

OS CREOSOTOS NA PRESERVAÇÃO DE MADEIRAS

IVALDO PONTES JANKOWSKY

ESALQ-USP, Depto. de Ciências Florestais
13400 - Piracicaba - SP

ABSTRACT - The coal-tar creosote is a traditional wood preservative, but there are other raw materials that could be used for creosote production. This paper presents a brief review on the several creosotes used in the wood preservation, as coal-tar, wood-tar, lignite-tar and bituminous shale-tar creosotes; with a specific discussion about the Brazilian experience on creosotes obtained from no traditional raw materials (wood-tar and bituminous shale-tar creosotes).

RESUMO - Apesar do creosoto de hulha ser um tradicional preservativo para madeiras, diversas matérias primas podem ser utilizadas para a obtenção de creosotos. Assim, este trabalho apresenta uma abordagem sucinta sobre os diversos creosotos já utilizados na preservação de madeiras, com um tópico específico sobre as experiências brasileiras com creosotos derivados de matérias primas não tradicionais.

INTRODUÇÃO

Os termos "creosoto de hulha", "creosoto mineral" ou simplesmente "creosoto" são utilizados para designar um sub-produto da destilação da hulha amplamente utilizado na preservação de madeiras. O creosoto derivado do carvão mineral é um produto extremamente eficiente na proteção da madeira contra a deterioração biológica e tem sido exaustivamente estudado e aprimorado no correr deste século; de tal maneira que produz uma impressão errônea de ser o único produto obtido a partir de um processo de carbonização passível de utilização na preservação de madeiras .

Antes do creosoto mineral se firmar como um excelente preservativo, outras matérias primas foram utilizadas para a obtenção de creosotos, sendo que o próprio termo "creosoto" foi inicialmente aplicado por Reichenbach, em 1832 para caracterizar o princípio antisséptico contido no alcatrão derivado da madeira.

Uma abordagem sucinta sobre os diversos creosotos já utilizados na preservação de madeiras é o conteúdo do presente trabalho, que traz também uma síntese das experiências desenvolvidas no Brasil sobre creosotos derivados de outras matérias primas não tradicionais.

HISTÓRICO

A carbonização e a preservação da madeira, assim como a siderurgia, estão fortemente interligadas entre si do ponto de vista histórico. As crônicas das civilizações mais recentes, como as do Egito, Índia, China, Grécia e Roma trazem constantes referências associando a produção do carvão vegetal com a siderurgia (ENSCH, 1953).

Os romanos também se preocupavam com a preservação da madeira, e já utilizavam as técnicas de carbonizar superficialmente as peças de madeira ou de aplicar óleos de oliva e de cedro (WEISS, 1916). Também, nessa época, registra-se a descrição de um sistema para recuperação do alcatrão e de parte do licor pirolenhoso (SALMONI, 1945).

Nos séculos XVI e XVII, período das grandes navegações, começaram a surgir os problemas de conservação dos navios, registrando-se grandes perdas causadas pela podridão seca e pela ação de organismos marinhos (RICHARDSON, 1978; WEISS, 1916; WILKINSON, 1979). Nessa época aconselhava-se a imersão da madeira em uma mistura de alcatrão vegetal e ácido pirolenhoso com o objetivo de evitar seu apodrecimento (MARTINEZ, 1952). Em 1657, Johann Glauber, na Alemanha, desenvolveu um método no qual a madeira era superficialmente carbonizada, coberta com alcatrão e posteriormente imersa no ácido pirolenhoso (WILKINSON, 1979).

O século XVIII foi marcado por uma série de inovações. Em 1716 foi concedida a primeira patente específica para a preservação de madeiras (MARTINEZ, 1952), referente a um antisséptico "uma parte do qual é óleo ou essência do alcatrão". Em 1756, Hales, na Inglaterra, restabeleceu o procedimento de perfurar a madeira, introduzindo então uma mistura de alcatrão e ácido pirolenhoso.

Os primeiros registros sobre a indicação ou uso de substâncias hidrossolúveis como preservativos (cloreto de mercúrio e sulfato de cobre) datam de 1767 (WEISS, 1916).

Até então o carvão de lenha predominava nos processos metalúrgicos, uma vez que o carvão de pedra não podia ser utilizado devido ao seu alto teor de matérias voláteis (SALMONI, 1945). Dessa forma, o alcatrão vegetal era o único preservativo oleoso em uso, apesar de Becher e Serle terem patenteado um método na obtenção de breu e alcatrão por destilação seca da hulha, em 1681 (MARTINEZ, 1952).

No início do século XIX desenvolveu-se o processo de coqueificação do carvão de pedra, que alterou profundamente a siderurgia e trouxe reflexos tanto na preservação, como na carbonização da madeira.

Com a utilização da hulha na obtenção de gás para iluminação e principalmente na produção do coque metalúrgico ocorreu um considerável aumento na oferta do alcatrão mineral no início do século XIX. Simultaneamente, verificava-se a rápida expansão das ferrovias e do telégrafo, fato que acarretava a necessidade do grande suprimento de madeira para dormentes, postes e cruzetas.

Nesse período surgiu a primeira unidade para a destilação do alcatrão de hulha (em 1830, na Inglaterra); e em 1835 Franz Moll, também na Inglaterra, patenteou um processo para o tratamento de madeiras, utilizando como preservativos, óleos obtidos do alcatrão de hulha (MARTINEZ, 1952; RHODES, 1951; RICHARDSON, 1978). Em seu processo, Moll denominou os óleos pesados de "kreosot" (RICHARDSON, 1978), embora esse termo tenha sido primeiramente aplicado por Reichenbach, 1832, para designar o princípio antisséptico contido no alcatrão de madeira (WEISS, 1916).

O método de Franz Moll, provavelmente, deu origem aos termos creosoto e creosotagem, mas foi considerado impraticável a níveis industriais.

