

JOSÉ CARLOS DUARTE PEREIRA

Formação e Controle da Mancha Marrom em  
Madeira Serrada de *Pinus elliottii* Engelm  
Var. *elliottii*

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do título de "Doutor em Ciências Florestais".

Orientador: Prof. Ivan Tomaselli

CURITIBA  
1992

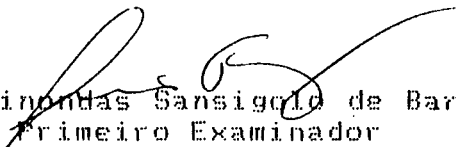
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
COORDENAÇÃO DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FLORESTAL

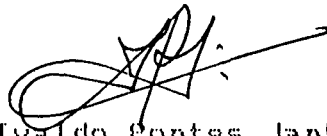
P A R E C E R


Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal para realizar a arguição da Tese de Doutorado apresentada pelo candidato JOSE CARLOS DUARTE PEREIRA, sob o título "FORMAÇÃO E CONTROLE DA MANCHA MARRON EM MADEIRA SERRADA DE *Pinus elliottii* Engelm var. *elliottii*", para obtenção do grau de Doutor em Ciências Florestais - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná. Área de concentração em TECNOLOGIA E UTILIZAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS, após haver analisado o referido trabalho e arguido o candidato, são de parecer pela "APROVAÇÃO" da Tese, com uma nota final: 9,3 (NOVE

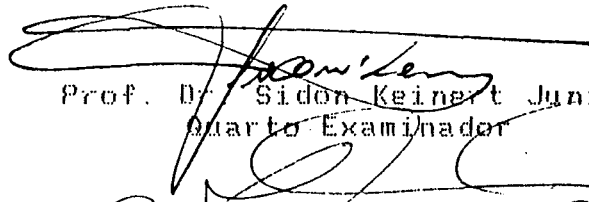
VIRGULA TRES)

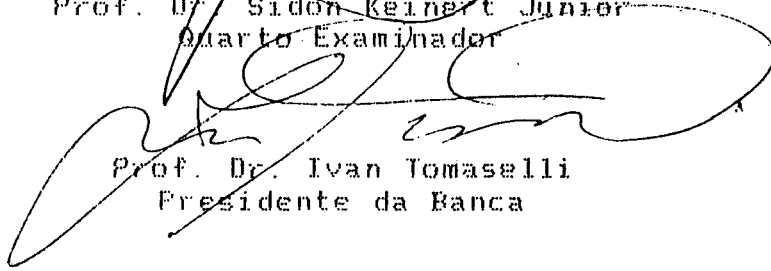
Curitiba, 12 de fevereiro de 1993

  
Prof. Dr. Epaminondas Sansigolo de Barros Ferraz  
Primeiro Examinador

  
Prof. Dr. Ivaldo Pontes Jankowski  
Segundo Examinador

  
Prof. Dr. Varlone Alves Martins  
Terceiro Examinador

  
Prof. Dr. Sidon Keinert Junior  
Quarto Examinador

  
Prof. Dr. Ivan Tomaselli  
Presidente da Banca

Ao Professor

Dr. João Batista Chaves Corrêa,

uma homenagem.

Aos meus pais e irmã,  
a minha esposa e filhos,  
dedico.

## AGRADECIMENTOS

Aos Professores Dr. Ivan Tomaselli e Dr. João Carlos Moreschi, pela orientação e pelo incentivo.

Ao Professor Dr. Epaminondas Sansigolo de Barros Ferraz, pela orientação no uso da técnica de radiação gama.

A Professora Dra. Elisabete A. De Nadai Fernandes, ao Professor Helder de Oliveira e aos funcionários da Seção de Radioisótopos do Centro de Energia Nuclear na Agricultura-CENA, da Universidade de São Paulo, pelas facilidades e pelo apoio recebidos.

A Professora Dra. Fany Reicher, pela colaboração na área de química da madeira.

Aos Cirurgiões-Dentistas Aramis Kolodzei e Otávio Soares de Souza, bem como ao Médico-Radiologista Dr. Maurizio Pedrazzani e ao Técnico em Radiologia Valério Hammes, pela colaboração e pelos serviços prestados na área de Raio X.

Ao Engenheiro-Agrônomo Edilson Batista de Oliveira e ao Estatístico Osmir José Lavoranti, pelas sugestões e pelo apoio durante o processamento e a análise dos dados.

A Acadêmica Suzana Mehl, pelo auxílio na elaboração das ilustrações.

A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, EMBRAPA, pela oportunidade concedida para a realização deste Curso.

## BIOGRAFIA

Filho de Joaquim Duarte Pereira e de Helena Voltani Pereira, José Carlos Duarte Pereira nasceu em Avaré-SP, em 7 de outubro de 1945, onde, no Grupo Escolar "Maneco Dionísio", realizou seus primeiros estudos. Os cursos ginásial e científico, desenvolveu-os, posteriormente, no Instituto de Educação "Sud Mennucci", em Piracicaba-SP, e no Instituto de Educação "Comendador Américo Emílio Romi", em Santa Bárbara d'Oeste-SP.

Em 1971, diplomou-se Engenheiro-Agrônomo pela Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", da Universidade de São Paulo, e, entre 1973 e 1975, desenvolveu seu primeiro Curso de Mestrado, sem defesa de tese, no Departamento de Botânica da Universidade de São Paulo. Em 1982, obteve o título de Mestre em Engenharia Florestal pela Universidade de São Paulo.

No período compreendido entre 1971 e 1976, iniciou sua vida profissional como pesquisador do Instituto Florestal de São Paulo. Em julho de 1978, após uma experiência em empresa privada, foi contratado pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, EMBRAPA, onde vem desenvolvendo pesquisas em Tecnologia de Produtos Florestais.

Em 1988 iniciou o Curso de Doutorado na área de Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais, na Universidade Federal do Paraná, o qual é concluído com a apresentação desta Tese.

## SUMARIO

LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	viii
RESUMO.....	ix
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISAO DE LITERATURA.....	3
2.1. ASPECTOS RELATIVOS A SECAGEM DA MADEIRA.....	3
2.2. A FORMAÇÃO DA MANCHA MARROM.....	4
2.3. FATORES QUE INFLUEM NA FORMAÇÃO DA MANCHA MARROM.....	6
2.4. O CONTROLE DA MANCHA MARROM.....	9
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	12
3.1. O FLUXO DE AGUA CAPILAR.....	12
3.2. IDENTIFICAÇÃO DE TRATAMENTOS PREVENTIVOS.....	18
3.3. OTIMIZAÇÃO DO TRATAMENTO SELECIONADO.....	21
3.4. O MECANISMO DE CONTROLE.....	22
3.5. ESTUDO DE SAIS ALTERNATIVOS.....	23
3.6. SECAGEM POR COMPRESSAO COMO FORMA DE CONTROLE.....	23
4. RESULTADOS E DISCUSSAO.....	25
4.1. O FLUXO DE AGUA CAPILAR.....	25
4.2. IDENTIFICAÇÃO DE TRATAMENTOS PREVENTIVOS.....	29
4.3. OTIMIZAÇÃO DO TRATAMENTO SELECIONADO.....	38
4.4. O MECANISMO DE CONTROLE.....	45
4.5. ESTUDO DE SAIS ALTERNATIVOS.....	48
4.6. SECAGEM POR COMPRESSAO COMO FORMA DE CONTROLE.....	52
5. CONCLUSSES E RECOMENDAÇÕES.....	56
SUMMARY.....	58
6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	59
ANEXOS.....	65

## LISTA DE FIGURAS

1.	CONFIGURAÇÃO DO SISTEMA DE ATENUAÇÃO DE RAIOS GAMA .....	13
2.	ESQUEMAS DE COLETA DE AMOSTRAS E POSIÇÕES DE APLICAÇÃO DOS FEIXES DE RAIOS GAMA .....	15
3.	LEITURAS ORIGINAIS E AJUSTADAS .....	16
4.	TEORES DE UMIDADE EM CADA PONTO DA AMOSTRA UMIDA .....	25
5.	PROPORÇÕES VOLUMÉTRICAS ENTRE MADEIRA, AR, AGUA HIGROSCÓPICA E CAPILAR, EM DIFERENTES FASES DA SECAGEM, A 110°C .....	26
6.	ESQUEMA DE UMA PEÇA DE MADEIRA EM PROCESSO DE SECAGEM .....	27
7.	MODELO TEÓRICO DE PRESSÃO CAPILAR .....	27
8.	COEFICIENTES DE DIFUSÃO TEÓRICOS PARA CONIFERAS ....	27
9.	PROPORÇÕES VOLUMÉTRICAS ENTRE MADEIRA, AR, AGUA HIGROSCÓPICA E CAPILAR, PARA AMOSTRAS EM PROCESSO DE SECAGEM A 50°C E A 110°C .....	28
10.	ESCALA DE NOTAS PARA A AVALIAÇÃO DA MANCHA MARROM .....	30
11.	NOTAS ATRIBUIDAS AOS DIFERENTES SAIS .....	32
12.	NOTAS RELATIVAS AS AMOSTRAS TRATADAS COM FLUORETO DE SÓDIO, EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DAS SOLUÇÕES, PARA CADA PERÍODO DE EMPILHAMENTO .....	33
13.	AMOSTRAS TRATADAS COM SOLUÇÃO DE FLUORETO DE SÓDIO, A 1,0%, E EMPILHADAS DURANTE UM DIA E RESPECTIVAS TESTEMUNHAS .....	35
14.	MÉDIAS DE NOTAS E PERDAS PARA CADA SAL .....	38
15.	EFEITO DA TEMPERATURA DE SECAGEM NA FORMAÇÃO DA MANCHA MARROM .....	39
16.	NOTAS ATRIBUIDAS AOS DIFERENTES TRATAMENTOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SECAGEM .....	40
17.	PERDAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SECAGEM .....	42
18.	PERDAS EM MADEIRA NÃO TRATADA, SECA A 110°C .....	44



19. RADIOGRAFIAS DAS AMOSTRAS TRATADAS E DAS TESTEMUNHAS, EM DIFERENTES FASES DA SECAGEM .....	46
20. RADIOGRAFIAS DE AMOSTRAS COLETADAS DE QUATRO PEÇAS, EM DUAS FASES DA SECAGEM. ....	47
21. AMOSTRAS TRATADAS COM CLORETO DE SÓDIO E RESPECTIVAS TESTEMUNHAS .....	50
22. AMOSTRAS TRATADAS COM SOLUÇÃO DE CLORETO DE CALCIO E RESPECTIVAS TESTEMUNHAS .....	51
23. AMOSTRAS SUBMETIDAS PARCIALMENTE A COMPRESSAO. ....	52
24. RADIOGRAFIAS DAS AMOSTRAS SUBMETIDAS A COMPRESSAO E RESPECTIVAS TESTEMUNHAS .....	53

## LISTA DE TABELAS

1.	AVALIAÇÃO DA MANCHA MARROM EM AMOSTRAS TRATADAS COM CARBONATO DE SÓDIO .....	31
2.	AVALIAÇÃO DA MANCHA MARROM EM AMOSTRAS TRATADAS COM FLUORETO DE SÓDIO .....	31
3.	AVALIAÇÃO DA MANCHA MARROM EM AMOSTRAS TRATADAS COM BORATO DE SÓDIO.....	32
4.	PERDAS, EM PORCENTAGEM, DECORRENTES DA REMOÇÃO DA MANCHA MARROM EM AMOSTRAS TRATADAS COM CARBONATO DE SÓDIO.....	36
5.	PERDAS, EM PORCENTAGEM, DECORRENTES DA REMOÇÃO DA MANCHA MARROM EM AMOSTRAS TRATADAS COM FLUORETO DE SÓDIO.....	36
6.	PERDAS, EM PORCENTAGEM, DECORRENTES DA REMOÇÃO DA MANCHA MARROM EM AMOSTRAS TRATADAS COM BORATO DE SÓDIO.....	37
7.	AVALIAÇÃO DA MANCHA MARROM EM AMOSTRAS COM UMA E COM DUAS POLEGADAS DE ESPESSURA, SECAS SOB DIFERENTES TEMPERATURAS.....	40
8.	PERDAS DECORRENTES DA REMOÇÃO DA MANCHA MARROM, EXPRESSAS EM PORCENTAGEM DE MADEIRA SERRADA. ....	42
9.	ESTIMATIVAS DE CONSUMO DE ENERGIA E TEMPO DE SECAGEM PARA PROGRAMAS CONVENCIONAIS, EM DOIS ESTAGIOS, E PARA ALTAS TEMPERATURAS.....	44
10.	TEORES DE UMIDADE DE AMOSTRAS TRATADAS E NÃO TRATADAS, EM DIFERENTES FASES DA SECAGEM, A 110°C .....	45
11.	AVALIAÇÃO DA MANCHA MARROM EM AMOSTRAS TRATADAS COM CLORETO DE SÓDIO E CLORETO DE CÁLCIO.....	49

## RESUMO

A mancha marrom tem-se constituído em séria limitação para a secagem da madeira serrada de *Pinus elliottii* var. *elliottii* sob altas temperaturas. É produzida por alterações químicas que ocorrem com os extrativos solúveis em água, que são transportados pela água capilar e depositados próximo à superfície da madeira, na medida que a água se evapora. A única alternativa disponível para seu controle, no momento, é a utilização de baixas temperaturas até a madeira atingir cerca de 30% de umidade. A partir desse instante, até a umidade final desejada, podem-se usar altas temperaturas. O emprego dessa alternativa, no entanto, implica em tempo de secagem muito longo e em maior consumo de energia. Este trabalho foi desenvolvido com os propósitos de compreender melhor o processo de formação da mancha marrom, através do estudo do fluxo capilar, bem como de propor alternativas de controle que viabilizem o emprego de programas de secagem sob altas temperaturas. Após o estudo do fluxo da água capilar, desenvolvido através da técnica de atenuação de raios gama, foram pesquisados alguns tratamentos químicos citados em literatura para outras espécies. O mecanismo de ação do tratamento químico no controle da mancha marrom foi estudado através da técnica de Raio X. O estudo do fluxo de água capilar revelou que a secagem inicia-se pelo lenho inicial e evolui da superfície para o interior das peças e, posteriormente, para o lenho tardio. A presença de água capilar na superfície da madeira, mesmo em estágios mais avançados do processo de secagem, explica porque as altas temperaturas só podem ser utilizadas abaixo de 30% de umidade. A imersão da madeira recém-serrada em solução aquosa de fluoreto de sódio a 1%, durante 15 segundos, mostrou-se eficiente no controle da mancha marrom; as soluções de carbonato e de borato de sódio não o foram. Enquanto a literatura atribui ao fluoreto o bloqueio da reação enzimática que desencadeia o processo de formação da mancha marrom, os resultados aqui obtidos sugerem que o mecanismo de controle é de natureza diversa, física ao invés de química: o tratamento não impede a formação das manchas, apenas determina um ligeiro recuo da linha úmida para o interior da madeira logo ao início da secagem, o que faz com que as mesmas se formem mais internamente. A luz dessas informações, outras alternativas foram estudadas. A imersão das amostras em soluções de cloreto de sódio e de cálcio também reduziram a ocorrência de manchas. No entanto, a alternativa mais atraente foi a secagem superficial da madeira por compressão mecânica, com resultados altamente satisfatórios e promissores. Estudos complementares e equipamento apropriado são necessários para que esta nova tecnologia possa ser transferida a nível industrial.

## 1. INTRODUÇÃO

A introdução de programas de secagem a altas temperaturas, acima do ponto de ebulição da água, é relativamente recente, no Brasil. Quando comparados com os convencionais, esses programas proporcionam reduções substanciais no tempo de secagem e no consumo de energia, bem como um aprimoramento da qualidade da madeira (TOMASELLI<sup>48</sup>; SEVERO<sup>36</sup>, SANTINI<sup>35</sup>).

Apesar das vantagens, o uso desses programas para a secagem da madeira de algumas espécies do gênero *Pinus* tem sido limitada pela ocorrência da mancha marrom. De natureza química, sua formação é atribuída aos extrativos solúveis em água que são transportados para a superfície, através do fluxo capilar, e ali depositados na medida que a água se evapora (MILLETT<sup>26</sup>). Após a secagem, as peças apresentam aspecto normal. Contudo, ao sofrerem o processo de acabamento, no qual as camadas superficiais são removidas ao serem lixadas ou cepilhadas, passam a exibir a mancha marrom.

Embora tal mancha também possa ocorrer quando a madeira é seca ao ar ou em secadores, segundo programas convencionais, é durante a secagem a altas temperaturas que ela se manifesta de forma mais intensa e assume a coloração mais escura. Sua eliminação acarreta sérios prejuízos, uma vez que implica em uma remoção adicional de novas camadas

superficiais das peças, com perdas compreendidas entre 10 e 20% do volume de madeira serrada.

Alguns tratamentos químicos, segundo a literatura, têm-se mostrado eficientes no controle da mancha marrom em madeira de *Pinus lambertiana* e *Pinus strobus*. No Brasil, os resultados obtidos para *Pinus elliottii* var. *elliottii* não foram satisfatórios (TOMASELLI<sup>47</sup>; PEREIRA et al.<sup>31</sup>). Dessa forma, a única alternativa atualmente disponível para a produção de madeira livre desse defeito consiste na secagem a baixas temperaturas até cerca de 30% de umidade. A partir desse estágio, até a umidade final desejada, as altas temperaturas podem ser empregadas. Com a adoção dessa alternativa, no entanto, o tempo de secagem e o consumo de energia são superiores àqueles obtidos quando se usam somente altas temperaturas, contribuindo para a elevação do custo final.

Este trabalho foi desenvolvido com os objetivos de compreender melhor o processo de formação da mancha marrom durante a secagem de madeira serrada de *Pinus elliottii* var. *elliottii*, através do estudo do fluxo de água capilar, bem como de identificar medidas de controle e esclarecer os mecanismos envolvidos.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 ASPECTOS RELATIVOS A SECAGEM DA MADEIRA

A quantidade de água contida em uma árvore viva é substancialmente superior àquela que se observa no interior da madeira, em condições normais de uso, podendo atingir teores superiores a 200%, base peso seco. Depois de serrada, a madeira começa a perder água quando exposta a condições atmosféricas nas quais a pressão de vapor é menor que a pressão do seu interior (PANSHIN & ZEEUW<sup>29</sup>).

