

MÉTODOS PRÁTICOS DE TRATAMENTO PRESERVATIVO DE  
MOIRÕES ROLIÇOS DE *Dinus caribaea* MORELET  
VAR *hondurensis* BAR et GOLF

JAN PETER PAUL WEHR

Orientador : Dr. ENNIO SILVA LEPAGE

Dissertação apresentada à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Florestal.

PIRACICABA  
Estado de São Paulo - Brasil  
Novembro - 1985

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos:

- . Ao Dr. **Ennio Silva Lepage** pela excelente orientação, dedicação e estímulo constantes oferecidos durante todo o desenvolvimento deste trabalho.
- . Ao professor **Ivaldo Pontes Jankowsky** pelo apoio valioso prestado como co-orientador para a realização da presente pesquisa.
- . Aos amigos **Josué Martins Neto** e **Antonio Marco França de Oliveira** da Divisão de Madeiras do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. - IPT, pelo auxílio e colaboração durante a realização das análises químicas.
- . Ao colega **João Alberto Câmara Sodré**, pesquisador do Centro Técnico em Celulose e Papel do IPT, pelo auxílio prestado no planejamento e análise estatística do experimento.

- . Aos funcionários do Centro de Informática na Agricultura da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"-ESALQ, pela orientação e utilização do computador para a análise estatística dos dados.
- . A todos os colegas e amigos da Divisão de Madeiras do IPT e a todos os professores e funcionários do Departamento de Silvicultura da ESALQ que colaboraram na realização deste trabalho.
- . Ao Instituto Florestal do Estado de São Paulo pela doação da madeira para o presente estudo.
- . Ao Conselho Nacional de Pesquisas, CNPq, pela bolsa concedida e ao Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal, pelo financiamento deste projeto de pesquisa.
- . A todos aqueles que colaboram direta ou indiretamente para a execução deste trabalho.
- . E a meu pai **Wilhelm Wehr** e a minha mãe **Gesine Wehr**, pelo estímulo e apoio constantes durante toda a realização do presente trabalho.

MÉTODOS PRÁTICOS DE TRATAMENTO PRESERVATIVO DE MOIRÕES ROLIÇOS  
DE *Pinus caribaea* MORELET VAR *Hondurensis* BAR et GOLF

AUTOR: Jan Peter Paul Wehr

ORIENTADOR: Dr. Ennio Silva Lepage

RESUMO

Nesse trabalho é estudado o tratamento preservativo por processos práticos de moirões roliços de *Pinus caribaea* var *hondurensis*. Foi utilizada madeira resultante de um primeiro desbaste, realizado em reflorestamento, considerado de rápido crescimento.

Os processos escolhidos foram o de substituição da seiva, para madeira verde, recém-cortada, e o de banho frio, para madeira seca. Foram testados três preservativos hidrossolúveis comerciais, o CCA, a base de cobre, cromo e arsênio; o CCB, a base de cobre, cromo e boro e o FCAP, a base de flúor, cromo, arsênio e dinitrofenol.

A eficiência dos processos de tratamento para os três preservativos foi avaliada pela penetração,



e distribuição dos ingredientes ativos na madeira. Como atividade decorrente deste trabalho, será instalado um campo de apodrecimento com a finalidade de determinar a durabilidade dos moirões em condições reais de uso.

Foram efetuados três tratamentos consecutivos utilizando uma mesma solução de tratamento, para os dois processos e para os três preservativos escolhidos. Estas soluções foram analisadas quimicamente para verificar se ocorreram alterações no teor de ingredientes ativos, desbalanceamento e mudança de pH.

Do ponto de vista técnico, os dois processos são viáveis para o preservativo FCAP, não sendo indicados para o preservativo CCA. O preservativo CCB pode ser utilizado para o processo de substituição da seiva.

Foram observadas alterações químicas nas soluções de tratamento, tanto no teor de ingredientes ativos, como de pH, após as reutilizações. Estas mudanças foram muito significativas para o preservativo CCA, sendo muito pequenas para o FCAP, ocupando o CCB uma posição intermediária.

O tratamento de *Pinus caribaea* var *hondurensis* por estes processos práticos, apesar dessa madeira apresentar boa permeabilidade e aparentar fácil tratabilidade, apresentou, na prática, uma série de problemas técnicos que são analisados e discutidos no presente estudo.

**NON PRESSURE PRESERVATIVE TREATMENT OF ROUND FENCE POSTS  
OF *Pinus caribaea* MORELET VAR *hondurensis* BAR et GOLF**

AUTHOR : *Jan Peter Paul Wehr*

ADVISER: *Dr. Ennio Silva Lepage*

**SUMMARY**

The preservative treatment by non-pressure methods for round fence posts of *Pinus caribaea* var *hondurensis* was investigated. The wood used for the present study was obtained from the first thinning exploitation of a reforestation.

The sap displacement method, also called trough or barrel method, for green wood and the cold soaking or steeping method for dry wood were studied. The waterborne preservatives CCA (Chromated Copper Arsenate), CCB (Chromated Copper Borate) and FCAP (Fluor Chrome Arsenate Phenol) were tested.

The efficiency of the two preservative treatments and the three preservatives was evaluated by means of penetration, retention and distribution of the

active ingredients in the wood. A test plot will be installed to determine the durability of the fence posts in service conditions.

Three consecutive treatments with the same treating solution were carried out. These treating solutions were chemically analysed to verify if there were any changing of the rate of active ingredients and the pH value.

The two treating methods are possible from the technical point of view for the FCAP preservative, and are not indicated for the CCA preservative. The CCB preservative may be used preferably for the sap displacement method.

Some chemical changes in the rate of active ingredients and the pH value of the treating solutions were observed. These changes were more significant for the CCA preservative. For the FCAP preservative practically no changes have been observed.

## ÍNDICE

	Pág.
1. INTRODUÇÃO .....	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	12
2.1. Importância da preservação de madeira ..	12
2.2. Moirões de cerca .....	14
2.2.1. Importância e utilizações .....	14
2.2.2. Matérias primas .....	16
2.2.3. Aspectos econômicos .....	18
2.3. Métodos de tratamento "sem pressão" ....	19
2.3.1. Considerações gerais .....	19
2.3.2. Mecanismos de absorção .....	21
2.4. Preservativos hidrossolúveis .....	24
2.4.1. Considerações gerais .....	24
2.4.2. Reações de fixação dos preservati vos na madeira .....	26
2.5. Fatores que influenciam o tratamento ...	27
2.5.1. Madeira .....	28
2.5.2. Solução de tratamento .....	32
2.5.3. Processo de tratamento .....	35
2.6. Controle de qualidade .....	36
2.6.1. Importância .....	36
2.6.2. Métodos utilizados .....	38
3. MATERIAL E MÉTODOS .....	39
3.1. Madeira .....	39
3.1.1. Características gerais .....	39

	.x.
3.1.2. Propriedades físico-mecânicas, ...	40
3.1.3. Descrição anatômica .....	41
3.1.3.1. Descrição macroscópica .	41
3.1.3.2. Descrição microscópica .	42
3.1.4. Origem da madeira .....	44
3.1.5. Preparo dos moirões , ... ..	45
3.2. Ensaio s preliminares .....	48
3.2.1. Processo de banho frio .....	48
3.2.2. Processo de substituição da seiva	50
3.3. Preservativos .....	50
3.3.1. Preservativos utilizados .....	50
3.3.2. Composição química dos preservati <u>v</u> os utilizados .....	51
3.3.3. Preparo das soluções de tratamen <u>t</u> o .....	52
3.4. Métodos de tratamento .....	53
3.4.1. Processo de banho frio .....	54
3.4.2. Processo de substituição da seiva	55
3.5. Amostragem .....	57
3.5.1. Amostragem da madeira tratada ...	57
3.5.2. Amostras das soluções de tratamen <u>t</u> o .....	60
3.6. Análises químicas .....	61
3.6.1. Análises colorimétricas .....	61
3.6.2. Análises químicas quantitativas .	63
3.6.2.1. Preparo das amostras de madeira .....	65
3.6.2.2. Preparo das soluções ...	66
3.6.2.3. Leitura de concentra <u>ç</u> ão .....	68
3.6.2.4. Determinação da massa es <u>pe</u> cífica aparente .....	70
3.6.2.5. Outras análises químicas	71

