



Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Florestas
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

ISSN 1676-9449

Outubro, 2004



Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 18

**Controle da mancha marrom
através da imersão da madeira
recém-serrada de *Pinus elliottii*
Engelm var. *elliottii* em
soluções aquosas de fluoreto
de sódio**

José Carlos Duarte Pereira
Ivan Tomaselli

FL 4402

Colombo, PR
2004

República Federativa do Brasil

Luiz Inácio Lula da Silva

Presidente

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

Roberto Rodrigues

Ministro

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa

Conselho de Administração

José Amauri Dimázio

Presidente

Clayton Campanhola

Vice-Presidente

Nome dos membros

Alexandre Kalil Pires

Ernesto Paterniani

Hélio Tollini

Luis Fernando Rigato Vasconcellos

Diretoria Executiva da Embrapa

Clayton Campanhola

Diretor-Presidente

Gustavo Kauark Chianca

Herbert Cavalcante de Lima

Mariza Marilena Tanajura Luz Barbosa

Diretores-Executivos

Embrapa Florestas

Moacir José Sales Medrado

Chefe Geral

Miguel Haliski

Chefe Adjunto de Administração

Luciano Javier Montoya Vilcahuamann

Chefe Adjunto de Pesquisa e Desenvolvimento

Antonio Maciel Botelho Machado

Chefe Adjunto de Comunicação, Negócios e Apoio

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Florestas

Estrada da Ribeira, km 111

Caixa Postal 319

Fone/ Fax: (41) 675-5600

Home page: <http://www.cnpf.embrapa.br>

E-mail (sac): sac@cnpf.embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: Luciano Javier Montoya Vilcahuaman

Secretária-Executiva: Cleide da S. N. Fernandes de Oliveira

Membros: Antônio Carlos de S. Medeiros, Edilson Batista de Oliveira, Erich Gomes Schaitza, Honorino Roque Rodigheri, Jarbas

Yukio Shimizu, José Alfredo Sturion, Patricia Póvoa de Mattos,

Sérgio Ahrens, Susete do Rocio C. Penteadó

Supervisor editorial: Sérgio Gaiad

Normalização bibliográfica: Lidia Woronkoff e Elizabeth Câmara

Trevisan

Revisão gramatical: Ralph D. M. de Souza

Editoração eletrônica: Cleide da S. N. Fernandes de Oliveira

1ª edição

1ª impressão (2004): 500 exemplares

Todos os direitos reservados.

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei no 9.610).

CIP – Brasil. Catalogação-na-publicação.

Embrapa Florestas

Pereira, José Carlos Duarte.

Controle da mancha marrom através da imersão da madeira recém-serrada de *Pinus elliottii* Engelm var. *elliottii* em soluções aquosas de fluoreto de sódio / José Carlos Duarte Pereira, Ivan Tomaselli. - Colombo : Embrapa Florestas, 2004.

16 p. - (Embrapa Florestas. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento ; 18).

ISSN 1676-9449

1. *Pinus elliottii* – Doença - Controle. 2. Madeira - mancha marrom – Controle. I. Tomaselli, Ivan. II. Série.

CDD 634.9751 (21. ed.)

© Embrapa 2004

Sumário

RESUMO	5
1. INTRODUÇÃO	6
2. MATERIAL E MÉTODOS	8
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	10
4. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	14
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	15

Controle da mancha marrom através da imersão da madeira recém-serrada de *Pinus elliottii* Engelm var. *elliottii* em soluções aquosas de fluoreto de sódio

José Carlos Duarte Pereira¹

Ivan Tomaselli²

RESUMO

Como forma de controle da mancha marrom, durante a secagem da madeira serrada de *Pinus elliottii* var. *elliottii* sob altas temperaturas, estudou-se o efeito do pré-tratamento com fluoreto de sódio. Foram testados quatro concentrações e quatro períodos de empilhamento. Os resultados foram analisados através do teste não paramétrico de Friedmann e de regressão. O melhor tratamento foi a imersão da madeira recém-serrada em solução aquosa de fluoreto de sódio, a 1% em peso, durante 15 segundos. Todavia, o mecanismo de controle, investigado por radiologia, é de natureza 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 e não sejam visíveis após a remoção das camadas superficiais por aplainamento.

Palavras-chave: secagem; mancha marrom.

¹ Engenheiro-Agrônomo, Doutor, Pesquisador da Embrapa Florestas. jcarlos@cnpf.embrapa.br

² Engenheiro Florestal, Doutor, Professor da Universidade Federal do Paraná.

