ser visualizadas as estruturas que compõem a madeira.

Figura 2 - Estrutura macroscópica do tronco de uma árvore sob um corte transversal³.

Analisando o corte transversal do tronco de fora para dentro, podem ser consideradas as seguintes camadas:

- **Casca exterior:** seca e totalmente inerte, tem apenas uma função protetora para o tronco, que cresce diametralmente. Localizada na região periférica da árvore, é constituída por duas partes: o córtex (parte mais externa) e o floema (parte mais interna). O córtex é subdividido em duas regiões: a mais interna, periderme, e a mais externa, ritidoma⁸.
- **floema ou casca interior:** é um conjunto de tecidos vivos, que tem como principal função o transporte da seiva elaborada (nutrientes gerados a partir da seiva bruta) a ser distribuída ao cambium e ao alburno⁹.
- **Cambium:** película de espessura microscópica responsável pela geração de novos elementos celulares da madeira, cuja estrutura é responsável pelo crescimento e aumento do diâmetro do tronco, o que gera um anel exterior para o floema e um interior para o xilema¹⁰.
- **Alburno:** região formada por células vivas responsáveis pela condução em movimento ascendente da seiva bruta através do tronco da árvore. Considerado como um tecido condutor que perde as suas funções de condução e reserva com o tempo e se transforma em uma parte do cerne. Apresenta uma baixa resistência ao ataque de fungos e insetos e uma coloração mais clara do que a do cerne¹¹.

- **Raios:** constituídos por agrupamentos de células parenquimáticas ordenadas em faixas horizontais, no sentido radial, em direção à medula e com a principal função de transporte horizontal e armazenamento de nutrientes¹².
- **Medula:** parte central do caule, que é a região inicial de crescimento da árvore, e com a função de armazenar substâncias nutritivas para a árvore durante a fase inicial de crescimento¹³. É comum serem encontrados troncos ocos, com a medula deteriorada, já que esta é uma região suscetível aos ataques de organismos xilófagos.
- **Cerne:** representa a madeira em sua cor própria, características e desempenho. É a camada mais interna do alburno, que perdeu a sua atividade fisiológica e apresenta uma coloração mais escura, justificada pela presença de taninos, gorduras, carboidratos e de outras substâncias. A presença de lumens (cavidades celulares obstruídas pela deposição de tilas) em seus elementos anatômicos favorece a redução do fluxo de substâncias nutrientes e torna o cerne mais compacto e denso, com um menor teor de água, maior resistência mecânica, menor susceptibilidade à ação de agentes de degradação, menor permeação e maior dificuldade de receber substâncias preservantes¹².
- **Xilema:** é a madeira propriamente dita, divide-se em alburno, camada mais externa, de tecido mais brando e mais claro, e o cerne, formado pela deposição de resinas, óleo e cera na camada mais interna do alburno⁹.

2.1.2 Estrutura microscópica da madeira

2.1.2.1 Coníferas

Dentre as gimnospermas, as árvores estão no grupo das coníferas, cujos aglomerados de sementes têm um formato cônico. As coníferas presentes na Terra desde o período carbonífero (era paleozóica) ainda hoje dominam as grandes florestas do Hemisfério Norte,

onde costumam ser chamadas de *softwoods*, ou madeiras macias, e que respondem por quase metade do consumo mundial de madeiras⁹.

Ao microscópio, distinguem-se duas formações básicas nas coníferas: traqueídeos e raios medulares (células radiais), Figura 3. Os primeiros são células alongadas, de até 5 mm de comprimento e 60 μm (0,06 mm) de diâmetro, com comunicação pelas extremidades através de válvulas denominadas pontuações⁴. Os traqueídeos podem constituir até 95% da madeira das coníferas e têm a função de conduzir a seiva bruta (no alburno), além disto, eles atuam como depósito de substâncias polimerizadas (no cerne) e garantem a estrutura do tronco, as pontuações, pequenas válvulas de passagem, que fazem a seiva passar de um elemento tubular para outro e também distribuir-se por todos os tecidos⁹. Os raios são conjuntos de células alongadas e achatadas, que se dispõem horizontalmente da casca à medula. Eles podem constituir até 10% da madeira das coníferas e tem a principal função de conduzir a seiva elaborada da periferia do lenho em direção à medula⁴.

Figura 3 - Desenho esquemático da anatomia de uma conífera⁹.

2.1.2.2 Dicotiledôneas

As angiospermas são mais complexas, organizadas e modernas do que as gimnospermas, dominam as florestas brasileiras e se dividem em monocotiledôneas e dicotiledôneas. As monocotiledôneas possuem um fruto que não tem a semente dividida; as dicotiledôneas possuem as sementes divididas em dois cotilédones, também chamadas de folhosas. No Brasil, as dicotiledôneas respondem pela quase totalidade da produção madeireira, com milhares de espécies. Trata-se de uma riqueza, porém, para o país, há ainda uma devastação de enormes áreas de florestas motivada pela busca das poucas espécies que são solicitadas pelo comércio. No Hemisfério Norte, estas espécies são conhecidas genericamente por *hardwoods*, ou madeiras duras.

As madeiras das dicotiledôneas apresentam três elementos básicos: vasos, fibras e raios medulares, como demonstrando na Figura 4. Os vasos são células alongadas, com até 1 mm de comprimento e 300 µm de diâmetro, com uma seção transversal arredondada e vazada, os poros. Os vasos podem constituir até 50% da madeira das dicotiledôneas, comunicam-se entre si através das extremidades celulares e têm a função de transporte ascendente da seiva bruta (no alburno) e de depósito de substâncias polimerizadas (no cerne). As fibras são células alongadas com até 1,5 mm de comprimento, uma seção transversal vazada e arredondada e paredes com uma espessura sistematicamente superior à dos vasos. As fibras são elementos fechados, que não possuem comunicação através das extremidades. Podem constituir, dependendo da espécie, em até 50% da madeira das dicotiledôneas, sendo as principais responsáveis pela sua resistência mecânica e rigidez. A denominação dada ao espaço interno dos elementos anatômicos é lume celular ou, simplesmente, lume⁴.

Figura 4 - Desenho esquemático da anatomia de uma folha⁹.

2.1.3 Composição química

A madeira é um polímero heterogêneo de alta complexidade. As reações de polimerização subsequentes ao processo de fotossíntese da árvore originam os açúcares que, por sua vez, formam as substâncias orgânicas constituintes da estrutura anatômica da madeira, dentre as mais importantes, tem-se a celulose, hemicelulose (ou poliose) e lignina¹⁴. Estes polímeros formam a parede celular da madeira e são os responsáveis pela maioria das suas propriedades físicas e químicas.

As proporções e a composição química da lignina e da hemicelulose diferem nas coníferas e dicotiledôneas; a celulose, porém, é um componente relativamente uniforme nas madeiras³. A Tabela 1 apresenta a composição média de madeiras de coníferas e dicotiledôneas.

Tabela 1- Composição média de madeiras de coníferas e dicotiledôneas³

<i>CONSTITUENTES</i>	<i>CONÍFERAS</i>	<i>DICOTILEDÔNEAS</i>
Celulose	$42 \pm 2\%$	$45 \pm 2\%$
Hemicelulose	$27 \pm 2\%$	$30 \pm 5\%$
Lignina	$28 \pm 2\%$	$20 \pm 4\%$
Extrativos	$5 \pm 3\%$	$3 \pm 2\%$

A Figura 5 apresenta um fluxograma sobre a composição química básica da madeira.

Figura 5 - Composição química das madeiras.

2.1.3.1 Celulose

A celulose ($C_6H_{10}O_5$)_n é um polímero constituído por centenas de glicoses e que forma cadeias muito estáveis de alta massa molecular, é insolúvel em água e um dos compostos químicos de maior abundância no planeta. As longas cadeias da celulose se unem lateralmente por pontes de hidrogênio entre grupos hidroxilas e originam as micelas, que unidas formam as fibrilas e irão constituir a paredes dos tecidos do xilema⁹. As fibrilas dão à celulose uma

estrutura ordenada e cristalina, que é a responsável pela estabilidade térmica e baixa reatividade da madeira¹⁵. Além da ligação entre as celulosas, os grupos hidroxilas podem também se unir às moléculas de água por pontes de hidrogênio⁹. Na Figura 6, é mostrada a unidade estrutural da celulose.

Figura 6 - Estrutura básica da celulose.

2.1.3.2 Hemicelulose

Cinco açúcares neutros são os constituintes das polioses: glucose, manose, galactose, xilose e arabinose e alguns destes contêm adicionalmente ácidos urônicos. As cadeias moleculares das hemiceluloses são muito mais curtas do que as da celulose e podem conter grupos laterais e ramificações. As folhosas, de maneira geral, contêm um maior teor de polioses do que as coníferas e uma composição diferenciada¹⁶.

As hemiceluloses são polímeros amorfos, constituídos de uma cadeia central na qual se somam cadeias laterais e que atuam como matrizes para a imersão das cadeias de celulose. A associação de um grupo de cadeias de celulose envolvidas por moléculas de hemicelulose pode ser chamada de microfibrila¹⁴.

2.1.3.3 Lignina

A lignina é definida como um polímero tridimensional complexo, de elevada massa molecular, amorfo, que atua como material incrustante em torno das microfibrilas e que confere rigidez às paredes celulares dos elementos anatômicos, tornando-as resistentes às solicitações mecânicas^{13,17}.

A estrutura aleatória da lignina se define a partir do mecanismo da reação química que ocorre durante a polimerização da lignina. Como a lignificação envolve a difusão de monômeros de fenilpropano para o interior da parede celular em uma reação de radical livre, em três dimensões, a estrutura da lignina é complexa e não existe uma estrutura padrão que a defina⁵. A Figura 7 ilustra os vários tipos de acoplamento que podem ocorrer entre as unidades básicas da lignina e que dá origem às ligações tais como β -O-4 e α -O-4 (50-65%), β -1 (9-15%), β -5 (6-15%), 5-5 (2-9%) e β - β (2-5%)¹⁸

Figura 7- Principais tipos de ligações entre as unidades básicas que constituem a lignina¹⁸.