3.6.2.6. Cálculo de retenção e teor da solução .....	71
3.6.3. Determinação do pH das soluções de tratamento .....	73
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	74
4.1. Ensaio preliminar .....	74
4.1.1. Processo de banho frio .....	74
4.1.2. Processo de substituição da seiva .....	75
4.2. Tempo de tratamento .....	76
4.3. Distribuição do preservativo .....	81
4.4. Penetração do preservativo .....	89
4.4.1. Considerações gerais .....	89
4.4.2. Análise estatística .....	89
4.4.3. Comparação das médias de penetração entre os preservativos .....	90
4.4.4. Comparação das médias de penetração entre as posições ao longo da peça .....	99
4.5. Retenção de preservativo .....	103
4.5.1. Considerações gerais .....	103
4.5.2. Análise estatística .....	103
4.6. Solução preservativa .....	108
4.6.1. Desbalanceamento das soluções .....	108
4.6.1.1. Processo de banho frio .....	108
4.6.1.2. Processo de substituição da seiva .....	109
4.6.2. Variação do pH .....	116
4.7. Sugestões para novas pesquisas .....	120
5. CONCLUSÕES .....	122

6. LITERATURA CITADA .....	128
APÊNDICE 1. DETERMINAÇÕES QUÍMICAS .....	152
APÊNDICE 2. ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	182
APÊNDICE 3. ASPECTOS ECONÔMICOS .....	208

## L I S T A   D E   T A B E L A S

Nº	Título	Pág.
01	Plantios efetuados de <i>Pinus</i> spp. no Estado de São Paulo e Brasil, e a área total reflorestada em hectares através de incentivos fiscais .....	04
02	Dados do desenvolvimento para algumas espécies e variedades de <i>Pinus</i> aos 15 anos de idade na região de Agudos-SP. ....	07
03	Produção de moirões de cerca tratados no Brasil entre 1978 a 1983 .....	15
04	Número de moirões utilizados por tratamento e por repetição .....	47
05	Quantidade de preservativo utilizada para o preparo de cada 100 litros de solução. ....	52
06	Quantidade de discos utilizados para a análise da penetração e distribuição do preservativo nos moirões .....	62
07	Quantidade de análises químicas quantitativas, efetuadas nos moirões e nas soluções preservativas .....	64



08	Diluição com as soluções de tratamento para efetuar a leitura de concentração no espectrofotômetro de absorção atômica .....	67
09	Condições de operação do espectrofotômetro de absorção atômica para os elementos cobre, cromo e arsênio .....	69
10	Tempo em dias, para se atingir a retenção nominal de 6,0 kg de i.a./m <sup>3</sup> , pelo processo de banho frio, usando os preservativos CCA,CCB e FCAP (obs: foram considerados os dados obtidos na primeira repetição) .....	77
11	Tempo em dias para se atingir a retenção nominal de 6,0 kg de i.a./m <sup>3</sup> , pelo processo de substituição da seiva para os preservativos CCA,CCB e FCAP (obs: foram considerados os dados médios obtidos nas três repetições) .....	77
12	Distribuição do preservativo CCA por moirão, nos discos, ao longo da peça, para o método do banho frio .....	83
13	Distribuição do preservativo CCB por moirão, nos discos, ao longo da peça, para o método do banho frio .....	84

14	Distribuição do preservativo FCAP por moirão, nos discos, ao longo da peça, para o método do banho frio .....	85
15	Distribuição do preservativo CCA por moirão, nos discos, ao longo da peça, para o método da substituição da seiva	86
16	Distribuição do preservativo CCB por moirão, nos discos, ao longo da peça, para o método da substituição da seiva	87
17	Distribuição do preservativo FCAP por moirão, nos discos, ao longo da peça, para o método da substituição da seiva	88
18	Penetração em mm dos elementos químicos por moirão e ao longo da peça para o preservativo CCA, pelo método do banho frio .....	92
19	Penetração em mm dos elementos químicos por moirão e ao longo da peça para o preservativo CCB, pelo método do banho frio .....	93
20	Penetração em mm dos elementos químicos por moirão e ao longo da peça para o preservativo FCAP, pelo método do banho frio .....	94

21	Penetração em mm dos elementos químicos por moirão e ao longo da peça para o preservativo CCA, pelo de substituição da seiva	95
22	Penetração em mm dos elementos químicos por moirão e ao longo da peça para o preservativo CCB, pelo da substituição da seiva .....	96
23	Penetração em mm dos elementos químicos por moirão e ao longo da peça para o preservativo FCAP, pelo método de substituição da seiva .....	97
24	Penetração média, em mm, dos elementos químicos ao longo da peça por tratamento e preservativo .....	98
25	Retenção em kg de i.a/m <sup>3</sup> de madeira para o preservativo CCA .....	100
26	Retenção em kg de i.a/m <sup>3</sup> de madeira para o preservativo CCB. ....	101
27	Retenção em kg de i.a/m <sup>3</sup> de madeira para o preservativo FCAP	102
28	Liminares para toxidez de alguns fungos apodrecedores do grupo Basidiomycetes, de comprovada resistência aos preservativos ensaiados em kg/m <sup>3</sup> .....	106

## L I S T A D E F I G U R A S

Nº	Título	Pág.
01	Locais no moirão de onde foram <u>re</u> tirados os discos para as análises químicas quantitativas .....	58
02	Locais no disco de onde foram <u>re</u> tiradas as amostras para as análises químicas quantitativas .....	58
03	Locais nos moirões de onde foram <u>re</u> tirados os discos para as análises colorimétricas .....	60
04	Absorção (kg de solução por metro cúbico de madeira) em função do tempo de tratamento para o processo banho frio .....	79
05	Absorção (kg de solução por metro cúbico de madeira) em função do tempo de tratamento para o processo de substituição da seiva ..	80
06	Porcentagem dos elementos químicos nas soluções preservativas para o preservativo CCA pelo método do banho frio .....	110
07	Porcentagem dos elementos químicos nas soluções preservativas para o preservativo CCB pelo método do banho frio .....	111

08	Porcentagem dos elementos químicos nas soluções preservativas para o preservativo FCAP, pelo método do banho frio .	112
09	Porcentagem dos elementos químicos nas soluções preservativas para o preservativo CCA pelo método de substituição da seiva .....	113
10	Porcentagem dos elementos químicos nas soluções preservativas para o preservativo CCB pelo método de substituição da seiva .....	114
11	Porcentagem dos elementos químicos nas soluções preservativas para o FCAP pelo método de substituição da seiva .....	115
12	Variação do pH durante os tratamentos, das soluções de CCA .....	117
13	Variação do pH durante os tratamentos, das soluções de CCB. ....	118
14	Variação do pH durante os tratamentos, das soluções de FCAP .....	119

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil teve praticamente toda sua área coberta por florestas naturais. Com a colonização do país, grande parte das florestas foi destruída para ceder espaço à agricultura e à pecuária. Próximo aos grandes centros urbanos houve uma grande demanda de madeira para diversos fins, o que também contribuiu para esta devastação (VICTOR, 1975).

O Estado de São Paulo, que inicialmente teve uma área de 81,8% coberta por florestas, atualmente tem menos de 8,0% de matas naturais (VICTOR, 1975, 1977b). São Paulo foi um dos Estados brasileiros que exerceu maior pressão sobre suas florestas, principalmente por ser o de maior população no Brasil.