Control of brown stain by immersion of slash pine sawn wood in sodium fluoride water solutions

ABSTRACT

The effect of dip treatment in sodium fluoride solutions was studied in order to control brown stain during kiln drying slash pine sawn wood at high temperature. Four concentrations and four solid piling periods after treatment were evaluated. Results were analysed according to the Friedmann test and regression analysis. Dipping freshly cut timber for fifteen seconds in water solution at 1% in weight was the best treatment. The way according to which sodium fluoride treatment works in brown stain control seems to be physical instead of a chemical one. Wet 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.

Key words: slash pine; kiln drying; brown stain.

1. INTRODUÇÃO

A secagem da madeira de algumas espécies do gênero *Pinus*, sob altas temperaturas, tem sido limitada pela ocorrência da mancha marrom. 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, 1952). 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 exhibir a mancha marrom. 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, dependendo das dimensões consideradas.

A ocorrência dessa mancha 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., 1983). No Brasil, encontram-se referências relativas a *Pinus elliottii* var. *elliottii* e *Pinus taeda* (Tomaselli, 1988; Pereira et al., 1993a; Pereira et al., 1993b).

As evidências da participação de enzimas no processo de formação da mancha marrom foram obtidas por Bailey (1910), ao inibi-las 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 (1959) chegou à mesma conclusão ao impedir o processo por inativação térmica a 85 °C durante quinze minutos.

Vários tratamentos químicos têm sido estudados, como forma de controle da mancha marrom. A grande maioria deles visou o bloqueio da reação enzimática inicial.

Stutz (1959) 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. Aquele autor considerou 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 menziesii* (Miller et al., 1983) e para *Pinus elliottii* var. *elliottii* (Tomaselli, 1988).

Por considerar a azida de sódio um produto muito tóxico, Cech (1966) 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 (0,4%). Resultados semelhantes foram, posteriormente, obtidos por Catterick & Gillies (1966) 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 (1975) 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. Não o foram, entretanto, para aquelas tratadas sete dias após o

desdobro. No Brasil, os estudos conduzidos por Pereira et al. (1993b), com os mesmos sais, com madeira serrada de *Pinus elliottii* var. *elliottii*, não revelaram resultados satisfatórios.

Este trabalho foi desenvolvido com os objetivos de: a) estudar o efeito do pré-tratamento da madeira recém-serrada de *Pinus elliottii* Engelm var. *elliottii*, por imersão em soluções aquosas de fluoreto de sódio; b) definir a concentração e o período de empacotamento mais adequados e c) esclarecer os mecanismos envolvidos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido com madeira recém-serrada de árvores recém-abatidas de *Pinus elliottii* Engelm var. *elliottii*, com 12 anos de idade, plantadas nas dependências do Centro Nacional de Pesquisa de Florestas - CNPF/EMBRAPA.

Amostras com 50 mm de espessura, 100 mm de largura e 150 mm de comprimento, foram imersas durante quinze segundos em soluções aquosas de fluoreto de sódio, nas concentrações de 0%, 0,5%, 1,0% e 1,5%, em peso. Após a imersão, essas amostras foram empilhadas durante 1, 3, 5 e 7 dias, num total de 16 tratamentos repetidos cinco vezes, sob um delineamento de 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. Por comparação, todas as amostras receberam duas notas de cada avaliador, uma para cada face, tendo-se, posteriormente, calculado a média aritmética entre ambas.

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.

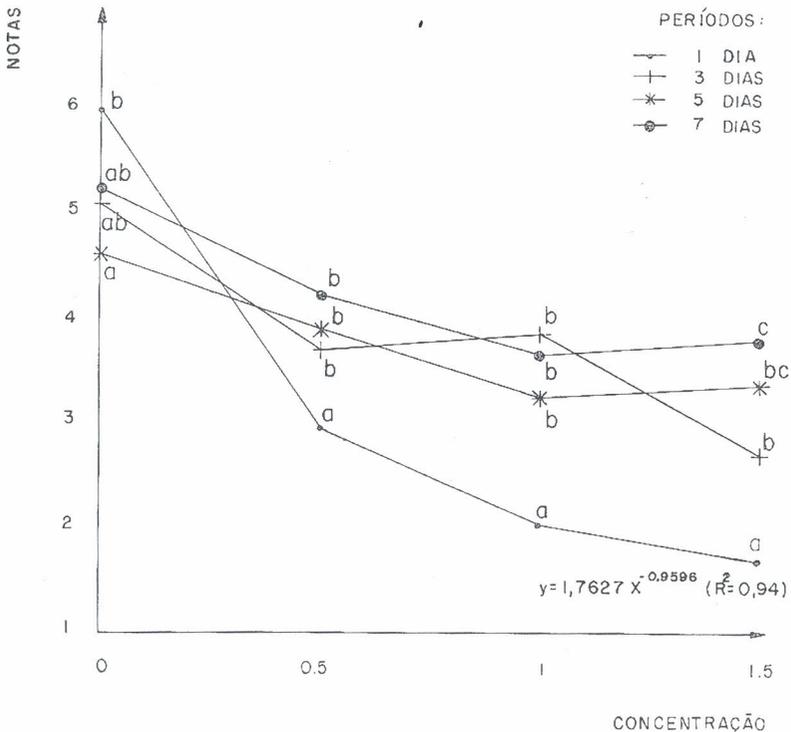
Adicionalmente, foram avaliadas e analisadas as perdas em espessura necessárias para a eliminação da mancha marrom, as quais encontram-se intimamente relacionadas com a profundidade que a mesma atinge. Para tanto, após a medição das espessuras em seus quatro vértices, as amostras foram lixadas até a 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 espessura inicial. Esses dados foram analisados através de regressão polinomial, em função da concentração e do período de empilhamento.