2.1.3.4 Extrativos

Existem numerosas substâncias junto aos componentes da parede celular que são chamadas de materiais acidentais ou estranhos da madeira. Muitas vezes estes materiais são responsáveis por certas propriedades da madeira, tais como cheiro, gosto, cor e durabilidade da madeira. Embora estes componentes contribuam somente com uma pequena porcentagem da massa da madeira, eles podem ter uma grande influência nas propriedades e qualidade de processamento das madeiras³.

Em regiões de clima temperado, a porcentagem de extrativos nas madeiras fica entre 0,5 a 10%; em algumas regiões tropicais, pode ser acima de 20%. Os principais mecanismos de extração dos extrativos de madeiras fazem uso de solventes orgânicos, água ou por destilação em vapor⁵. Porém, a determinação exata da quantidade de extrativos em massa é complicada devido aos fenômenos de entrecruzamento molecular que ocorre com os demais constituintes da madeira ao se fazer uso de solventes.

2.2 BREVE DESCRITIVO DAS ESPÉCIES

Neste trabalho foram usadas as espécies:

- Pinheiro (*Pinus sp.*), gimnospermas, pertencentes à classe das coníferas (madeiras moles). Na literatura internacional é conhecida como *softwoods*.
- Jatobá (*Hymenae sp.*), pertencentes às angiospermas. Na literatura internacional é conhecida como *hardwoods*.

2.2.1 Pinheiro (*Pinus sp.*)

O Pinheiro é uma espécie originária da América do Norte, que hoje se espalha pelo Canadá, Estados Unidos e norte do México. O Pinheiro encontrado no Brasil é uma madeira maciça, oriunda de reflorestamento e que desponta como uma das melhores alternativas para

o abastecimento do mercado nacional. Pelo seu rápido crescimento (pode atingir até 30 m de altura)¹⁹, não se pode distinguir o cerne e o alburno para este tipo de madeira²⁰.

Ensaio laboratoriais permitiram concluir que a madeira de Pinheiro é de baixa resistência à degradação por fungos apodrecedores, cupins e brocas-de-madeira¹. Geralmente, a sua madeira é utilizada em ensaios de resistência a degradação, por ser considerada altamente suscetível ao ataque de organismos xilófagos¹.

A madeira de Pinheiro é extremamente útil, pois além do seu aproveitamento industrial em vigas, caibros e móveis, a sua celulose é utilizada na fabricação de papel e a sua resina, na produção de látex.

2.2.2 Jatobá (*Hymenae sp.*)

São várias as espécies do gênero *Hymenae*, conhecidas em diversas regiões como Jatobá ou Jataí e que apresentam pequenas variações em aspecto e qualidade⁹. O Jatobá é uma madeira muito pesada, dura ao corte e comercialmente classificada como madeira de lei.

As suas características gerais são:

- Cerne: variável quanto à cor, de castanho claro-rosado ao castanho-avermelhado com tonalidades mais ou menos intensas.
- Alburno: espesso, nitidamente diferenciado, branco ligeiramente amarelado.
- Brilho: Moderado.
- Peso: Muito pesada, dura ao corte, boa trabalhabilidade e excelente estabilidade.
- Textura: ligeiramente áspera.
- Durabilidade natural: média a alta resistência ao ataque de organismos xilófagos.

A madeira de Jatobá, por ser muito pesada e ter alta resistência mecânica, pode ser usada em acabamentos internos, vigas, caibros, ripas, implementos agrícolas, em construções externas como dormentes e cruzetas, móveis, peças torneadas, dentre outras finalidades.

2.3 DEGRADAÇÃO DAS MADEIRAS

A madeira é constituída essencialmente por fibras hidrofílicas orgânicas dentro de uma matriz relativamente hidrofóbica. Esta composição distingue a madeira de outros materiais industriais, porém, a torna vulnerável à deterioração por microorganismos, insetos, radiação UV, água, umidade e raios infravermelhos^{17,21}.

A deterioração da madeira é um processo que provoca mudanças significativas nas suas propriedades físico-químicas e que são causadas por agentes físicos, químicos ou biológicos²². A resistência natural da madeira é medida pela sua capacidade de resistir à deterioração, umidade e temperatura, e que pode variar de acordo com as condições locais que afetam a velocidade de deterioração²³.

Conforme mencionado anteriormente, a madeira é um material composto por celulose e hemicelulose e, portanto, trata-se de um alimento para um importante grupo de organismos extremamente ativo, os fungos e cupins. Geralmente, os primeiros fungos que colonizam as árvores recém-abatidas são os emboloradores e os manchadores de madeira, pela presença de grande quantidade de substâncias de reserva (nutrientes) e elevada umidade. Dependendo da espécie florestal, fatores ambientais e tratamentos químicos ou físicos, os fungos podem ocupar toda a superfície de uma tora em menos de 48 h².

O ataque de fungos em madeiras ocorre geralmente quando a umidade está acima de 20%, que é uma condição ótima para o desenvolvimento de fungos, ou seja, no ponto de saturação das fibras. Neste ponto, as paredes celulares se encontram completamente saturadas e o lúmen celular está isento de água livre. Para o desenvolvimento de fungos, o pH ótimo situa-se entre 4,5 e 5,5 e coincide com os valores de pH apresentados pela maioria das espécies de madeira. O valor mínimo de pH para o desenvolvimento de fungos é 2,0 e o máximo, um pouco acima de 7,0²⁴.

O processo de degradação das madeiras ocorre em etapas ou estágios graduais e contínuos e que dependem do tipo de microorganismo. O primeiro estágio é chamado de incipiente e se inicia quando o microorganismo penetra superficialmente na madeira e começa a sua colonização liberando enzimas. O seguinte, chamado de intermediário, caracteriza-se pelas mudanças bastante evidentes na coloração e na textura da madeira, mas a sua estrutura ainda permanece intacta. O último estágio, avançado, define uma madeira completamente

desestruturada. Estas etapas gerais de degradação são semelhantes para diversos microorganismos, porém, o padrão de degradação é variável²².

Enquanto que as madeiras de gimnospermas são naturalmente suscetíveis aos processos de degradação, as de angiospermas apresentam vários graus de resistência natural ao ataque biológico e que são influenciados pela diferença na qualidade dos extrativos presentes na madeira. De fato, a constituição química variável entre as espécies, e até mesmo entre as células da mesma madeira, é um fator determinante da sua resistência natural ao ataque dos microorganismos. O alburno é mais suscetível à degradação do que o cerne por ser a parte da madeira que apresenta material nutritivo armazenado. O cerne, além da ausência deste tipo de material, possui os extrativos, que contêm substâncias inibidoras ou tóxicas²⁵.

Muitos organismos diferentes podem atacar e deteriorar a madeira, tais como os fungos, brocas e cupins. Os ataques mais comuns e destrutivos das madeiras são ocasionados por fungos²⁶, que são os responsáveis por profundas alterações nas propriedades físicas e mecânicas da madeira. Os polissacarídeos presentes na parede celular da madeira servem como fonte de energia (alimento) para esses microorganismos²⁷. No processo de deterioração, a lignificação é conhecida por ser um fator de resistência à degradação da parede celular. Usualmente, a habilidade dos fungos em deteriorar a madeira não é a mesma e se observa uma especificidade de alguns fungos a algumas espécies de madeiras²⁸.

2.3.1 Fungos degradadores da madeira

Estudos sobre a sucessão ecológica de microorganismos em madeiras, com ou sem contato com o solo, mostraram a existência de cinco grupos fisiológicos para os fungos degradadores de madeira: os fungos de podridão mole, de podridão parda, de podridão branca, emboloradores e manchadores¹.

A madeira atacada pelos fungos de podridão mole apresenta uma camada superficial escurecida e pequenas fissuras paralelas e perpendiculares à grã e é macroscopicamente caracterizada por um ataque seletivo no interior da parede secundária da célula²². A podridão mole é considerada como uma forma de apodrecimento causada por fungos pertencentes às subdivisões *Ascomycotina* e dos fungos mitospóricos. Em geral, estes fungos são considerados microorganismos com uma capacidade limitada de degradação, que se

desenvolvem dentro das paredes celulares e decompõem os principais componentes da madeira, tais como a celulose e hemicelulose^{1,29}. Os fungos causadores da podridão mole distinguem-se dos demais por atacar apenas superficialmente a madeira. Nesse tipo de degradação, as hifas dificilmente penetram mais do que 20 mm de profundidade, convertendo a madeira, quando úmida, em uma massa amolecida; ao secar, a superfície do material torna-se escurecida, apresentando fissuras transversais, muito semelhante ao observado com o ataque dos fungos de podridão parda³⁰.

A podridão parda é causada por fungos pertencentes à subdivisão *Basidiomycota* que, em geral, apresentam uma alta capacidade de degradação¹. Estes fungos despolimerizam a celulose, porém, afetam pouco a lignina. As madeiras atacadas por estes fungos apresentam uma coloração marrom escura¹⁷.

A podridão branca é também causada por fungos pertencentes à subdivisão dos *Basidiomycota*, que apresentam uma alta capacidade de degradação. Entretanto, para este caso, a lignina é removida da parede da célula e a celulose e a hemicelulose são degradadas em proporções variadas. A madeira degradada por estes fungos apresenta-se mais clara e macia do que a sadia e tem as suas propriedades físicas e mecânicas afetadas, com uma diminuição na resistência e um aumento na permeabilidade¹.

Os fungos emboloradores da madeira são pertencentes aos grupos dos *Ascomycetos*, *Deuteromicetos* e, mais raramente, *Ficomycetos*. Apesar de afetarem somente o aspecto externo da madeira, as hifas destes fungos podem penetrar profundamente no alburno. Estes fungos se alimentam especialmente de carboidratos simples depositados no lúmen das células¹.

Os fungos manchadores são pertencentes aos grupos dos *Ascomycetos* e *Deuteromicetos* e são capazes de provocar manchas profundas no alburno da madeira. Essas manchas se devem ao desenvolvimento no interior da madeira de hifas pigmentadas, na grande maioria dos casos, ou de hifas hialinas, que secretam substâncias coloridas e se alimentam de substâncias de reserva existentes no lúmen das células¹.