Prevendo uma devastação ainda maior e uma grande demanda sobre as poucas reservas naturais, principalmente nos Estados do centro-sul do Brasil, o país adotou uma política de incentivos fiscais, através da Lei nº 5.106 de 02 de setembro de 1966 (FARAH, 1967; NABUCO, 1973). Com esta política de reflorescimento incentivado houve grande salto nos reflorestamentos e florestamentos nos dez anos seguintes ao estabelecimento do incentivo fiscal (VICTOR, 1977a).

As espécies mais plantadas nestes reflorestamentos incentivados no Brasil são exóticas e pertencentes aos gêneros *Eucalyptus* (proveniente da Austrália) e de *Pinus* (proveniente principalmente da América Central). Estes dois gêneros se adaptaram muito bem às condições climáticas brasileiras, apresentando alta produção de madeira (GOLFARI, 1978).

O gênero *Pinus*, utilizado em larga escala nos reflorestamentos brasileiros tem excelentes perspectivas futuras. Até o ano de 1984 já existiam no Brasil mais de 1,3 milhões de hectares reflorestados com *Pinus* spp. (COUTO, 1984), fato que demonstra sua grande importância econômica.

Na Tabela 1, a área total ocupada pelos reflorestamentos e pelo *Pinus* spp. no Brasil entre 1972 e 1981 mostrou-se praticamente constante. Não foi possível obter dados referentes aos anos de 1982, 1983 e 1984, pois não foi

possível a obtenção de nenhum inventário global destes anos. No Estado de São Paulo houve uma redução nos reflorestamentos de *Pinus* spp. a partir de 1972.

O primeiro desbaste nos reflorestamentos de *Pinus* spp. é efetuado entre sete e nove anos, dependendo do local de plantio, espécie, espaçamento inicial etc. Com esta idade, os povoamentos começam a sofrer uma redução no crescimento devido a competição por luz e por nutrientes.



TABELA 1 - Plantios efetuados de *Pinus* spp. no Estado de São Paulo e Brasil, e a área total reflorestada em hectares através de incentivos fiscais.

Ano	<i>Pinus</i> spp. São Paulo	<i>Pinus</i> spp. Brasil	Total reflorestado Brasil
1967	7.600	18.160	38.400
1968	27.600	60.890	165.050
1969	33.400	96.800	107.080
1970	22.700	119.910	225.930
1971	26.200	98.050	267.390
1972	25.900	101.060	269.930
1973	19.600	86.180	235.280
1974	15.000	83.240	272.710
1975	10.700	94.220	317.100
1976	6.600	107.000	369.700
1977	3.800	99.280	393.200
1978	1.500	140.730	352.300
1979	3.800	117.940	404.200
1980	1.000	88.650	314.300
1981	1.000	118.000	339.600
Total	205.000	1.430.110	4.073.170

Fonte: AZEVEDO (1984) e IBDF (1985).

Normalmente são removidos de 30 a 40% das árvores inferiores, isto é de menor diâmetro, de menor altura, com tortuosidades, bifurcadas etc. (CAMPOS *et alii*, 1983). Esta madeira possui poucas alternativas de utilização devido ao diâmetro reduzido, podendo-se considerar, entre elas, a produção de moirões uma opção bastante interessante.

O espaçamento utilizado em *Pinus* spp. depende de vários fatores, como finalidade do plantio, características climáticas e edáficas etc, sendo os mais comuns 2,00 m x 2,00m e 2,00m x 3,00m (TOLEDO FILHO, 1980).

Para base de cálculo do potencial de madeira para moirões provenientes de primeiro desbaste de *Pinus* spp. foram consideradas as seguintes hipóteses:

- . espaçamento inicial de 2,00m x 2,50m, correspondendo a 2.000 árvores por hectare;
- . desbaste seletivo de 30% do total das árvores, correspondendo a 600 árvores por hectare;
- . produção de um moirão por árvore desbastada em média, com 2,00 metros de comprimento e 7,0 a 14,0 cm de diâmetro;
- . área disponível no Estado de São Paulo para desbaste aos nove anos de idade, entre 1985 e 1989, (plantada entre 1976-1980) de 16.000 hectares (V. Tabela 1).

Considerando-se apenas o potencial de madeira de primeiro desbaste, do Estado de São Paulo, que corres-

ponde a aproximadamente 2,9% da área de *Pinus* reflorestada no Brasil, obter-se-ia um total de 9.600.000 moirões de cerca nos próximos cinco anos. Estimando-se um espaço médio de três metros entre dois moirões, isto resultaria em 28.000 quilômetros de cerca. A produção brasileira de moirões tratados industrialmente no período, compreendido entre 1979 e 1983, foi de 3.337.000 unidades (CAVALCANTE, 1985), donde se conclui que a disponibilidade de madeira de *Pinus* spp., resultante de um primeiro desbaste, é suficiente para cobrir quase três vezes a demanda verificada no lapso de tempo citado.

Entre as diversas espécies de *Pinus* plantadas no Brasil, o *Pinus caribaea* é a que mais vem sendo utilizada (SILVA 1983). Isto porque o *Pinus caribaea* mostrou uma adaptação muito boa, principalmente em regiões de climas subtropical e tropical, que ocorrem do Estado de São Paulo para o norte do Brasil (SIMÕES, 1983).

Entre as variedades do *Pinus caribaea*, o *Pinus caribaea* var. *hondurensis* é a que está sendo mais plantada. Isto pode ser devido ao fato de se conseguir sua semente com maior facilidade (GOLFARI, 1978), ou pelo melhor resultado de crescimento obtido para esta variedade em várias regiões (COELHO, 1982) podendo superar um incremento médio anual de 30 metros cúbicos de madeira sem casca por

hectare e ano (NICOLIELO, 1983) ; BALLONI *et alii*, 1982) ou, ainda, por ter sido a variedade de melhor comportamento nas regiões tropicais (CAPITANI, 1983). Por estes motivos esta variedade tem tido a preferência dos reflorestadores na sua escolha para os projetos.

Pela Tabela 2. pode ser visto que para a região de Agudos, localizada no centro do Estado de São Paulo, o incremento médio anual do *Pinus caribaea* var. *hondurensis* é o mais alto, comparando-se com outras espécies e variedades de *Pinus*.

TABELA 2 - Dados do desenvolvimento para algumas espécies e variedades de *Pinus* aos 15 anos de idade na região de Agudos-SP.

Espécie/variedade	I M A*
<i>Pinus caribaea</i> var. <i>hondurensis</i>	30,0
<i>Pinus kesiya</i>	28,0
<i>Pinus oocarpa</i>	25,0
<i>Pinus caribaea</i> var. <i>bahamensis</i>	25,0
<i>Pinus caribaea</i> var. <i>caribaea</i>	22,0
<i>Pinus elliottii</i> var. <i>elliottii</i>	10,0

\* I M A - incremento médio anual dado em metros cúbicos de madeira sem casca por hectare e ano.

Fonte - NICOLIELO (1983)

As madeiras provenientes de reflorestamentos de rápido crescimento apresentam baixa durabilidade natural. Para a madeira de *Pinus* spp usada em contato com o solo, existem relatos, tanto no Brasil (LEPAGE, 1973) como nos Estados Unidos (RICHARDSON, 1978; PLUMPTRE, 1984), de que a sua durabilidade natural é baixa, variando de 6 a 43 meses. Esta variação é devido às diferenças na agressividade do local, atribuídas principalmente às características climáticas e edáficas (LOPES *et alii*, 1985).

Para podermos utilizar a madeira de *Pinus* em contato com o solo, é de grande importância que seja utilizada a madeira tratada, ou por processo industrial ou por processo "sem pressão". No caso de moirões de eucalipto. Essa recomendação está implícita na norma ABNT/EB-474 da ABNT (1973).