A madeira seca de fora para dentro. Quando uma peça úmida é submetida ao processo de secagem, a água superficial se evapora e as forças capilares puxam mais água livre para a superfície (DENIG et al.<sup>11</sup>). Cedo ou tarde, a taxa de fluxo de massa de água livre torna-se inferior à taxa de evaporação superficial e o teor de umidade da superfície cai abaixo do ponto de saturação das fibras (HART<sup>15</sup>; GALVAO & JANKOWSKY<sup>14</sup>). Formam-se, então, gradientes caracterizados por um decréscimo do teor de umidade do centro para a superfície da madeira, como aqueles obtidos por JANKOWSKY & HENRIQUEZ<sup>20</sup>, BAI & GARRAHAN<sup>3</sup> e por AGUIAR & FERRAZ<sup>1</sup>. A linha que separa as regiões nas quais os teores de umidade encontram-se abaixo e acima do ponto de saturação das fibras, respectivamente, chama-se linha úmida. Com a evolução da secagem, a linha úmida recua da superfície para o interior da peça e a água

passa a mover-se por difusão, dessa linha para a superfície (DENIG et al.<sup>11</sup>)

Por ser um meio poroso heterogêneo, no entanto, a madeira deve ser encarada como tal nos processos de secagem. Devido à diferença de densidade, o porcentual de água passível de acumular-se nos lenhos iniciais é superior àquele dos lenhos tardios (PLUMB et al.<sup>33</sup>; MORTATTI & FERRAZ<sup>27</sup>; QUEMÉRE<sup>34</sup>). Por outro lado, em decorrência do tamanho reduzido do diâmetro do lúmen e das aberturas existentes nas paredes das fibras do lenho tardio, as forças de retenção da água aí localizada são maiores do que a localizada no lenho inicial. Essas diferenças justificam os resultados obtidos por PETTY<sup>32</sup> e por SPOLEK & PLUMB<sup>43</sup>, que sugerem fluxos distintos nos lenhos inicial e tardio. Os dados obtidos pelos últimos autores sugerem que a água livre permanece retida no lenho tardio ao mesmo tempo em que é liberada no lenho inicial. Esses dados foram reforçados por QUEMÉRE<sup>34</sup>, ao observar que o lenho inicial parece secar mais rapidamente que o tardio.

## 2.2. A FORMAÇÃO DA MANCHA MARROM

As manchas da madeira podem ser produzidas pela ação de fungos ou por alterações químicas que ocorrem com os extrativos solúveis em água. As primeiras, embora muito mais comuns e causadoras dos maiores prejuízos, são controladas mais facilmente (MILLETT<sup>26</sup>).

Com relação às manchas de natureza química, objeto deste trabalho, há evidências de que os açúcares e os taninos

- ambos sujeitos a oxidação, com posterior escurecimento quando expostos ao calor em presença de oxigênio - são seus principais causadores em *Pinus lambertiana* (MILLETT<sup>26</sup>). Esses extrativos solúveis em água seriam alterados por enzimas do tipo peroxidase, transportados para a superfície da madeira através do fluxo de água e, ali, depositados na medida que a água se evapora. A posterior oxidação desses extrativos para substâncias coloridas, durante o processo de secagem, resultaria na formação da mancha marrom (SHIELDS et al.<sup>38</sup>; MILLETT<sup>26</sup>). Esse último autor conseguiu impedir a formação das manchas através da extração de amostras de madeira de *Pinus lambertiana* em água quente e em álcool, antes da secagem. Resultados semelhantes foram obtidos por PEREIRA et al.<sup>31</sup> para *Pinus elliotii* var. *elliotii*.

As evidências da participação de enzimas foram obtidas por BAILEY<sup>4</sup>. Ao impedir a formação de manchas através da imersão da madeira em água em ebulição durante poucos minutos, o autor concluiu que as mesmas participam do processo e teriam sido destruídas pela temperatura de 100°C. STUTZ<sup>46</sup> chegou à mesma conclusão ao impedir o processo por inativação térmica a 85°C, durante quinze minutos. No entanto, a imersão de amostras de madeira de *Pinus elliotii* var. *elliotii* em água em ebulição, durante três horas, não foi suficiente para impedir a formação de manchas, o que coloca em dúvida a obrigatoriedade da reação enzimática (PEREIRA et al.<sup>31</sup>).



### 2.3. FATORES QUE INFLUEM NA FORMAÇÃO DA MANCHA MARROM

A ocorrência da mancha marrom tem sido relatada para várias espécies, como *Pinus lambertiana*, *Pinus strobus*, *Pinus ponderosa*, *Sequoia sempervirens*, *Picea sitchensis*, *Tsuga heterophylla* e *Alnus rubra* (MILLER et al.<sup>25</sup>). Em *Pinus lambertiana* é sempre mais severa que em *Pinus strobus* (STUTZ<sup>46</sup>). No Brasil, encontram-se referências relativas a *Pinus elliottii* var. *elliottii* e *Pinus taeda* (TOMASELLI<sup>47</sup>).

Seu desenvolvimento é favorecido pelos seguintes fatores: a) intervalo de tempo decorrido entre o abate da árvore e seu desdobro, bem como entre o desdobro e a secagem; b) extrativos e c) condições de secagem (MILLETT<sup>26</sup>).

De uma forma geral, quanto mais longo o período de tempo decorrido entre o abate da árvore e seu desdobro, bem como entre o desdobro e a secagem, mais severas serão as manchas (MILLETT<sup>26</sup>). ZABEL<sup>48</sup> cita alguns trabalhos desenvolvidos com *Pinus lambertiana*, nos quais as manchas formaram-se com uma intensidade três vezes maior em peças oriundas de toras velhas - estocadas durante nove meses - do que de toras frescas, estocadas durante nove a dez dias. MILLETT<sup>26</sup> também observou maior ocorrência de manchas na madeira extraída de toras com um a dois anos do que daquelas com não mais que cinco semanas. Para *Pinus elliottii* var. *elliottii*, TOMASELLI<sup>47</sup> não identificou diferenças expressivas entre as peças extraídas de toras frescas (uma a duas semanas após o abate) ou velhas, embora estas tivessem sido serradas entre quatro e seis semanas após o abate, apenas.

Estudos desenvolvidos por Stout, citado por CECH<sup>7</sup> e por MILLETT<sup>26</sup>, concluíram que o período decorrido entre o desdobro e a secagem era o mais crítico. CECH<sup>7</sup> demonstrou intensa formação de manchas quando a madeira serrada de *Pinus strobus* era empilhada, antes da secagem, por um período igual ou superior a três dias. A mancha mais escura ocorreu em material empilhado por sete dias; para períodos superiores a esse, o autor observou uma ligeira redução na intensidade da cor mas a penetração no interior das peças aumentou expressivamente. HULME<sup>17</sup>, trabalhando com a mesma espécie, também observou a formação mais intensa de manchas em madeiras estocadas por um período igual ou superior a dois dias, antes da secagem.

A importância dos extrativos já foi discutida anteriormente. É evidente que os fatores envolvidos na solubilidade e no transporte dos mesmos para a superfície, como a temperatura e a umidade da madeira, são igualmente relevantes. MILLETT<sup>26</sup> demonstrou a importância da temperatura ao relatar a remoção de 0,8% dos extrativos, base peso seco, a 38°C e de 1,6% à temperatura de ebulição da água. Ao secar madeira recém-serrada de *Pinus elliotii* var. *elliotii* sob diferentes temperaturas, TOMASELLI<sup>47</sup> observou que a coloração natural, obtida a 50°C, alterava-se para amarela e marrom escura quando a secagem era conduzida a 60°C e a 120°C, respectivamente. O autor observou, ainda, que a mancha marrom se forma ao utilizarem-se altas temperaturas quando o teor de umidade da madeira encontra-se acima de 40%. Para

HILDEBRAND<sup>16</sup>, o efeito da temperatura é muito mais acentuado que o da umidade.

As condições de secagem têm sido destacadas entre os fatores envolvidos. As manchas formam-se mais intensamente quando a madeira é seca em secadores do que ao ar. A utilização de programas de secagem moderados, com temperaturas abaixo de 60°C e de umidades relativas baixas, especialmente durante os estágios iniciais da secagem, tem sido recomendada (MILLETT<sup>26</sup>, TOMASELLI<sup>47</sup>).

Outros fatores relatados são a espessura e o pH da madeira. Peças com 50 milímetros de espessura apresentaram coloração mais escura que as de 25 milímetros; para eliminá-las foi necessário remover até 10 milímetros nas primeiras e 4 a 5 milímetros nas demais (TOMASELLI<sup>47</sup>). Com relação ao pH, as informações são controvertidas. MILLETT<sup>26</sup> não encontrou nenhuma relação definida entre essa variável e a formação de manchas. HULME<sup>17</sup> considera que os precursores da mancha marrom são formados por enzimas que atuam melhor nas condições naturalmente ácidas da madeira e que podem ser inibidas pela elevação de pH. OLDHAM & WILCOX<sup>28</sup>, ao observarem aumentos simultâneos no pH da madeira e na ocorrência da mancha marrom, com o aumento do período entre o desdobro e a secagem, sugeriram que a mancha pode ser controlada mantendo-se baixo o pH da superfície das peças, durante esse período.

#### 2.4. O CONTROLE DA MANCHA MARROM

Algumas medidas têm sido recomendadas para o controle da mancha marrom. Dentre elas, citam-se: a) redução dos intervalos de tempo compreendidos entre o abate e o desdobro e entre o desdobro e a secagem (HULME<sup>17</sup>; MILLETT<sup>26</sup>; ZABEL<sup>49</sup>); b) uso de altas temperaturas para o bloqueio do processo de formação das manchas, através da inativação das enzimas envolvidas (BAILEY<sup>4</sup>; MILLER et al.<sup>25</sup>); c) utilização de programas de secagem em dois estágios (HILDEBRAND<sup>16</sup>; TOMASELLI<sup>47</sup>; PEREIRA et al.<sup>30</sup>), com temperaturas moderadas (50°C) enquanto a madeira encontra-se com teor de umidade acima de 30% e altas temperaturas a partir desse instante, até a umidade final desejada (TOMASELLI<sup>47</sup>; PEREIRA et al.<sup>30</sup>); e d) utilização de tratamentos químicos após o desdobro.

Vários tratamentos químicos foram estudados. Embora alguns antioxidantes e agentes redutores tenham sido pesquisados, a grande maioria dos trabalhos visou o bloqueio da reação enzimática inicial.

STUTZ<sup>46</sup> conseguiu impedir a formação da mancha marrom através da imersão da madeira serrada de *Pinus lambertiana* em solução aquosa de azida de sódio, um inibidor enzimático. O autor considera que este tratamento permite uma utilização mais eficiente dos secadores, uma vez que a taxa de secagem passa a ser limitada por outros defeitos que não a mancha marrom. Resultados posteriores, todavia, não foram satisfatórios para *Pseudotsuga mensiesii* (MILLER et al.<sup>25</sup>) e para *Pinus elliotii* var. *elliotii* (TOMASELLI<sup>47</sup>).

Por considerar a azida de sódio um produto muito tóxico, CECH<sup>7</sup> estudou outro inibidor, o fluoreto de sódio, e observou que a mancha marrom é praticamente eliminada quando a madeira recém-serrada é tratada com solução aquosa a 0,4%. Resultados semelhantes foram, posteriormente, obtidos por CATTERICK & GILLIES<sup>6</sup> em escala industrial.

Ao constatar que alguns operários eram sensíveis ao fluoreto de sódio e apresentaram dermatite, possivelmente como consequência do contacto com este produto, SHIELDS et al.<sup>38</sup> testaram, com sucesso, a imersão da madeira verde de *Pinus strobus* em solução de óxido de zinco amoniacal, preparada pela dissolução de 5% de óxido de zinco e de 6% de carbonato de amônia em 6% de hidróxido de amônia. Esses resultados foram, posteriormente, confirmados por HULME & THOMAS<sup>18</sup>, em escala industrial.

Considerando que os precursores da mancha marrom são formados durante o armazenamento da madeira, por enzimas que operam melhor em condições naturalmente ácidas, HULME<sup>17</sup> procurou inibi-las por imersão em soluções alcalinas. As soluções de borato de sódio (3%) e de carbonato de sódio (5%) foram as mais eficientes. Os tratamentos foram eficientes para madeira recém-serrada; para aquelas tratadas sete dias após o desdobro, não o foram.

Mais recentemente, OLDHAM & WILCOX<sup>28</sup> tentaram controlar a mancha marrom através da inativação da peroxidase com agentes quelantes de ferro, em *Pinus lambertiana*. As amostras tratadas por imersão em solução de ácido fosfórico (10%) apresentaram-se completamente livres de manchas. Alguns

antioxidantes, também testados, foram ineficientes. HULME & THOMAS<sup>19</sup>, estudando agentes redutores, concluíram que as soluções de sulfito e de tiosulfato de sódio, ambas a 5%, foram as mais eficientes no controle da mancha marrom em madeira de *Pinus strobus*.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido em etapas, cada uma das quais elaborada em função dos resultados gerados pelas precedentes ou de informações disponíveis em literatura. Todas as ações de pesquisa foram desenvolvidas a partir de madeira recém-serrada de árvores recém-abatidas de *Pinus elliotii* Engelm var. *elliotii*, com 12 anos de idade, plantadas nas dependências do Centro Nacional de Pesquisa de Florestas - CNPF/EMBRAPA.

#### 3.1. O FLUXO DE AGUA CAPILAR

Para melhor compreensão do processo de formação da mancha marrom, estudou-se o fluxo de água capilar - diretamente envolvido neste processo, como carreador de extrativos - através dos gradientes de umidade formados quando a madeira é seca sob temperaturas convencionais (50°C) e sob altas temperaturas (110°C).

Os gradientes de umidade foram determinados por atenuação de radiação gama de baixa energia. A Figura 1 mostra a configuração utilizada. De uma forma resumida, a amostra a ser analisada é fixada em um posicionador que se movimenta quando acionado manualmente. Uma fonte radioativa ( $^{241}\text{Am}$ ), encapsulada em blindagem e colimador de chumbo, fornece um feixe de radiação gama que atravessa a amostra e

penetra em outro colimador, perfeitamente alinhado, onde se aloja o detector de radiações. O sinal eletrônico, depois de passar pelo pré e pelo amplificador, chega ao analisador multicanal onde é processado. O resultado é registrado através de uma impressora. Neste trabalho, utilizaram-se um colimador com área circular de dois milímetros de diâmetro e um detector de duas polegadas.

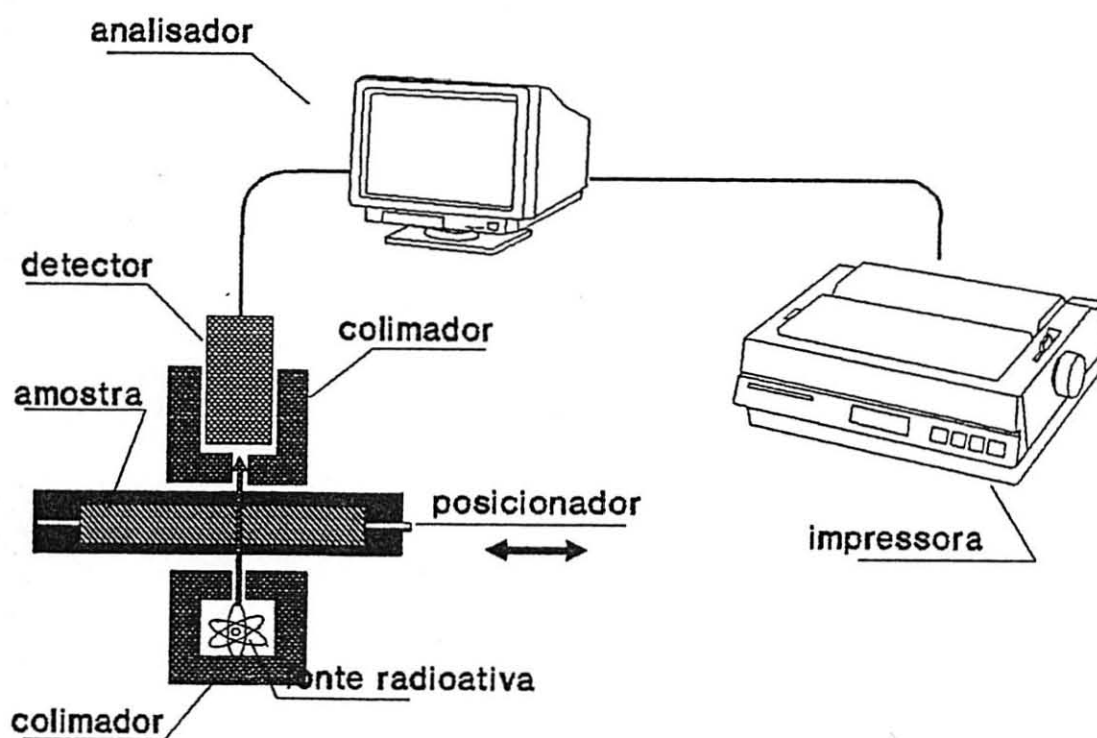


FIGURA 1. CONFIGURAÇÃO DO SISTEMA DE ATENUAÇÃO DE RAIOS GAMA.



Peças de 5,0 cm por 5,0 cm por 45,0 cm, após terem suas superfícies transversais impermeabilizadas com cola (à base de resina epoxi e polimercaptana) e papel alumínio, foram submetidas a secagens a 50°C e a 110°C, em estufa de aquecimento elétrico, com circulação forçada de ar e sem controle de umidade relativa. Conforme esquematiza a Figura 2a, amostras com 2,5 cm de espessura, distanciadas entre si em 8,0 cm, foram retiradas ao início e em diferentes estágios da secagem para a avaliação de gradientes de umidade. Em cada uma dessas oportunidades, as superfícies então expostas foram novamente impermeabilizadas e as peças, devolvidas à estufa. As amostras removidas foram imediatamente pesadas, com precisão de 0,01g (PU), envoltas em filme transparente de PVC para evitar variações no teor de umidade e submetidas aos feixes de raios gama. Na forma de varredura, em passos iguais de 1,13 milímetros, esses raios foram aplicados paralelamente à direção das fibras, na superfície (SS') e no centro (CC') das amostras (Figura 2b). O tempo de contagem, em cada ponto, foi de 30 segundos.