2.3.2 *Paecilomyces variotti*

O gênero *Paecilomyces* contém várias espécies e as mais comuns são *Paecilomyces variotti* e *Paecilomyces lilacinus*, sendo a cor da colônia e algumas das suas características microscópicas que ajudam na diferenciação das espécies³¹. *Paecilomyces* é um fungo filamentoso que habita o solo e decompõe plantas e produtos alimentícios³². Este fungo é considerado como de podridão mole, pertencente às subdivisões Ascomycotina e dos fungos mitospóricos. Em geral, são considerados microrganismos com capacidade limitada de degradação, desenvolvem-se dentro das paredes celulares e decompõem os seus principais componentes, tais como a celulose e hemicelulose³³.

A espécie *Paecilomyces variotti* é classificada como fungo termófilo, que cresce bem em temperaturas elevadas, tal como 50 °C, e possivelmente, a 60 °C, no período médio de 3 dias. As colônias são planas, em pó ou de textura aveludada. A cor é inicialmente branca e torna-se amarela, verde-amarelada, verde-oliva e até chegar ao marrom³³.

2.4 PRESERVAÇÃO DAS MADEIRAS

Uma das formas de proteção da madeira é o uso de revestimentos de superfície. No entanto, os produtos utilizados, tais como tintas, vernizes e similares, podem ser destruídos sob condições externas. Em um tempo relativamente curto, a ação dos raios ultravioleta, a chuva, os ciclos de secagem e a umidade podem diminuir o tempo de vida ou destruir as películas protetoras. Portanto, há a necessidade de se renovar periodicamente o revestimento.

Os principais tratamentos utilizados para se proteger a madeira são limitadas ao recobrimento da superfície. O principal método de proteção superficial para a madeira é por impregnação com preservantes. Enquanto que o alburno pode ser muitas vezes totalmente impregnado e protegido com preservantes, o cerne é geralmente muito menos absorvente¹.

Os preservantes para madeira são classificados em duas classes: os oleosolúveis, como creosoto, pentaclorofenol, naftenato de cobre, dentre outros, e os hidrossolúveis, como o arseniato de cobre amoniacal (ACA), cromato de cobre ácido, arseniato de cobre cromatado

(CCA), cloreto de zinco cromatado, sulfato de cobre e outras combinações. Levando em consideração o meio ambiente e a saúde, há a necessidade de se diminuir a utilização desses conservantes à base de metais, pois eles apresentam relativa toxidez e podem trazer problemas ambientais.

Uma alternativa mais aceitável do ponto de vista ecológico ao tratamento de madeiras é o uso de biocidas naturais. Visando um baixo impacto ambiental, foram utilizadas aqui as pimentas do gênero *Capsicum* como agentes protetores de madeiras. As substâncias de origem natural são, geralmente, mais seguras do que as sintéticas e não deixam resíduos no meio ambiente. Para se comparar com a eficiência das pimentas, utilizamos o óleo de linhaça, que é um produto comercial usado para revestir amostras de madeira e como matéria-prima na fabricação de tintas, vernizes e borracha. O óleo de linhaça também tem a função de proteger a madeira contra a umidade, fator limitante para o crescimento dos organismos xilófagos.

2.4.1 Pimenta

A cultura de *Capsicum* (pimenta) tem se expandido significativamente no Brasil. Anualmente, são cultivadas cerca de 13.000 hectares com diferentes espécies, produzindo-se aproximadamente 280.000 toneladas de frutos para o consumo in natura, além do uso no processamento de molhos, conservas e em outras formas de preparo de pimenta³⁴.

As pimentas são plantas que produzem sensações picantes e de calor devido aos seus componentes químicos, capazes de estimular as papilas gustativas da boca. Basicamente, há dois gêneros de pimenta, *Piper* e *Capsicum*. As mais antigas são as do gênero *Piper*, que são as sementes de plantas da família das piperáceas. O princípio ativo mais importante deste gênero é a piperina. O gênero *Capsicum* compreende cerca de 30 espécies conhecidas e pertence à família das solanáceas. O princípio ativo mais importante desse gênero é a capsaicina³⁵.

No Brasil, as pimentas são cultivadas igualmente nas regiões de clima quente ou frio. Pelo seu vasto território, o Brasil oferece inúmeros espaços propícios ao plantio de diversas pimentas. Por isso, grandes empresas multinacionais já se dedicam a esse tipo de cultivo e promovem a exportação das pimentas brasileiras para os EUA, Alemanha, China, Japão e vários outros países³⁶.

2.4.2 Pimenta Dedo-de-moça (*Capsicum baccatum*)

A Dedo-de-moça é uma das pimentas mais consumidas no Brasil, principalmente nas regiões Sul e Sudeste, onde recebe também os nomes de chifre-de-veado e pimenta vermelha. Quando seca, a pimenta é conhecida como pimenta calabresa. Na natureza, os seus frutos alongados e vermelhos medem entre 6,5 e 8,0 cm e têm 1,0 a 1,5 cm de largura. A sua picância varia de suave a mediana e na escala Scoville, a sua pungência oscila de 5.000 a 15.000 unidades, com uma variação de 5 a 6 na escala de temperatura^{36, 37}.

2.4.3 Pimenta Malagueta (*Capsicum frutescens*)

A pimenta Malagueta é amplamente utilizada no Brasil, de onde é originária, e apresenta frutos eretos, alongados, pequenos e de paredes finas. As suas plantas são do tipo arbustivos e apresentam vários caules³⁸. Antes de estarem maduros, os seus frutos apresentam uma coloração verde, depois se tornam vermelhos e atingem entre 1,5 e 3,0 cm de comprimento e 0,4 a 0,5 cm de largura. Muito utilizada e plantada na China e na Tailândia, a malagueta tem um elevado grau de picância e a sua pungência oscila entre 60.000 a 100.000 unidades Soville, chegando a 9 pontos na escala de temperatura^{36,37,38}.

2.4.4 Preservante de capsaicina

Em 1846, Tresh foi o primeiro a isolar e denominar como capsaicina a substância irritante extraída da pimenta vermelha do gênero *Capsicum*. Várias décadas depois, a sua estrutura química exata foi determinada e a sua síntese se tornou possível. A capsaicina é um derivado vanilil amida, que começou a ser amplamente utilizada como uma ferramenta farmacológica no estudo dos neurônios³⁹. As pimentas vermelhas têm sido bastante estudadas e se verificou que as pimentas do gênero *Capsicum* possuem propriedades antioxidantes

devido à presença de capsaicina, que é o principal componente pungente de uma variedade de frutos. A capsaicina e os seus derivados têm sido investigados extensivamente no campo farmacêutico e, principalmente, em pesquisas neurológicas⁴⁰.

O nome comum para a capsaicina é 8-metil-n-vanilil-6-nonamida, cuja fórmula molecular é $C_{18}H_{27}NO_3$ (Figura 8). Ela descreve um complexo de componentes químicos chamados capsaicinóides que conferem às pimentas uma ardência característica. Na literatura, foram identificados e isolados cinco componentes naturais da família e usados como referência para se determinar a pungência relativa; as suas concentrações são: capsaicina (C) 69%; dihidrocapsaicina (DHC) 22%; nordihidrocapsaicina (NDHC) 7%; homocapsaicina (HC) 1% e homodihidrocapsaicina (HDHC) 1%⁴¹.

Figura 8 - Estrutura molecular da capsaicina.

A capsaicina apresenta grupos como as funções éter e fenol e um hidrogênio na função amida e permite a formação de pontes de hidrogênio. Porém, isso não é suficiente para torná-la muito hidrossolúvel, já que a capsaicina se dissolve pouco em água fria, e é solúvel em álcool, benzeno e clorofórmio. A concentração de capsaicina em pimentas leves varia entre 0,5 a 0,3%, em fortes cerca de 0,3% e chega até cerca de 1%⁴².

2.4.5 Óleo de linhaça

Linhaça, tungue e oiticica são exemplos de óleos muito usados em acabamentos de madeira. A linhaça e o tungue são os mais comuns, porém, inúmeros outros também são usados por serem mais baratos ou facilmente encontrados. Quando os óleos secativos são usados em sua forma pura, ou com a adição de secantes (para acelerar o processo), eles são normalmente considerados óleos penetrantes. A idéia básica é permitir que o óleo sature a

fibra da madeira e depois de um período variável de tempo seque e permaneça ligado quimicamente à celulose e lignina da estrutura da madeira⁴³.

O óleo de linhaça ajuda a madeira a manter a sua umidade natural, uma característica que retarda o crescimento de organismos xilófagos. A proteção se dá devido à vedação dos poros da madeira, o que impede a penetração da água (umidade). Uma mistura em partes iguais de óleo de linhaça e um fungicida proporcionam um melhor tratamento para a madeira, tornando-a com brilho mais intenso e com uma maior proteção. O óleo de linhaça é secativo, proporciona uma boa impermeabilização da madeira e mantém a sua aparência natural, já que não forma um filme sobre a superfície⁹.

2.5 TÉCNICAS UTILIZADAS

2.5.1 Medidas de ângulo de contato pelo método da gota séssil

Um líquido sofre a atuação de uma força de atração entre as moléculas que o compõe e esta força é chamada de tensão superficial. Na ausência de outras forças, esta força atrativa faz com que o líquido adquira a forma de uma gota esférica. Como regra geral, quanto maior for a proporção de grupos polares na molécula, maior será a atração entre elas. Grandes forças atrativas dão origem a grandes tensões superficiais e quando isso acontece, o líquido tende a formar pequenas gotas sobre uma superfície sólida ao invés de molhá-la uniformemente. Assim, líquidos com pequenas tensões superficiais formam filmes sobre superfícies sólidas.

O ângulo de contato de um líquido sobre outras fases condensadas é uma das principais características de um sistema imiscível que contém duas ou três fases, sendo duas delas condensadas e, ao menos, uma fase líquida⁴⁴.