De acordo com CAMPOS *et alii* (1983), com os primeiros desbastes nos reflorestamentos, temos madeira para a confecção de moirões com dimensões apropriadas, isto é, um grande número de peças com diâmetros entre 6,0 e 15,0 cm por 2,0 metros de comprimento ou mais.

A madeira de *Pinus* spp. têm sido pouco utilizada na forma de moirões para cerca, talvez como consequência dos poucos estudos existentes sobre este tipo de aplicação. É provável que uma das razões para tal fato seja a impressão dominante de que esta madeira por força de sua boa permeabilidade não apresente problemas técnicos ao seu tratamento. Entretanto, como será visto no transcorrer deste trabalho, muitos são os fatores que contribuem para que esse pensamento esteja longe da realidade.

Os métodos utilizados no tratamento de madeira podem ser subdivididos em dois grupos: os métodos industriais ou com pressão externa e os métodos "sem pressão", também designados como "caseiros".

Os métodos industriais têm como principais vantagens:

- . tratamento de grandes quantidades de madeira em pouco tempo;
- . tratamento bastante eficiente, com uma distribuição uniforme de preservativo em toda a peça, além de atingir com maior facilidade retenções pré-estabelecidas;
- madeira tratada por processos industriais é passível de um controle de qualidade mais acurado.

Por sua vez, os métodos ditos "caseiros" têm algumas vantagens bastante interessantes, que são:

- . possuem baixo custo por prescindirem de investimentos onerosos (equipamentos, construção civil etc);
- . podem ser efetuados em pequena escala no próprio local de utilização, sendo portanto adequado para propriedades rurais;
- . dispensam aquisição de equipamentos caros e sofisticados;
- . os processos são efetuados e controlados pelo próprio usuário da madeira, dispensando, portanto, mão de obra de terceiros;
- . evitam custos de transporte e aquisição de madeira preservada industrialmente;
- . quando efetuados adequadamente propiciam bom comportamento da madeira em uso.

Os métodos "sem pressão" são, desta forma, uma opção bastante interessante, principalmente se o usuário tiver em sua propriedade madeira disponível. Segundo BLEW (1965) e outros autores, um tratamento bem efetuado, pode aumentar a durabilidade da madeira de cinco a dez vezes em relação a sua durabilidade natural.

Para o presente estudo foram escolhidos dois métodos, bastante utilizados, o método do banho frio, estudado por BLEW (1961) e GALVÃO (1975) dentre outros; e o método de substituição da seiva, descrito por DALE & BOWERS (1958) e KRZYZEWSKI (1964) dentre outros. Poderá se optar por um dos

métodos em função do tipo de madeira disponível: tendo-se madeira verde, recém-cortada, utiliza-se o processo da substituição da seiva, e para madeira seca, utiliza-se o processo do banho frio.

Para todos os métodos foram utilizados três sais hidrossolúveis mais encontrados no mercado brasileiro, que são: o CCA tipo A (a base de cobre, cromo e arsênio), o CCB (a base de cobre, cromo e boro) e o FCAP (a base de flúor, cromo, arsênio e dinitrofenol).

Procurar-se-á ao longo deste estudo determinar a viabilidade técnica e econômica do tratamento "sem pressão" de moirões roliços de *Pinus caribaea* var. *hondurensis*, aproveitando-se madeira resultante dos primeiros desbastes.



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. IMPORTÂNCIA DA PRESERVAÇÃO DE MADEIRA

A madeira é um material bastante versátil, com inúmeras aplicações e há muito tempo tem sido essencial para o homem. A madeira é formada por material orgânico, oriunda de árvores de florestas naturais ou plantadas pelo homem, sendo um recurso renovável. Como todas as substâncias orgânicas, a madeira está sujeita à decomposição ou deterioração por agentes físicos, químicos e/ou biológicos (HUNT & GARRAT 1953 ; CAVALCANTE, 1982).

Já vem de muito tempo, a preocupação de se encontrar algum meio para prolongar a durabilidade da madei-

ra em diversas circunstâncias de uso. Esta atividade de se retardar a decomposição ou deteriorização da madeira é denominada preservação de madeira.

Com o escasseamento das madeiras de alta durabilidade natural em todo o mundo (ROCHE, 1965; FOUGEROUSSE & GUÉNEAU, 1975; LEVY, 1977) e também no Brasil (GALVÃO *et alii*, 1967), LELLES, 1978 ; VITAL, 1982; PIMENTEL, 1984), a preservação de madeiras está recebendo cada vez maior atenção. Além de se aumentar a durabilidade da madeira, reduz-se a demanda de madeiras, diminuindo a pressão sobre as florestas naturais, colaborando desta forma com a conservação da natureza e com a ecologia (ROCHE, 1965 ; MARX 1982).

Em casos, onde a madeira irá entrar em contato com o solo, a degradação e deterioração é muito mais intensa, devido às condições favoráveis ao desenvolvimento de microrganismos, principalmente os fungos (NICHOLAS, 1973 ; RICHARDSON ,1978). Desta forma, para a madeira que for colocada em contato com o solo, como estacas, moirões, postes, etc, o tratamento se torna ainda mais importante e necessário, quando forem utilizadas madeiras provenientes de reflorestamentos, possuindo baixa durabilidade natural (RODRIGUES FILHO, 1970; FREITAS, 1973 ; CLARKE & BOSWELL, 1976; WIESSEL 1983).

No caso da madeira em contato com o solo, a linha de afloramento é a mais sujeita ao ataque de fungos, e é considerada a região mais crítica. Nessa região são encontradas condições ideais para o desenvolvimento de fungos, devido a presença de umidade, oxigênio e contato com material orgânico em decomposição. (RICHARDSON, 1978; CAVALCANTE 1982).

O número de pesquisas sobre o assunto preservação de madeiras têm tido um aumento significativo nos últimos anos, em todo o mundo e também no Brasil, como consequência de sua crescente importância (CAVALCANTE & MAX, 1982).

## 2.2. MOIRÕES DE CERCA

### 2.2.1. IMPORTÂNCIA E UTILIZAÇÕES

Os moirões são muito utilizados em cercas para separar rodovias e ferrovias de propriedades rurais, nas divisas de propriedades, dividir campos, reter gado, coibir transpasses, resguardar bens etc, (HUNT & GARRAT, 1953; FREITAS, 1973).

A grande importância da preservação de madeiras no Brasil, associada ao tratamento de moirões, principalmente em propriedades rurais, devido à escassez de madeira

de alta durabilidade natural é citada por (GALVÃO, 1968 ; RODRIGUES FILHO, 1970 ; FREITAS, 1973), dentre outros. Em diversos países, principalmente de climas tropicais e subtropicais, onde a agressividade de organismos xilófagos é maior, também vem sendo dada grande importância ao assunto, segundo (FOUGEROUSSE & GUÉNEAU, 1975; SWEETING & McLEAN, 1982; VINDEN, 1984).

A produção de moirões tratados no Brasil têm crescido nos últimos anos, tendo havido apenas um declínio em 1983, como indica a Tabela 3. O consumo deve aumentar ainda mais, desde que se confirmem as expectativas decorrentes da nova reforma agrária no país.

TABELA 3 - Produção de moirões de cerca tratados no Brasil entre 1978 e 1983.

Ano	Unidades	Volume (m <sup>3</sup> )
1978	268.000	6.700
1979	248.000	6.200
1980	642.177	16.054
1981	897.903	22.247
1982	909.773	14.084
1983	639.212	9.607

Fonte: CAVALCANTE & COCKCROFT (1984) e CAVALCANTE (1985a).

Mais de 50% dos moirões tratados nos anos de 1982 e 1983 têm 2,20 m de comprimento por 0,10 m de diâmetro (CAVALCANTE, 1985a).

A construção e manutenção de cercas é importante para qualquer produtor rural e empreendimento agropecuário, sendo em muitos casos uma atividade bastante dispendiosa (LELLES, 1978 ; FONSECA, 1983).