O creosoto mineral começou a firmar-se como preservador em 1838, quando John Bethell, na Inglaterra, patenteou um processo de impregnação em autoclave que podia utilizar diversas substâncias oleaginosas, entre as quais uma mistura, em partes iguais, de alcatrão com os óleos pesados (creosoto) obtidos por destilação do próprio alcatrão (MARTINEZ, 1952; RICHARDSON, 1978; WEISS, 1916; WILKINSON, 1979). O

próprio Bethell dava preferência a essa mistura, de modo que por volta de 1850 o creosoto firmava-se como o mais seguro e persistente preservativo.

Nessa época, o alcatrão provinha quase que em sua totalidade das retortas de gás para iluminação, tendo sido substituído, ao longo dos anos, pelo alcatrão proveniente dos fornos de coque associados às indústrias siderúrgicas.

Entre 1830 e 1840 foram desenvolvidos três importantes métodos para o tratamento de madeiras (WILKINSON, 1979): o processo de Kyan em 1832 e o de Burnett em 1838, utilizando cloreto de mercúrio, e o de Bethell, também em 1838, utilizando o creosoto. O processo Bethell ou de célula-cheia e os processos Rueping (de 1902) e Lowry (de 1906), também denominados célula-vazia, são utilizados pelas usinas de preservação nos dias atuais.

O creosoto, que no final do século passado era definido como "um líquido oleoso de coloração amarelada, composto de uma mistura de fenóis destilados da madeira, com cheiro de fumaça e gosto de queimado, também chamado de óleo do alcatrão ou óleo da fumaça" (WEISS, 1916); é atualmente, por definição, "um destilado do alcatrão de carvão mineral obtido pela carbonização do carvão betuminoso à alta temperatura; com faixa de ebulição de no mínimo 125°C e começando em torno dos 200°C, destinado à preservação de madeiras" (NESTLER, 1974).

TIPOS DE CREOSOTOS EM FUNÇÃO A MATÉRIA PRIMA

De forma geral, pode-se dizer que toda matéria vegetal, seja na forma natural, parcialmente decomposta ou fossilizada, quando submetida a um processo adequado de carbonização permitirá a recuperação do alcatrão. Assim, existe a possibilidade de se obter o alcatrão e, conseqüentemente, o creosoto a partir de matérias primas diversas, tais como madeira, turfa, lignito, hulha, xistos betuminosos e petróleo.

CREOSOTOS DE HULHA

A hulha, sem a menor dúvida, é a principal matéria prima, tanto que o termo creosoto é usado universalmente para designar o preservativo proveniente da hulha ou carvão mineral. A carbonização é efetuada para a obtenção de gás ou coque, e a condensação dos gases resulta no alcatrão. A destilação do alcatrão fornecerá, entre outros produtos, o creosoto.

Em função do efeito da temperatura de carbonização na composição do alcatrão e, posteriormente, do creosoto, podem-se obter dois produtos bem distintos (MARTINEZ, 1952):

a) creosoto secundário ou de alta temperatura, em que a temperatura de carbonização da hulha é superior a 900°C;

b) creosoto primário ou de baixa temperatura, em que a temperatura de carbonização da hulha é mantida abaixo de 700°C.

Creosoto de alta temperatura

O creosoto de alcatrão de hulha empregado na indústria de conservação de madeira, é definido como um produto destilado do alcatrão procedente da carbonização da hulha betuminosa, a alta temperatura; compõe-se principalmente de hidrocarbonetos aromáticos,

sólidos e líquidos, e contém quantidades apreciáveis de ácidos e bases de alcatrão; é mais pesado do que a água e tem uma escala de ebulição sem solução de continuidade que atinge pelo menos uma faixa de 125°C. A AWWA estabelece como mínimo os limites de 200°C - 325°C para o destilado de alcatrão que constitui o creosoto.

O creosoto obtido do alcatrão secundário é considerado o produto "padrão" para a preservação de madeiras. Em sua forma comercial, o creosoto é um líquido escuro, com odor característico, insolúvel em água, não corrosivo, com alta resistência a correntes elétricas e disponível em diversos tipos para diferentes aplicações (WILKINSON, 1979).

O creosoto mineral é uma mescla complexa, contendo mais de 160 substâncias orgânicas distintas e identificadas, que testadas individualmente mostraram propriedades fungicidas (NESTLER, 1974; ROCHE, 1952). Seus principais constituintes podem ser classificados em três principais grupos (HUNT, 1967; MARTINEZ, 1952):

a) hidrocarbonetos aromáticos - que constituem até 90% em volume do creosoto e compreendem compostos de várias séries das quais as mais importantes são a benzênica (benzeno, tolueno e xileno), a naftalênica (naftaleno e homólogos) e os hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (fenantreno, fluoreno e antraceno);

b) ácidos de alcatrão - representam cerca de 5% do creosoto total e, no sentido químico, não são verdadeiros ácidos. Os principais compostos deste grupo são os fenóis, cresóis, xilenóis e naftóis;

c) bases de alcatrão - são substâncias que possuem caráter básico quando em solução. As bases não excedem a 5% do creosoto, e são constituídas por compostos aromáticos nos quais um átomo de carbono foi substituído por um átomo de nitrogênio, como a piridina, a quinolina e a acridina.

A toxidez e a eficiência do creosoto tem sido estudada por diversos pesquisadores (BAECHLER, 1953; BAECHLER, 1965; DUNCAN, 1951 e 1955; SNELL, 1936; VAUGHAN, 1948), e sua ação como preservativo de madeiras é indiscutível. Contudo, deve-se ressaltar que o seu comportamento é o resultado da complexa interação entre seus componentes.

As frações com menor ponto de ebulição apresentam maior toxidez quando analisadas isoladamente, porém são as que mais facilmente evaporam da madeira após o tratamento. As frações mais "pesadas", embora menos tóxicas, são mais resistentes à volatilização e asseguram a permanência da toxidez do creosoto como um todo.

Mesmo sabendo-se que a performance do creosoto depende dos componentes "pesados" e mais persistentes, a penetração do produto na madeira também é importante e está relacionada com a quantidade dos componentes mais "leves" (RICHARDSON, 1978).

A eficiência do creosoto pode ser comprovada através dos resultados obtidos em testes de campo instalados em diversas regiões do globo terrestre, conforme resumo apresentado na Tabela 1.