Quando uma gota de um líquido é depositada sobre uma superfície sólida, formam-se três tipos de superfícies: completamente molhada, parcialmente molhada e não-molhada (Figura 9)¹⁶. A primeira é obtida quando o líquido se espalha totalmente pela superfície hidrofílica, formando um ângulo θ igual ou menor que 30° entre ela e o sólido. Quando o ângulo formado entre o líquido e a superfície se encontra entre 30° e 89° , a superfície é tratada

como parcialmente molhante e quando θ assume iguais ou maiores que 90° , tem-se uma superfície não molhante ou hidrofóbica⁴⁴.

Figura 9 - Ilustração de alguns tipos de molhabilidade (a) completamente molhada; (b) parcialmente molhada; (c) não-molhada¹⁶.

Os líquidos tendem a apresentar formas esféricas, ou seja, com uma menor área superficial para um dado volume, porém, outras forças podem atuar sobre uma gota, tal como a gravidade, e tendem a achatar as esferas. Para reduzir esses tipos de forças, é necessário que uma das fases, neste caso, a água, esteja dispersa em pequenas quantidades, criando uma elevada área superficial por unidade de volume. No caso das superfícies dificilmente molhadas por um líquido (hidrofóbicas), a gotícula assume uma forma quase que totalmente esférica¹⁴.

O ângulo de contato é o ângulo definido entre a interface líquido/vapor e a superfície do sólido no qual a gota repousa. Ele é específico para cada sistema e depende das interações entre as interfaces (vapor/líquido, vapor/sólido e sólido/líquido), conforme ilustrado na Figura 10.

Figura 10 - Ângulo de contato θ ⁴⁵.

A tensão superficial é simbolizada por γ e é definida como a força que age tangencialmente sobre a gota do líquido depositada sobre a superfície do sólido, no nosso caso, a madeira. O ângulo de contato θ é formado entre o plano da tangente à superfície do líquido e o plano tangente à superfície do sólido. A tensão superficial pode estar presente nas

interfaces sólido/vapor, γ_{SV} , sólido/líquido, γ_{SL} , e líquido/vapor, γ_{LV} ¹². Os componentes horizontais dessas tensões podem ser representados na equação de Young, que nos dá o equilíbrio entre as três fases⁴⁶:

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

Define-se o trabalho ideal de adesão como o trabalho necessário para se separar reversivelmente duas fases (ou corpos) mantidas em contato. O trabalho de adesão é dado pela equação de Dupré:

$$W_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (2)$$

Combinando essa expressão com a equação de Young, temos a equação de Young-Dupré,

$$W_{SL} = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad (3)$$

A influência da rugosidade e de heterogeneidades das superfícies sólidas na molhabilidade é um tema de muito interesse. Sabe-se que as superfícies dos sólidos não são perfeitas, em virtude disso, pode haver alterações locais nas energias superficiais e valores de ângulo de contato diferentes daqueles obtidos sob uma condição de equilíbrio. A esta variação do molhamento é dado o nome de histerese do ângulo de contato, que é definida como a diferença entre o maior e o menor valor de θ para determinada condição experimental⁴⁷. A rugosidade da superfície tem como efeito afastar ou retroceder o valor do ângulo de contato (Figura 11)⁴⁵.

Figura 11 - Diferença entre ângulos de contato em superfície rugosa⁴⁵.

2.5.2 Espectroscopia de infravermelho por reflectância total atenuada (FTIR-ATR)

A técnica de FTIR-ATR é um método-padrão, bem estabelecido, que permite a identificação e caracterização de amostras como adesivos, pó e pasta e que não podem ser analisados nas formas mais usuais, tais como filmes ou pastilhas.

O infravermelho corresponde à parte do espectro eletromagnético entre as regiões do visível e micro-ondas. Quando a radiação no infravermelho é absorvida por uma molécula orgânica na faixa aproximada de 10.000 a 100 cm^{-1} , ela se converte em energia de vibração molecular. Este processo de absorção é quantificado quando se obtém um espectro vibracional caracterizado por uma série de bandas de vibração-rotação. Basicamente, as vibrações moleculares podem ser classificadas em dois tipos: deformação axial e deformação angular. As deformações axiais, ou estiramento, são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos e as angulares e envolvem mudanças dos ângulos entre as ligações ou como no modo de deformação assimétrica fora do plano, alterações do ângulo entre o plano que contém as ligações e um plano de referência. Os grupamentos funcionais de compostos orgânicos absorvem em frequências características no infravermelho. Assim, em um gráfico de intensidade de radiação *versus* frequência, o espectrograma de infravermelho, é possível se caracterizar os grupos funcionais de um padrão ou de um material desconhecido⁴⁸.

A espectroscopia de reflectância total atenuada baseia-se no efeito sofrido por um feixe de radiação quando ele passa de um meio mais denso (cristal ATR) para um meio menos denso (amostra) e há a reflexão. A fração do feixe de luz incidente, que é refletida, aumenta com o ângulo de incidência e quando excede um determinado ângulo crítico, a reflexão é total. Embora ocorra reflexão interna total na interface cristal/amostra, a radiação penetra uma pequena distância dentro da amostra. Esta penetração é chamada de onda evanescente e depende de vários parâmetros, dentre eles: ângulo de incidência do sinal, comprimento de onda, índices de refração do material e do próprio cristal. A amostra interage com a onda evanescente e isto resulta na absorção da radiação pela amostra e que corresponde ao espectro de transmissão dessa mesma amostra. Por ser uma técnica de alcance superficial, o contato entre a amostra e o cristal desempenha um papel fundamental. Em amostras com grande rugosidade, o nível de ruído geralmente prejudica a captura do espectro ou produz um espectro de baixa intensidade.

Os polímeros naturais constituintes da madeira, hemicelulose, lignina, celulose e outros de baixa massa molecular, possuem modos vibracionais localizados e outros modos associados à vibração de toda a cadeia.

2.5.3 Difração de raios x

A difratometria de raios x é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos e encontra aplicação em diversos campos do conhecimento. Os raios x ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios x, após a colisão com o elétron, muda a sua trajetória, porém, mantém a mesma fase de energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida e cada elétron atua, portanto, como um centro de emissão de raios x. Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de uma maneira sistemática como em uma estrutura cristalina e apresentam entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, as relações de fase entre os espalhamentos se tornam periódicas e os efeitos de difração dos raios x podem ser observados em vários ângulos.

2.5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Uma das técnicas mais empregadas para a caracterização de materiais, tanto nanométricos, ou não, é a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Essa técnica permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas. Em muitos campos de química, ciência dos materiais, geologia e biologia, um conhecimento específico sobre a natureza das superfícies de sólidos é de grande importância. Dessa forma, para se realizar uma análise mais completa dos materiais, é necessário que se faça uma análise da imagem de sua

superfície, que nos dá informações a respeito de suas propriedades, bem como de sua microestrutura e defeitos.

O princípio de funcionamento se baseia em uma coluna de alto vácuo, onde os elétrons gerados a partir de um filamento termiônico de tungstênio, por aplicação de corrente, são acelerados por uma diferença de potencial, entre o cátodo e ânodo, entre 0,3 KeV à 30 KeV. O feixe gerado passa por lentes condensadoras que reduzem o seu diâmetro e por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. Logo acima da lente objetiva existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra. Este interage com a região de incidência da amostra até uma profundidade que pode variar de 1 à 6 μm , dependendo da natureza da amostra. Esta região é conhecida por volume de interação, o qual gera sinais que são detectados e utilizados para a formação da imagem e para uma microanálise⁴⁹.

CAPÍTULO 2

---

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho, foram utilizados dois tipos de madeiras, uma menos resistente ao ataque de fungos, o Pinheiro (*Pinus sp.*) e a outra mais resistente, o Jatobá (*Hymenae sp.*). As amostras foram preparadas nas medidas 5,0 x 3,0 x 2,0 cm segundo as normas NBR 7190:1997. Para o tratamento preservante das amostras de madeiras, foram utilizados dois tipos de pimenta, a Malagueta (*Capsicum frutescens*) e a Dedo-de-moça (*Capsicum baccatum*). Dentre as espécies de fungos adequadas para ensaios de apodrecimento acelerado, optou-se pelo uso do *Paecilomyces variotti* (fungo de podridão mole) doado pelo Instituto Lauro de Souza Lima, Bauru. As imagens destes materiais podem ser vistas na Figura 12.

Figura 12 - a) Amostras das madeiras Pinheiro e Jatobá, b) fungo *Paecilomyces variotti*, c) pimentas Dedo-de-moça e d) pimentas Malagueta.

3.1 Processo de extração da oleoresina de capsaicina

Para a obtenção da oleoresina de capsaicina foram utilizados 250 g de cada tipo de pimenta e 500 mL de álcool etílico a 99,3%, dividido em dois recipientes herméticos. As pimentas foram colocadas no liquidificador e trituradas com 250 mL de álcool. Estas 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, levou-se as misturas a um rotaevaporador para eliminar o álcool e obter assim as oleoresinas.

3.2 Preparo do meio de cultura para fungos

Para o preparo do meio de cultura para o fungo *Paecilomyces variotti*, aqueceu-se uma mistura de Sabouraud Dextrose Ágar em 400 mL de água destilada até ebulição. Em seguida, levou-se o meio de cultura para uma autoclave a 121 °C por 15 min. Posteriormente, o ágar foi depositado em placas de Petri estéreis em uma câmara de fluxo para não ocorrer contaminações. Este procedimento foi realizado no grupo de Biofísica – IFSC/USP.

3.3 Aplicação do preservante e inóculo do fungo à madeira

Primeiramente, as amostras de madeiras foram reduzidas para a dimensão de 5,0 cm x 3,0 cm x 1,0 cm e receberam sobre as suas superfícies 15 mL da oleoresina de capsaicina.

As amostras ficaram então imersas na solução de oleoresina de capsaicina e, em seguida, foram deixadas por 12 h em uma câmara de secagem para uma secagem rápida e natural.

Utilizando um *swab*, inoculamos o fungo nas amostras de madeira previamente depositadas em placas de Petri contendo o ágar nutriente (Figura 13). Estas placas foram mantidas em temperatura ambiente e fotografadas diariamente para se verificar o desenvolvimento do fungo.