Para o estudo do mecanismo de ação do fluoreto de sódio no controle da mancha marrom, utilizaram-se duas peças de secção transversal de 50 mm por 50 mm e comprimento de 450 mm. A primeira delas foi imersa em solução aquosa de fluoreto de sódio (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. Ao início e em diferentes fases da secagem foram retiradas amostras com 25 mm 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 240 mm por 300 mm. A distância foco-objeto foi 1,5 m. 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. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 ilustra as notas correspondentes aos diferentes tratamentos, cada uma das quais representa a média de vinte e cinco valores (cinco avaliadores e cinco repetições). Observa-se que o período de empilhamento mais adequado foi o de um dia, tendo proporcionado as menores notas em todas as concentrações, com exceção das testemunhas que não receberam fluoreto (concentração 0%). Para esse período, as notas foram analisadas através de regressão, em função da concentração da solução. Dentre os modelos testados, o que proporcionou o melhor ajuste foi o multiplicativo ($Y = 1,7627 X^{-0,9596}$; $R^2 = 0,9439$; $F = 303,03^{**}$).



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

Figura 1. Notas relativas às amostras tratadas com fluoreto de sódio, em função da concentração das soluções, para cada período de empilhamento.

Embora a solução com concentração de 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 (Figura 2).

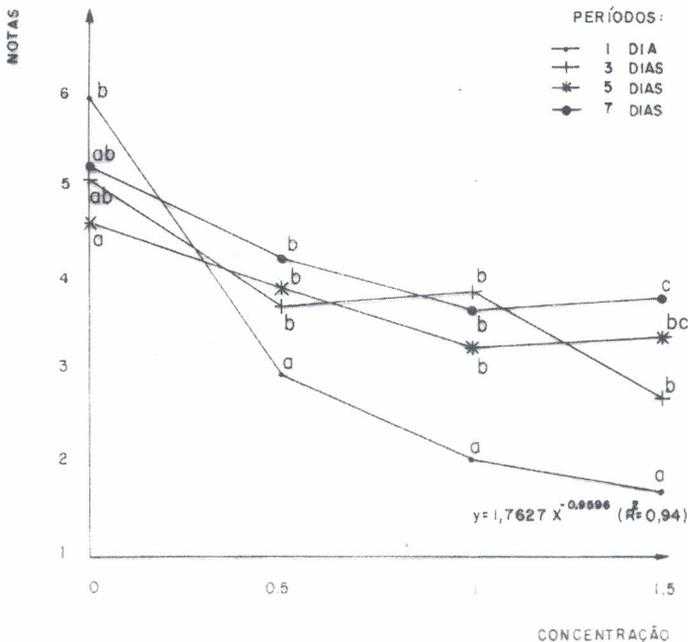


Figura 2. Amostras tratadas com solução de fluoreto de sódio (1,0%) e empilhadas durante um dia (acima) e respectivas testemunhas.

A Tabela 2 apresenta os valores relativos às perdas em espessura após a remoção da mancha. A análise de variância revelou diferenças significativas entre concentrações ($F=17,21^{**}$) e entre períodos de empilhamento ($F=52,38^{**}$), mas não para a interação entre ambos ($F= 1,46$ n.s.).