Para a obtenção dos gradientes de umidade, cada amostra foi submetida às varreduras logo após a retirada e, posteriormente, quando secas em estufa com circulação forçada de ar, a 110°C, até peso constante (PS). Os teores de umidade (U) médios de cada amostra foram calculados pela expressão

$$U = 100(PU-PS)/PS.$$

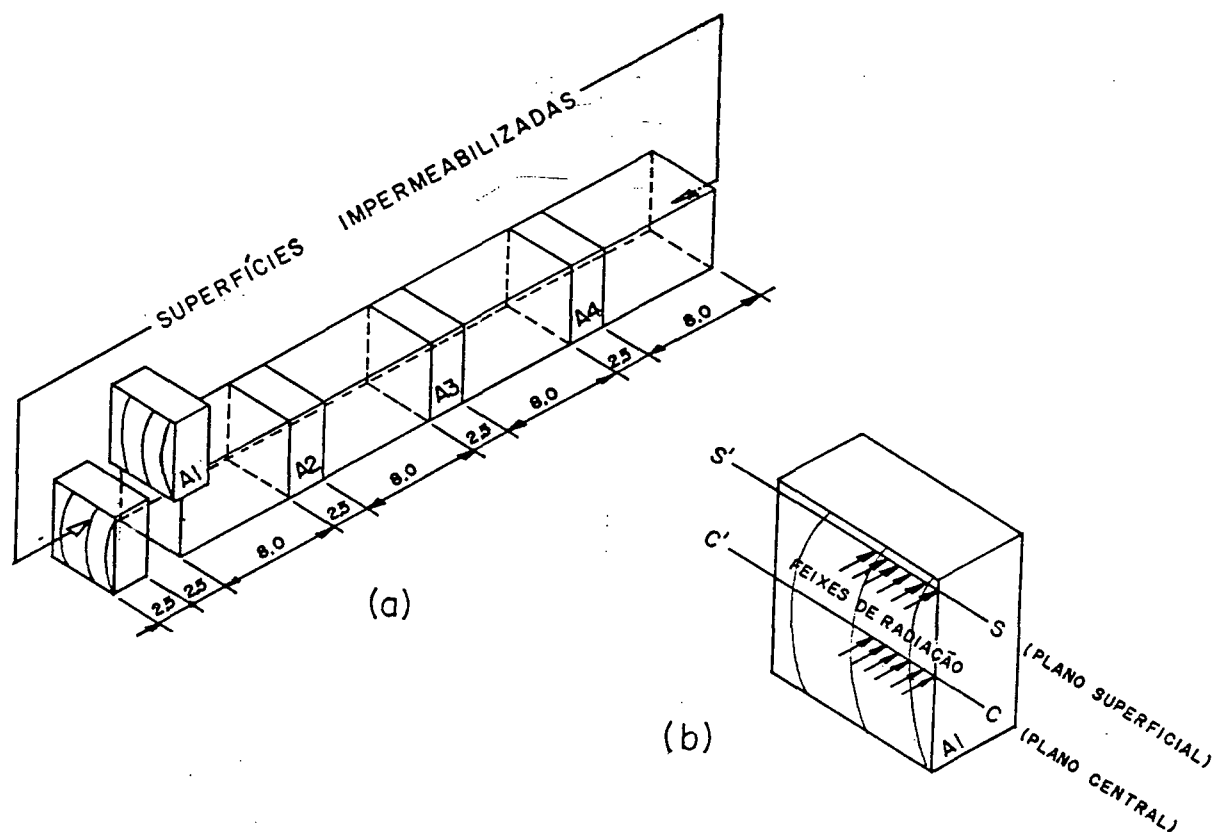


FIGURA 2. ESQUEMAS DE (a) COLETA DE AMOSTRAS E (b) POSIÇÕES DE APLICAÇÃO DOS FEIXES DE RAIOS GAMA.

Antes de efetuarem-se os cálculos relativos à radiação gama, procedeu-se a um ajuste das leituras para a correção dos erros decorrentes da contração da madeira e daqueles observados nos pontos iniciais e finais de cada varredura, nos quais os feixes atravessaram a amostra apenas parcialmente. Dois critérios foram utilizados: (a) eliminação das leituras iniciais e finais que destoavam do conjunto de dados e (b) eliminação de algumas leituras, com valores

médios do lenho inicial, para a obtenção de melhor correspondência entre os picos observados nas amostras úmidas e secas. A Figura 3 ilustra este procedimento.

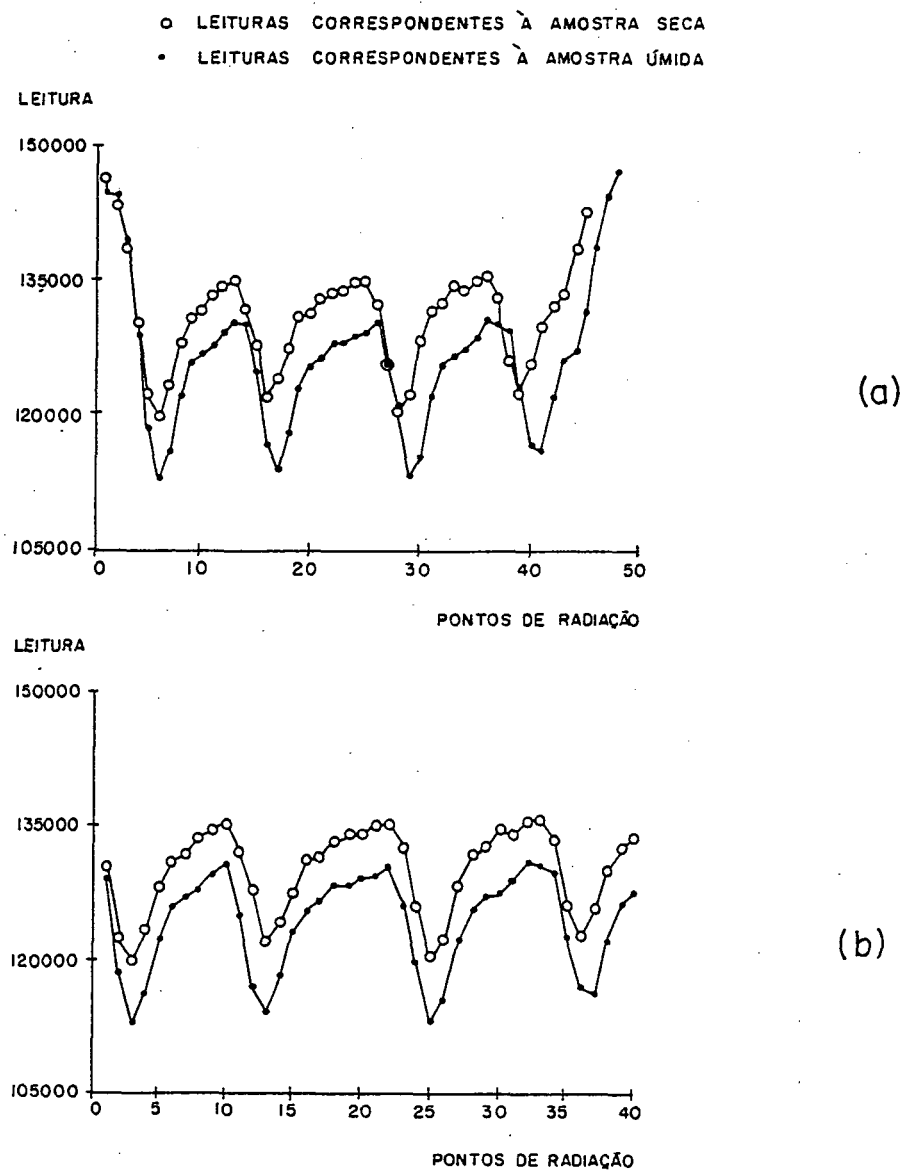


FIGURA 3. LEITURAS (a) ORIGINAIS E (b) AJUSTADAS.

De uma forma resumida, os cálculos basearam-se na lei de Beer-Lambert que, no caso de amostras de madeira úmidas, pode ser expressa pela equação

$$I = I_0 \cdot e^{-(\mu_m \rho_m x_m + \mu_a \rho_a x_a)}$$

na qual:

$I$  = leitura relativa ao feixe de radiação emergente da amostra;

$I_0$  = leitura relativa ao feixe de radiação incidente na amostra, determinada através de três repetições ao início e ao final de cada varredura;

$\mu_m$  e  $\mu_a$  = coeficientes de atenuação de massa da madeira e da água ( $\text{cm}^2/\text{g}$ );

$\rho_m$  e  $\rho_a$  = densidades da substância madeira ( $1,53 \text{ g/cm}^3$ ) e da água ( $1,0 \text{ g/cm}^3$ );

$x_m$  e  $x_a$  = espessuras das camadas de madeira e de água (cm).

A partir das leituras relativas às amostras secas, calcularam-se, inicialmente, as espessuras da camada de substância madeira ( $x_m$ ) em cada ponto. Nessas amostras,  $x_a$  é muito próximo de zero, de forma que a equação anterior se reduz a:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu_m \rho_m x_m} \quad \text{e} \quad x_m = \ln(I_0/I) : \mu_m \rho_m .$$

Numa segunda etapa, calcularam-se as espessuras das camadas de água ( $x_a$ ), utilizando-se as leituras referentes às amostras úmidas e os valores de  $x_m$  calculados anteriormente. As espessuras das camadas de ar ( $x_{ar}$ ) foram obtidas através da expressão:

$$x_{ar} = x_{am} - (x_m + x_a),$$

na qual  $x_m$  é a espessura total da amostra, cuja medição foi feita com precisão de 0,002 cm. Finalmente, estimaram-se as quantidades de água capilar e higroscópica, assumindo-se o valor 27% como o ponto de saturação das fibras das amostras com a umidade inicial ou secas a 50°C e 21% para aquelas submetidas a 110°C, valores estes relatados por STAMM & NELSON<sup>45</sup>. As equações utilizadas foram

$$x_{ah} = 0,27 \cdot 1,53 \cdot x_m ,$$

$$x_{ah} = 0,21 \cdot 1,53 \cdot x_m , \text{ e}$$

$$x_{ac} = x_a - x_{ah}$$

nas quais  $x_{ac}$  e  $x_{ah}$  são as espessuras das camadas de água capilar e higroscópica, respectivamente, 1,53 é a densidade da substância madeira (PANSIN & ZEEUW<sup>29</sup>; FOELKEL et al.<sup>13</sup>) e as demais variáveis já foram definidas. Os teores de umidade (U), em cada passo, foram calculados pela expressão

$$U = 100x_a / (1,53x_m).$$

Os resultados obtidos foram expressos na forma de gráficos. O estudo do movimento da água capilar foi feito através da observação dos gradientes formados.

### 3.2. IDENTIFICAÇÃO DE TRATAMENTOS PREVENTIVOS

O objetivo deste experimento foi selecionar, entre alguns tratamentos citados em literatura, para outras espécies do gênero *Pinus*, o mais eficiente no controle da mancha marrom. Procurou-se definir o melhor sal, bem como a concentração e o período de empilhamento mais adequados. Este período de empilhamento sólido, sem sarrafos separadores,

também conhecido como empacotamento, é necessário para a difusão dos sais para o interior da madeira.

Amostras recém-serradas, com 5,0 cm de espessura, 10,0 cm de largura e 15,0 cm de comprimento, foram imersas durante quinze segundos em soluções aquosas de carbonato de sódio (nas concentrações 0%, 1,5%, 3,0% e 4,5%), borato de sódio (a 0%, 1,5%, 3,0% e 4,5%) e fluoreto de sódio (a 0%, 0,5%, 1,0% e 1,5%). Após a imersão, essas amostras foram empilhadas durante 1, 3, 5 e 7 dias, num total de 48 tratamentos em esquema fatorial (três sais X quatro concentrações X quatro períodos de empilhamento), repetidos cinco vezes, sob um delineamento em blocos ao acaso. Decorrido esse período, procedeu-se à secagem em estufa com circulação forçada de ar, sem controle de umidade relativa, a 110°C, até peso constante. Depois de secas, as amostras foram lixadas e avaliadas quanto à ocorrência da mancha marrom.

A avaliação, visual, foi efetuada por cinco avaliadores, considerados como blocos. Nove amostras, escolhidas dentre todas do experimento, foram utilizadas na construção de uma escala ordinal de notas em que a menos manchada recebeu o valor 1 e a mais manchada, o valor 9. Na elaboração dessa escala, a extensão e a coloração das manchas foram consideradas. Por comparação, todas as amostras receberam duas notas de cada avaliador, uma para cada face de maior área, tendo-se, posteriormente, calculado a média aritmética entre ambas.

Para analisar a eficiência do critério de avaliação, as médias de avaliadores foram, inicialmente, comparadas

através do teste de Tukey. A identificação do melhor sal também foi feita por comparação de médias pelo teste de Tukey. Para este sal, as análises de variância obedeceram a um esquema fatorial em blocos ao acaso. O período de empilhamento mais adequado foi definido comparando-se as médias de notas por período, dentro de cada concentração, pelo teste não paramétrico de Friedman. A melhor concentração foi definida através da análise de regressão, tendo sido testados os modelos linear, quadrático, exponencial e multiplicativo.

Adicionalmente, foram avaliadas e analisadas as perdas necessárias para a eliminação da mancha marrom, as quais encontram-se intimamente relacionadas com a profundidade que a mesma atinge. Para tanto, após a medição das espessuras em seus quatro vértices, as amostras foram lixadas até a remoção completa das manchas e medidas novamente nas mesmas posições. As perdas foram representadas pela diferença entre as duas medições e expressas em porcentagem da dimensão inicial. A equação utilizada foi a seguinte:

$$\text{Perdas (\%)} = 100 (EI - EF) / EI$$

em que EI e EF são as espessuras inicial e final, medidas antes e após a remoção da mancha marrom, respectivamente. Esses dados foram analisados através do teste F de Snedecor e pelo teste de Tukey.

Para as amostras tratadas com fluoreto de sódio, as perdas foram analisadas através de regressão polinomial, em função da concentração e do período de empilhamento.

### 3.3. OTIMIZAÇÃO DO TRATAMENTO SELECIONADO

Com o propósito de otimizar o tratamento que se destacou no experimento anterior, investigou-se sua eficiência no controle da mancha marrom quando amostras de diferentes espessuras foram secas sob temperaturas distintas.

O tratamento consistiu na imersão das amostras recém-serradas, durante 15 segundos, em solução aquosa de fluoreto de sódio (1%), com posterior empilhamento durante um dia, antes da secagem. As testemunhas foram imersas em água e empilhadas por igual período. Esses tratamentos foram aplicados em amostras com duas espessuras distintas (2,5 cm e 5,0 cm) e, em média, 10,0 cm de largura e 15,0 cm de comprimento. A secagem foi desenvolvida em estufa com circulação forçada de ar, sem controle de umidade relativa, até peso constante. Quatro temperaturas foram estudadas (50°C, 70°C, 90°C e 110°C), num total de 16 tratamentos repetidos seis vezes, sob um esquema fatorial em blocos ao acaso.

A avaliação visual da extensão e da coloração das manchas, bem como a avaliação das perdas necessárias para removê-las, seguiram os mesmos procedimentos adotados no experimento anterior.

As notas foram comparadas pelo teste não paramétrico de Friedman e analisadas através de regressão polinomial, em função da temperatura de secagem. As perdas foram comparadas pelo teste t de Student e, também, analisadas em função da temperatura, por regressão polinomial.



### 3.4. O MECANISMO DE CONTROLE

Para o estudo do mecanismo de ação do fluoreto de sódio no controle da mancha marrom, utilizaram-se duas peças de secção transversal de 5,0 cm por 5,0 cm e comprimento de 45,0 cm. A primeira delas foi imersa em solução aquosa de fluoreto de sódio, a 1%, durante 15 segundos. Como testemunha, a segunda foi imersa em água por igual período. Após a imersão, ambas foram armazenadas por 1 dia, impermeabilizadas em suas extremidades com cola (à base de resina epoxi e polimercaptana) e papel alumínio, e secas a 110°C até peso constante. Conforme os mesmos procedimentos adotados no estudo do fluxo de água capilar, ao início e em diferentes fases da secagem, foram retiradas amostras com 2,5 cm de espessura para a observação dos gradientes de umidade. Depois de removidas, essas amostras foram pesadas, envoltas em filme transparente de PVC para evitar variações de umidade, e radiografadas através da técnica de Raio X, em equipamento radiológico de 500 miliampères. Para a obtenção das radiografias, empregaram-se radiações de 4 miliampères e 40 quilovolts e película para radiografia médica tipo azul, no formato 24 cm por 30 cm. A distância foco-objeto foi de 1,5 metros. O processamento foi feito em máquina de revelação automática. Depois de radiografadas, as amostras foram secas a 105°C, até peso constante, para a obtenção dos respectivos teores de umidade.

A avaliação foi feita através da observação visual das radiografias, comparando as amostras tratadas e não tratadas.

### 3.5. ESTUDO DE SAIS ALTERNATIVOS

A partir de informações obtidas anteriormente, investigou-se a eficiência de alguns produtos químicos no controle da mancha marrom. Esses produtos foram escolhidos por apresentarem pH próximo da neutralidade, quando em solução aquosa, e por não se constituírem em inibidores enzimáticos.

As amostras utilizadas tinham as dimensões aproximadas de 5,0 cm de espessura, 10,0 cm de largura e 15,0 cm de comprimento. Com seis repetições, os tratamentos consistiram na imersão das amostras em soluções aquosas de cloreto de sódio e de cloreto de cálcio, ambas a 3%, durante 15 segundos; as respectivas testemunhas foram imersas em água por igual período. Depois de tratadas, as amostras foram empilhadas durante 3 dias, secas a 110°C até peso constante, lixadas e avaliadas conforme procedimentos já descritos.

As análises estatísticas consistiram na comparação das médias de notas, através do teste não paramétrico de Friedman, e de perdas, pelo teste t de Student.

### 3.6. SECAGEM POR COMPRESSÃO COMO FORMA DE CONTROLE

A compreensão do fluxo de água capilar decorrente do estudo inicial, bem como do mecanismo de ação do fluoreto de sódio no controle da mancha marrom, sugere que a redução do conteúdo de água superficial, antes da secagem, deve ser acompanhada de uma redução na ocorrência das manchas. Neste ensaio, procurou-se reduzi-la mecanicamente, por compressão transversal.

Utilizaram-se dez amostras de 2,5 cm de espessura, 5,0 cm de largura e 40,0 cm de comprimento, isentas de nós e de outros defeitos. Cada uma delas foi submetida à compressão transversal através da passagem entre dois rolos metálicos, em máquina para chapas. O tratamento foi aplicado até a metade do comprimento das peças, ficando, a outra metade, como testemunha. Não houve controle da intensidade de compressão. Após o tratamento, as amostras foram secas a 110°C, em estufa com circulação forçada de ar, até peso cónstante, lixadas e avaliadas visualmente.

Para estudar o efeito da compressão na distribuição de água no interior da madeira, três peças foram tratadas por compressão, conforme descrição anterior. De cada uma delas foram retiradas amostras dos segmentos tratado e não tratado, logo após o tratamento e, posteriormente, com três horas de secagem a 110°C. Essas amostras, com 2,5 centímetros de espessura, foram radiografadas de acordo com os mesmos procedimentos já descritos.

O controle da quantidade de água removida teve caráter expedito e foi feito através da pesagem de cinco peças, antes e após a compressão, as quais foram, posteriormente, secas a 105°C, até peso constante, para a determinação dos respectivos teores de umidade.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 O FLUXO DE AGUA CAPILAR

Os resultados confirmam aqueles obtidos por MORTATTI & FERRAZ<sup>27</sup> e mostram que a técnica de atenuação de raios gama é adequada para localizar e acompanhar o fluxo de água, através dos gradientes formados, auxiliando no estudo do processo de secagem. Essa técnica é particularmente eficiente quando se estuda o movimento capilar, uma vez que sua precisão decresce com a redução do teor de umidade (AGUIAR & FERRAZ<sup>2</sup>; PLUMB et al.<sup>33</sup>).