Figura 13 - Amostras de Pinheiro e Jatobá imersas em ágar nutriente.

3.4 Aplicação do óleo de linhaça e inóculo do fungo à madeira

Primeiramente, as amostras de madeiras na dimensão de 5,0 cm x 3,0 cm x 1,0 cm receberam sobre as suas superfícies 15 mL do óleo de linhaça. Depois, elas ficaram imersas na solução de óleo de linhaça e, em seguida, foram deixadas por 24 h na câmara de secagem para uma secagem rápida e natural.

Utilizando um *swab*, inoculamos o fungo nas amostras de madeira previamente depositadas em placas de Petri contendo o ágar nutriente. Estas placas foram mantidas em temperatura ambiente e diariamente fotografadas para se verificar o desenvolvimento do fungo.

3.5 Aplicação da solução de óleo de linhaça e oleoresina da pimenta Malagueta e inóculo do fungo à madeira

As amostras de madeiras na dimensão de 5,0 cm x 3,0 cm x 1,0 cm receberam sobre as suas superfícies 20 mL de uma solução de óleo de linhaça e oleoresina da pimenta Malagueta, onde partes iguais de óleo de linhaça e oleoresina da pimenta Malagueta foram utilizados até se obter uma mistura homogênea. Depois, as amostras foram deixadas por 24 h na câmara de secagem para uma secagem rápida e natural.

Utilizando um *swab*, inoculamos o fungo nas amostras de madeira previamente depositadas em placas de Petri contendo o ágar nutriente. Estas placas foram mantidas em temperatura ambiente e diariamente fotografadas para se verificar o desenvolvimento do fungo.

3.6 Medidas de ângulo de contato pelo método da gota séssil

As medidas de ângulo de contato foram feitas em um goniômetro construído no laboratório do Grupo de Polímeros, IFSC/USP, que inclui um trilho metálico, uma *webcam* comercial e uma fonte de luz. As peças são ajustadas de tal maneira a permitir o total alinhamento do conjunto. As medidas foram feitas com o goniômetro dentro de uma caixa preta para se evitar a reflexão de luz vinda de outras fontes.

Para as medidas de ângulo de contato, foram utilizadas as amostras de madeiras cortadas nas dimensões 5,0 cm x 3,0 cm x 2,0 cm, na direção longitudinal da árvore, segundo orientação da NBR 7190/1997⁵⁰.

Foram feitas medidas de amostras de madeiras sem e com os preservantes derivados das pimentas Dedo-de-moça e Malagueta. Para estas medidas, o solvente utilizado foi água deionizada.

Foram adicionadas gotículas do solvente nos blocos de madeira com uma micropipeta regulada para 8 µL e obtidas fotos das gotículas com o auxílio de uma *webcam* comercial após 5 s para se ter uma melhor estabilização da superfície da gota. Depois, com um programa de computador (*Image J*)⁵¹, foram obtidos os valores dos ângulos de contato do solvente com as superfícies das amostras de madeiras a partir de uma média aritmética de três medidas consecutivas sobre a mesma gotícula.

3.7 Análise de perda de massa

Decorrido os períodos de 2 meses e de 4 meses de ataque do fungo, as amostras de madeiras foram esterilizadas em autoclave a 121 °C por 15 min. Em seguida, os fungos foram removidos da superfície das amostras com o auxílio de um pincel. As amostras foram pesadas e os seus valores anotados para verificar o grau de resistência natural aos fungos.

Dados referentes às massas inicial e final das amostras de madeira e de resistência das diferentes espécies estudadas foram obtidos em termos da média de percentagem de perda de massa (Equação 4).

$$PM (\%) = \frac{\text{massa inicial} - \text{massa final}}{\text{massa inicial}} \times 100 \quad (4)$$

A massa inicial refere-se à massa das amostras de madeiras antes de serem submetidas ao ataque do fungo e a massa final, após o ataque do fungo *Paecilomyces variotti*. Para estas pesagens, as amostras ficaram sujeitas à ação do fungo por dois períodos de tempo, 2 meses e 4 meses. Após estes períodos, as suas superfícies foram limpas com um pincel e anotadas os valores das massas.

A resistência natural das espécies de madeiras foi classificada de acordo com a norma ASTM D 2017/81 conforme Tabela 2⁵².

Tabela 2 - Classificação da resistência natural de madeiras submetidas ao ataque de fungos apodrecedores em ensaios acelerado em laboratório⁵²

Perda de Massa Média (%)	Classificação
0 – 10	Altamente Resistente
11 – 24	Resistente
25 – 44	Moderadamente Resistente
≥ 45	Ligeiramente Resistente ou Não Resistente

3.8 Espectroscopia de infravermelho por reflectância total atenuada (FTIR-ATR)

Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrômetro Thermo Nicolet Nexus 470 antes e após o tratamento com os preservantes. Para cada medida foram feitas 256 varreduras no intervalo de 700 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} pela técnica de reflectância total atenuada (ATR).

Para se analisar as soluções de oleoresina, adicionou-se uma gota de $8\text{ }\mu\text{L}$ de cada solução em placas de Si. Em seguida, as placas foram levadas em uma estufa com vapor por 10 min para se retirar o excesso de água e, posteriormente, serem analisadas quando em contato com um cristal de ZnSe sob um ângulo de incidência de 45° .

3.9 Difração de raios x

As medidas de difração de raios x foram realizadas em um equipamento Rigaku Rotaflex RU 200-B com uma tensão e corrente de tubo iguais a 50 KV e 100 mA, respectivamente. O ângulo de incidência foi varrido de 5 a 60° a uma velocidade de 2°min^{-1} .

3.10 Análise estatística adotada para a análise dos resultados

Para estudar o crescimento do fungo, foram feitas análises estatísticas sobre a eficiência do tratamento preservante à madeira. Sobre a placa de Petri, as amostras de madeiras foram quadriculadas em papel milimetrado; ao todo, cada amostra preencheu 40 quadriculados e, com o passar dos dias, o desenvolvimento do fungo foi registrado nos quadriculados. Para essa análise, o teste estatístico utilizado foi o de proporções.

3.10.1 Teste de proporções

O teste de proporções é uma regra de decisão utilizada para aceitar ou rejeitar uma hipótese estatística com base em elementos amostrais. Os dados são apresentados na forma de percentagem ou proporção de elementos com uma determinada característica, que será testada em relação à percentagem alegada para a população, por exemplo, para tamanhos n_1 e n_2 de duas populações binomiais com parâmetros de proporção p_1 e p_2 , a distribuição de proporções amostrais $p_1 - p_2$ converge para a distribuição normal com média $p_1 - p_2$ e a variância é demonstrada na equação 5 a medida que n_1 e n_2 aumentam⁵³.

$$\hat{\sigma}_{p_1-p_2} = \sqrt{\frac{\hat{p}(1-\hat{p})}{n_1} + \frac{\hat{p}(1-\hat{p})}{n_2}} \quad (5)$$

Então a estatística de teste para testar a diferença entre duas proporções populacionais é⁵³:

$$Z_t = \frac{p_1 - p_2}{\hat{\sigma}_{p_1-p_2}} \quad (6)$$

No teste para proporções tem-se as seguintes hipóteses a serem testadas:

$$\text{Hipótese nula:} \quad H_0: p_1 = p_2; \quad (7)$$

$$\text{Hipóteses alternativas:} \quad H_1: p_1 \neq p_2; \quad (8)$$

$$H_1: p_1 < p_2; \quad (9)$$

$$H_1: p_1 > p_2; \quad (10)$$

O software utilizado para este teste estatístico é o *Minitab* que leva em consideração o p_valor encontrado e correspondente ao menor nível de significância assumido para se rejeitar a hipótese nula, ou seja, há uma significância estatística quando o p_valor é menor do que o nível de significância adotado.

3.11 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a realização da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram utilizadas amostras de madeira de Pinheiro e Jatobá com preservante de oleoresina da pimenta Malagueta e com o inóculo do fungo no período de 4 meses após o processo de autoclavagem e varredura da amostra com pincel. As amostras foram cortadas nas dimensões de 1,0 x 1,0 x 1,0 cm e analisadas no microscópio modelo LEO 440, Oxford.

CAPÍTULO 3

---

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados os resultados das análises do desenvolvimento do fungo *Paecilomyces variotti* em amostras de madeiras com os preservantes de oleoresina das pimentas Dedo-de-moça e Malagueta e das medidas de ângulo de contato, FTIR-ATR, difração de raios x e microscopia eletrônica de varredura (MEV), assim como perda de massa e de tratamento estatístico para as diferentes espécies de madeira.

4.1 Análises do desenvolvimento dos fungos nas amostras de madeira

Para as análises de desenvolvimento de fungos, as amostras foram reduzidas para as dimensões de 5,0 cm x 3,0 cm x 1,0 cm, pois a taxa de apodrecimento de madeiras pode ser acelerada quando há a redução da massa dos corpos de prova². Na Figura 14 está representado um quadro do desenvolvimento do fungo *Paecilomyces variotti*, onde as amostras de madeiras de Pinheiro e Jatobá encontram-se imersas em ágar nutriente. Na primeira condição, observa-se a ausência do tratamento preservante, na segunda, com o preservante de oleoresina da pimenta Dedo-de-moça, e por fim, com o preservante de oleoresina da pimenta Malagueta no decorrer de 4 meses. Este período foi suficiente para o completo desenvolvimento do fungo nas amostras.

Figura 14 - Amostras de madeiras em ágar nutriente sem e com os tratamentos preservantes com oleoresina de capsaicina das pimentas Dedo-de-moça e Malagueta no decorrer de 4 meses.

Como se observa na Figura 14, a madeira de Pinheiro, que possui uma densidade mais baixa do que do Jatobá, favorece mais o desenvolvimento do fungo *Paecilomyces variotti* pela sua própria composição e quantidade de extrativos e componentes, que conferem uma maior resistência aos fungos degradadores. No caso do fungo *Paecilomyces variotti*, fungo de podridão mole, a presença de lignina em alta quantidade torna-se um fator limitante, pois este fungo não consegue geralmente degradar a lignina².