### 2.2.2. MATÉRIAS PRIMAS

As matérias primas mais utilizadas para a produção de moirões de cerca são: concreto, ferro, "madeira de lei" de alta durabilidade natural e madeira de baixa durabilidade natural, com ou sem tratamento preservativo. Por suas características intrínsecas, além do fator custo, a madeira ganha lugar de destaque entre esses materiais (HUNT & GARRAT, 1953).

Com a escassez das chamadas "madeira de lei" como já mencionado, o uso de madeiras não duráveis para confecção de moirões foi citado por FOUGEROUSSE & GUËNEAU (1975), LELLES *et alii* (1978), PIMENTEL (1984) dentre outros. Esta madeira, de baixa durabilidade natural, é obtida de reflorestamentos de rápido crescimento, podendo ter, já após quatro a oito anos de idade, dimensões adequadas para moirões (GALVÃO, 1968 ; WIESSEL, 1983).

No Brasil, os reflorestamentos foram efetuados principalmente com espécies dos gêneros *Eucalyptus* e *Pinus*. GALVÃO (1968 e 1975) destacou a importância do gênero *Eucalyptus* para a produção de moirões tratados para cercas. Por sua vez, devido à grande disponibilidade e a facilidade de ser tratada por processos industriais, a madeira de *Pinus* spp. recebeu a atenção de vários autores, entre eles RODRIGUES FILHO (1970), FREITAS (1973) e BAGNALL (1982). O tratamento da madeira de *Pinus* spp., para usos em contato com o solo, como moirões, é indispensável, pois a durabilidade nestas condições é de apenas 8 a 30 meses, dependendo do local, espécie etc, sendo considerada como "muito baixa" por RICHARDSON (1978), PLUMPTRE (1984) e LOPEZ *et alii* (1985).

Das pesquisas em andamento no Brasil, até 1982, segundo CAVALCANTE & MAX (1982), algumas estão verificando a viabilidade de se utilizar madeira de *Pinus* spp. para moirões de cerca, mas os processos de tratamento empregados são industriais, permitindo uma penetração e distribuição do preservativo uniforme e total. Os trabalhos que mencionam a possibilidade de se utilizar a madeira de *Pinus* spp., provenientes de reflorestamentos no Brasil, para moirões de cerca (RODRIGUES FILHO, 1970 ; FREITAS, 1973), não entram em detalhes sobre a problemática de se tratar estas madeiras por processos "sem pressão".

### 2.2.3. ASPECTOS ECONÔMICOS

Ao contrário do que possa parecer ao proprietário rural, o uso de madeira tratada é uma opção muito interessante do ponto de vista econômico. Em muitos casos, quando há disponibilidade de madeira de baixa durabilidade natural, opta-se pelo seu uso sem tratamento, sem levar em consideração os custos de mão de obra de manutenção e reposição de moirões (PIMENTEL, 1984). Os preservativos, de comprovada eficiência são bastante caros e o investimento inicial é alto. Para se fazer um cálculo econômico, comparando diferentes materias primas para a produção de moirões, deve-se considerar o custo médio anual (HUNT & GARRAT, 1953 ; GALVÃO, 1968, 1975; BELLMANN, 1972; FREITAS, 1973 ; PIMENTEL, 1984). Ocorrem grandes variações no custo anual de uma cerca com madeira tratada, devido a variações no preço do preservativo, da madeira, da mão de obra local etc. (HUNT & GARRAT, 1953), mas o custo da madeira tratada tem-se mostrado até agora sempre inferior às outras matérias primas. Em 1973, considerando-se o custo anual de uma cerca para madeira tratada, o valor obtido por FREITAS (1973), foi aproximadamente a metade em relação à "madeira de lei" e ao concreto.

## 2.3. MÉTODOS DE TRATAMENTO "SEM PRESSÃO"

### 2.3.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os processos de tratamento podem ser subdivididos em dois grupos: a. os métodos industriais, também chamados de métodos com pressão, de retenção, penetração e distribuição de preservativo bastante uniformes. O equipamento utilizado nestes processos é relativamente complexo e caro, sendo indicado para quem pretender tratar grandes quantidades de madeira; b. os métodos "sem pressão", também denominados de métodos "práticos" ou "caseiros", que são objetivo do presente estudo, não necessitam de equipamentos sofisticados, podendo ser executados por pessoal não especializado no próprio local de uso da madeira tratada.

Devido a sua simplicidade e baixo custo, incluindo basicamente preservativo e mão de obra empregada, uma vez que, geralmente, a madeira é disponível na propriedade rural; os métodos "sem pressão" tornam-se bastante interessantes para esse meio (HUNT & GARRAT, 1953; BECKER & STARFINGER, 1955; PIMENTEL, 1984). Estes métodos, se bem conduzidos, podem proporcionar às madeiras de baixa resistência aos organismos xilófagos, alta durabilidade, podendo ser de três a dez vezes maior que a durabilidade natural (BLEW, 1965; GERSONDE, 1968; RODRIGUES FILHO, 1970).



Existem vários processos entre os métodos "sem pressão", sendo alguns indicados para madeiras secas ou praticamente secas, destacando-se, entre estes, os processos de imersão prolongada ou banho frio, imersão rápida, pincelamento e aspersão; outros métodos, já são mais indicados para madeira "verde" ou recém-cortada, destacando-se entre estes os processos de substituição da seiva ou transpiração radial, "boucherie", e os que atuam por difusão (HUNT & GARRAT 1953; GALVÃO, 1975; VITAL, 1982).

Para o presente estudo, foi escolhido um processo para madeira seca, o banho frio ou imersão, e um para madeira verde, a substituição da seiva, devido a sua simplicidade, adequação para moirões de cerca e comprovada eficiência, se bem efetuados, como já foi verificado para outras espécies por PURSLOW, 1958; GALVÃO, 1968 e GERSONDE, 1968 e 1973).

Em outros países, uma grande quantidade de pesquisas sobre o processo do banho frio já foi realizada, envolvendo os problemas que podem ocorrer durante o tratamento, tempo de tratamento, tipos de preservativos, espécies de madeira, eficiência de tratamento etc. (BAVENDAMM & SCHNEIDER, 1959; BLEW, 1961 e 1965; PURSLOW, 1970) dentre outros. Para o processo de substituição da seiva foram realizados estudos semelhantes por DALE & BOWERS (1958), KRZYZEWSKI (1964),

GERSONDE & KOTTOLORS (1970), SCHUTZ (1977), SHARMA (1983) SHARMA *et alii* (1984) entre outros.

No Brasil, apesar de ser evidente a importância destes dois processos para madeiras de *Pinus* spp. e *Eucalyptus* spp. (FREITAS, 1973; LELLES *et alii*, 1978; FONSECA, 1983; PIMENTEL, 1984), poucos foram os estudos detalhados sobre o assunto, destacando-se os trabalhos de GÁLVÃO (1968), utilizando o processo de substituição da seiva para os moirões de *Eucalyptus alba* e o de LOPES & LEPAGE (1985), utilizando cinco processos, incluindo imersão e substituição da seiva, para moirões de *Eucalyptus saligna* e testando a sua eficiência em campos de apodrecimento em cinco locais no Estado de São Paulo.

### 2.3.2. MECANISMOS DE ABSORÇÃO

Para a discussão de alguns dos resultados da presente pesquisa, é importante que se conheçam os mecanismos de absorção, que ocorrem nos processos de banho-frio e de substituição da seiva.