O creosoto mineral utilizado atualmente foi bastante aprimorado em relação ao produto usado 50 anos atrás (WILKINSON, 1979). As pesquisas têm obtido sucessos no aumento da durabilidade da madeira tratada, na facilidade de manipulação na usina de tratamento, na aparência visual da madeira tratada e na disponibilidade do produto. Muitas dessas propriedades foram melhoradas por uma melhor combinação das frações ou da fortificação com outras substâncias químicas como o pentaclorofenol ou o trióxido de arsênio.

As principais vantagens do creosoto secundário como preservativo são:

a) sua grande toxidez par aos agentes destruidores da madeira;

- b) sua insolubilidade quase absoluta na água e sua baixa volatilidade, aos quais se deve seu alto grau de permanência na madeira, nas condições mais variadas de utilização;
- c) a facilidade com que se pode determinar sua profundidade de penetração na madeira.

Suas principais desvantagens são:

- a) o odor da madeira creosotada é desagradável para muitas pessoas;
- b) os alimentos, que absorvem rapidamente odores, não podem ser colocados perto de madeiras creosotadas;
- c) a cor mais ou menos escura da madeira creosotada, e o fato de que, em geral, não se poder pintá-la com bons resultados, faz o uso do creosoto inadequado para tratamento de móveis e outros objetos manufaturados;
- d) a madeira recentemente creosotada se queima com facilidade, mas depois de seca se torna menos combustível;
- e) a composição do creosoto varia, dependendo, principalmente, do país de onde se fabrica e das condições exigidas a este produto pelos usuários.

Creosoto de baixa temperatura

O alcatrão de baixa temperatura é um produto de composição variada pelo fato de serem utilizados diversos processos para sua fabricação. Além disso, devido à temperatura utilizada, os produtos primários da pirólise da hulha não sofrem reações de craqueamento e, de certo modo, refletem a qualidade da hulha utilizada. A característica mais notável do alcatrão primário é a alta porcentagem em ácidos de alcatrão (20% a 35%), embora estes ácidos não se correspondam com os ácidos presentes no alcatrão secundário. Contém também grande porcentagem de parafinas, olefinas e naftenos (MARTINEZ, 1952).

Tabela 1. Resultados de diversos ensaios em campo para avaliar a durabilidade da madeira tratada com creosoto.

| Tipo de Teste | Espécie utilizada | Processo de Aplicação | Retenção (kg/m³) | Durabilidade Média (Anos) | Local | Referência |
|----------------------|--------------------------|------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|-------------------|-------------------------|
| Estacas | P. silvestris | sob pressão | - | 15* | Portugal | REIS, 1965 |
| Postes | P. silvestris | sob pressão | - | 24 | Argentina | ZUBIETA & MASONI, 1980 |
| Estacas | Pinus sp | sob pressão | 67,0 | 18 | Mississippi-USA | DAVIDSON, 1977 |
| Estacas | Pinus sp | sob pressão | 68,0 | 13 | Panamá | DAVIDSON, 1977 |
| Estacas | Pinus sp | sob pressão | 128,0 | 19* | Panamá | DAVIDSON, 1977 |
| Estacas | Pinus sp | sob pressão | 128,0 | (37) | Mississippi-USA | DAVIDSON, 1977 |
| Estacas | Pinus sp | imersão (15 min) | 29,0 | 12 | Wisconsin-USA | DAVIDSON, 1977 |
| Estacas | Pinus sp | pincelamento | 11,4 | 8 | Wisconsin-USA | DAVIDSON, 1977 |
| Estacas | Pinus sp | sob pressão | 85,0 | 28 | Mississippi - USA | DAVIDSON, 1977 |
| Moirões | E. saligna | sob pressão | 129,0 | (9) | Luiz Antonio-SP | MILANO et alii, 1977/78 |
| Moirões | E. saligna | quente-frio | 210,0 | (9) | Luiz Antonio-SP | MILANO et alii 1977/78 |
| Estacas | P. silvestris | célula vazia | 151,0 | (45) | Inglaterra | PURSLOW, 1975 |
| Estacas | Douglas-fir | célula vazia | 153,0 | (45) | Inglaterra | PURSLOW, 1975 |
| Estacas | Pinus sp | sob pressão | 213,0 | 27 | África do Sul | BLEW & JOHNSTON, 1956 |
| Estacas | Pinus sp | sob pressão | 211,0 | 21 | Hawaii-USA | BLEW & JOHNSTON, 1956 |
| Estacas | Pinus sp | sob pressão | 210,0 | (26) | Austrália | BLEW & JOHNSTON, 1956 |
| Estacas | Pinus sp | sob pressão | 213,0 | 27 | Panamá | BLEW & JOHNSTON, 1956 |

* = Durabilidade média estimada com base na porcentagem de peças já destruídas.

() = Tempo de serviço sem que houvessem peças destruídas em quantidade suficiente para estimar a durabilidade média.

A composição aproximada do alcatrão de baixa temperatura pode ser dividida em dois grupos principais: os cristalóides que compreendem os hidrocarbonetos saturados e não saturados, compostos aromáticos monocíclicos e policíclicos, os fenóis e as bases de alcatrão; e os resinóides, termo aplicado para designar os materiais não cristalizáveis, que acompanham cada grupo de cristalóides.

O creosoto de alcatrão primário diferencia-se do creosoto normal por seu menor peso específico, maior teor em hidrocarbonetos com elevado ponto de ebulição e maior conteúdo em ácidos de alcatrão. Na destilação do alcatrão primário quase não ocorre o craqueamento, e por isso, as frações de destilação contêm maior porcentagem de hidrocarbonetos não saturados, concorrendo também para um maior rendimento do processo.

Diversos testes já efetuados demonstraram que tanto o creosoto primário como suas frações de destilação apresentam toxidez igualou superior ao creosoto normal (DUNCAN,

1955; REID, 1942; SOULE, 1923). A resistência à lixiviação dos ácidos de alcatrão também é maior no creosoto primário (MARTINEZ, 1952).