Outra observação importante é que a partir do terceiro dia há um crescimento acelerado do fungo nas amostras de Pinheiro e Jatobá sem o tratamento preservante e um retardo para as mesmas amostras com o preservante extraído da pimenta Malagueta. Comparando-se as amostras das madeiras com o preservante, a oleoresina de capsaicina da pimenta Malagueta se mostrou mais eficiente do que da pimenta Dedo-de-moça.

Na Figura 15 está representado um quadro do desenvolvimento do fungo *Paecilomyces variotti*, onde as amostras de madeiras de Pinheiro e Jatobá encontram-se imersas em ágar nutriente; na primeira condição com óleo de linhaça, na segunda, com o preservante de oleoresina da pimenta Malagueta e, por último, com a mistura óleo de linhaça e oleoresina da pimenta Malagueta no decorrer de 9 dias.

Figura 15- Amostras de madeiras em ágar nutritivo sem tratamento preservante, com oleoresina de capsaicina da pimenta Malagueta e óleo de linhaça no decorrer de 9 dias.

Para se comparar a eficiência dos preservantes estudados, foram utilizados o óleo de linhaça e a solução de óleo de linhaça e oleoresina da pimenta Malagueta. Visualmente, observa-se que, a partir do terceiro dia, o fungo começa a se desenvolver em todas as amostras, porém, na amostra contendo somente o óleo de linhaça o seu desenvolvimento é maior; no decorrer dos dias isto se verifica com maior clareza. A mistura em partes iguais de óleo de linhaça e oleoresina da pimenta Malagueta não proporcionou um melhor tratamento se comparadas somente as amostras contendo o preservante da pimenta Malagueta a partir do sexto dia. Contudo, a oleoresina da pimenta Malagueta atuou melhor contra o ataque do fungo *Paecilomyces variotti* para as duas espécies de madeiras.

4.2 Ângulo de contato

Na Tabela 3 podem ser observados os valores de ângulo de contato obtidos pelo método da gota séssil para as amostras de madeiras sem e com o tratamento preservante à base das pimentas Dedo-de-moça e Malagueta.

Tabela 3 - Valores de ângulo de contato das amostras de madeiras sem e com tratamento preservante*

preservante amostra	Ausente	Dedo-de-moça	Malagueta
Pinheiro	32°	19°	9°
Jatobá	55°	41°	18°

*conforme discutido na parte experimental, o erro associado a estes valores é de cerca de 5%.

A partir dos resultados das medidas de ângulo de contato, pode-se observar que, na ausência de tratamento preservante, o Jatobá apresenta maiores valores de ângulo de contato se comparado ao Pinheiro, indicando assim que a sua superfície é menos molhável.

Quando comparadas as amostras com os preservantes, nota-se que a solução de pimenta Malagueta proporciona uma maior molhabilidade, ou seja, menores valores de ângulo de contato, tanto para o Pinheiro quanto para o Jatobá. Estes resultados corroboram o que foi discutido anteriormente e mostram que a capsaicina como preservante penetra melhor nas estruturas das duas espécies de madeira, em particular no Pinheiro, como também visto anteriormente, e assim, possibilita uma melhor proteção ao ataque de fungo.

Após o desenvolvimento do fungo nas amostras de madeiras nos períodos de 2 meses e 4 meses, foram realizadas novas medidas de ângulo de contato e todos os resultados mostraram que as superfícies das madeiras eram hidrofóbicas, o que pode ser justificado pelo processo de autoclavagem para a eliminação do fungo e esterilização das madeiras ao se atingir 121 °C durante 15 min.

4.3 Análise Perda de Massa

A Tabela 4 apresentam os valores médios de massa perdida em gramas e em percentagem e a classificação da resistência natural das madeiras de Pinheiro e Jatobá ao ataque do fungo *Paecilomyces variotti* nos períodos de 2 e 4 meses, respectivamente.

Tabela 4 - Valores médios de massa perdida em gramas, massa perdida em percentagem e classificação das espécies de madeira submetidas ao ataque do fungo *Paecilomyces variotti*

Espécie	Tempo (meses)	Massa perdida (g)	Massa perdida (%)	Classificação da Resistência Natural*
Pinheiro	2	0,8975	11,4	Resistente
	4	1,0506	23,9	Resistente
Jatobá	2	0,5687	4,9	Muito Resistente
	4	0,9809	8,6	Muito Resistente

*Segundo ASTM D 2017/81

Avaliando-se a percentagem de perda de massa, observa-se que a intensidade de ataque do fungo varia de acordo com as espécies de madeira. O Pinheiro apresenta uma menor resistência ao fungo *Paecilomyces variotti* se comparado ao Jatobá, que se mostrou mais resistente ao fungo inoculado nos dois períodos de 2 e de 4 meses.

Essa diferença na resistência natural da madeira pode estar condicionada às vias de acesso para os fungos e à composição química das madeiras, sendo esta última uma característica que varia substancialmente dentre as espécies dentro da mesma árvore¹⁷. Assim, a madeira, por ser um material de durabilidade natural relativa, pode apresentar grandes diferenças em relação a sua resistência aos fungos².

Na Figura 16, está representada a relação de perda de massa em gramas após os períodos de 2 e 4 meses de inoculação do fungo *Paecilomyces variotti*.

Figura 16 - Relação de perda de massa das amostras após os períodos de 2 e 4 meses de inoculação do fungo *Paecilomyces variotti*.

Como demonstrado na Figura 16, quando todas as amostras são submetidas ao tratamento com o preservante de oleoresina extraída das pimentas há uma menor perda de massa das amostras, o que pode ser explicado pelo fato de o preservante inibir o desenvolvimento do fungo. O Pinheiro perdeu maiores valores de massa se comparado ao Jatobá em todas as condições de uso de preservantes.

4.4 Espectroscopia de infravermelho por reflectância total atenuada (FTIR - ATR)

Na Figura 17, encontra-se os espectros de FTIR da capsaicina 95% pura⁵⁴, com as principais bandas das pimentas Dedo-de-moça e Malagueta e das amostras de madeiras.

Primeiramente, foram obtidos os espectros de FTIR-ATR para as amostras de oleoresinas de capsaicina extraídas das pimentas Dedo-de-moça e Malagueta. Os espectros obtidos se mostraram muito semelhantes para as duas espécies de pimentas. Em ambos os espectros, há o aparecimento de três bandas de absorção, em aproximadamente 3350, 2900 e 1050 cm^{-1} e que correspondem ao estiramento dos grupos $-\text{OH}/-\text{NH}$, $-\text{CH}$ e COC , respectivamente⁴⁰. As diferenças nas intensidades das bandas indicam que a concentração de capsaicina deve ser maior na pimenta Malagueta.

Figura 17 - Espectros de FTIR a) oleoresina de capsaicina extraída das pimentas Dedo-de-moça e Malagueta; b) capsaicina 95% pura⁵⁴ e c) amostras de Pinheiro sem e com tratamento preservante com oleoresina de capsaicina extraída das pimentas Dedo-de-moça e Malagueta.

Na Tabela 5, destacam-se as posições das bandas definidas nos espectros das amostras de Pinheiro sem e com os preservantes das pimentas Dedo-de-moça e Malagueta.

Tabela 5 - Posições e atribuições das bandas definidas nos espectros das amostras de Pinheiro sem e com preservantes

Posição (cm⁻¹)	Atribuição	Espécie química
3330	v (O-H)	Fenóis
	v (O-H) / v (N-H)	Capsaicina
2914	v (CH ₂)	Madeira
	v (C-H)	Capsaicina
1734	v (C=O) não conjugada	Hemicelulose
1594	v (C=C) anel aromático	Lignina
1504	v (C=C) anel aromático	Lignina
1454	δ (CH)	Lignina e carboidratos
1257	v (C-O)	Hemicelulose e lignina
1015	v _{as} (C-O-C)	Celulose e hemicelulose
	v (C-O-C)	Capsaicina
883	γ (CH)	Celulose

v: estiramento simétrico; v_{as}: estiramento assimétrico; δ: deformação angular no plano e γ: deformação angular fora do plano.

Para a madeira de Jatobá, os mesmos resultados foram observados, ou seja, que os preservantes não alteraram a estrutura das madeiras. As diferenças nas intensidades das bandas se devem a efeitos da rugosidade das superfícies das amostras de madeira que deve variar de amostra para amostra.

Depois da ação do fungo, não foi possível obter espectros de FTIR-ATR devido à alta rugosidade das amostras, já que era preciso um contato óptico eficiente entre as superfícies do cristal e das amostras.

4.5 Difração de raios x

Para se investigar possíveis alterações na cristalinidade da matriz celulose/lignina/hemicelulose causadas pelo crescimento do fungo nas amostras de madeiras, foram feitas medidas de difração de raios x. Na Figura 18 estão os difratogramas das espécies de madeira sem o tratamento preservante e sem o inóculo do fungo e com o preservante de oleoresina da pimenta Malagueta com o inóculo do fungo *Paecilomyces variotti*.

Figura 18 - Difratoograma de amostras de a) Pinheiro sem tratamento e com o fungo inoculado e com tratamento preservante e o fungo inoculado; b) Jatobá sem o tratamento e o fungo inoculado e com o tratamento preservante e o fungo inoculado.

Nas duas amostras de madeira, principalmente a do Jatobá, foi observado um aumento relativo da largura de meia banda do pico máximo em $2\theta=22$. Esta informação sugere que o

fungo pode ter provocado a abertura da matriz lígnea à medida que consumia material para o seu crescimento. Com o consumo e conseqüentemente o rompimento de ligações químicas importantes, a estrutura das madeiras pode perder estabilidade e periodicidade, produzindo uma banda alargada. Em espectro de amostras da madeira com os preservantes das oleoresinas das pimentas Dedo-de-moça e Malagueta sem o inóculo do fungo não foram observado o alargamento de picos em difratogramas de raios x.

Observou-se também que os picos sofreram um pequeno deslocamento para valores menores de θ . Esta informação corrobora o acréscimo percebido no espaçamento entre as fibras.