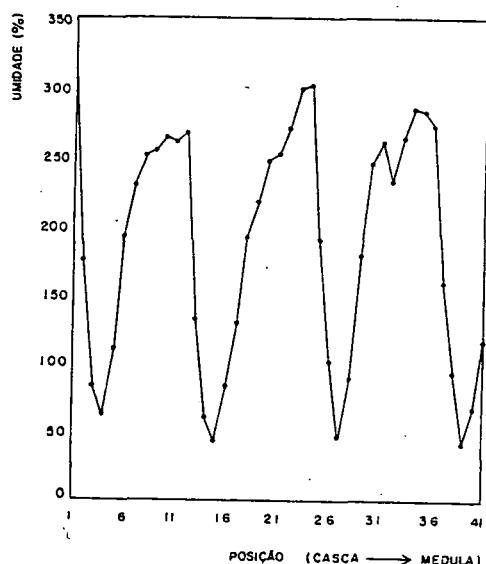
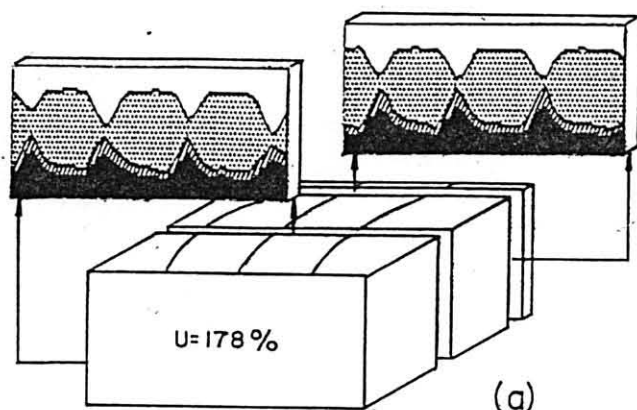


FIGURA 4. TEORES DE UMIDADE EM CADA PONTO DA AMOSTRA ÚMIDA.

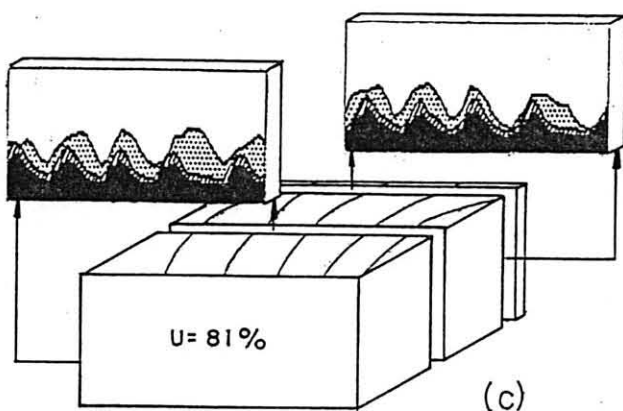
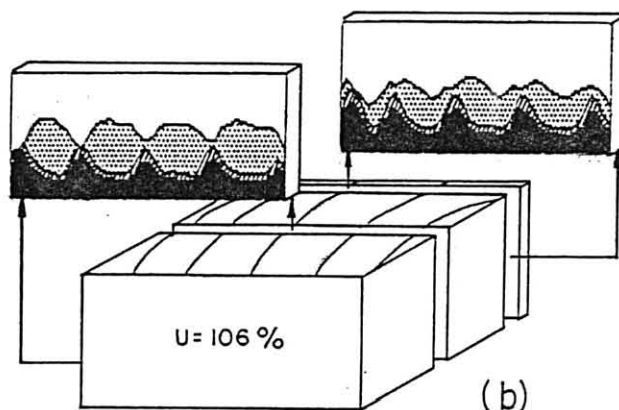
Na amostra úmida, os teores de umidade dos lenhos inicial e tardio encontravam-se ao redor de 270% e 45%, respectivamente, enquanto a média da amostra era 180%, base peso seco (Figura 4). Resultados semelhantes foram, também, relatados por MORTATTI & FERRAZ<sup>27</sup>, QUEMÉRE<sup>34</sup> e PLUMB et al.<sup>33</sup>.

A Figura 5 mostra as proporções entre as espessuras das camadas de madeira, de água higroscópica e capilar e de ar, ao início e em diferentes fases da secagem a 110°C.



Na amostra úmida, os lenhos iniciais continham água capilar em quantidade equivalente a 75% daquela que poderiam conter quando em estado de completa saturação. Os tardios, apenas 35%; neles, havia grande quantidade de ar (Figura 5a).

Na face radial das amostras, o processo de secagem iniciou-se pelas primeiras camadas de fibras do lenho inicial (Figura 5b), nas quais os lumens apresentam diâmetros superiores e as pontuações são maiores e mais numerosas.



Nessas camadas, a redução do conteúdo de água evoluiu da superfície para o interior da amostra (Figura 5c), resultando numa região com teor de umidade próximo ao do ponto de saturação das fibras.

Posteriormente, com o decorrer da secagem, essa região foi evoluindo na direção do lenho tardio (Figura 5d). Todos os anéis de crescimento, quando completos, secaram de forma semelhante.

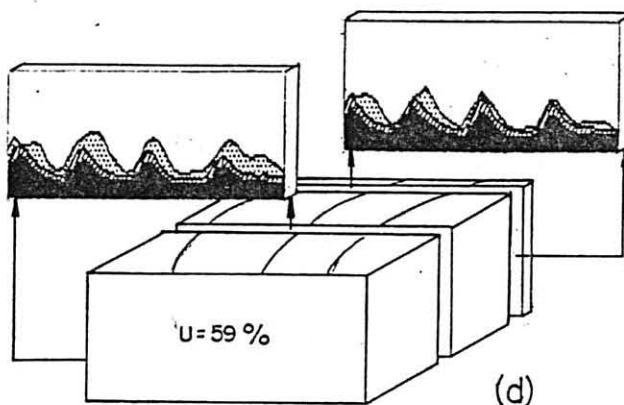


FIGURA 5. PROPORÇÕES VOLUMÉTRICAS ENTRE (■) MADEIRA, (□) AR, (▨) AGUA HIGROSCÓPICA E (▩) CAPILAR, EM DIFERENTES FASES DA SECAGEM, A 110°C.

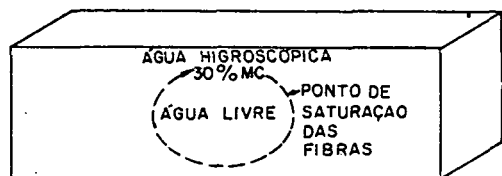


FIGURA 6. ESQUEMA DE UMA PEÇA DE MADEIRA EM PROCESSO DE SECAGEM. (FONTE: DENIG<sup>14</sup>).

diferenciada em função das variações anatômicas no interior da madeira, é teoricamente compreensível e esperada.

Nos lenhos iniciais, os lumens das fibras apresentam diâmetros superiores e as pontuações são maiores e mais numerosas. Como conseqüência, as forças de retenção da água capilar são mais fracas nesses lenhos (Figura 7) e a

diferença é acentuada pela maior quantidade de ar presente nos lenhos tardios, diminuindo seus índices de

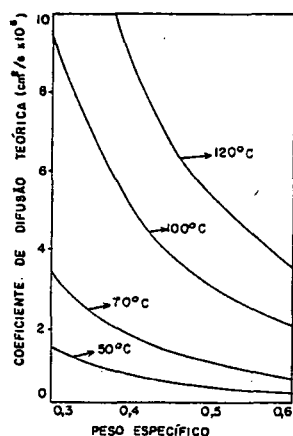


FIGURA 8. COEFICIENTES DE DIFUSÃO TEÓRICOS PARA CONÍFERAS (FONTE: STAHM<sup>14</sup>).

Em nenhuma oportunidade foi observado um recuo homogêneo da linha úmida da superfície para o interior da madeira, conforme descrevem alguns autores (Figura 6). Essa forma de secagem,

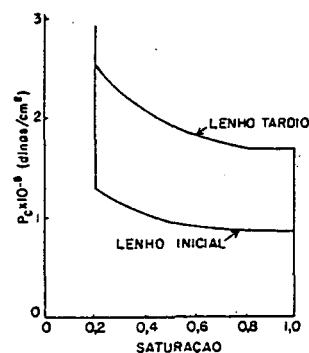


FIGURA 7. MODELO TEÓRICO DE PRESSÃO CAPILAR (FONTE: SPOLEK & PLUMB<sup>15</sup>).

saturação e aumentando a pressão capilar. Em adição, os coeficientes de difusão são superiores nos lenhos iniciais - menos densos - especialmente quando a madeira é seca a altas temperaturas (Figura 8). Como resultado, os lenhos iniciais secam mais rápido que

os tardios, conforme já observara QUEMERE<sup>34</sup>. Para PLUMB et al.<sup>33</sup>, o fluxo pode ocorrer por dois caminhos: a água livre pode mover-se do lenho inicial para o tardio, via ação capilar, ou diretamente para a superfície, através do lenho inicial. No caso do transporte radial, esses autores ponderam que a água livre deve cruzar regiões de lenho inicial e tardio e que a ação capilar parece ser o único mecanismo capaz de explicar esse fluxo. No entanto, o grande volume de ar encontrado no lenho tardio (Figura 5a), associado a suas características anatômicas, parece dificultar o fluxo capilar no sentido radial. Essa hipótese é consubstanciada pela evolução da secagem de cada anel de crescimento, de forma relativamente independente.

A Figura 9 compara amostras secas a 50°C e a 110°C.

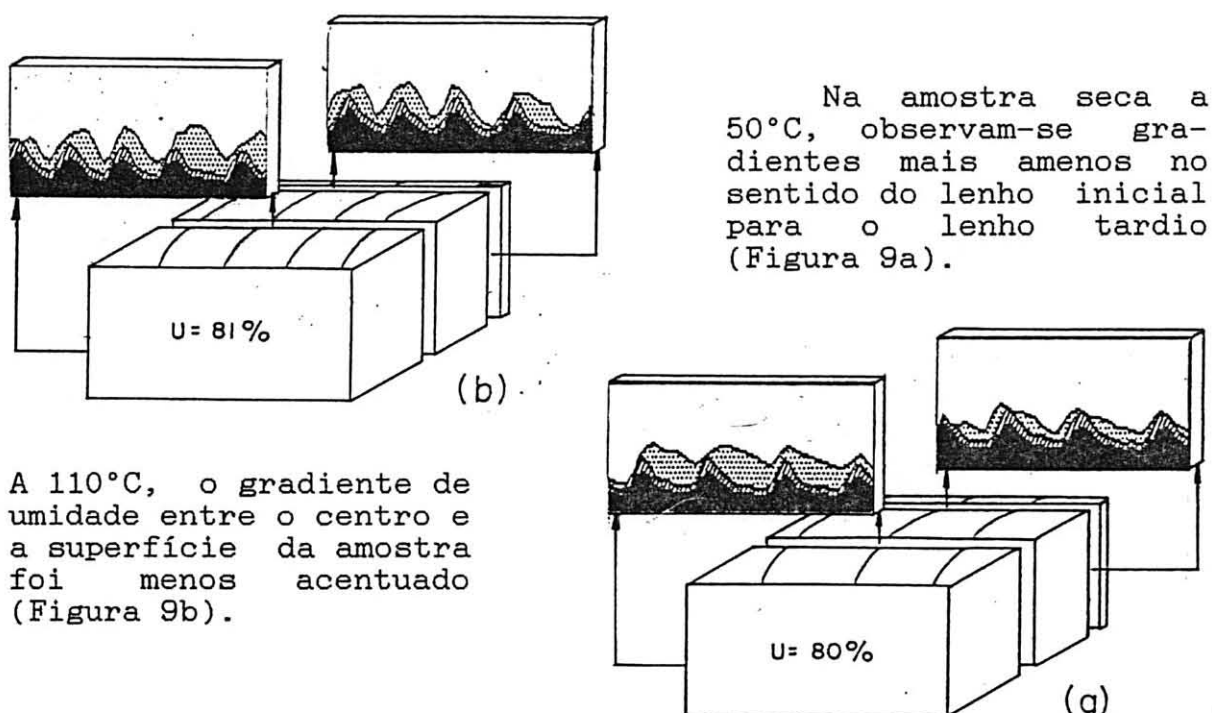


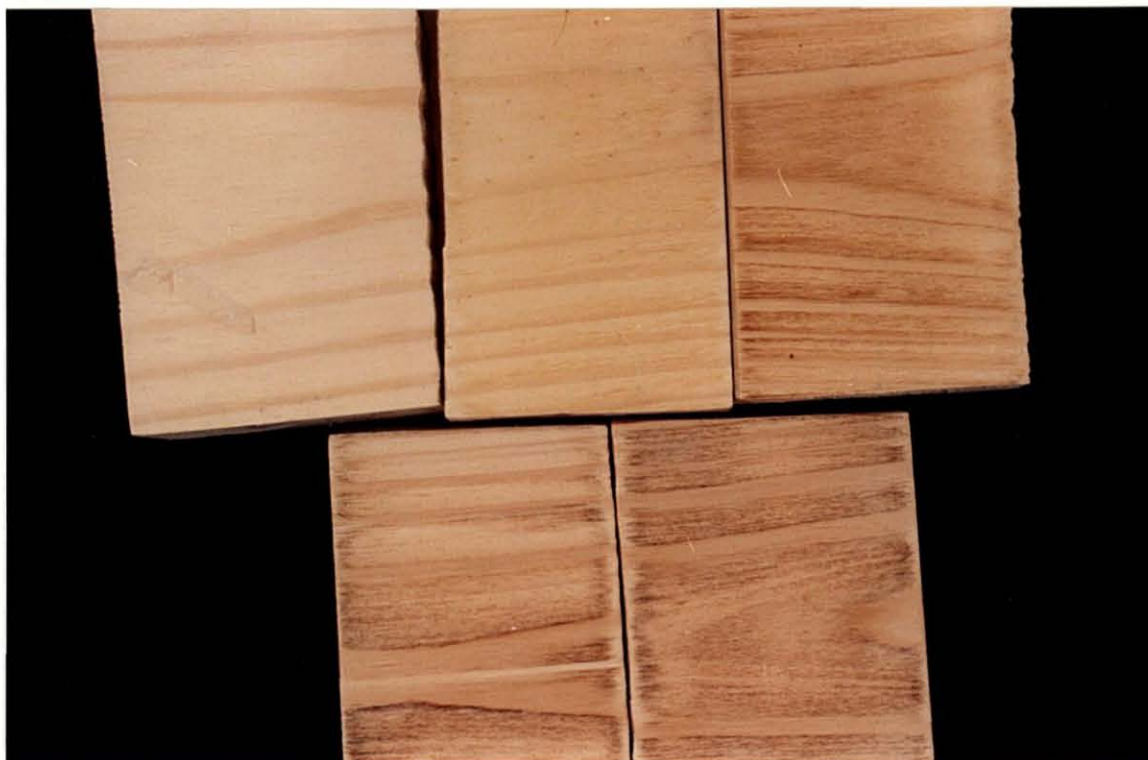
FIGURA 9. PROPORÇÕES VOLUMÉTRICAS ENTRE (■) MADEIRA, (□) AR, (▨) AGUA HIGROSCÓPICA E (▤) CAPILAR, PARA AMOSTRAS EM PROCESSO DE SECAGEM A 50°C E A 110°C.

Como não foram observadas diferenças acentuadas nos gradientes de umidade das amostras secas a 50°C e a 110°C, depreende-se que a formação da mancha marrom é favorecida pelas temperaturas elevadas em consequência do aumento da solubilidade - conforme MILLETT<sup>26</sup> demonstrou - e posterior oxidação dos extrativos. A presença de água capilar na superfície da madeira, mesmo em estágios mais avançados do processo de secagem, explica porque as altas temperaturas, nos programas de secagem em dois estágios, só podem ser utilizadas quando o teor de umidade encontra-se abaixo do ponto de saturação das fibras.

#### 4.2. IDENTIFICAÇÃO DE TRATAMENTOS PREVENTIVOS

A Figura 10 mostra a escala utilizada na avaliação das manchas. As Tabelas 1, 2 e 3 apresentam as notas correspondentes aos diferentes tratamentos, cada uma das quais representa a média de vinte e cinco valores (cinco avaliadores e cinco repetições).





. Da esquerda para a direita, em cima: notas 1, 3 e 5; em baixo: notas 7 e 9.

FIGURA 10. ESCALA DE NOTAS PARA A AVALIAÇÃO DA MANCHA MARROM.

TABELA 1. AVALIAÇÃO DA MANCHA MARROM EM AMOSTRAS TRATADAS COM CARBONATO DE SÓDIO.

Concentração	Período de empilhamento			
	1 dia	3 dias	5 dias	7 dias
0%	6,5	4,1	5,3	5,5
1,5%	5,0	6,3	5,1	3,9
3,0%	3,4	3,3	4,8	3,3
4,5%	3,1	4,2	4,7	3,8

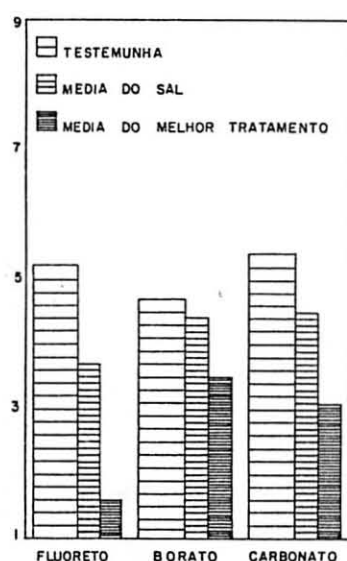
TABELA 2. AVALIAÇÃO DA MANCHA MARROM EM AMOSTRAS TRATADAS COM FLUORETO DE SÓDIO.

Concentração	Período de empilhamento			
	1 dia	3 dias	5 dias	7 dias
0%	6,0	5,1	4,6	5,2
0,5%	2,9	3,7	3,9	4,2
1,0%	2,0	3,8	3,2	3,6
1,5%	1,6	2,7	3,3	3,8

TABELA 3. AVALIAÇÃO DA MANCHA MARROM EM AMOSTRAS TRATADAS COM BORATO DE SÓDIO.

Concentração	Período de empilhamento			
	1 dia	3 dias	5 dias	7 dias
0%	3,0	5,5	5,4	5,0
1,5%	3,5	3,7	4,8	5,2
3,0%	4,5	3,5	4,1	5,1
4,5%	4,9	3,8	4,2	3,8

A análise de variância das notas atribuídas às amostras revelou diferenças, pelo teste F, entre avaliadores ( $p < 0,05$ ) e entre sais ( $p < 0,01$ ), não tendo sido significativa a interação entre ambos (Anexo 1). Quando as médias por avaliador foram comparadas através do teste de Tukey, observou-se que apenas duas delas diferiram entre si ( $p < 0,05$ ) (Anexo 2). No entanto, quando consideradas individualmente,



as notas relativas a cada um desses avaliadores conduzem aos mesmos resultados, indicando que o critério de avaliação adotado foi eficiente.

Dentre os sais estudados, o fluoreto de sódio mostrou-se mais adequado para o controle da mancha marrom (Figura 11).

FIGURA 11. NOTAS ATRIBUÍDAS AOS DIFERENTES SAIS.