Um dos poucos testes de campo, com creosoto de baixa temperatura foi feito na Inglaterra, utilizando estacas de **Pinus silvestris** e **Douglas-fir** tratadas sob pressão com retenções de 70 a 170 kg/m³. Esse teste acusou durabilidades médias de 18 a 45 anos, notando-se em alguns casos comportamento semelhante ao creosoto normal (PURSLOW, 1975).

Embora os ensaios de campo não sejam tão amplos e diversificados quanto os ensaios com o creosoto normal, pode-se supor que o creosoto primário tem eficiência igualou superior ao creosoto secundário. É de se supor também que esse produto não se firmou como preservador pelo fato do alcatrão disponível ser produzido, em sua quase totalidade, por processos de alta temperatura.

CREOSOTO DE MADEIRA

O alcatrão de madeira é o mais antigo dos produtos preservadores conhecidos na história do homem, e é obtido como um sub-produto da destilação da madeira.

O objetivo principal da destilação da madeira é a obtenção do carvão. Nos métodos primitivos, em que a madeira é queimada dentro de buracos ou em pilhas cobertas de terra, todos os produtos gasosos são perdidos. Em fornos mais modernos, tanto de alvenaria como de metal, esses gases são recuperados permitindo a obtenção de alcatrão, ácido acético e metanol.

A decomposição térmica da madeira inicia-se em temperaturas ligeiramente acima de 100°C, mas a velocidade de reação é extremamente lenta (NIKITIN, 1968). Até 150°C - 170°C tem-se a eliminação da água presente na madeira (RIECHE, 1952; SALMONI, 1945), sendo que a liberação de gases (CO e CO₂) e o início da destilação de ácido acético, metanol e alcatrão ocorre entre 170°C e 270°C (RIECHE, 1952; SALMONI, 1945). Os produtos liberados são decorrentes da hidrólise dos polissacarídeos da madeira (SANTANA, 1971), cuja decomposição é influenciada por agentes hidrolizantes tais como o vapor d'água e ácidos orgânicos (NIKITIN, 1968). Entre 270°C e 280°C ocorrem reações exotérmicas cuja energia liberada corresponde de 5,7% a 7,0% do calor de combustão da madeira (NIKITIN, 1968; SALMONI, 1945).

Acima dessa temperatura, o processo de carbonização evolui sem a necessidade do fornecimento de calor, com a liberação de gases e de vapores condensáveis (RIECHE, 1952).

Parte dos gases liberados durante a carbonização podem ser condensados dando origem ao licor pirolenhoso bruto, que é composto basicamente de água, ácido acético e alcatrão dissolvido e em suspensão. Por decantação separa-se o alcatrão insolúvel com um rendimento de 4% a 20% em relação ao peso inicial da madeira seca.

Devido ao alto teor de fenóis, a destilação do alcatrão decantado tem sido objeto de estudo de diversos pesquisadores. O alcatrão pode ser dividido em três frações: "óleos leves", "óleos pesados" e piche.

A fração de "óleos pesados", normalmente com ponto de ebulição acima de 120°C, é utilizada para a obtenção do creosoto (HAWLEY, 1923; KLAR, 1925; LACORTE, 1938; WENZL, 1970). O creosoto pode apresentar curvas de destilação semelhantes, independente da madeira que tenha sido utilizada (PIEPER, 1917; SMITH, 1917), levando à suposição de que se o processo de destilação do alcatrão e o posterior refinamento dos

óleos forem criteriosamente conduzidos, obter-se-á um creosoto homogêneo e de boa qualidade.

A utilização extensiva do creosoto vegetal foi prejudicada principalmente pela sua produção em pequenas quantidades e a variabilidade na sua composição (BLEW, 1952; HUNT, 1967; MARTINEZ, 1952). A produção insuficiente para uso na impregnação de madeiras devia-se, provavelmente, a outras oportunidades de mercado, tanto para o alcatrão bruto como para os destilados (HUNT, 1962), assim como a variabilidade na composição refletia a falta de uma especificação ou norma exclusiva para o creosoto destinado à impregnação (MARTINEZ, 1952).

Mesmo com essas restrições, diversas marcas de creosoto vegetal, destinados à preservação, eram comercializadas no início do século, principalmente nos Estados Unidos (Tabela 2). MARTINEZ, 1952, cita o uso do creosoto vegetal também na Inglaterra (com o nome comercial de Shalco) e na Iugoslávia, país onde o produto era misturado ao creosoto mineral.

Tabela 2 - Creosotos de madeira comercializados nos Estados Unidos, destinados à preservação de madeiras.

| NOME COMERCIAL | MATÉRIA PRIMA | REFERÊNCIAS |
|---------------------|------------------|--|
| Preservol | folhosas (faia) | WEISS, 1916 |
| Spirittine | coníferas | HUNT & SNIDER, 1941; WEISS, 1916. |
| Lyster | folhosas | WEISS, 1916 |
| Beechwood Creosote | folhosas (faia) | SMITH & ACREE, 1917; WEISS, 1916 |
| No-D-K | folhosas | HUNT & SNYDER, 1941; MARTINEZ, 1952; RICHARDSON, 1978; WEISS, 1916 |
| Mapplewood Creosote | folhosas (bordo) | PIEPER, 1917 |
| Termite Oil | coníferas | HUNT & SNYDER, 1941 |

Para avaliar com exatidão o desempenho da madeira tratada com creosoto vegetal, o Serviço Florestal do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos instalou, na década de 30, dois campos de apodrecimento. Pelos resultados do teste com estacas infere-se que a vida média da madeira tratada com o creosoto de folhosas representa 31% e 43% da durabilidade média conferida pelo creosoto mineral, para retenções de 112 kg/m³ e 220 kg/m³, respectivamente (BLEW & JOHNSTON, 1956; HUNT & SNYDER, 1941; HUNT & SNYDER, 1942; HUNT & SNYDER, 1952). No ensaio com postes, a durabilidade média do creosoto vegetal foi de 60% em relação ao mineral, com retenções em torno de 100 kg/m³ (BLEW, 1947; BLEW & KULP, 1954; BLEW & KULP, 1963; WIRKA, 1941).