Tratando-se madeira seca, com baixo teor de umidade, pelo processo do banho-frio, a absorção da solução de tratamento se dá principalmente pelo fenômeno da capilaridade, traduzido pela lei de Jurin, e que depende principal-

mente do raio dos capilares na madeira (canais de resina, lúmen das fibras, traqueídeos, pontuações etc), do comprimento destes e da viscosidade e tensão superficial da solução de tratamento. Estes fatores irão influenciar a quantidade de solução absorvida em um determinado período de tempo (STAMM 1964; NICHOLAS, 1973 ; RICHARDSON, 1980; SIAU, 1984). A umidade da madeira (V. item 2.5.1.) também influencia este processo. Nos estudos de BAVENDAMM & SCHNEIDER (1959), GERSONDE (1973) e PURSLOW (1974), é mencionado que no processo de imersão, em madeira com um teor de umidade acima de 12%, paralelamente ao fenômeno da capilaridade ocorre a difusão, principalmente dos elementos flúor e boro, que possuem maior mobilidade iônica. Em um estudo mais recente, GOETSCHKE (1982), afirma que para os processos de imersão, o cálculo da retenção total deve ser feito a partir da soma da quantidade de solução absorvida por capilaridade e da quantidade de sais absorvidos por difusão.

Tratando-se madeira verde pelo processo de substituição da seiva, ocorrem dois mecanismos de absorção. Um deles é devido a remoção de líquidos (seiva) na parte superior, em função da circulação do ar, de sua temperatura e umidade relativa. São criadas forças de capilaridade resultantes das tensões negativas formadas, obrigando a passagem

da solução de tratamento para a parte superior das peças (DALE & BOWERS, 1958; KRYZEWSKI, 1964; PURSLOW, 1974. Como a madeira para este processo está "verde", isto é, com um alto teor de umidade, também ocorre o fenômeno da difusão, durante o tratamento e a armazenagem subsequente. Esta difusão se explica pela tendência de uma substância, em uma região de alta concentração (solução de tratamento) passar para uma região de baixa concentração (madeira verde), até se chegar a um equilíbrio (BECKER, 1970; STAMM, 1964; NICHOLAS, 1973; VINDEN, 1984). Esta difusão, explicitada pelas leis de Fick, varia entre os componentes químicos de um preservativo, sendo maior para boro e flúor, utilizados neste estudo, devido ao maior coeficiente de difusividade destes elementos (PURSLOW, 1974; VINDEN & Mc QUIRE, 1984). Esta capacidade de difusão destes dois elementos, também pode ser vista de um lado negativo, porque se não forem bem fixados na madeira, podem sofrer uma difusão para o solo, quando a madeira estiver em contato com este, reduzindo-se desta forma a resistência da madeira tratada (PETROWITZ & BUCHMANN, 1973).

## 2.4, PRESERVATIVOS HIDROSSOLÚVEIS

### 2.4.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os preservativos empregados no tratamento de madeira podem ser subdivididos em oleosos, oleossolúveis e hidrossolúveis.

Para o processo de substituição da seiva, os preservativos indicados e recomendados são os hidrossolúveis (GALVÃO, 1975; SHORLAND & MASON, 1975 ; IFBT, 1982; VITAL 1982; FONSECA, 1983; PIMENTEL, 1984).

Para o processo do banho-frio ou imersão podem ser utilizados os três tipos de preservativos. Os preservativos oleosos, entre os quais se destaca o creosoto mineral, devido a sua maior viscosidade à temperatura ambiente, apresentam uma absorção e penetração inferior aos preservativos hidrossolúveis (BECKER & STARFINGER, 1956b ; BAVENDAMM & ANCZYKOWSKI, 1956 ; GERSONDE , 1973) . Os preservativos solúveis em solventes orgânicos, por serem apolares e de baixa viscosidade, apresentam uma absorção mais rápida e penetração maior que os preservativos hidrossolúveis ( NICHOLAS 1973; BUILDING RESEARCH ESTABLISHMENT DIGEST, 1977).

Devido ao alto custo dos solventes orgânicos, foram escolhidos para o presente estudo os preservati-

vos hidrossolúveis, C C A, C C B e F C A P, de comprovada eficiência para certos tipos de uso, (NICHOLAS, 1973; SHORLAND & MASON, 1975; COETZEE & LAAR, 1976); sendo de fácil aquisição no mercado brasileiro (CAVALCANTE, 1985 b). Outro fator importante, que levou à escolha de preservativos hidrossolúveis para esta pesquisa é a economia de derivado de petróleo como solvente, fato que tem motivado o seu crescente aumento de consumo em relação aos preservativos oleosos e oleossolúveis, nos Estados Unidos (NICHOLAS & COCKCROFT 1984) e no Brasil (CAVALCANTE & COCKCROFT, 1984). Além disso, os estoques remanescentes de preservativos dissolvidos em veículos orgânicos aumentam o risco de incêndio.

Os preservativos escolhidos, C C B e F C A P, são indicados para os processos de banho-frio e substituição da seiva (IFBT, 1982; VITAL, 1982; CAVALCANTE, 1985 b). Apesar do preservativo CCA ser mais indicado para os processos com pressão, devido a problemas de precipitação e desbalanceamento (V. item 2.5.2.), este produto foi incluído na presente pesquisa por ter sido utilizado por SHORLAND & MASON (1975), FOUGEROUSSE & GUÉNEAU (1975) e SHARMA *et alii* (1984), para processos sem pressão, especialmente para a substituição da seiva. Os autores não fazem comentários sobre possíveis problemas que possam surgir após consecutivas reutilizações das soluções de tratamento. O preservativo hidrossolú

vel CCA também foi recomendado por (GALVÃO, 1975), para o processo de substituição da seiva para madeira de *E. calyptus* spp.

#### 2.4.2. REAÇÕES DE FIXAÇÃO DOS PRESERVATIVOS NA MADEIRA

Além de concederem a madeira uma boa resistência aos organismos xilófagos, é importante que os preservativos hidrossolúveis tenham uma boa permanência no material lenhoso, que ocorre devido a reações de fixação e que dificultam sua lixiviação (BECKER, 1964; NICHOLAS, 1973; GERSONDE, 1968).

Para o preservativo hidrossolúvel CCA, as reações de fixação na madeira, tornando os componentes cobre, cromo e arsênio insolúveis em água ocorrem em três fases distintas, sendo bastante complexas, e foram descritas por CECH *et alii* (1974), PIZZI (1982 e 1983), PLACKET (1983) e PIZZI *et alii* (1984). Devido à rapidez da reação de fixação do CCA na madeira, pode ocorrer uma concentração maior na base e parte externa dos moirões para o processo de substituição da seiva (SHARMA, 1984), ou nas extremidades, superfície e camada superficial das peças para o processo do banho-frio (NICHOLAS, 1973). Para os preservativos CCB e FCAP, os mecanismos de fixação e das reações químicas que ocorrem na má-

deira foram estudados por BECKER (1964) e SCHULZ (1977). Sabe-se que o flúor componente do FCAP, é de difícil fixação, sendo facilmente lixiviado da madeira (NICHOLAS 1973). A maioria dos estudos sobre fixação do preservativo na madeira foram efetuados em laboratório ou para processos com pressão, mas é bastante provável que ocorram de maneira similar durante os processos "sem pressão".

Com uma boa fixação dos componentes químicos, além de assegurar uma boa eficiência do tratamento preservativo e reduzir os problemas de lixiviação, evita-se uma translocação de elementos tóxicos para plantas próximas à madeira tratada (BELLMANN, 1972; LEVI *et alii*, 1974). Isto é um fator muito importante, quando os moirões ou estacas tratados forem usados próximos a hortas, plantios de frutíferas e plantas que servirão como alimento, nas propriedades rurais.

## 2.5. FATORES QUE INFLUENCIAM O TRATAMENTO

São muitos os fatores que irão influenciar um tratamento preservativo, e com isto a sua eficiência, sendo os principais ligados à madeira, à solução de tratamento e ao processo em si (NICHOLAS, 1973). Neste ítem serão analisados os principais fatores, de interesse para os processos



de banho-frio e substituição da seiva, os três preservativos envolvidos e a madeira de *Pinus caribaea*.