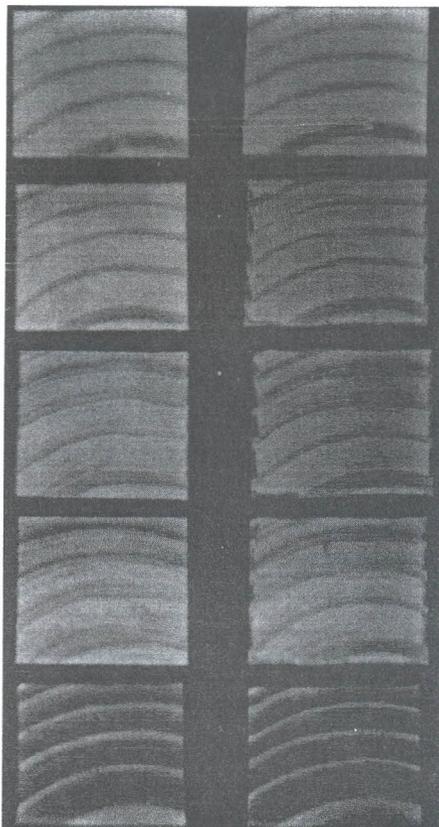
Tabela 2. Perdas em espessura, expressas em porcentagem, decorrentes da remoção da mancha marrom.

Concentração de fluoreto de sódio (%)	Período de empilhamento			
	1 dia	3 dias	5 dias	7 dias
0,0	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

A análise dessa variável através de regressão polinomial mostrou relação significativa com a concentração da solução ($Y = 14,9846 + 3,6502 X$; $F = 15,27^{**}$) e com o período de empilhamento ($Y = 16,8421 - 2,1136 X + 0,4445 X^2$; $F = 21,09^{**}$). 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 (1966), que também constatou um expressivo aprofundamento da mancha marrom em madeira de *Pinus strobus* com a extensão do período de empilhamento.

Uma observação a ser ressaltada é que o tratamento por imersão em solução de fluoreto de sódio determinou uma redução na ocorrência da mancha marrom, expressa pela redução da média das notas, e um aumento simultâneo nas perdas em espessura necessárias para removê-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.

A Figura 3 ilustra as radiografias obtidas durante a secagem de amostras tratadas e não tratadas. Nas amostras úmidas (posição superior da Figura), observam-se os lenhos iniciais mais claros que os tardios, como consequência 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.



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

Figura 3. Radiografias das amostras tratadas (à direita) e das testemunhas, em diferentes fases da secagem.

Nas amostras secas (posição inferior), por apresentarem maior quantidade de madeira por volume, os lenhos tardios mostraram-se 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 de vaporização 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.

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 (1966). O rebaixamento da tensão superficial do líquido evaporante pode estar envolvido neste processo. Assim, especialmente em conseqüência 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 que outros tratamentos, físicos ou mecânicos, como a compressão dinâmica, que também possam promover a remoção de água da superfície da madeira sejam estudados.

4. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

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 adequada para o controle da mancha marrom.

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 que as mesmas se formem em camadas mais internas da madeira.

Da conclusão anterior depreende-se que a utilização de outros sais, mais baratos e menos tóxicos, não necessariamente antioxidantes ou inibidores enzimáticos, deve ser pesquisada quanto a sua eficiência no controle da mancha marrom.

5.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAILEY, I. W. Oxidizing enzymes and their relation to "sap stain" in lumber. **Botanical Gazette**, v. 50, p. 142-147, 1910.

CATTERICK, J. W.; GILLIES, G. B. Production control of brown stain. **Forest Products Journal**, v. 16, n. 11, p. 16, 1966.

CECH, M. Y. New treatment to prevent brown stain in white pine. **Forest Products Journal**, v. 16, n. 11, p. 23-27, 1966.

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.

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.

MILLETT, M. A. Chemical brown stain in sugar pine. **Journal of Forest Products Research Society**, p. 232-236, 1952.

PEREIRA, J. C. D.; TOMASELLI, I.; CORRÊA, 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**. Colombo, n. 26/27, p. 49-53, 1993a.

PEREIRA, J. C. D.; TOMASELLI, I.; CORRÊA, J. B. C. Ocorrência da mancha marrom em madeira serrada de *Pinus elliottii* Engelm var. *elliottii*. **Boletim de Pesquisa Florestal**, Colombo, n. 26/27, p. 41-47, 1993b.

STUTZ, R. E. Control of brown stain in sugar pine with sodium azide. **Forest Products Journal**, v. 9, p. 459-463, 1959.

TOMASELLI, I. Brown stain in *Pinus elliottii* sawn wood. In: IUFRO DIVISION 5 CONFERENCE, 1988, São Paulo. **All division 5 conference: proceedings**. São Paulo: IBDF, 1988. v. 2, p. 128. Poster.