Os ensaios demonstraram também, que para retenções entre 96 kg/m³ e 112 kg/m³, a durabilidade dos postes tratados com creosoto mineral (35 anos) foi 3,5 vezes maior do que a durabilidade das estacas (10 anos), ao passo que para o creosoto vegetal a vida média dos postes (21 anos) foi 6,8 vezes superior a das estacas (3,1 anos).

A utilização do creosoto vegetal para a preservação de madeiras foi interrompida no início do século XX, ao mesmo tempo em que os esforços de pesquisa concentraram-se no creosoto mineral e nos preservativos hidrossolúveis.

De acordo com WILKINSON (1979), atualmente, o creosoto vegetal é utilizado apenas em países com deficiências no suprimento de creosoto mineral, e que, como preservativo, ele é um produto de pequena importância. Mesmo assim, as características preservativas do creosoto vegetal tem sido objeto de estudos constantes.

CREOSOTO DE LIGNITO

Os lignitos ocupam uma posição intermediária entre a turfa e a hulha, e suas características variam bastante de acordo com o grau de transformação sofrida pela lignina dos vegetais que deram origem ao lignito. Em alguns casos o lignito pode ser considerado como uma hulha jovem.

Devido à variação na composição da matéria prima, os alcatrões obtidos também irão ter composição variada, resultando tanto em produtos semelhantes ao alcatrão de hulha como em alcatrões com pouca ou nenhuma possibilidade de ser empregado na preservação de madeiras. De um modo geral os lignitos originários da América do Norte prestam-se à produção de creosoto, ao passo que os lignitos da Europa são melhor utilizados para outros fins (MARTINEZ, 1952).

Nos Estados Unidos o lignito é carbonizado em fornos do tipo Lurgi a temperatura de 650°C, recolhendo-se os condensados como alcatrão. Esse alcatrão é então destilado em alambiques horizontais do tipo estacionário em temperaturas de até 325°C. Todo o destilado constitui o creosoto de lignito, cujas características básicas constam da Tabela 3 (PROSTEL, 1949).

Tabela 3 - Características de uma amostra típica de creosoto derivado do lignito proveniente da Dakota do Norte-USA (PROSTEL, 1949).

| | % | Peso específico (38°C/15,5°C) | Teor de ácidos (%) | Umidade (%) |
|--------------------|--------|----------------------------------|-----------------------|-------------|
| Creosoto total | 100,00 | 0,980 | 42,2 | 2,0 |
| Fração 0°C-210°C | 2,94 | 0,926 | 40,8 | - |
| Fração 210°C-235°C | 15,95 | 0,980 | 57,7 | - |
| Fração 235°C-270°C | 29,35 | 0,991 | 53,0 | - |
| Fração 270°C-315°C | 27,20 | 0,991 | 39,0 | - |
| Fração 315°C-355°C | 14,85 | 0,981 | 28,0 | - |
| Resíduo | 8,90 | - | - | - |

As principais características do creosoto de lignito são o alto teor de óleos com ponto de ebulição elevado e um grande conteúdo de ácidos de alcatrão. Devido à sua densidade reduzida obtêm-se boas penetrações durante o tratamento sob pressão e absorção elevada nos tratamentos práticos.

Testes de apodrecimento acelerado em laboratório (soil-block) mostraram que o creosoto de lignito é eficiente na prevenção do apodrecimento causado por **Lentinus lepideus** e **Poria monticula**, e que essa eficiência deve-se principalmente ao conteúdo de ácidos de alcatrão (DUNCAN, 1952).

Testes de campo com estacas de **Pinus** sp tratadas com retenção de 82,0 kg/m³ apresentaram vida média de 20 anos. Estacas com retenções de 243,0 kg/m³ apresentavam,

após 22 anos de serviço, 80% das peças ainda úteis, porém com início de ata que por fungos e cupins, estando as restantes ainda em perfeito estado (PURSLOW, 1975).

Nas décadas de 30 e 40 o creosoto de lignito foi utilizado nos Estados Unidos para o tratamento de dormentes, em uma solução contendo 25% de creosoto padrão e 50% de óleo derivado de petróleo. Essa mesma mistura foi utilizada no Canadá para o tratamento de postes e moirões (DUNCAN, 1952).

Embora existam evidências de que o creosoto de lignito pode ser utilizado como preservador, o volume produzido é muito pequeno, razão pela qual não se deu maior atenção ao produto.

CREOSOTO DE XISTO BETUMINOSO

Os xistos betuminosos distinguem-se dos lignitos pela ausência de produtos húmicos, maior densidade e menor teor de água; e das hulhas propriamente ditas pela pequena quantidade de hidrocarbonetos aromáticos produzidos durante a destilação (MARTINEZ, 1952).

O xisto betuminoso existe em diversos países, como a Suécia, Rússia, França, Escócia e várias partes dos Estados Unidos (RICHARDSON, 1978). MARTINEZ (1952) relata que os óleos provenientes do Colorado (USA) apresentaram bons resultados em campo; ao passo que os produtos originários da Alemanha, Suécia e Noruega não apresentaram comportamento satisfatório. Aparentemente a toxidez dos óleos estaria relacionada com a quantidade existente dos ácidos e bases de alcatrão.

Na Estônia três tipos de alcatrões de xisto têm sido usados como alternativas para substituir o antraceno e o carbolineum e, por volta de 1936, o óleo de xisto foi empregado no lugar do creosoto mineral para a impregnação de dormentes, na Estônia e na Lituânia (RICHARDSON, 1978). Os testes indicaram que o óleo de xisto possui menor atividade preservativa quando comparado ao creosoto mineral, mas que na prática tem apresentado resultados razoáveis quando usado em altas retenções por processos de célula cheia; provavelmente devido ao fato das barreiras físicas serem mais eficientes do que as propriedades tóxicas.

Na Europa, de um modo geral, utilizou-se o creosoto de xisto em unidades industriais de preservação de madeiras, mas quase sempre em mistura com o creosoto de hulha. Posteriormente, com o suprimento suficiente de creosoto mineral, a utilização dos óleos de xisto betuminoso caiu em desuso.