A média das notas atribuídas a

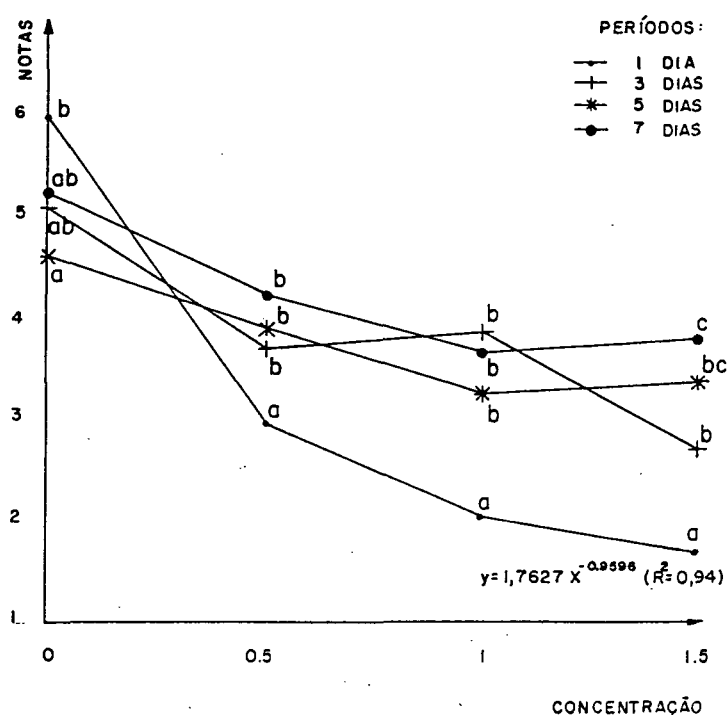
este sal diferiu daquelas relativas aos demais sais ( $p < 0,05$ ), quando analisadas através do teste de Tukey (Anexo 3). As médias referentes ao carbonato e ao borato de sódio não diferiram entre si; ambos os sais foram ineficientes no controle das manchas, uma vez que, mesmo seus melhores tratamentos, apresentaram notas altas.

A Figura 12

ilustra os resultados obtidos para as amostras tratadas com soluções de fluoreto de sódio, em função da concentração das soluções, para cada período de empilhamento. As análises estatísticas correspondentes encontram-se nos Anexos 4 a 12. Observa-se que o período de empilhamento mais adequado foi o de um dia,

tendo proporcionado as menores notas em todas as concentrações, à exceção das testemunhas, que não receberam fluoreto

(concentração 0%). Para esse período, as notas foram analisadas, através de regressão, em função da concentração



Médias seguidas por letras distintas, dentro de cada concentração, diferenciam-se ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Friedman.

FIGURA 12. NOTAS RELATIVAS AS AMOSTRAS TRATADAS COM FLUORETO DE SÓDIO, EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DAS SOLUÇÕES, PARA CADA PERÍODO DE EMPILHAMENTO.

da solução. Dentre os modelos testados, o que proporcionou o melhor ajuste foi o multiplicativo (Anexo 13).

Embora a solução a 1,5% tenha proporcionado as menores notas, a análise desta equação permite definir a concentração de 1% como a mais adequada: suas notas também foram satisfatórias e, quando comparadas com aquelas relativas a 1,5%, verifica-se que é necessário um aumento de 50% no consumo do produto - tóxico - para uma redução na média das notas estimada em, apenas, 0,56 (a diferença observada foi 0,36).

Depreende-se, portanto, que o tratamento mais adequado para o controle da mancha marrom consiste na imersão da madeira recém-serrada em solução aquosa de fluoreto de sódio a 1,0%, durante cerca de 15 segundos, com posterior empilhamento durante um dia, antes da secagem. A Figura 13 ilustra os resultados obtidos para esse tratamento.

Quando se analisam as perdas necessárias para a remoção da mancha marrom (Tabelas 4, 5 e 6), observam-se diferenças ( $p < 0,01$ ), pelo teste F, entre sais e entre períodos, tendo sido igualmente significativa a interação entre ambos (Anexo 14). A comparação de médias através do teste de Tukey mostra que as mesmas foram superiores nas amostras tratadas com fluoreto de sódio ( $p < 0,05$ ); as médias relativas aos demais sais não diferiram entre si neste nível de significância (Anexo 15).

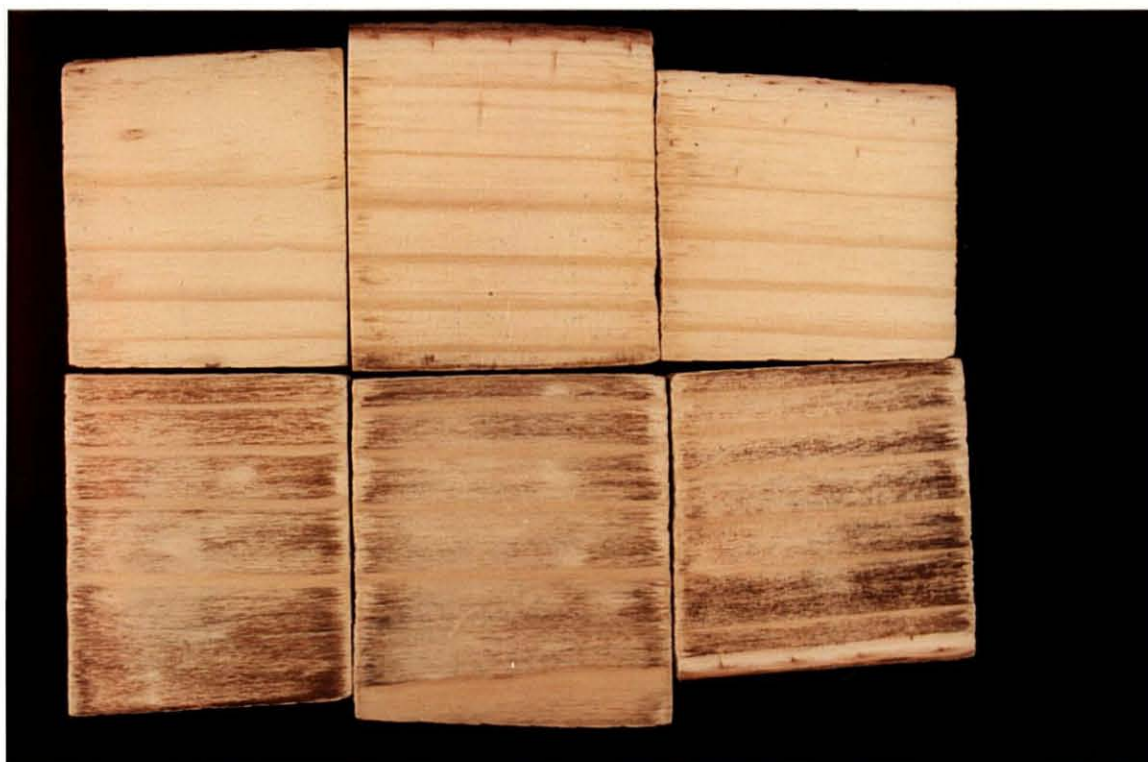


FIGURA 13. AMOSTRAS TRATADAS COM SOLUÇÃO DE FLUORETO DE SÓDIO, A 1,0%, E EMPILHADAS DURANTE UM DIA (ACIMA) E RESPECTIVAS TESTEMUNHAS.

TABELA 4. PERDAS, EM PORCENTAGEM, DECORRENTES DA REMOÇÃO DA MANCHA MARROM EM AMOSTRAS TRATADAS COM CARBONATO DE SÓDIO.

Concentração	Período de empilhamento			
	1 dia	3 dias	5 dias	7 dias
0%	14,0	10,9	14,3	21,8
1,5%	15,5	10,9	13,8	18,8
3,0%	12,9	11,6	15,0	17,6
4,5%	14,9	13,8	14,8	18,6

TABELA 5. PERDAS, EM PORCENTAGEM, DECORRENTES DA REMOÇÃO DA MANCHA MARROM EM AMOSTRAS TRATADAS COM FLUORETO DE SÓDIO.

Concentração	Período de empilhamento			
	1 dia	3 dias	5 dias	7 dias
0%	13,1	13,0	12,6	20,1
0,5%	16,3	14,8	16,9	22,7
1,0%	13,5	15,9	17,6	24,2
1,5%	16,8	17,3	19,4	29,4

TABELA 6. PERDAS, EM PORCENTAGEM, DECORRENTES DA REMOÇÃO DA MANCHA MARROM EM AMOSTRAS TRATADAS COM BORATO DE SÓDIO.

Concentração	Período de empilhamento			
	1 dia	3 dias	5 dias	7 dias
0%	14,8	11,8	13,0	19,8
1,5%	13,6	12,7	13,1	12,0
3,0%	15,1	12,8	12,4	11,4
4,5%	15,3	14,0	14,5	12,2

A análise de variância relativa às perdas necessárias para a remoção da mancha marrom em amostras tratadas com fluoreto de sódio revelou diferenças significativas ( $p < 0,01$ ) entre concentrações e entre períodos de empilhamento, mas não para a interação entre ambos (Anexo 16). A análise dessa variável através de regressão polinomial (Anexos 17 e 18) mostrou relação significativa com a concentração da solução ( $Y = 14,9846 + 3,6502 X$ ) e com o período de empilhamento ( $Y = 16,8421 - 2,1136 X + 0,4445 X^2$ ). Esta última equação apresenta ponto de mínimo para um período compreendido entre um e três dias (minimante = 2,4); é, portanto, crescente para os três últimos períodos, confirmando os resultados obtidos por CECH<sup>7</sup>, que também constatou um expressivo aprofundamento da mancha marrom em madeira de *Pinus strobus* com a extensão do período de empilhamento.



A Figura 14 mostra as notas e as perdas, em termos médios para cada sal. Uma observação a ser ressaltada é que o tratamento com fluoreto de sódio determinou uma redução na ocorrência da mancha marrom, expressa pela redução da média das notas, e um aumento simultâneo nas perdas necessárias para removê-

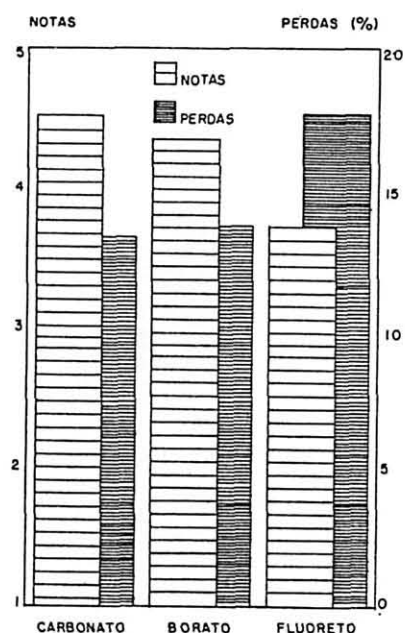


FIGURA 14. MÉDIAS DE NOTAS E PERDAS PARA CADA SAL.

las. A correspondência entre notas inferiores e perdas superiores sugere que o tratamento químico empregado não impediu a formação da mancha marrom, apenas determinou sua localização numa região mais interna da madeira.

#### 4.3. OTIMIZAÇÃO DO TRATAMENTO SELECIONADO

A Figura 15 mostra o efeito da temperatura em amostras testemunhas, com duas polegadas de espessura, nas quais a coloração evoluiu de amarelo-pálida, a 50°C, para marrom escura, a 110°C, confirmando observações anteriores de TOMASELLI<sup>47</sup>.



. Da esquerda para a direita, acima: 50°C e 70°C; abaixo: 90°C e 110°C.

FIGURA 15. EFEITO DA TEMPERATURA DE SECAGEM NA FORMAÇÃO DA MANCHA MARROM.

A Tabela 7 apresenta as notas atribuídas aos diferentes tratamentos, cada uma das quais constitui-se na média de trinta valores (cinco avaliadores e seis repetições).

TABELA 7. AVALIAÇÃO DA MANCHA MARROM EM AMOSTRAS COM UMA E COM DUAS POLEGADAS DE ESPESSURA, SECAS SOB DIFERENTES TEMPERATURAS.

Concentração	Temperatura de secagem							
	50°C		70°C		90°C		110°C	
	1"	2"	1"	2"	1"	2"	1"	2"
0%	2,0	2,1	3,4	3,7	3,2	4,7	5,2	5,7
1%	1,8	1,9	2,0	2,1	2,2	2,7	2,6	3,3

Através da análise de regressão polinomial, puderam-se observar relações significativas ( $p < 0,01$ ) entre notas e temperatura de secagem (Figura 16 e Anexos 19 a 22).

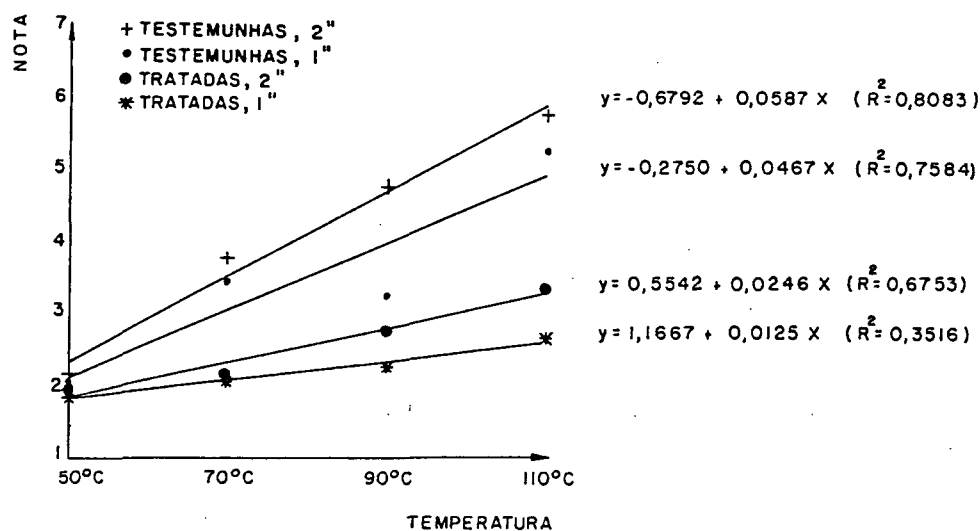


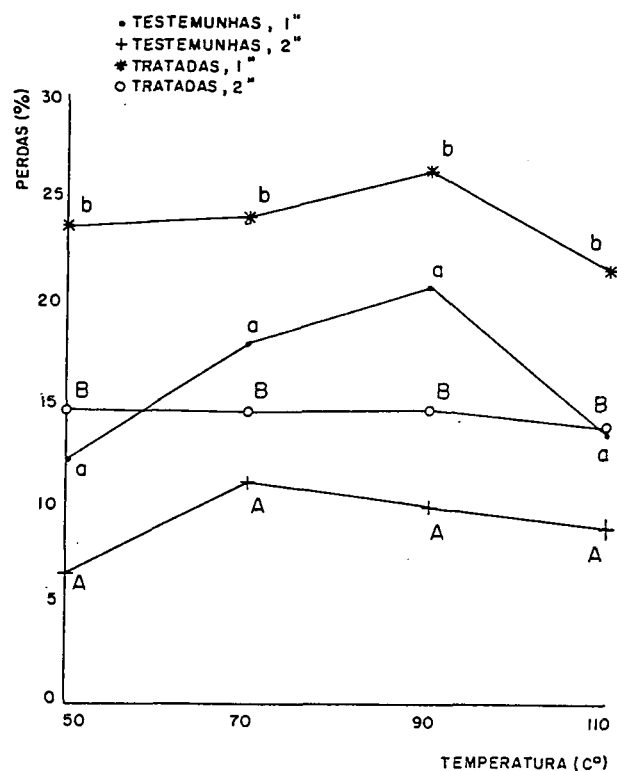
FIGURA 16. NOTAS ATRIBUIDAS AOS DIFERENTES TRATAMENTOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SECAGEM.

De uma forma geral, confirmando resultados obtidos por TOMASELLI<sup>47</sup>, as amostras mais espessas mancharam-se mais. A diferença entre as respectivas notas foi significativa ao nível de 1% de probabilidade, pelo teste de Friedman (Anexo 23). Essa tendência também pode ser observada através dos coeficientes angulares das equações obtidas por regressão linear (Figura 16), sempre superiores para amostras com duas polegadas, tratadas ou não.

Para a secagem a 50°C, as manchas foram pouco expressivas e não se observaram diferenças significativas, pelo teste de Friedman, entre as notas atribuídas às amostras tratadas e não tratadas, qualquer que fosse a espessura. Em todas as demais temperaturas, as amostras tratadas receberam notas significativamente inferiores às respectivas testemunhas ( $p < 0,05$ ; Anexo 24).

A natureza linear da relação entre notas e temperaturas de secagem, para ambas as espessuras, não permite a otimização do tratamento, uma vez que as manchas foram tanto mais intensas quanto maiores as temperaturas empregadas. Os acréscimos observados, no entanto, foram muito pequenos - especialmente em madeira de uma polegada, na qual o controle foi mais eficiente (Figura 16) - e demonstram que o tratamento químico pode ser uma prática viável. É evidente que sua utilização em escala comercial deverá ser introduzida cuidadosamente; a elevação gradual da temperatura de secagem na rotina da empresa e, se possível, a redução do volume de

madeira por estufada, podem ser medidas a serem consideradas na fase de introdução desta tecnologia. As perdas decorrentes da remoção da mancha marrom (Figura 17 e Tabela 8), para as amostras testemunhas, correlacionaram-se com as temperaturas de secagem, quando analisadas através de regressão polinomial; segundo as equações obtidas, as perdas mais acentuadas ocorrem ao redor de 80°C (Anexos 25 e 26). Para as amostras tratadas, as correlações não foram significativas (Anexos 27 e 28).



Médias seguidas de letras distintas, para as mesmas espessuras, dentro de cada temperatura, diferenciam-se ( $p < 0,01$ ) pelo teste t.

FIGURA 17. PERDAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SECAGEM

TABELA 8. PERDAS DECORRENTES DA REMOÇÃO DA MANCHA MARROM, EXPRESSAS EM PORCENTAGEM DE MADEIRA SERRADA.

Concentração	Temperatura de secagem							
	50°C		70°C		90°C		110°C	
	1"	2"	1"	2"	1"	2"	1"	2"
0%	12,0	6,4	17,7	10,9	20,5	9,7	13,2	8,6
1%	23,5	14,4	23,9	14,3	26,2	14,4	21,3	13,5

Para todas as temperaturas e espessuras estudadas, as perdas foram maiores nas amostras tratadas do que nas testemunhas ( $p < 0.01$ ), quando analisadas pelo teste t (Anexo 29). A simultaneidade observada na redução das manchas e no aumento das perdas das amostras tratadas reforça a conclusão de que o tratamento com fluoreto de sódio não impede a formação da mancha marrom, mas determina que a mesma se forme em camadas mais profundas da madeira.

Em todos os tratamentos e temperaturas de secagem, as perdas foram superiores, percentualmente, nas amostras de menor espessura. As diferenças foram sempre significativas ao nível de 1% de probabilidade, quando analisadas através do teste t (Anexo 30). Em média, essas perdas foram de 5,8 mm e 3,9 mm, para as amostras tratadas e para as testemunhas de uma polegada; para as de duas polegadas foram de 6,5 mm e 4,1 mm, respectivamente. Embora compatíveis para uma polegada, tais perdas foram, no entanto, inferiores àquelas citadas por TOMASELLI<sup>47</sup> para madeira de duas polegadas.