### 2.5.1. MADEIRA

Como há diferenças muito grandes entre as madeiras de coníferas e folhosas, estes dois grupos precisam ser estudados separadamente para cada processo de tratamento (KRUEDENER 1970). No presente estudo será analisado o gênero *Pinus*, que faz parte do grupo das coníferas. Também existem diferenças complexas entre as diferentes espécies de *Pinus*, no que diz respeito a sua tratabilidade, ligados principalmente à anatomia da madeira (SCHULZE & RICHLI, 1961; BELLMANN 1981; BAUCH *et alii*, 1982), e que foi descrita para o *Pinus caribaea* var. *hondurensis* no item 3.1. do presente estudo. A maioria das características anatômicas desta espécie como baixa densidade, grande espessura dos anéis de crescimento, grande número de células de parênquima radial e de canais resiníferos, são responsáveis para que esta madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis*, plantado no Brasil, seja de boa permeabilidade e fácil tratabilidade. HUNT & GARRAT (1953), BECKER & STARFINGER (1956-a), NICHOLAS (1973), BELLMANN (1981), BAUCH *et alii* (1982), WILLIAMS (1984), SIAU (1984), estudaram estas características rela-

ção a tratabilidade da madeira de coníferas. Por sua vez, também devemos considerar os fatores ligados à anatomia da madeira, que poderão prejudicar o tratamento, que são: a tendência de fechamento das pontuações aureoladas no lenho primaveril, dificultando a passagem de líquidos e afetando a distribuição do preservativo na madeira (BAVENDAMM & SCZESNY, 1957; NICHOLAS, 1973; BELLMANN, 1981; SIAU, 1984); a grande quantidade de resina presente nesta madeira (2,0 a 3,0%), que poderá alterar a solução de tratamento e bloquear canais resiníferos e pontuações, dificultando a absorção de líquidos (NICHOLAS, 1973; BAUCH *et alii*, 1982).

Para o processo de banho-frio, a umidade da madeira é outro fator que deve ser analisado. É interessante que se tenha um baixo teor de umidade, podendo ser obtido por uma secagem ao ar ou em estufa (artificial). Para as propriedades rurais, devido ao alto custo de um equipamento para secagem artificial, o procedimento mais indicado é a secagem ao ar, devendo ser efetuada preferencialmente à sombra e em locais secos e bem ventilados (GALVÃO, 1975; LELLES, 1978; VITAL, 1982). A umidade da madeira para o processo de imersão deve ser inferior a 25% (BECKER & STARFINGER, 1956-a; BAVENDAMM *et alii*, 1965; DEON, 1978). Devido ao longo período de secagem, quando efetuada ao ar, de um a três meses ou mais, pode ocorrer o manchamento azul, provoca

do por fungos e de distribuição irregular na madeira. Este ataque aumenta a permeabilidade nos locais afetados e irá provocar uma distribuição desuniforme do preservativo, sem alterar significativamente outras propriedades físico-mecânicas estáticas da madeira (HUNT & GARRAT, 1953; BAVENDAMM & ANCZYKOWSKI, 1956 ; RAK & McKNIGHT, 1972). Para se evitar este tipo de problema na presente pesquisa, que poderia interferir nos resultados, e para reduzir o tempo de secagem, optou-se por uma secagem em estufa (NICHOLAS, 1973 ; JANKOWSKY 1983). Defeitos de secagem, como: rachaduras, que irão provocar um aumento na absorção, mas prejudicar a distribuição do preservativo na madeira (BAVENDAMM & ANCZYKOWSKI, 1956 ; NICHOLAS, 1973), fechamento de pontuações aureoladas, que irá reduzir a permeabilidade, principalmente no lenho inicial, e com isto causar uma redução na absorção e prejudicar a distribuição do preservativo na madeira (NICHOLAS, 1973; BELLMANN, 1981), também precisam ser considerados. A absorção da solução de tratamento, para o processo de imersão se verifica com maior intensidade no sentido longitudinal, sendo bem menor no sentido tangencial (HUNT & GARRAT, 1953; BAVENDAMM & SCHNEIDER, 1959 ; PURSLOW, 1970 ; BECKER, 1976; SHARMA, 1984), podendo provocar uma absorção maior de preservativo pelas extremidades dos moirões. A remoção da casca, praticamente impermeável às soluções de tratamento, é impor-

tante e normalmente é efetuada antes da secagem (HUNT & GARRAT, 1953; BAVENDAMM & ANCZYKOWSKI, 1956; PURSLOW, 1974; VITAL, 1982).

Para o processo de substituição da seiva, é importante, que a madeira seja colocada em tratamento no máximo 24 a 48 horas após o corte da árvore (GALVÃO, 1968; e 1975; FOUGEROUSSE & GUÉNEAU, 1975), mas segundo (GERSONDE (1975), se armazenada em água, a madeira mantém suas características de tratabilidade por aproximadamente quatro semanas para este processo. O desenvolvimento de fungos e bolores superficiais durante o tratamento pelo processo de substituição da seiva é comum, não afetando as propriedades físico-mecânicas da madeira (HUNT & GARRAT, 1953; VINDEN, 1984). A remoção da casca para o processo de substituição da seiva, para acelerar o processo é indicada por FOUGEROUSSE & GUÉNEAU (1975), GALVÃO (1975); VITAL (1982), SHARMA *et alii* (1984).

Procurou-se utilizar moirões, para esta pesquisa, com poucas variações nas dimensões, com diâmetros variando entre 8,0 cm e 12,0 cm e o mesmo comprimento de dois metros para todos os moirões. Isto porque as dimensões das peças exercem grande influência sobre a absorção de preservativo para os processos "sem pressão" (HUNT & GARRAT, 1953; BAVENDAMM *et alii*, 1965; NICHOLAS, 1973; GERSONDE, 1973;

(FOUGEROUSSE & GUÉNEAU, 1975 ; BECKER ; 1976). Além das variações de dimensão, tentou-se evitar, neste estudo, vários tipos de defeitos da madeira, como presença de nós, bolsas de resina, madeira de reação, árvores com ferimentos ou resinadas etc, que podem provocar diferenças na absorção e penetração do preservativo na madeira(NICHOLAS, 1973 ; GALVÃO, 1975 ; BAUCH *et alii*, 1982).

#### 2.5.2. SOLUÇÃO DE TRATAMENTO

Para se estudar a viabilidade de uma reutilização da mesma solução de tratamento, é de interesse analisar o que pode ocorrer com soluções de CCA, CCB e FCAP durante os processos de imersão e substituição da seiva.

Durante o processo de substituição da seiva ocorre difusão de sais da solução para a madeira (v. item 2.3.2), e o coeficiente de difusividade de cada componente do preservativo é diferente. Desta forma pode ocorrer a redução dos elementos com maior poder de difusão na solução de tratamento, levando a um desbalanceamento químico desta (GERSONDE, 1968 ; BUCHWALD & METZNER, 1977; VINDEN & Mc QUIRE, 1984).

Em ambos os processos, com a entrada de açúcares na solução e o contato desta com resina e madeira se-

gundo VINDEN (1984), pode ocorrer uma precipitação na solução de tratamento, podendo causar uma perda significativa de ingredientes ativos ou mesmo seu desbalanceamento químico. Este problema foi estudado para soluções de CCA por KNUDSEN (1966), NICHOLAS (1973), RAK & CLARKE (1975), PIZZI (1982), PIZZI *et alii* (1984), HEDLEY (1984); soluções de CCB por GERSONDE (1968), SCHULZ (1977), GOETSCHÉ (1982); soluções contendo flúor, cromo e arsênio, em particular o FCAP, por GERSONDE (1968), NICHOLAS (1975), METZNER (1977), dentre outros. Ainda segundo NICHOLAS (1973), o problema de desbalanceamento de soluções para o preservativo FCAP em processos "sem pressão", por serem mais alcalinas, é muito pequeno.