EXPERIÊNCIAS BRASILEIRAS COM OS CREOSOTOS DE MADEIRA E DE XISTO BETUMINOSO

Os primeiros ensaios com um óleo derivado da madeira foram conduzidos por BOTELHO (1951) que pesquisou a nitração e a cloração da resina fenólica obtida do nó do pinho. O referido autor realizou ensaios em meio de cultura com os fungos **Polystictus versicolor** e **Fomes connatus**, e constatou que a resina nitrada possuía maior toxidez do que a resina clorada.

Apesar dos resultados promissores, não houve continuidade das pesquisas. Apenas na década de 80 é que ressurgiram os estudos sobre a toxidez do creosoto de madeira, motivados pela produção crescente do carvão vegetal para siderurgia, com a conseqüente disponibilidade do alcatrão de madeira.

Em 1981 JANKOWSKY et. alii apresentaram o resultados de um ensaio preliminar sobre a toxidez do creosoto de madeira em relação ao fungo **Polyporus fumosus**, concluindo que o produto tinha potencial para uma possível utilização na preservação de madeiras.

Em continuidade a esses estudos, foram ensaiados, em laboratório, creosotos de madeira obtidos em três unidades de carbonização, sendo duas industriais e uma piloto (JANKOWSKY, 1986).

Os testes em meio de cultura demonstraram que o fracionamento do creosoto de madeira durante a destilação do alcatrão não é aconselhável, pois as frações isoladas não apresentaram o mesmo espectro de toxidez do produto não fracionado.

Os demais ensaios permitiram concluir que os creosotos de madeira conferem à madeira tratada um bom nível de proteção tanto contra o ataque de fungos causadores das podridões branca e parda como contra o ataque de cupins; sem contudo, atingir o mesmo nível de proteção conferido pelo creosoto mineral.

Ensaio conduzidos pelo IPT (INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS/DIMAD, 1984 e 1985) demonstraram que O poder inseticida, avaliado em relação a cupins de madeira seca, varia em função de tratamento a que foi submetido o creosoto de madeira. Embora os testes em laboratório comprovem que o creosoto vegetal é eficiente na proteção da madeira contra o ataque de térmitas, a adição do creosoto mineral na proporção de 1:1 em volume aumentou a eficiência do produto, notadamente quando os corpos de prova impregnados foram submetidos a uma volatilização prévia. Comportamento similar foi observado em ensaios de toxidez contra fungos apodrecedores causadores das podridões branca, parda e mole (INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS/DIMAD, 1984 e 1985).

Os fungos da podridão mole demonstraram, em todos os trabalhos divulgados (INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS/DIMAD, 1984 e 1985; JANKOWSKY, 1986) , que são microrganismos resistentes ao creosoto da madeira quando usado puro. Essa é uma característica indesejável dos creosotos vegetais, que diminuirá a durabilidade da madeira tratada com esses produtos quando colocada em contato direto com o solo.

Sumarizando as informações disponíveis (INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS/DIMAD, 1984 e 1985; JANKOWSKY, 1981) pode-se afirmar que as características dos creosotos de madeira não recomendam, no presente estágio de desenvolvimento do produto, a utilização dos mesmos na preservação de madeiras com função estrutural. É sugerido o uso, puro ou em mistura com o creosoto mineral, no tratamento de peças com menor comprometimento ou fora de contato com o solo, efetuando-se a impregnação através de processos sem pressão.

A recomendação de utilizar processos de tratamento sem pressão deve-se a alta corrosividade apresentada pelo creosoto de madeira, que poderia prejudicar sensivelmente as autoclaves para tratamento sob pressão (JANKOWSKY, 1986).

Além do aspecto preservativo estudou-se também a composição química dos creosotos de madeira. As substâncias identificadas, bem como as suas características físicas, são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4 - Fórmulas e características físicas das substâncias orgânicas identificadas nos creosotos vegetais (JANKOWSKY, 1986).

| Substância | Massa Molecular | Densidade Relativa | Temperatura de Ebulição (°C) | Fórmula |
|------------------------------|-----------------|--------------------|------------------------------|---|
| Metanol | 32,04 | 0,729 | 64,7 | CH ₃ OH |
| Ácido acético | 60,03 | 1,049 | 118,1 | CH ₃ COOH |
| Ácido propiônico | 74,08 | 0,993 | 141,4 | CH ₃ CH ₂ COOH |
| Furfural | 96,09 | 1,159 | 161,7 | C ₄ H ₃ O.CO.H |
| Ácido butírico | 88,11 | 0,958 | 164,1 | C ₂ H ₅ .CH ₂ .COH |
| Fenol | 94,11 | 1,071 | 181,4 | C ₆ H ₅ .OH |
| o-Cresol | 108,14 | 1,048 | 191,0 | CH ₃ .C ₆ H ₄ OH |
| (m+p)-Cresol | 108,14 | 1,034 | 202,0 | CH ₃ .C ₆ H ₄ OH |
| Guaiacol | 124,14 | 1,140 | 205,0 | CH ₃ O.C ₆ H ₄ OH |
| Xilenol (*) | 122,17 | 1,036 | 211,0-225,0 | (CH ₃) ₂ .C ₆ H ₃ .OH |
| Creosol (4-dimetil guaiacol) | 138,16 | 1,092 | 211,0-222,0 | CH ₃ O.C ₆ H ₃ (OCH ₃)OH |
| 2,4-Dihidroxiacetofenana | 152,15 | 1,180 | (**) | (OH) ₂ C ₆ H ₃ .COCH ₃ |
| γ-Butirolactona | 103,12 | 1,120 | 251,0 | NH.(CH ₂) ₃ .CO.H ₂ O |
| Dimetoxifenol (*) | 154,17 | - | 234,0-267,0 | (CH ₃ O) ₂ .C ₆ H ₃ .OH |
| Trimetoxibenzeno (*) | 168,19 | 1,099 | 241,0 | C ₆ H ₂ .(CH ₃) ₃ |
| Metil difenilmetano (*) | 182,27 | 0,998 | 286,0 | C ₁₃ H ₁₁ .CH ₃ |
| Etil difenilmetano (*) | 196,30 | 0,978 | 297,0 | C ₁₃ H ₁₁ .C ₂ H ₅ |

(*) = substâncias em que a posição dos radicais não pode ser definida com exatidão, prejudicando as informações sobre as características físicas.