Ademais, os difratogramas de raios x de ambas as espécies foram bastante parecidos entre si mesmo com o processo de autoclavagem das amostras. Conforme visto na literatura, tratamentos em temperaturas menores do que 140 °C dificilmente provocam alterações na cristalinidade de amostras de madeira se realizados por curtos períodos de tempo⁵.

4.6 Análise estatística

Para as tabelas apresentadas a seguir foram utilizadas as seguintes notações:

P-F: Pinheiro com fungo e sem preservante.

P-FDM: Pinheiro com fungo e com preservante de pimenta Dedo-de-Moça.

P-FM: Pinheiro com fungo e com preservante de pimenta Malagueta.

P-F: Pinheiro com fungo e sem preservante.

P-FDM: Pinheiro com fungo e com preservante de pimenta Dedo-de-Moça.

P-FM: Pinheiro com fungo e com preservante de pimenta Malagueta.

J-F: Jatobá com fungo e sem preservante.

J-FDM: Jatobá com fungo e com preservante de pimenta Dedo-de-Moça.

J-FM: Jatobá com fungo e com preservante de pimenta Malagueta.

J-F: Jatobá com fungo e sem preservante.

J-FDM: Jatobá com fungo e com preservante de pimenta Dedo-de-Moça.

J-FM: Madeira Jatobá com fungo e com preservante de pimenta Malagueta.

4.6.1 Análise sem e com o preservante da pimenta Dedo-de-moça

Na Tabelas 6, são apresentados os valores do teste de proporção do fungo *Paecilomyces variotti* inoculado nas amostras de Pinheiro e de Jatobá sem o tratamento preservante. Estes valores são comparados com aqueles de amostras com o tratamento preservante da oleoresina da pimenta Dedo-de-moça nos períodos de 7 e 14 dias.

Tabela 6 - Valores do teste de proporção aplicado às amostras de Pinheiro e Jatobá sem e com preservante de oleoresina Dedo-de-moça em 7 e 14 dias

Amostras	Tempo (dias)	Infectados	N	Proporção	P_valor
<i>P-F</i>	7	32	40	0,800	0,002
<i>P-FDM</i>	7	20	40	0,500	0,002
<i>P-F</i>	14	40	40	1,000	0,000
<i>P-FDM</i>	14	26	40	0,650	0,000
<i>J-F</i>	7	28	40	0,700	0,000
<i>J-FDM</i>	7	03	40	0,075	0,000
<i>J-F</i>	14	40	40	1,000	0,000
<i>J-FDM</i>	14	13	40	0,325	0,000

A partir do teste de proporção, verificou-se que o p_valor para todos os casos era menor do que em um nível de significância de 0,05, ou seja, com 95% de confiança. Assim, pode-se considerar que as proporções de desenvolvimento do fungo nas madeiras de Pinheiro e no Jatobá nos períodos de 7 e 14 dias sem o preservante são maiores do que o observado nas amostras com o preservante de oleoresina da pimenta Dedo-de-moça.

4.6.2 Análise sem e com o preservante de pimenta Malagueta

Na Tabela 7, são apresentados os valores do teste de proporção do fungo *Paecilomyces variotti* inoculado nas amostras de Pinheiro e Jatobá sem o tratamento preservante. Estes valores são comparados com aqueles de amostras com o tratamento preservante de oleoresina da pimenta Malagueta nos períodos de 7 e 14 dias.

Tabela 7 - Valores do teste de proporção aplicado às amostras de Pinheiro e Jatobá sem e com o preservante de oleoresina Malagueta em 7 e 14 dias

Amostras	Tempo (dias)	Infectados	N	Proporção	P_valor
<i>P-F</i>	7	32	40	0,800	0,000
<i>P-FDM</i>	7	10	40	0,250	0,000
<i>P-F</i>	14	40	40	1,000	0,000
<i>P-FDM</i>	14	21	40	0,525	0,000
<i>J-F</i>	7	28	40	0,700	0,000
<i>J-FDM</i>	7	00	40	0,000	0,000
<i>J-F</i>	14	40	40	1,000	0,000
<i>J-FDM</i>	14	07	40	0,175	0,000

Quando analisado as amostras das madeiras sem o preservante e as amostras contendo o preservante de oleoresina da pimenta Malagueta, verifica-se pelo teste de proporção que o p_valor obtido foi menor do que o nível de significância de 0,05, ou seja, com 95% de confiança. Assim, pode-se considerar que as proporções de desenvolvimento do fungo nas amostras de madeiras nos períodos de 7 e 14 dias sem o preservante são maiores do que nas amostras com o preservante de oleoresina da pimenta Malagueta.

4.6.3 Análise com os preservantes de pimentas Dedo-de-moça e Malagueta

Na Tabela 8, são apresentados os valores do teste de proporção do fungo *Paecilomyces variotti* inoculado nas amostras de Pinheiro com os tratamentos preservantes de oleoresina das pimentas Dedo-de-moça e Malagueta nos períodos de 7 e 14 dias.

Tabela 8 - Valores do teste de proporção aplicado as amostras de Pinheiro e Jatobá com preservante de oleoresina de Dedo-de-moça e com o preservante de oleoresina Malagueta em 7 e 14 dias

Amostra	Tempo (dias)	Infectados	N	Proporção	P_valor
P-F	7	20	40	0,500	0,008
P-FDM	7	10	40	0,250	0,008
P-F	14	26	40	0,650	0,126
P-FDM	14	21	40	0,525	0,126
J-F	7	03	40	0,075	0,036
J-FDM	7	00	40	0,000	0,036
J-F	14	13	40	0,325	0,058
J-FDM	14	07	40	0,175	0,058

Conforme a Tabela 8, verifica-se que para as amostras de Pinheiro e Jatobá com os preservantes das oleoresinas das pimentas Dedo-de-moça e Malagueta no período de 7 dias, o p_valor é menor do que o nível de significância de 0,05, portanto, com 95% de confiança, ou seja, a proporção de desenvolvimento do fungo nas madeiras de Pinheiro e Jatobá com o preservante da pimenta Dedo-de-moça é maior do que nas amostras com o preservante da pimenta Malagueta.

Nas análises do teste de proporções para as amostras de Pinheiro e Jatobá com os preservantes das pimentas Dedo-de-moça e Malagueta no período de 14 dias, verifica-se que o p_valor é um pouco maior do que o nível de significância de 0,05. Porém, um valor de 95% de confiança é ainda aceitável reforçando a hipótese de que as proporções de desenvolvimento do fungo são iguais para as amostras com os preservantes das pimentas Dedo-de-moça e Malagueta.

4.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura estão publicadas a seguir.

Na Figura 19a, pode-se ver a presença de hifas (indicadas pelas setas) do fungo *Paecilomyces variotti* remanescentes sobre a madeira mesmo após a autoclavagem e varredura da amostra com o pincel. Também existe, próximo a elas, poros abertos. Na literatura especializada³³, há relatos de que – quase sempre - essa observação é devido ao consumo do material que recobria os poros pelo fungo durante o seu crescimento. As hifas penetram na madeira através de fissuras e poros e movem-se pelos raios medulares onde encontram grande oferta de açúcares, carboidratos, proteínas, extrativos. A partir dos raios, as hifas penetram nos traqueídeos longitudinais forçando-lhes abrir com pressão mecânica. O crescimento do fungo segue, portanto, de pontuação para pontuação. Também é possível visualizar nesta imagem, a presença de pequenos grânulos (indicados pelas setas brancas), resíduos da oleoresina da pimenta Malagueta.

Na Figura 19b, há um registro de fissuras entre poros. Fissuras desta dimensão (~40µm) não são comumente observadas em amostras de madeira sem nenhum tipo de tratamento ou condição estressora. Ao contrário, esta pode ser uma característica de que houve crescimento de fungos naquela região³³. Na imagem, não foi possível observar a presença de hifas. Elas podem ter sido removidas durante o processo de varredura com o pincel. De qualquer forma, o surgimento dessas fissuras corrobora as medidas feitas com espalhamento de raios X.

A Figura 19c sugere a presença de clamidósporo próximo ao poro. Embora não dê para se diferenciar pela imagem, o formato arredondado e achatado, unidos entre si é típico de hifas que se separam da célula-mãe em situações estressoras (baixa umidade ou alimento), e passam a se comportar como esporos de resistência³³.

Figura 19 - Imagens obtidas por MEV das madeiras após autoclavagem e varredura. a) presença de hifas, poros abertos e grânulos de óleo resina; b) surgimento de fissuras após ação fúngica; c) hifa modificada (clamidósforo).

CAPÍTULO 4

---

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

As amostras de madeiras (Pinheiro e Jatobá) ao serem expostas aos tratamentos com os preservantes das oleoresinas de capsaicina tiveram um retardamento em dias do desenvolvimento do fungo *Paecilomyces variotti*. A oleoresina de capsaicina extraída da pimenta Malagueta mostrou-se mais eficiente devido ao seu maior grau de pungência (alto teor de capsaicina) do que a pimenta Dedo-de-moça (médio/baixo teor de capsaicina). A oleoresina extraída da pimenta Malagueta demonstrou macroscopicamente inibir melhor o desenvolvimento do fungo se comparada ao óleo de linhaça e à mistura de óleo de linhaça e oleoresina da pimenta Malagueta.

As medidas de ângulo de contato mostraram que a oleoresina da pimenta Malagueta penetra melhor nas estruturas das madeiras e, portanto, protege com maior eficiência as amostras contra o ataque de organismos xilófagos.

Pela análise de perda de massa, observou-se que a madeira de Pinheiro apresentava uma menor resistência ao fungo *Paecilomyces variotti* se comparada com o Jatobá. Este último mostrou-se mais resistente ao ataque do fungo inoculado tanto no período de 2 meses quanto de 4 meses. Quando as amostras foram submetidas ao tratamento com o preservante de oleoresina extraída das pimentas, a perda de massa foi menor, o que indica que o preservante pode inibir o desenvolvimento do fungo.

Não foi possível observar alterações drásticas na composição da madeira coberta com a oleoresina sobre sua superfície através da técnica de FTIR-ATR. A ação dos fungos aumenta a rugosidade da superfície da madeira, impedindo que medidas de FTIR-ATR fossem realizadas após a inoculação.