A título de ilustração, a Tabela 9 apresenta dados comparativos do consumo de energia e tempo de secagem para os programas convencionais, em dois estágios, atualmente utilizados, e para os programas que utilizam altas temperaturas. Esses dados mostram que o programa convencional demanda tempo e energia superiores em 173% e 20%, respectivamente. Para a secagem de um mesmo volume de madeira, a opção por este programa implica no dobro de investimentos e no aumento do custo de secagem em, aproximadamente, 50%. Em termos práticos, quando se usam

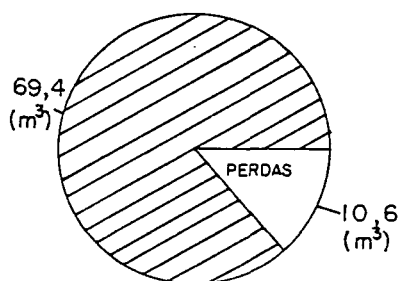
altas temperaturas, seca-se o dobro de madeira em um mesmo intervalo de tempo e, em cada cinco estufadas, economiza-se energia para mais uma delas.

TABELA 9. ESTIMATIVAS DE CONSUMO DE ENERGIA E TEMPO DE SECAGEM PARA PROGRAMAS CONVENCIONAIS, EM DOIS ESTAGIOS, E PARA ALTAS TEMPERATURAS.

Programa	Consumo (Kwh)	Tempo (h)
50°C - 80°C	230	38,0
110°C	191	13,9
Diferença	39	24,1

Fonte: SEVERO(36).

A utilização de altas temperaturas, no entanto, implica na formação da mancha marrom, quando a madeira não é tratada. A Figura 18 ilustra as perdas ( $m^3$ ) necessárias para removê-la, por estufada de 80  $m^3$ .



Para a madeira de duas polegadas, as perdas são menos drásticas. Ainda assim, perde-se uma em cada doze estufadas para a remoção das manchas.

Sem tratamento, a opção pela secagem de madeira de uma polegada, a 110°C, implica na perda, por usinagem, de uma em cada oito estufadas.

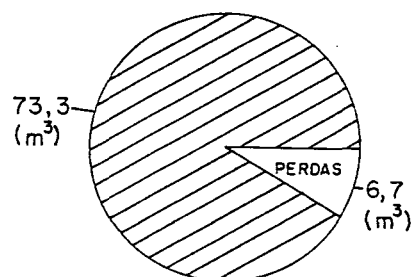


FIGURA 18. PERDAS EM MADEIRA NÃO TRATADA, SECA A 110°C.

#### 4.4. O MECANISMO DE CONTROLE

Embora os valores apresentados na Tabela 10 não o demonstrem, nem tenha o presente trabalho se preocupado com taxas de secagem, ensaios preliminares sugerem que o tratamento empregado pode atrasar o processo de secagem, razão pela qual consideram-se oportunos os estudos que venham a focalizar esse tema.

TABELA 10. TEORES DE UMIDADE DE AMOSTRAS TRATADAS E NÃO TRATADAS, EM DIFERENTES FASES DA SECAGEM, A 110°C.

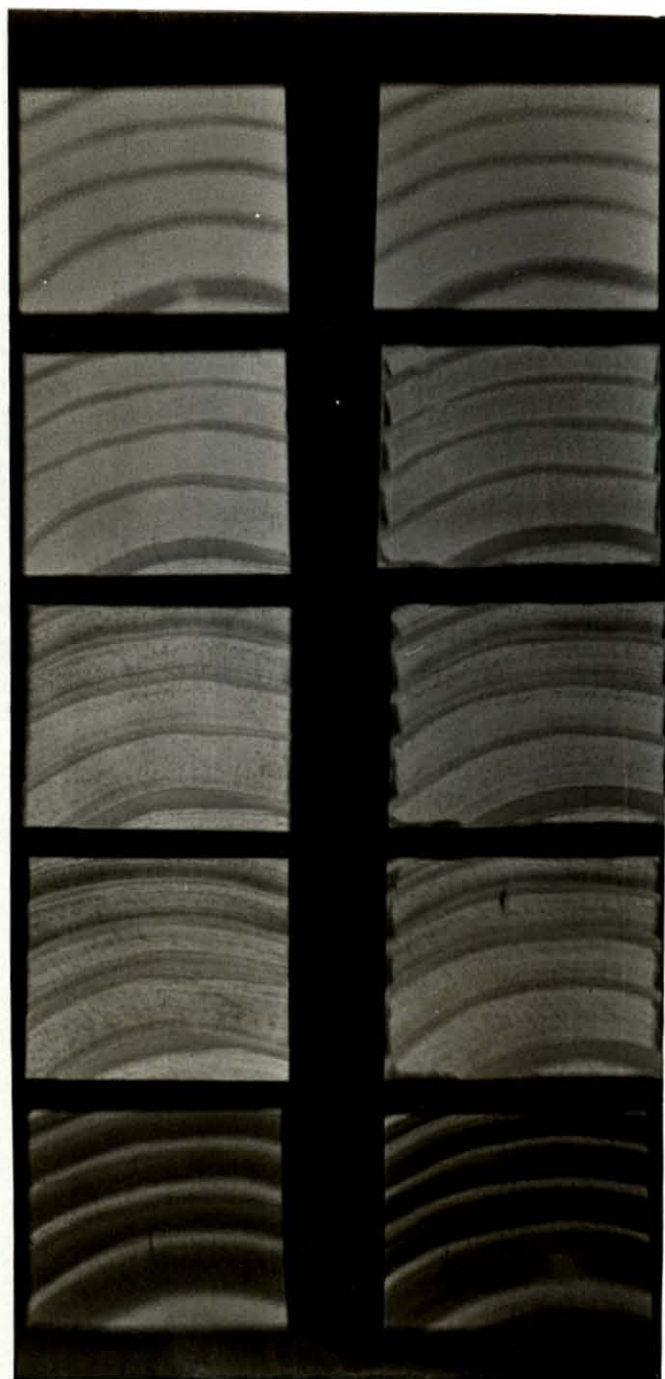
Tratamentos	Tempo de secagem (horas)				
	0	5	10	15	24
Testemunhas	197	174	144	127	0(*)
Tratadas	199	153	132	123	0(*)

\* - Madeira em equilíbrio com as condições da estufa de secagem (110° C, com circulação forçada de ar, sem controle de umidade relativa).

Essa observação encontra apoio em literatura. CECH<sup>7</sup>, ao constatar uma ligeira redução na taxa de secagem de amostras tratadas com solução de fluoreto de sódio, concluiu que este sal afeta levemente as propriedades higroscópicas da madeira. Segundo Mackay, citado por SATTAR<sup>37</sup>, a deposição de sais nas paredes celulares pode influir no fluxo de água livre, bem como na difusão de vapor, e, conseqüentemente, afetar a taxa de secagem.

A Figura 19 ilustra as radiografias obtidas durante a secagem de amostras tratadas e não tratadas.





Tempo de secagem, de cima para baixo: 0, 5, 10, 15 e 24 horas.

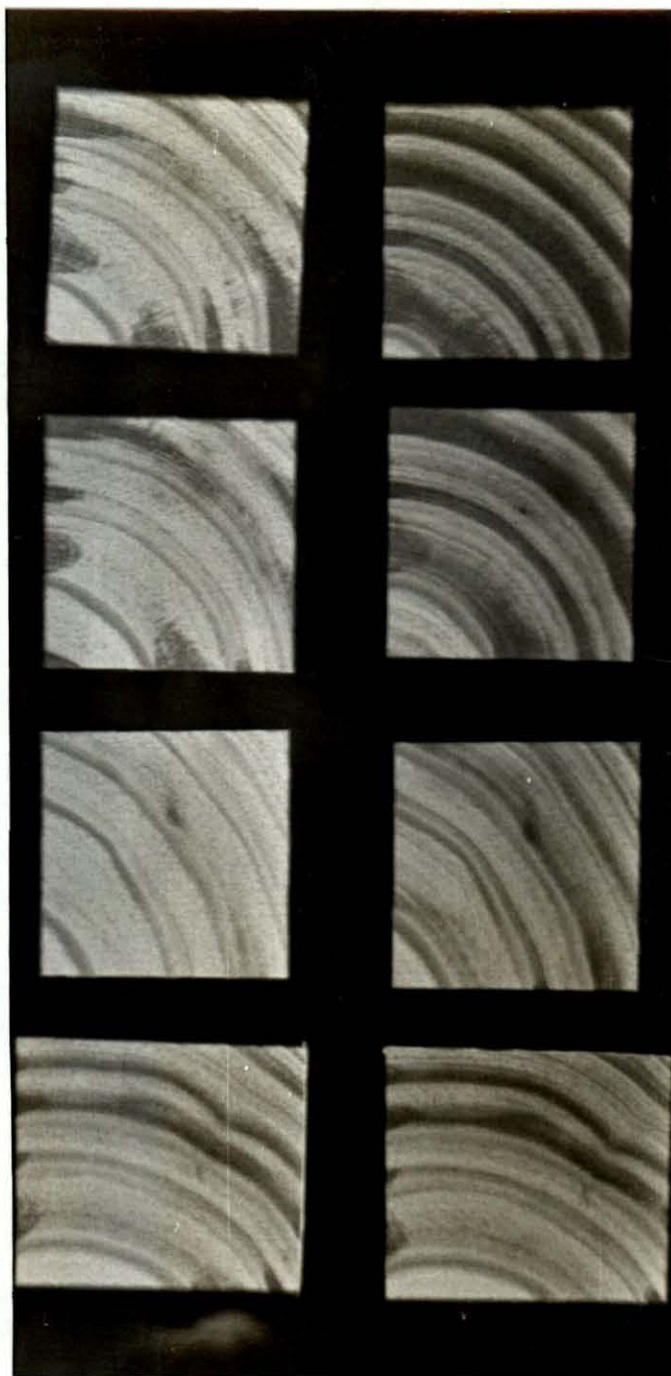
Nas amostras úmidas (linha superior), observam-se os lenhos iniciais mais claros que os tardios, como conseqüência da superioridade do coeficiente de atenuação da água em relação ao da madeira, bem como de uma maior quantidade de água ali presente, conforme se constatou no primeiro experimento. Nas amostras secas (linha inferior), os lenhos tardios, por apresentarem maior quantidade de substância madeira, mostraram-se comparativamente mais claros que os iniciais.

Observa-se que as peças secaram em faixas. Na peça tratada (amostras à direita), verificou-se um pequeno recuo da linha úmida para o interior da madeira logo ao início da secagem, quando o teor de umidade era 153%. Esse recuo é representado pelas faixas mais escuras existentes nas bordas da amostra e sua presença explica o efeito do fluoreto de sódio, determinando um recuo da mancha marrom para as camadas mais internas das peças.

FIGURA 19. RADIOGRAFIAS DAS AMOSTRAS TRATADAS (A DIREITA) E DAS TESTEMUNHAS, EM DIFERENTES FASES DA SECAGEM.

A Figura 20 mostra mais claramente a evolução da secagem, especialmente visível nos lenhos iniciais que, na medida e nos locais que perdem água, vão atenuando uma quantidade menor de radiação e se tornando mais escuros. Esta forma de secagem, distinta daquela que a literatura tradicionalmente relata, justifica porque, para evitar a formação da mancha marrom, as altas temperaturas só podem ser utilizadas quando o teor de umidade da madeira encontra-se abaixo do ponto de saturação das fibras: enquanto há água capilar, esta ocorre tanto no interior como na superfície das peças; sua presença na superfície, sob altas temperaturas, determina a formação das manchas.

No programa de secagem em dois estágios, estudado por TOMASELLI<sup>47</sup> e PEREIRA et al.<sup>30</sup>, as manchas não se formam porque as altas temperaturas só são empregadas quando já não há mais água capilar.



. Amostras mais úmidas à esquerda e mais secas à direita.

FIGURA 20. RADIOGRAFIAS DE AMOSTRAS COLETADAS DE QUATRO PEÇAS, EM DUAS FASES DA SECAGEM.

Depreende-se, portanto, que o fluoreto de sódio atua no controle da mancha marrom através de mecanismos de natureza física ao invés de química, contrariamente ao que afirma CECH<sup>7</sup>. O rebaixamento da tensão superficial do líquido evaporante pode estar envolvido neste processo. Assim, especialmente em consequência de meniscos formados pela presença de bolhas de ar no interior das peças, onde o sal não penetrou, as forças capilares existentes nos meniscos da superfície - mais fracas - não seriam suficientes para repor a água que ali se evapora.

É possível que outros sais citados em literatura atuem segundo mecanismos dessa natureza, físicos ao invés de químicos aos quais alguns autores atribuem sua forma de controle. Esta conclusão permite sugerir o estudo de sais mais baratos e menos tóxicos para o controle da mancha marrom. Permite, ainda, sugerir outros tratamentos, físicos ou mecânicos, que também possam promover a remoção de água da superfície da madeira.

#### 4.5. ESTUDO DE SAIS ALTERNATIVOS

Em seqüência ao experimento anterior, testaram-se as soluções de cloreto de sódio e cloreto de cálcio.

A Tabela 11 mostra as notas atribuídas e as perdas decorrentes da remoção da mancha marrom nos diferentes tratamentos. As Figuras 21 e 22 ilustram os resultados obtidos.

TABELA 11. AVALIAÇÃO DA MANCHA MARROM EM AMOSTRAS TRATADAS COM CLORETO DE SÓDIO E CLORETO DE CÁLCIO.

Concentração	NaCl		CaCl <sub>2</sub>	
	Notas	Perdas	Notas	Perdas
0%	4,5 a	13,0 a	4,7 a	13,6 a
3%	2,6 b	14,5 a	2,4 b	16,7 b

- . Notas seguidas por letras distintas diferenciam-se, pelo teste de Friedman, ao nível de 5% de probabilidade.
- . Valores relativos a perdas, seguidos por letras distintas, diferenciam-se, pelo teste t, a 5% de probabilidade.

Observa-se que ambos os sais reduziram a ocorrência da mancha marrom e, simultaneamente, provocaram um aumento das perdas necessárias para sua remoção, embora a diferença entre as perdas não tenha sido significativa para o cloreto de sódio (Anexos 31 a 34). Esses resultados encontram-se em perfeita consonância com os demais e contribuem para reforçar as conclusões relativas ao mecanismo através do qual se faz o controle da mancha marrom. Fica, também, evidente que outros sais devem ser estudados independentemente da capacidade de inativação de enzimas, de alteração de pH ou de características anti-oxidantes.



FIGURA 21. AMOSTRAS TRATADAS COM CLORETO DE SÓDIO (ACIMA) E RESPECTIVAS TESTEMUNHAS (TEMPERATURA DE SECAGEM: 110°C).



FIGURA 22. AMOSTRAS TRATADAS COM SOLUÇÃO DE CLORETO DE CALCIO (ACIMA) E RESPATIVAS TESTEMUNHAS (TEMPERATURA DE SECAGEM: 110°C).

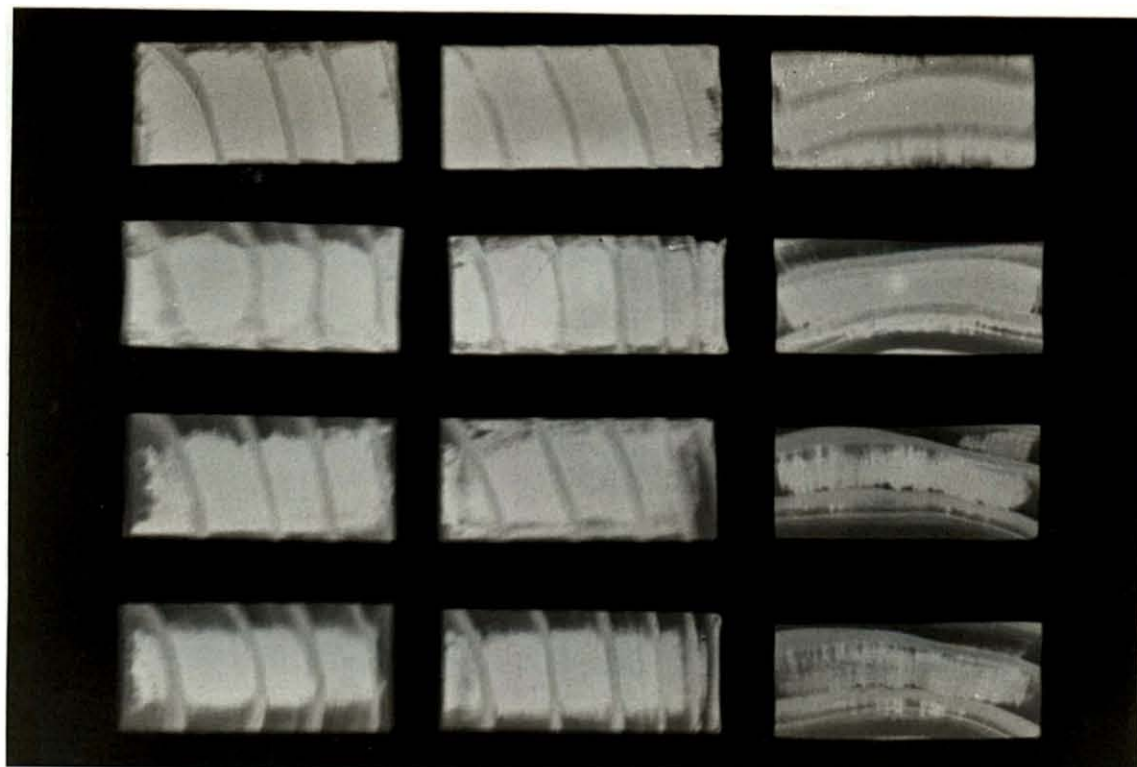
#### 4.6. SECAGEM POR COMPRESSÃO COMO FORMA DE CONTROLE

A Figura 23 ilustra os resultados obtidos e mostra a ausência de manchas no segmento das peças submetido à compressão.



FIGURA 23. AMOSTRAS SUBMETIDAS PARCIALMENTE A COMPRESSÃO, NO SEGMENTO INFERIOR DE CADA PEÇA (TEMPERATURA DE SECAGEM: 110°C).

A Figura 24 revela, através de radiografias, o efeito da compressão no conteúdo de umidade da madeira. Em cada coluna, as amostras pertenciam às mesmas peças.



Primeira linha: testemunhas, antes da secagem.  
Segunda linha: amostras comprimidas, antes da secagem.  
Terceira linha: testemunhas, após 3 horas de secagem.  
Quarta linha: amostras comprimidas, após 3 horas de secagem.

FIGURA 24. RADIOGRAFIAS DAS AMOSTRAS SUBMETIDAS A COMPRESSÃO E RESPECTIVAS TESTEMUNHAS (TEMPERATURA DE SECAGEM: 110°C).



Nas amostras úmidas, observa-se que a compressão determinou um pequeno decréscimo no teor de umidade da madeira (amostras da segunda linha superior), como consequência da eliminação da água superficial, o qual acentuou-se após três horas de secagem a 110°C (amostras da linha inferior). Este fato pode, também, contribuir para explicar a ausência de manchas na posição dos tabiques, comumente observada após a secagem e atribuída por STUTZ<sup>46</sup> à baixa tensão de oxigênio decorrente de umidade e pressão excessivas sob os tabiques.