(**) = a substância se decompõe antes de entrar em ebulição.

O creosoto obtido do xisto betuminoso teve sua toxidez avaliada através de ensaios em meio de cultura. Os resultados finais desse teste constam da Tabela 5.

Tabela 5 - Área (em cm²) coberta pelas hifas dos fungos ao final do ensaio de toxidez do creosoto de xisto betuminoso, em meio de cultura.

| PRODUTO | FUNGO | | | |
|------------------|------------|------------|-------------|-------------|
| | G. trabeum | P. fumosus | F. connatus | L. lepideus |
| Testemunha | 58,1* | 58,1* | 58,1* | 58,1* |
| Óleo n° 1 | 30,7 | 41,4 | 41,9 | 33,1 |
| Óleo n° 2 | 38,7 | 42,6 | 42,5 | 37,8 |
| Mistura n° 1 | 16,0 | 36,4 | 39,3 | 14,7 |
| Mistura n° 2 | 24,7 | 40,5 | 40,5 | 10,3 |
| Creosoto Mineral | 9,2 | 11,7 | 22,4 | 1,7 |

* Crescimento máximo permitido pelas dimensões das placas

Embora se tratem de resultados preliminares, foi possível verificar que os creosotos de xisto não apresentaram toxidez suficiente para serem considerados como preservativos para madeiras. Contudo, o comportamento das misturas com o creosoto mineral (misturas n° 1 e n° 2) permite prever uma possível utilização como diluente para o creosoto mineral.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAECHLER, R.H. - Toxicity of various fractions of low-temperature coal-tar creosote. **AWPA Proceedings**, Washington, 49: 12-6, 1953.
- BAECHLER, R.H. & L.R.GJOVIK - Relation between distillation pattern of creosote and its effectiveness as determined by the soil-block method. **AWPA Proceedings**, Washington, 61: 130-9, 1965.
- BLEW, J.O. - Comparison of preservatives in Mississippi fences post study after 10 years of service. **AWPA Proceedings**, Washington, 43: 26-41, 1947.
- BLEW, J.O. & F.J.CHAMPION - **Preservative treatment of fence posts and farm timbers**. Washington, U.S. Dep. of Agriculture, 1952. 33p.
- BLEW, J.O. & H.R. JOHNSTON - **An international termite exposure test-twenty second progress report**. Washington, AWPA, 1956. 10p.
- BLEW, J.O. & KULP,J.W. - **Comparison of wood preservatives in Mississippi post study (1954 progress report)**. Madison, Forest Service, 1954. 15p.(Report n^o 1757).
- BLEW, J .O. & KULP, J .W .- **Comparison of wood preservatives in Mississippi post study (1963 Progress Report)**. Madison, Forest Service, 1963. 22p.
- BOTELHO, E.A. - Novos preservativos de madeira. **Boletim do Instituto Nacional de Tecnologia**, Rio de Janeiro, 2(3): 25-34, 1951.
- DAVIDSON, H.L. - **Comparison of wood preservatives in stake tests (1977 Progress Report)**. Madison, Forest Products Laboratory, 1977. 79p.
- DUNCAN, C.G. - **Evaluating wood preservatives by soil-block tests: 5. Lignite-tar and oil-tar creosotes**. Washington, AWPA, 1952. 6p.
- DUNCAN, C.G. - **Evaluating wood preservatives by soil-block tests: 8. Low temperature coal tar creosotes**. Washington, AWPA, 1955. 5p.
- DUNCAN, C.G. & RICHARDS,C.A.- Evaluating wood preservatives by soil-block tests:4.creosotes.**AWPA Proceedings**, Washington, 47: 275-92, 1951.
- ENSCH, L. J. - Siderurgia a carvão no Brasil - possibilidades e planos de expansão. In: V Semana de Estudos dos Problemas Minerio-Metalúrgicos do Brasil.(3^a Sessão). São Paulo, 1953. p.119-94.
- HAWLEY, L.F. - Wood distillation. New York, American Chemical Society, 1923. 141p.

- HUNT, G.M. & GARRAT,G.A. - Preservacion de la madera. Madrid, Salvat Editores, 1962. 486p.
- HUNT, G.M. & GARRAT,G.A. - Wood preservation. New York, McGraw-Hill, 1967. 3^a edição. 433p.
- HUNT, G.M. & SNYDER,T.E. - An international termite exposure test. Twelfth progress report. **AWPA Proceedings**, Washington, 37: 379-92, 1941.
- HUNT, G.M. &SNYDER, T.E. - An international termite exposure test. Thirteenth progress report. **AWPA Proceeding**, Washington, 38: 450-62, 1942.
- HUNT,G.M. & SNYDER,T.E. - An international termite exposure test. Twenty-first progress report. **AWPA Proceedings**, washington,48: 314-27, 1952.
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS/DIMAD - Estudos visando caracterizar o creosoto re origem vegetal como preservativo de madeira. São Paulo, 1984, 21p. (relatório n° 20.772).
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS/DIMAD - **Estudos visando caracterizar o creosoto de origem vegetal como preservativo de madeira.** São Paulo, 1984. 8p. (relatório n° 21.101).
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS/DIMAD - **Estudos complementares visando caracterizar o creosoto de origem vegetal como preservativo de madeira.** São Paulo, 1985, 16p.(relatório n° 21.719).
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS/DIMAD - **Estudos complementares visando caracterizar o creosoto de origem vegetal como preservativo de madeira.** São Paulo, 1985, 5p..(relatório n° 22.108).
- JANKOWSKY, I. P. - **Potencialidade do creosoto de Eucalyptus spp como preservativo para madeiras** . São Paulo, Escola Politécnica da USP, 1986, 159p. (Tese de doutoramento).
- JANKOWSKY, I.P. et alii - Estudo preliminar sobre a toxidez do alcatrão e do creosoto da madeira em relação ao fungo **Polyporus fumosus** (Pers. Ex Fries). **Circular Técnica IPEF**, Piracicaba,.(137): 1-6. 1981.
- JANKOWSKY, I.P. & L.E.A.CAMARGO -Avaliação preliminar da toxidez de óleos de xisto betuminoso em relação a fungos xilófagos. **Boletim ABPM**, São Paulo,(50):1-5, dez. 1986.
- KLAR,M. - **Technologie de la distillation' du bois.** Paris, Librairie Polytechnique, 1925. 500p.