Pelos difratogramas de raios X, observou-se que o fungo *Paecilomyces variotti* provocou ligeira perda da periodicidade das fibras constituintes da madeira, o que pode resultar numa perda de resistência considerável se ela for exposta ao fungo por períodos de tempo maiores.

Com o teste de proporções, verificou-se que o desenvolvimento do fungo nas amostras de madeiras sem o preservante foi proporcionalmente maior do que nas amostras recobertas com oleoresina extraído da pimenta Dedo-de-Moça ou Malagueta. Em 7 dias, a proporção do

crescimento do fungo - em uma mesma espécie de madeira - foi maior com o preservante de oleoresina da pimenta Dedo-de-Moça se comparado ao preservante de oleoresina da pimenta Malagueta. Também se verificou que a proporção de desenvolvimento do fungo com o preservante à base de pimenta Dedo-de-Moça e Malagueta foi a mesma em 14 dias. Isso indica que o preservante oriundo da pimenta Malagueta conseguiu retardar por maior tempo o surgimento/crescimento do fungo.

Observou-se através da microscopia eletrônica de varredura que não houve formação de filmes de oleoresina na superfície das madeiras. A mesma técnica permitiu ver a abertura dos poros e o surgimento de fissuras, provavelmente, provocadas pela ação do fungo. Também foi possível observar traços de hifas e clamidósporos mesmo após a autoclavagem e varredura.

Novos estudos serão desenvolvidos para se obter uma melhor compreensão do papel e a eficiência da oleoresina extraída de pimentas no tratamento preservante de amostras de madeiras. Talvez uma maior concentração destas oleoresinas e/ou sua mistura com algum outro produto-veículo possa formar um filme fino capaz de inibir o surgimento do fungo e resultar na produção de um preservante satisfatório e competitivo.

5.1 Sugestões de trabalhos futuros

- ✓ Quantificar a capsaicina nos extratos obtidos.
- ✓ Estudar o uso de algum produto-veículo para o transporte da oleoresina, objetivando a formação de um filme que impeça o surgimento e crescimento do fungo sem provocar alterações significativas da cor da madeira.
- ✓ Aplicar o preservante em diferentes situações do ciclo de vida do fungo *Paecilomyces variotti*.
- ✓ Estudar a atuação dos preservantes de capsaicina em amostras de madeiras para outras espécies de fungos.

REFERÊNCIAS

- 1 OLIVEIRA, A.M.F. et al. Agentes destruidores da madeira. In: LEPAGE, E. S. (Ed). *Manual de preservação de madeiras*. São Paulo: IPT, 1986.v.1, p.99-278.
- 2 LEPAGE, E.S. Química da madeira. In: LEPAGE, E. S. (Ed) *Manual de preservação de madeiras*. São Paulo: IPT, 1986. v.1.
- 3 KLOCK, U.; MUNIZ, G.I.B.; HERNANDEZ, J.A.; ANDRADE, A.S. *Manual didático – química da madeira*. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2005. 85p.
- 4 CALIL JÚNIOR, C.; ROCCO, F.A.; DIAS, A.A. *Dimensionamento de elementos estruturais da madeira*. São Carlos: Manole, 2003.152p.
- 5 OLIVEIRA, R. M. *Utilização de técnicas de caracterização de superfícies de madeiras tratadas termicamente*. 2009. 118p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- 6 PANSIN, A.J., DE ZEEUW, C. *Textbook of wood technology*. New York: McGraw-Hill Company, 1980. 705p.
- 7 COSTA, A. *Coletâneas de anatomia da madeira*. 2001. Disponível em:
<<http://www.joinville.udesc.br/sbs/professores/arlando/materiais/APOSTILANATOMIA1.pdf>>. Acesso em:12 abril 2009
- 8 BURGER, L.M., RICHTER, H.G. *Anatomia da madeira*. São Paulo: Livraria Nobel, 1991. 154p.
- 9 GONZAGA, A.L. *Madeira: uso e conservação*. Brasília: IPHAN/MONUMENTA, 2006. 246p.
- 10 KOGA, M.E.T. Matérias primas fibrosas. In: PHILIPP, P.; ALMEIDA, M.L.O. (Eds.). *Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica*. 2.ed. São Paulo: IPT, 1988. v.1, cap.1, p.15-44.
- 11 FOREST PRODUCTS LABORATORY. *Wood handbook: wood as an engineering material*. Madison: Wisconsin,1999. 463p.

---

12 PARHAM, R.A.; GRAY, R.L. Formation and structure of wood. In: ROWLL, R. (Ed.). *The chemistry of solid wood*. Washington DC: American Chemical Society, 1984. p.3-56.

13 SMOOK, G.A. *Handbook for pulp & paper technologist*. 2 ed. Vancouver: Angus Wilde, 1994. 419p.

14 BRISOLARI, A. *Estudo da molhabilidade em madeiras tropicais ou de reflorestamento por medidas de ângulo de contato e de permeabilidade*. 2008. 98p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

15 FENGEL, D. G. *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Berlin: Walter de Gruyter, 1989. 613p.

16 OLIVEIRA, J.T.S. *Características da madeira de eucalyptus para a construção civil*. 1998. 429p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

17 EATON, R. A.; HALE, M. D. C. *Wood: decay, pests and protection*. New York: Chapman & Hall, 1993. v.1, p.116.

18 CARVALHO, W.; CANILHA, L.; FERRAZ, A.; MILAGRES, A.M.F. Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. *Química Nova*, v.32, n.8, p.2191-2195, 2009.

19 BALDANZI, G.; MALINOVSKI, J.R. Ensaio comparativo de diferentes origens de Pinus taeda e Pinus elliotto. *Floresta*, v.6, n.1, p.8, 1976.

20 MORESCH, J. C. Levantamento da qualidade da madeira em plantações artificiais de Pinus elliotto nos estados do sul do Brasil. *Floresta*, v.8, n.1, p.39-40, 1977.

21 HUNT, M.G.; GARRAT, G.A. *Wood preservation*. New York, Mc Graw-Hill, 1963. 433p.

22 ZABEL, R.A.; MORRELL, J.J. *Wood microbiology: decay and its preservation*. San Diego: Academic Press, 1992. 474p.

---

23 PAES, J.B.; MORAES, V.M.; LIMA, C.R. Resistência natural de nove madeiras do semiárido brasileiro a fungos xilófagos em condições de laboratório. *Revista Árvore*, v.28, n.3, p.275-282, 2004.

24 MENDES, A.S.; ALVES, M.V.S. *A degradação da madeira e sua preservação*. Brasília, IBDF.1988.57p.

25 SILVA, C.A. *Análise da composição da madeira de Caesalpinia echinata Lam. (Pau-Brasil): subsídios para o entendimento de sua estrutura e resistência a organismos xilófagos*. 2007.120p. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

26 ISTEK, A.; SIVRIKAYA, H.; EROGLU, H.; GULSOY, S.K. Biodegradation of *Abies bornmülleriana* (Mattf.) and *Fagus orientalis* (L.) by the white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v.55, n.2 p.63-67, 2005.

27 LELIS, A.T. Insetos deterioradores de madeira no meio urbano. *Série Técnica IPEF*, v.13, n.33, p.81-90, 2000.

28 FERRAZ, A.; RODRIGUEZ, J.; FREER, J.; BAEZA, J. Biodegradation of *Pinus radiata* softwood by white- and brown-rot fungi. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, v.17, n.1, p.31-34, 2001.

29 BRAZOLIN, S. *Podridão mole em madeira de Tabebuia sp. (ipê) em torre de resfriamento de água: identificação e avaliação da capacidade de degradação dos fungos e alterações na estrutura anatômica da madeira*. 1998.139p. Tese (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1998.

30 SILVA, F. H. *Biodeterioração de tintas látex com e sem biocida, expostas ao meio ambiente externo e experimento acelerado*. 2009.166p. Tese (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2009.

31 PAECILOMYCES VARIOTTL. Disponível em:
<[HTTP://www.doctorfungus.org/Thefungi/paecilomyces.htm](http://www.doctorfungus.org/Thefungi/paecilomyces.htm)>. Acesso em: 16 novembro 2009.

32 PITT, J. I.; HOCKING, A.D. *Fungi and food spoilage*. New York: Springer, 2009.507p.

33 SCHMIDT, O. *Wood and tree fungi*. Berlin: Springer, 2006.330p.

-
- 34 MATOS, C.H.C. *Mecanismos de defesa constitutiva em espécies de pimenta Capsicum e sua importância no manejo de ácaro branco Polyphagotarsonemus latus (Banks, 1904) (Acari: Tarsonemidae)*. 2006.59p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.
- 35 BONTEMPO, M. *Pimenta e seus benefícios à saúde*. São Paulo: Alaúde Editorial, 2007. 106p.
- 36 MONTEIRO NETO, N. L. *Dicionário gastronômico: pimentas com suas receitas*. São Paulo: Boccato, 2004.67p.
- 37 IBURG, A. *Especiarias de A-Z*. São Paulo: Lisma, 2005.300p.
- 38 REIFSCHNEIDER, F.J.B. *Capsicum: pimentas e pimentões no Brasil*. Brasília: Embrapa, 2000.113p.
- 39 GASPARETTI, A. L. *Envolvimento dos neurônios aferentes primários sensíveis a capsaicina nas funções cardíacas de ratos*. 2000.90p. Tese (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.
- 40 PERUCKA, I.; OLESZEK, W. 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. 2000.
- 41 CAPSAICINA. Disponível em: <<http://www.geocities.com/NapaValley/1819/quimica.htm?200825>>. Acesso em: 22 maio 2009.
- 42 PIMENTA. Disponível em: <<http://educacao.uol.com.br/quimica/pimentas-estrutura-solubilidade-ardencia.jhtm>>. Acesso em: 07 junho 2009.
- 43 ÓLEO DE LINHAÇA. Disponível em: <www.ironfittings.com.br>. Acesso em: 14 dezembro 2009
- 44 MYERS, D. *Surface, interfaces and colloids*. New York: VCH Publishers, 1990. cap.17, p.349-357.