O tratamento mecânico, por compressão, afigura-se altamente vantajoso em relação àquele com fluoreto de sódio. Este último, além dos problemas de toxidez, que tanto tem preocupado os pesquisadores, apresenta problemas de ordem operacional decorrentes da perda de eficiência com o empilhamento prolongado. O tratamento por compressão não apresenta essas desvantagens e permite uma economia adicional de energia em consequência da eliminação de cerca de 10% do total de água que seria eliminada durante a secagem da madeira, desde a condição úmida até a umidade de equilíbrio, ao redor de 13%; nesta operação, o teor de umidade médio das amostras foi reduzido de 145% para 130%, base peso seco. Outras vantagens podem ser-lhe atribuídas. Desenvolvido para aumentar a permeabilidade da madeira, este tratamento reduziu a ocorrência de colapso, rachaduras e contração em madeira verde de *Betula lutea* ("yellow birch"), seca a alta temperatura (CECH & GOULET<sup>10</sup>), sem prejuízo para as

propriedades mecânicas quando são utilizados níveis adequados de compressão (CECH<sup>8</sup>; CECH & HUFFMAN<sup>9</sup>).

Evidentemente, a disponibilidade desta alternativa está na dependência do desenvolvimento de equipamento e de tecnologia adequados. Aspectos como o nível de compressão, o número e o diâmetro dos rolos compressores, a influência do tratamento nas propriedades físico-mecânicas da madeira seca, dentre outros, deverão ser estudados e definidos.

## 5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A secagem da madeira de *Pinus* oriunda de plantios de rápido crescimento, como aquela utilizada neste trabalho, não ocorre de forma homogênea, nos moldes que a literatura tradicionalmente relata, mas de forma diferenciada e em conformidade com as variações das características anatômicas. A presença de água capilar na superfície da madeira, mesmo em estágios mais avançados do processo de secagem, explica porque as altas temperaturas, nos programas de secagem em dois estágios, só podem ser utilizadas quando o teor de umidade médio encontra-se abaixo do ponto de saturação das fibras.

Dentre os tratamentos químicos relatados em literatura e aqui testados, a imersão da madeira recém-serrada em solução aquosa de fluoreto de sódio a 1%, durante 15 segundos, com posterior empilhamento durante 1 dia, foi o mais adequado para o controle da mancha marrom; as soluções de borato e de carbonato de sódio não foram eficientes.

A mancha marrom tende a ocorrer mais intensamente em madeiras mais espessas e sob temperaturas de secagem superiores; em todas essas condições, a imersão em solução de fluoreto de sódio foi eficiente no controle da mesma.

O mecanismo de ação desse tratamento mostrou-se distinto daquele ao qual a literatura atribui o controle da mancha marrom; é de natureza física ao invés de química: não

impede a formação das manchas, apenas determina com que as mesmas se formem em camadas mais internas da madeira.

Da conclusão anterior depreende-se que outros sais, mais baratos e menos tóxicos, não necessariamente antioxidantes ou inibidores enzimáticos, devem ser pesquisados. Como exemplo, foram testados os tratamentos de imersão em soluções de cloreto de sódio e de cálcio, com resultados satisfatórios, embora não comparáveis àqueles obtidos com fluoreto de sódio.

O processo de secagem por compressão, no entanto, mostrou-se a alternativa mais atraente para o controle da mancha marrom. Esse processo elimina mecanicamente água da superfície da madeira e, conseqüentemente, as manchas não se formam. Sua aplicabilidade a nível industrial está condicionada ao desenvolvimento de equipamento adequado e ao posterior aprimoramento de tecnologia.

## SUMMARY

Brown stain has been a serious limitation to kiln drying *Pinus elliottii* var. *elliottii* lumber under high temperature. Brown stain is produced due to a chemical reaction of cell contents which are transported to the surface of the boards by capilarity and deposited as a solid when the water evaporates. Up to the present stage of development the only practical alternative found to prevent brown stain is to dry down to 30% moisture content using a low temperature schedule. Further drying can be conducted at higher temperatures without causing brown stain. As a result of the utilization of this schedule drying times are much longer and also energy consumption is higher. This research was developed in order to obtain a more comprehensive understanding about the staining process through the study of free water flow and to allow the use of high temperature drying schedules by preventing brown stain. After the study of free water flow by using gamma ray technique, some chemical treatments were tried. The method according to which the treatment prevents staining was further investigated by X-ray technique. The results indicated that drying started in the earlywood layers where moisture content was gradually reduced from the surface to the center of the sample. In a later stage, drying proceeded from springwood towards latewood layers. Even in an advanced stage free water was present at layers very close to the surface. For this reason drying temperature can only be increased when almost all free water has been evaporated. Dipping freshly cut timber for fifteen minutes in water solution of sodium fluoride at 1% was the best treatment to prevent brown stain. Sodium carbonate and sodium borate solutions were also tried without success. The way according to which sodium fluoride treatment works in brown stain control seems to be quite different from that reported in the literature. It seems to be a physical phenomena rather than a chemical one. The utilization of X-ray showed that free water line receded to inner portions of the treated samples in an earlier stage of drying and this seems to be the reason associated to the fact that stain was almost absent in layers close to the surface. Nevertheless, changes in colour of the treated material appeared in deeper portions of the boards. According to these results, new alternatives were tried. Dipping freshly cut samples in sodium and calcium chloride also reduced staining. However, drying wood surface by means of mechanic compression was the most attractive way to prevent brown stain. Additional efforts related to equipment and process must be done before this new technology is made available for industrial use.

## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1 AGUIAR, O.; FERRAZ, E.S.B. Uso da radiação gama na determinação de gradientes de umidade em madeira. Energia Nuclear na Agricultura, v.3, n.2, p.87-99, 1981.
- 2 AGUIAR, O. de; FERRAZ, E.S.B. Análise teórico-experimental dos erros envolvidos na determinação da umidade da madeira por atenuação de radiação gama. Revista Ceres, v.30, n.172, p.399-407, 1983.
- 3 BAI, G.L.; GARRAHAN, P. The temperature and moisture content in lumber during preheating and drying. Wood Science and Technology, v.18, p.121-135, 1984.
- 4 BAILEY, I.W. Oxidizing enzymes and their relation to "sap stain" in lumber. Botanical Gazette, v.50, p.142-147, 1910.
- 5 BROWN, W.H. The causes of chemical stains in timber. Woodworking Industry, v.22, n.7, p.27-28, 1965.
- 6 CATTERICK, J.W.; GILLIES, G.B. Production control of brown stain. Forest Products Journal, v.16, n.11, p.16, 1966.
- 7 CECH, M.Y. New treatment to prevent brown stain in white pine. Forest Products Journal, v.16, n.11, p.23-27, 1966.
- 8 CECH, M.Y. Dynamic transverse compression treatment to improve drying behavior of yellow birch. Forest Products Journal, v.21, n.2, p.41-50, 1971.

- 9 CECH, M.Y.; HUFFMAN, D.R. Dynamic compression results in greatly increased creosote retention in spruce heartwood. Forest Products Journal, v.22, n.4, p.21-25, 1972.
- 10 CECH, M.Y.; GOULET, M. Transverse compression treatment of wood to improve its drying behavior. Forest Products Journal, v.18, n.5, p.90-91, 1968.
- 11 DENIG, J.; HANOVER, S.J.; HART, C.A. Kiln drying southern yellow pine lumber. Raleigh: The North Carolina Agricultural Extension Service, 197\_. 36p. (Publication, AG-402).
- 12 FERRAZ, E.S.B. Determinação da densidade de madeiras por atenuação de radiação gama de baixa energia. IPEF, n.12, p.61-68, 1976.
- 13 FOELKEL, C.E.B.; BRASIL, M.A.M.; BARRICHELO, L.E.G. Métodos para determinação da densidade básica de cavacos para coníferas e folhosas. IPEF, n.2/3, p.65-74, 1971.
- 14 GALVAO, A.P.M.; JANKOWSKY, I.P. Secagem racional da madeira. São Paulo: Nobel, 1985. 111p.
- 15 HART, C.A. The drying of wood. Raleigh: The North Carolina Agricultural Extension Service, 1975. 36p. (Ext. Cir.,471)
- 16 HILDEBRAND, R. Kiln drying of sawn timber. Maschinenbau GmbH: R. Hildebrand, 1970. 198p.
- 17 HULME, M.A. Control of brown stain in eastern white pine with alkaline salts. Forest Products Journal, v.25, n.8, p.38-41, 1975.

- 18 HULME, M.A.; THOMAS, J.F. Stain control in eastern white pine using ammoniacal zinc oxide in mill conditions. Forest Products Journal, v.25, n.6, p.36-39, 1975.
- 19 HULME, M.A.; THOMAS, J.F. Control of brown stain in eastern white pine with reducing agents. Forest Products Journal, v.33, n.9, p.17-20, 1983.
- 20 JANKOWSKY, I.P.; HENRIQUEZ, E.Z. Gradiente de umidade e desenvolvimento de tensões da secagem artificial da madeira de Pinus caribaea var. hondurensis. IPEF, n.24, p.27-32, 1983.
- 21 KANAGAWA, Y.; HATTORI, Y. Non-destructive measurement of moisture distribution in wood with a medical X-ray CT scanner II. Changes in moisture distribution with drying. Journal of the Japan Wood Research Society, v.31, n.12, p.983-989, 1985.
- 22 KAUMAN, W.G. Quelques aspects pratiques du sechage du bois. Courrier de l'Exploitant et du Scieur, n.48, p.1-11, 1983.
- 23 KOCH, P. Utilization of the southern pines. Washington: USDA Forest Service, 1972. 2v. (USDA. Agriculture Handbook, 420).
- 24 LEVITIN, N. Bleaching mineral-stained maple. Forest Products Journal, v.24, n.8, p.28-32, 1974.
- 25 MILLER, D.J.; KNUTSON, D.M.; TOCHER, R.D. Chemical brown staining of Douglas-fir sapwood. Forest Products Journal, v.33, n.4, p.44-48, 1983.
- 26 MILLETT, M.A. Chemical brown stain in sugar pine. Journal of Forest Products Research Society, p.232-236, 1952.



- 27 MORTATTI, J.; FERRAZ, E.S.B. Localização da água nos anéis de crescimento de Pinus taeda durante a secagem. In: ENCONTRO NACIONAL DE SECAGEM (3.:1981:Viçosa). Anais... Viçosa: CENTREINAR/Universidade Federal de Viçosa, 1981. p.108-118.
- 28 OLDHAM, N.D.; WILCOX, W.W. Control of brown stain in sugar pine with environmentally acceptable chemicals. Wood and Fiber, v.13, n.3, p.182-191, 1981.
- 29 PANSHIN, A.J.; ZEEUW, C. de. Textbook of wood technology. 3.ed. New York: McGraw-Hill, 1970. v.1.
- 30 PEREIRA, J.C.D.; TOMASELLI, I.; CORREA, J.B.C. Ocorrência da mancha marrom em madeira serrada de Pinus elliottii Engelm var. elliottii. Boletim de Pesquisa Florestal. (No prelo).
- 31 PEREIRA, J.C.D.; TOMASELLI, I.; CORREA, J.B.C. Controle da mancha marrom em madeira serrada de Pinus elliottii Engelm var. elliottii através da imersão em soluções alcalinas. Boletim de Pesquisa Florestal. (No prelo).
- 32 PETTY, J.A. Relation between immersion time absorption of petroleum distillate in a vacuum-pressure process. Holzforschung, v.29, p.113-118, 1975.
- 33 PLUMB, O.A.; BROWN, C.A.; OLMSTEAD, B.A. Experimental measurements of heat and mass transfer during convective drying of southern pine. Wood Science and Technology, v.18, p.187-204, 1984.
- 34 QUEMÉRÉ, Y. Mesure ponctuelle de l'humidité du bois. Holzforschung, v.36, p.287-294, 1982.

- 35 SANTINI, E.J. Influência da temperatura na taxa de secagem e contração da madeira de Pinus elliottii proveniente de plantios de rápido crescimento. Curitiba: FUPPEF, 1980. 15p. (FUPPEF. Série Técnica,5)
- 36 SEVERO, E.T.D. Efeito da temperatura e da velocidade do ar na secagem de madeira serrada de Pinus elliottii. Curitiba, 1989. 108p. Tese (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná,
- 37 SATTAR, M.A. A review: effects of preservative treatments on drying and effects of drying on preservatives. Journal of the Timber Development Association, v.25, n.4, 1979.
- 38 SHIELDS, J.K.; DESAI, R.L.; CLARKE, M.R. Control of brown stain in kiln-dried eastern white pine. Forest Products Journal, v.23, n.10, p.28-30, 1973.
- 39 SHIELDS, J.K.; DESAI, R.L.; CLARKE, M.R. Ammoniacal zinc oxide treatment as an inhibitor of fungi in pine lumber. Forest Products Journal, v.24, n.2, p.54-57, 1974.
- 40 SHIGO, A.L. Mineral stain. Northern Logger and Timber Processor, v.24, n.8, p.18-19, 1976.
- 41 SIAU, J.F. Flow in wood. New York: Syracuse University Press, 1971. 131p.
- 42 SKAAR, C. Water in wood. New York: Syracuse University Press, 1972. 218p.
- 43 SPOLEK, G.A.; PLUMB, O.A. Capillary pressure in softwoods. Wood Science and Technology, v.15, p.189-199, 1981.
- 44 STAMM, A.J. Wood and cellulose science. New York: Ronald Press, 1964. 549p.

- 45 STAMM, A.J.; NELSON JR., R.M. Comparison between measured and theoretical drying diffusion coefficients for southern pine. Forest Products Journal, v.11, n.11, 1961.
- 46 STUTZ, R.E. Control of brown stain in sugar pine with sodium azide. Forest Products Journal, v.9, p.459-463, 1959.
- 47 TOMASELLI, I. Brown stain in Pinus elliottii sawn wood. In: IUFRO DIVISION 5 MEETING (1988 : São Paulo). Proceedings of wood drying working party sessions. p.94-100.
- 48 TOMASELLI, I. Aspectos físicos da secagem da madeira de Pinus elliottii Engelm acima de 100°C. Curitiba, 1981. 128p. Tese (Professor Titular) - Universidade Federal do Paraná.
- 49 ZABEL, R.A. Lumber stains and their control in northern white pine. Journal of Forest Products Research Society, p.36-38, 1955.

**ANEXOS**

ANEXO 1. ANÁLISE DE VARIÂNCIA RELATIVA AS NOTAS ATRIBUÍDAS  
PELOS CINCO AVALIADORES PARA OS DIFERENTES SAIS.

Causas da variação	GL	SQ	QM	F
Avaliadores (A)	4	16,2596	4,0649	3,16*
Sais (S)	2	137,3517	68,6758	53,34**
Interação (S X A)	8	3,5567	0,4446	0,34ns
Resíduo	1185	1525,6719	1,2875	
Total	1199	1682,8398		

ANEXO 2. COMPARAÇÃO ENTRE AS NOTAS MÉDIAS POR AVALIADOR, PELO  
TESTE DE TUKEY HSD.

Avaliadores	Nº de amostras	Médias
1	240	4,0 a
3	240	4,1 ab
5	240	4,2 ab
2	240	4,3 ab
4	240	4,3 b

\* - Significativo ao nível de 5% de probabilidade.

\*\* - Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

ns - Não significativo.

Médias seguidas por letras distintas diferenciam-se ao nível de 5% de probabilidade.

ANEXO 3. COMPARAÇÃO ENTRE AS MÉDIAS DE SAIS PELO TESTE DE TUKEY HSD.

Sais	Nº de observações	Médias
Fluoreto de sódio	400	3,7 a
Borato de sódio	400	4,4 b
Carbonato de sódio	400	4,5 b

ANEXO 4. ANALISE DE VARIANCIA RELATIVA AS NOTAS ATRIBUIDAS AS AMOSTRAS TRATADAS COM FLUORETO DE SÓDIO.

Causas da variação	GL	SQ	QM	F
Concentração (C)	3	334,3219	111,4406	639,09**
Período (P)	3	60,6069	20,2023	115,85**
Interação (C X P)	9	104,5056	11,6117	66,59**
Resíduo	384	66,9600	0,1744	
Total	399	566,3944		

\*\* - Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

Médias seguidas por letras distintas diferenciam-se ao nível de 5% de probabilidade.

ANEXO 5. TESTE DE FRIEDMAN PARA AS NOTAS MÉDIAS POR PERÍODO RELATIVAS AS AMOSTRAS TRATADAS COM SOLUÇÃO DE FLUORETO DE SÓDIO NA CONCENTRAÇÃO 0%.

Período	Nº de amostras	Posto
1	5	3,80
3	5	2,40
5	5	1,00
7	5	2,80

Teste estatístico: 12,12\*\*

ANEXO 6. COMPARAÇÕES MULTIPLAS, PELO TESTE DE FRIEDMAN, ENTRE AS NOTAS MÉDIAS POR PERÍODO, NA CONCENTRAÇÃO 0%.

Período	Nº de amostras	Médias
5	5	4,6 a
3	5	5,1 a
7	5	5,2 ab
1	5	6,0 b

\*\* - Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

Médias seguidas por letras distintas diferenciam-se ao nível de 5% de probabilidade.

ANEXO 7. TESTE DE FRIEDMAN PARA AS NOTAS MÉDIAS POR PERÍODO RELATIVAS AS AMOSTRAS TRATADAS COM SOLUÇÃO DE FLUORETO DE SÓDIO NA CONCENTRAÇÃO 0,5%.

Período	Nº de amostras	Posto
1	5	1,00
3	5	2,60
5	5	2,80
7	5	3,60

Teste estatístico: 11,61\*\*

ANEXO 8. COMPARAÇÕES MULTIPLAS, PELO TESTE DE FRIEDMAN, ENTRE AS NOTAS MÉDIAS POR PERÍODO, NA CONCENTRAÇÃO 0,5%.

Período	Nº de amostras	Médias
1	5	2,9 a
3	5	3,7 b
5	5	3,9 b
7	5	4,2 b

\*\* - Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

Médias seguidas por letras distintas diferenciam-se ao nível de 5% de probabilidade.



ANEXO 9. TESTE DE FRIEDMAN PARA AS NOTAS MÉDIAS POR PERÍODO RELATIVAS AS AMOSTRAS TRATADAS COM SOLUÇÃO DE FLUORETO DE SÓDIO NA CONCENTRAÇÃO 1%.

Período	Nº de amostras	Posto
1	5	1,00
3	5	3,90
5	5	2,00
7	5	3,10

Teste estatístico: 14,76\*\*

ANEXO 10. COMPARAÇÕES MULTIPLAS, PELO TESTE DE FRIEDMAN, ENTRE AS NOTAS MÉDIAS POR PERÍODO, NA CONCENTRAÇÃO 1%.

Período	Nº de amostras	Médias
1	5	2,0 a
5	5	3,3 b
7	5	3,6 b
3	5	3,8 b

\*\* - Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

Médias seguidas por letras distintas diferenciam-se ao nível de 5% de probabilidade.

ANEXO 11. TESTE DE FRIEDMAN PARA AS NOTAS MÉDIAS POR PERÍODO  
RELATIVAS AS AMOSTRAS TRATADAS COM SOLUÇÃO DE  
FLUORETO DE SÓDIO NA CONCENTRAÇÃO 1,5%.