- LACORTE, C.G. - **Química industrial - indústrias orgânicas**. Buenos Aires, El Ateneo, 1938. 502p.
- MARTINEZ, J.B. - **Conservación de maderas en sus aspectos teórico, industrial y económico. I: estudio técnico de los antisépticos de tipo oleaginoso**. Madri, Ministério da Agricultura, 1952. 550p.
- MILANO, S. et alii - Estudo comparativo do comportamento de preservativos de madeira e processos de impregnação - resultados da inspeção aos campos de apodrecimento após 8 anos de implantação. **Preservação de Madeiras**, São Paulo, **8/9**(1): 9-22. 1977/78.
- NESTLER, F.H.M. - **The characterization of wood-preserving creosote by physical and chemical methods of analysis**. Madison, Forest Products Laboratory, 1974, 31.p.
- NIKITIN, N. I. - **The chemistry of cellulose and wood**. (cap.25: thermal decomposition of wood). Jerusalem, Israel Program for Scientific Translations 1968.p.570-96.
- PIEPER, E.J. et alii - The chemical composition of the higher fractions of Maplewood creosote. **Ind. Eng. Chemistry**, Easton, **9**(3): 462-5, 1917.
- PROSTEL, E. - Creosote derived from low-temperature distillation of lignite coal. **AWPA Proceedings**, Washington, (45): 62-5, 1949.
- PURSLOW, D.F. - **Results of stake tests on wood preservatives (progress report to 1974)**. Buckinghamshire, Building Research Establishment, 1975: 30p.
- REID, J.J. - A study of several products of disco type low temperature coal tar as wood preservatives. **AWPA Proceedings**, Washington,(38): 435-47. 1942.
- REIS, J.E.B. - **Avaliação do comportamento da madeira tratada através de ensaios de campo**. Lisboa, Revista dos Alunos do I.S.T., 1965. 8p. (separata nº 350).
- RHODES, E.O. - History of changes in chemical composition of creosote. **AWPA Proceedings**, Washington, 47: 40-61. 1951.
- RICHARDSON, B.A. - **Wood preservation**. Lancaster, Construction Press, 1978. 238p.
- RIECHE, A. - **Outline of industrial organic chemistry**. London, Butterworths, 1968. 3^a ed. 1952.
- ROCHE, J.N. - Coal tar creosote - its composition and how it functions as a wood preservative. **Journal of the FRRS**, Madison, **2**(2): 75-9, 1952.
- SALMONI, R. - A indústria da carburização da lenha. **Revista brasileira de Química**, São Paulo, (19): 187-92, 1945.

- SANTANA, M.C. & ASSUMPÇÃO, R.M.V. - **Pirólise de madeiras - matérias primas, produtos e aplicações**. São Paulo, Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT, 1971. 55p. (publicação n° 940).
- SMITH, H.K. & ACREE, S.F. - A study of commercial Beachwood creosote. **Ind. Eng. Chemistry**, Easton, **9**(3): 275-6. 1917.
- SNELL, W.H. & SHIPLEY, L.B. - Creosotes-their toxicity, permanence and permanence of toxicity. **AWPA Proceedings**, Washington, 32: 31-114, 1936.
- SOULE, R.P. - Low temperature tars and wood preservation. **AWPA Proceedings**, Washington, 19:114-27, 1923.
- VAUGHAN, J.A. - The chemical and physical properties of hydrocarbon oils as related to their preservative value. **AWPA Proceedings**, Washington, 44: 46-60, 1948.
- ZUBIETA, G.J. & MASONI, S.L. - **Durabilidad y anomalias biológicas de los postes de madera para líneas aéreas**. Buenos Aires, Instituto Forestal Nacional, 1980. 80p.
- WEISS, H.F. - **The preservation of structural timber**. New York, McGraw-Hill, 1916. 361p.
- WENZL, H. F. J. - **The chemical technology of wood**. New York, Academic Press, 1970.
- WILKINSON, J.G. - **Industrial timber preservation**. London, Associated Business Press, 1979. 532p.
- WIRKA, R.M. - Comparison of preservatives in Mississippi fence post study. **AWPA Proceedings**, Washington, 37: 365-79, 1941.

Os melhores frutos do eucalipto.



A Aracruz criou mais de 5 mil empregos diretos no norte do Espírito Santo, onde estão suas florestas e fábrica de celulose. São engenheiros, tratoristas, pesquisadores, administradores e muitos outros profissionais, aos quais são oferecidas permanentes possibilidades de aperfeiçoamento. A alta qualidade da celulose Aracruz deve-se, principalmente, ao trabalho dessas pessoas.

Mas a política de pessoal da empresa não se limita às oportunidades de treinamento e acesso. Assistência médica e hospitalar, e um sistema de ensino de 1º e 2º graus são assegurados a todos os empregados e seus familiares.

A Aracruz também criou novas alternativas de progresso. A infra-estrutura montada para recebê-la estabeleceu condições para a implantação de novas indústrias na região, importante contribuição para a interiorização do desenvolvimento capixaba.

Além disso, a Aracruz, que produz anualmente 400 mil toneladas de celulose, é uma grande fábrica de divisas. Suas vendas ao exterior representam 145 milhões de dólares anuais, que a colocam entre os 20 maiores exportadores brasileiros.



ARACRUZ CELULOSE S.A.
Raízes brasileiras do progresso.