Período	Nº de amostras	Posto
1	5	1,00
3	5	2,20
5	5	3,00
7	5	3,80

Teste estatístico: 12,84\*\*

ANEXO 12. COMPARAÇÕES MULTIPLAS, PELO TESTE DE FRIEDMAN,  
ENTRE AS NOTAS MÉDIAS POR PERÍODO, NA CONCENTRAÇÃO  
1,5%.

Período	Nº de amostras	Médias
1	5	1,6 a
3	5	2,7 b
5	5	3,3 c
7	5	3,8 c

\*\* - Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

Médias seguidas por letras distintas diferenciam-se ao nível de 5% de probabilidade.

ANEXO 13. ANÁLISE DE REGRESSÃO ENTRE NOTAS E CONCENTRAÇÕES  
 ATRAVÉS DO MODELO MULTIPLICATIVO ( $Y=aX^b$ ), PARA UM  
 DIA DE EMPILHAMENTO.

Causa de variação	GL	SQ	QM	F
Modelo	1	4,9917	4,9917	303,03**
Resíduo	18	0,2965	0,0165	
Total	19	5,2882		

Coefficiente de determinação ( $R^2$ ) = 0,9439

Parâmetro	Estimativa	Valor de t
a	1,7627	33,66**
b	-0,9596	-17,41**

\*\* - Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

ANEXO 14. ANÁLISE DE VARIÂNCIA DAS PERDAS DECORRENTES DA  
REMOÇÃO DA MANCHA MARROM.

Causas da variação	GL	SQ	QM	F
Sal (S)	2	984,3106	492,1553	36,74 **
Período (P)	3	1564,1829	521,3943	38,92 **
Interação (S X P)	6	1027,7479	171,2913	12,79 **
Resíduo	228	3054,5242	13,3970	
Total	239	6630,7656		

ANEXO 15. COMPARAÇÃO DAS PERDAS MÉDIAS POR SAL, ATRAVÉS DO  
TESTE DE TUKEY HSD.

Tratamento	Nº amostras	Perdas
Carbonato de sódio	80	13,2 a
Borato de sódio	80	13,7 a
Fluoreto de sódio	80	17,7 b

\*\* significativo ao nível de 1% de probabilidade.

Médias seguidas por letras distintas diferenciam-se ao nível de 5% de probabilidade.

ANEXO 16. ANÁLISE DE VARIÂNCIA RELATIVA A PERDAS, EM AMOSTRAS  
TRATADAS COM FLUORETO DE SÓDIO.

Causa de variação	GL	SQ	QM	F
Concentração (C)	3	365,3042	121,7681	17,21**
Período (P)	3	1111,9526	370,6509	52,38**
Interação (C X P)	9	93,3059	10,3673	1,46ns
Resíduo	64	452,8943	7,0765	
Total	79	2023,4570		

\*\* - Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

ns - Não significativo.

ANEXO 17. REGRESSAO POLINOMIAL ENTRE PERDAS E CONCENTRAÇÕES  
DAS SOLUÇÕES DE FLUORETO DE SÓDIO.

Causas de variação	GL	SQ	QM	F
Regressão linear	1	333,0990	333,0990	15,27**
Regressão quadrática	1	0,0336	0,0336	0,00ns
Desvios da regressão	1	32,1716	32,1716	1,47ns
Tratamentos	(3)	(365,3042)		
Resíduo	76	1658,1528	21,8178	
Total	79	2023,4570		

Parâmetros	Estimativa	Valor de T
Intersecção	14,9846	17,2056**
Coefficiente angular	3,6502	3,9205**
Coefficiente de determinação ( $R^2$ ) = 0,1646		

\*\* - Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

ns - Não significativo.

ANEXO 18. REGRESSÃO POLINOMIAL ENTRE PERDAS E PERÍODO DE EMPILHAMENTO, PARA AS AMOSTRAS TRATADAS COM FLUORETO DE SÓDIO.

Causas de variação	GL	SQ	QM	F
Regressão linear	1	832,2071	832,2071	69,39**
Regressão quadrática	1	252,9027	252,9027	21,09**
Desvios da regressão	1	26,8428	26,8428	2,24ns
Tratamentos	(3)	(1111,9526)		
Resíduo	76	911,5044	11,9935	
Total	79	2023,4570		

Parâmetros	Estimativa	Valor de T
b <sub>0</sub>	16,8421	12,5822**
b <sub>1</sub>	-2,1136	-2,6424**
b <sub>2</sub>	0,4445	4,5555**

Coefficiente de determinação ( $R^2$ ) = 0,5363

\*\* - Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

ns - Não significativo.

ANEXO 19. REGRESSAO POLINOMIAL ENTRE NOTAS E TEMPERATURAS DE  
SECAGEM PARA AS AMOSTRAS TESTEMUNHAS COM 1" DE  
ESPESSURA.

Causas de variação	GL	SQ	QM	F
Regressão linear	1	26,1333	26,1333	133,47**
Regressão quadrática	1	0,3750	0,3750	1,92ns
Desvios da regressão	1	4,0333	4,0333	20,60**
Tratamentos	(3)	(30,5416)		
Resíduo	20	3,9166	0,1958	
Total	23	34,4582		

Parâmetros	Estimativa	Valor de T
Intersecção	-0,2750	-0,5895ns
Coefficiente angular	0,0467	8,3103**

Coefficiente de determinação ( $R^2$ ) = 0,7584

\*\* - Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

ns - Não significativo.



ANEXO 20. REGRESSAO POLINOMIAL ENTRE NOTAS E TEMPERATURAS DE SECAGEM PARA AS AMOSTRAS TESTEMUNHAS COM 2" DE ESPESSURA.

Causas de variação	GL	SQ	QM	F
Regressão linear	1	41,4187	41,4187	89,96**
Regressão quadrática	1	0,5104	0,5104	1,11ns
Desvios da regressão	1	0,1021	0,1021	0,22ns
Tratamentos	(3)	(42,0312)		
Resíduo	20	9,2083	0,4604	
Total	23	51,2395		

Parâmetros	Estimativa	Valor de T
Intersecção	-0,6792	-1,3405ns
Coefficiente angular	0,0587	9,6324**

Coefficiente de determinação ( $R^2$ ) = 0,8083

\*\* - Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

ns - Não significativo.

ANEXO 21. REGRESSAO POLINOMIAL ENTRE NOTAS E TEMPERATURAS DE SECAGEM PARA AS AMOSTRAS TRATADAS COM 1" DE ESPESSURA.

Causas de variação	GL	SQ	QM	F
Regressão linear	1	1,8750	1,8750	10,98**
Regressão quadrática	1	0,0416	0,0416	0,24ns
Desvios da regressão	1	0,0000	0,0000	0,00ns
Tratamentos	(3)	(1,9196)		
Resíduo	20	3,4166	0,1708	
Total	23	5,3333		

Parâmetros	Estimativa	Valor de T
Intersecção	1,1667	3,8805**
Coefficiente angular	0,0125	3,4536**
Coefficiente de determinação ( $R^2$ ) = 0,3516		

\*\* - Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

ns - Não significativo.

ANEXO 22. REGRESSÃO POLINOMIAL ENTRE NOTAS E TEMPERATURAS DE SECAGEM PARA AS AMOSTRAS TRATADAS COM 2" DE ESPESSURA.

Causas de variação	GL	SQ	QM	F
Regressão linear	1	7,2520	7,2520	46,43**
Regressão quadrática	1	0,2604	0,2604	1,67ns
Desvios da regressão	1	0,1021	0,1021	0,65ns
Tratamentos	(3)	(7,6145)		
Resíduo	20	3,1250	0,1562	
Total	23	10,7395		

Parâmetros	Estimativa	Valor de T
Intersecção	0,5542	1,8355ns
Coefficiente angular	0,0246	6,7637**

Coefficiente de determinação ( $R^2$ ) = 0,6753

\*\* - Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

ns - Não significativo.

ANEXO 23. COMPARAÇÃO ENTRE AS NOTAS ATRIBUIDAS AS AMOSTRAS DE  
DIFERENTES ESPESSURAS, PELO TESTE DE FRIEDMAN.

Espessura	Nº amostras	Posto
1 Polegada	48	1,29
2 Polegadas	48	1,71

Teste estatístico = 13,33\*\*

ANEXO 24. COMPARAÇÃO ENTRE AS NOTAS ATRIBUIDAS AS AMOSTRAS  
TRATADAS E NÃO TRATADAS, PELO TESTE DE FRIEDMAN,  
SOB DIFERENTES CONDIÇÕES.

Temperatura de secagem: 50°C		Espessura da amostra: 1"
Tratamento	Nº amostras	Posto
Testemunhas	6	1,67
Tratadas	6	1,33

Teste estatístico = 2,00 ns

Temperatura de secagem: 50°C		Espessura da amostra: 2"
Tratamento	Nº amostras	Posto
Testemunhas	6	1,67
Tratadas	6	1,33

Teste estatístico = 2,00 ns

\*\* - Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

ns - Não significativo.

## ANEXO 24. CONTINUAÇÃO.

-----		-----	
Temperatura de secagem: 70°C		Espessura da amostra: 1"	
Tratamento	Nº amostras	Posto	
Testemunhas	6	2,00	
Tratadas	6	1,00	
-----			
Teste estatístico = 6,00*			

-----		-----	
Temperatura de secagem: 70°C		Espessura da amostra: 2"	
Tratamento	Nº amostras	Posto	
Testemunhas	6	2,00	
Tratadas	6	1,00	
-----			
Teste estatístico = 6,00*			

-----		-----	
Temperatura de secagem: 90°C		Espessura da amostra: 1"	
Tratamento	Nº amostras	Posto	
Testemunhas	6	2,00	
Tratadas	6	1,00	
-----			
Teste estatístico = 6,00*			

\* - Significativo ao nível de 5% de probabilidade.

## ANEXO 24. CONTINUAÇÃO.

-----  
 Temperatura de secagem: 90°C                      Espessura da amostra: 2"  
 -----

Tratamento	Nº amostras	Posto
Testemunhas	6	2,00
Tratadas	6	1,00

-----  
 Teste estatístico = 6,00\*  
 -----

-----  
 Temperatura de secagem: 110°C                      Espessura da amostra: 1"  
 -----

Tratamento	Nº amostras	Posto
Testemunhas	6	2,00
Tratadas	6	1,00

-----  
 Teste estatístico = 6,00\*  
 -----

-----  
 Temperatura de secagem: 110°C                      Espessura da amostra: 2"  
 -----

Tratamento	Nº amostras	Posto
Testemunhas	6	2,00
Tratadas	6	1,00

-----  
 Teste estatístico = 6,00\*  
 -----

\* - Significativo ao nível de 5% de probabilidade.

ANEXO 25. REGRESSÃO POLINOMIAL ENTRE PERDAS E TEMPERATURAS DE SECAGEM PARA AS AMOSTRAS TESTEMUNHAS COM 1" DE ESPESSURA.

Causas de variação	GL	SQ	QM	F
Regressão linear	1	13,7566	13,7566	2,13ns
Regressão quadrática	1	245,4401	245,4401	38,04**
Desvios da regressão	1	17,0178	17,0178	2,64ns
Tratamentos	(3)	(276,2145)		
Resíduo	20	129,0381	6,4519	
Total	23	405,2526		

Parâmetros	Estimativa	Valor de T
b <sub>0</sub>	-34,0708	-4,1609**
b <sub>1</sub>	1,3130	6,0600**
b <sub>2</sub>	-0,0080	-5,9405**
Coeficiente de determinação (R <sup>2</sup> )=0,6396		Maximante=82,06

\*\* - Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

ns - Não significativo.

ANEXO 26. REGRESSAO POLINOMIAL ENTRE PERDAS E TEMPERATURAS DE SECAGEM PARA AS AMOSTRAS TESTEMUNHAS COM 2" DE ESPESSURA.

Causas de variação	GL	SQ	QM	F
Regressão linear	1	8,3899	8,3899	1,63ns
Regressão quadrática	1	48,0817	48,0817	9,31**
Desvios da regressão	1	10,1559	10,1559	1,97ns
Tratamentos	(3)	(66,6275)		
Resíduo	20	103,2601	5,1630	
Total	23	169,8877		

Parâmetros	Estimativa	Valor de T
b <sub>0</sub>	-14,0731	-1,9504ns
b <sub>1</sub>	0,5926	3,1038**
b <sub>2</sub>	-0,0035	-2,9837**
Coeficiente de determinação (R <sup>2</sup> )=0,3324		Maximante=84,66

\*\* - Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

ns - Não significativo.



ANEXO 27. REGRESSAO POLINOMIAL ENTRE PERDAS E TEMPERATURAS DE SECAGEM PARA AS AMOSTRAS TRATADAS COM 1" DE ESPESSURA.

Causas de variação	GL	SQ	QM	F
Regressão linear	1	5,5470	5,5470	0,41ns
Regressão quadrática	1	42,0290	42,0290	3,14ns
Desvios da regressão	1	25,3001	25,3001	1,89ns
Tratamentos	(3)	(72,8761)		
Resíduo	20	267,8743	13,3937	
Total	23	340,7504		

ANEXO 28. REGRESSAO POLINOMIAL ENTRE PERDAS E TEMPERATURAS DE SECAGEM PARA AS AMOSTRAS TRATADAS COM 2" DE ESPESSURA.

Causas de variação	GL	SQ	QM	F
Regressão linear	1	2,4168	2,4168	0,85ns
Regressão quadrática	1	1,1748	1,1748	0,41ns
Desvios da regressão	1	0,4332	0,4332	0,15ns
Tratamentos	(3)	(4,0248)		
Resíduo	20	57,1690	2,8584	
Total	23	61,1938		

ns - Não significativo.

ANEXO 29. COMPARAÇÃO ENTRE AS PERDAS MÉDIAS DAS AMOSTRAS TRATADAS E DAS TESTEMUNHAS ATRAVÉS DO TESTE T DE STUDENT.

Temperatura de secagem: 50°C		Espessura das amostras: 1"	
Tratamento	Nº amostras	Média de perdas	Valor de t
Testemunhas	6	12,0	-6,87 **
Tratadas	6	23,5	

Temperatura de secagem: 50°C		Espessura das amostras: 2"	
Tratamento	Nº amostras	Média de perdas	Valor de t
Testemunhas	6	6,4	-5,11 **
Tratadas	6	14,4	

Temperatura de secagem: 70°C		Espessura das amostras: 1"	
Tratamento	Nº amostras	Média de perdas	Valor de t
Testemunhas	6	17,7	-4,28 **
Tratadas	6	23,9	

Temperatura de secagem: 70°C		Espessura das amostras: 2"	
Tratamento	Nº amostras	Média de perdas	Valor de t
Testemunhas	6	10,9	-5,76 **
Tratadas	6	14,3	

\*\* - Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

## ANEXO 29. CONTINUAÇÃO.

Temperatura de secagem: 90°C		Espessura das amostras: 1"	
Tratamento	Nº amostras	Média de perdas	Valor de t
Testemunhas	6	20,5	-3,78 **
Tratadas	6	26,2	

Temperatura de secagem: 90°C		Espessura das amostras: 2"	
Tratamento	Nº amostras	Média de perdas	Valor de t
Testemunhas	6	9,7	-5,33 **
Tratadas	6	14,4	

Temperatura de secagem: 110°C		Espessura das amostras: 1"	
Tratamento	Nº amostras	Média de perdas	Valor de t
Testemunhas	6	13,2	-3,26 **
Tratadas	6	21,3	

Temperatura de secagem: 110°C		Espessura das amostras: 2"	
Tratamento	Nº amostras	Média de perdas	Valor de t
Testemunhas	6	8,6	-3,67 **
Tratadas	6	13,5	

\*\* - Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

ANEXO 30. COMPARAÇÃO ENTRE AS PERDAS MÉDIAS EM AMOSTRAS COM UMA E COM DUAS POLEGADAS DE ESPESSURA, ATRAVÉS DO TESTE T DE STUDENT.

Temperatura de secagem: 50°C		Concentração da solução: 0%	
Espessura	Nº amostras	Média de perdas	Valor de t
1"	6	12,0	3,26 **
2"	6	6,4	

Temperatura de secagem: 50°C		Concentração da solução: 1%	
Espessura	Nº amostras	Média de perdas	Valor de t
1"	6	23,5	5,88 **
2"	6	14,4	

Temperatura de secagem: 70°C		Concentração da solução: 0%	
Espessura	Nº amostras	Média de perdas	Valor de t
1"	6	17,7	7,35 **
2"	6	10,9	

\*\* - Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

## ANEXO 30. CONTINUAÇÃO.

Temperatura de secagem: 70°C		Concentração da solução: 1%	
Espessura	Nº amostras	Média de perdas	Valor de t
1"	6	23,9	7,47 **
2"	6	14,3	

Temperatura de secagem: 90°C		Concentração da solução: 0%	
Espessura	Nº amostras	Média de perdas	Valor de t
1"	6	20,5	7,59 **
2"	6	9,7	

Temperatura de secagem: 90°C		Concentração da solução: 1%	
Espessura	Nº amostras	Média de perdas	Valor de t
1"	6	26,2	11,36 **
2"	6	14,4	

Temperatura de secagem: 110°C		Concentração da solução: 0%	
Espessura	Nº amostras	Média de perdas	Valor de t
1"	6	13,2	3,20 **
2"	6	8,6	

\*\* - Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

## ANEXO 30. CONTINUAÇÃO.

Temperatura de secagem: 110°C		Concentração da solução: 1%	
Espessura	Nº amostras	Média de perdas	Valor de t
1"	6	21,3	3,27**
2"	6	13,5	

ANEXO 31. COMPARAÇÃO ENTRE AS NOTAS ATRIBUIDAS AS AMOSTRAS TRATADAS COM CLORETO DE SÓDIO E AS TESTEMUNHAS, PELO TESTE DE FRIEDMAN.

Concentração	Nº amostras	Posto
0%	10	1,80
3%	10	1,20

Teste estatístico = 4,5\*

ANEXO 32. COMPARAÇÃO ENTRE AS NOTAS ATRIBUIDAS AS AMOSTRAS TRATADAS COM CLORETO DE CALCIO E AS TESTEMUNHAS, PELO TESTE DE FRIEDMAN.

Concentração	Nº amostras	Posto
0%	10	1,85
3%	10	1,15

Teste estatístico = 5,4\*

\* - Significativo ao nível de 5% de probabilidade.

\*\* - Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

ANEXO 33. COMPARAÇÃO DAS PERDAS MÉDIAS ENTRE AMOSTRAS TRATADAS COM SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO E TESTEMUNHAS, ATRAVÉS DO TESTE T DE STUDENT.

Tratamento	Nº amostras	Média de perdas	Valor de t
0%	10	13,0	-1,33 ns
3%	10	14,5	

ANEXO 34. COMPARAÇÃO DAS PERDAS MÉDIAS ENTRE AMOSTRAS TRATADAS COM SOLUÇÃO DE CLORETO DE CÁLCIO E TESTEMUNHAS, ATRAVÉS DO TESTE T DE STUDENT.

Tratamento	Nº amostras	Média de perdas	Valor de t
0%	10	13,5	-2,23 *
3%	10	16,7	

\* - Significativo ao nível de 5% de probabilidade.

ns - Não significativo.