A precipitação, em vários estudos, foi associada a uma mudança de pH da solução, devido ao contato com a celulose da madeira (PIZZI, 1982; PLACKETT, 1983; PIZZI *et alii*, 1984; VINDEN, 1984), podendo causar além do desbalanceamento da solução, uma fixação desigual de preservativo entre a celulose e a lignina da madeira e uma aceleração das reações de fixação (PIZZI, 1983). Uma reação de fixação muito rápida na madeira, que pode ocorrer com o CCA e o CCB, poderá obstruir as pontuações e formar um precipitado sobre a madeira, bloqueando a absorção da solução de tratamento (NICHOLAS, 1973). Com os problemas de mudança de pH, de precipitação e de desbalanceamento das soluções é recomendado que se-

ja efetuada a sua correção em termos de composição, para não prejudicar a eficiência do tratamento (NICHOLAS, 1973 ; BUCHWALD & METZNER, 1977 ; PIZZI *et alii*, 1984). Esta operação de correção da solução ainda foi pouco estudada, principalmente para os processos "sem pressão". Se a alteração química da solução for intensa, isto torna o processo de tratamento para um determinado preservativo muito difícil ou até impraticável para o meio rural, onde não existem recursos para análises periódicas de soluções de tratamento.

Em muitos trabalhos envolvendo processos "sem pressão", como os de SHORLAND & MASON (1975), FOUGEROUS SE & GUÉNEAU (1975), SHARMA *et alii* (1984) entre outros, para preservativos hidrossolúveis não foram considerados os problemas que possam ocorrer com as soluções de tratamento após várias reutilizações. Em várias recomendações sobre os processos "sem pressão" para preservativos hidrossolúveis no Brasil (FREITAS, 1973 ; VITAL, 1982 ; FONSECA, 1983 ; PIMENTEL, 1984), os problemas de desbalanceamento, precipitação e reutilização das soluções de tratamento também foram levantados, e serão considerados no presente estudo.

### 2.5.3. PROCESSO DE TRATAMENTO

Além do tipo de madeira e solução de tratamento (V. itens 2.5.1 e 2.5.2), alguns fatores, principalmente o tempo de tratamento, relacionados aos processos do banho-frio e de substituição da seiva, podem afetar a sua eficiência.

O tempo de tratamento para o processo de imersão irá influenciar diretamente a absorção e a penetração, sendo função do tipo de madeira e solução empregada (BAVENDAMM & ANCZYKOWSKI, 1956; PURSLOW, 1970 e 1974). Muitos autores recomendam tempos superiores a dois dias, para madeira que irá entrar em contato com o solo (BAVENDAMM, 1957; GALVÃO, 1975; GOETSCHÉ, 1982; VITAL, 1982). Em todos os estudos efetuados sobre os processos de imersão, relacionado a absorção ou penetração em função do tempo, verificou-se, que a absorção inicial é elevada, decrescendo gradativamente com o tempo, até um ponto em que esta absorção de solução é praticamente nula (HUNT & GARRAT, 1953; BECKER & STARFINGER, 1955; BAVENDAMM & ANCZYKOWSKI, 1956; LANGENDORF, 1959; GERSONDE, 1973. Foi demonstrado por (GOETSCHÉ, 1982), que a absorção para o processo de imersão é função da raiz quadrada do tempo.



Para o processo de substituição da seiva, são recomendados tempos que variam de quatro a dez dias, devendo ser efetuada uma inversão das peças antes do final do tratamento, para a madeira que irá entrar em contato com o solo (HUNT & GARRAT, 1953; GALVÃO, 1975; FOUGEROUSSE & GUÉNEAU, 1975; SHARMA, 1983) entre outros. Este tempo é influenciado principalmente pelas condições atmosféricas do local (umidade relativa, temperatura e circulação de ar) (NICHOLAS 1973, FOUGEROUSSE & GUÉNEAU, 1975; VITAL, 1982).

Cuidados como controle de concentração da solução de tratamento e absorção, utilização de material (tanques, tambores etc) adequados, tratamento em local coberto para evitar alteração da solução por efeito das chuvas ou radiação solar direta, etc, são necessários para um tratamento eficiente (BAVENDAMM *et alii*, 1965; GALVÃO, 1975; VITAL 1982).

## 2.6. CONTROLE DE QUALIDADE

### 2.6.1. IMPORTÂNCIA

O controle de qualidade em madeira tratada é feito normalmente através da determinação da retenção, penetração e distribuição do preservativo na madeira. A determi-

nação destes fatores é de vital importância para se avaliar a eficiência de um processo de tratamento para um determinado preservativo e tipo de madeira (LANGENDORF, 1964 ; KRUEDENER, 1964 ; GALVÃO *et alii*, 1967 ; FOUGEROUSSE *et alii*, 1969 ; NICHOLAS , 1973 ; PETROWITZ & BUCHMANN, 1973 ; HEDLEY 1984 ; SHARMA *et alii* , 1984) etc. A eficiência de um tratamento preservativo para uma determinada espécie e preservativo é afetada pelos fatores mencionados no item 2.5, sendo responsáveis pela durabilidade da madeira tratada em uso. O processo mais rápido de se avaliar esta eficiência, conhecendo-se as propriedades do preservativo testado, é através de análises químicas de retenção e penetração e qualitativas de distribuição. Estes testes de laboratório devem ser posteriormente conferidos em campos de apodrecimento ou em condições reais de uso, que nos fornecerão dados finais e conclusivos sobre a eficiência de um processo, preservativo e tipo de madeira para uma determinada condição de uso, neste caso específico, moirões que irão entrar em contato com o solo (BECKER , 1964 ; BELLMANN , 1972 ; CAVALCANTE , 1982 ; LOPEZ & LEPAGE , 1985).

Além de análises químicas e testes em campo, em alguns casos, como no teste de novos preservativos, são feitos testes de lixiviação com a madeira tratada KRUEDENER

1964; BECKER, 1964, GERSONDE, 1968. De uma maneira geral, segundo PETROWITZ & BUCHMANN (1973) a lixiviação dos preservativos da madeira é menor em coníferas do que em folhosas.

#### 2.6.2. MÉTODOS UTILIZADOS

Para se determinar a eficiência dos dois processos e três preservativos, objetivos desta pesquisa, através da retenção, penetração e distribuição (V. item 2.6.1) foram efetuadas análises químicas analíticas quantitativas (retenção e penetração) e análises colorimétricas (penetração e distribuição). As análises químicas efetuadas (V. item 3.6), na madeira tratada e soluções de tratamento foram descritas por THEDEN & KOTTLORS 1965 LEPAGE 1970 SUJIYAMA 1973 e constam nas normas da AWWA A3 e A11 (1984) dos Estados Unidos e da DIN 52.161 (1967) da República Federal da Alemanha

A amostragem (V. item 3.5) foi efetuada de acordo com critérios adotados também por outros pesquisadores como GALVÃO, 1968; GERSONDE, 1968; FOUGEROUSSE & GUÉNEAU (1975) entre outros. Desta forma são consideradas as regiões mais importantes, o centro da peça, que normalmente pelos processos "sem pressão" recebe menor quantidade de preservativo e a região de afloramento, que é a mais crítica para peças que irão entrar em contato com o solo.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1. MADEIRA

Foi utilizada madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* (Fam. Pinaceae), para a confecção dos moirões. As características desta madeira estão descritas a seguir, destacando-se entre outros os trabalhos de BRITO *et alii* (1983), COWN *et alii* (1983) e de PLUMPTRE (1984).

##### 3.1.1. CARACTERÍSTICAS GERAIS

A madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* é considerada como sendo de massa específica muito baixa,

dependendo o valor dessa propriedade física do local de plantio e da idade da árvore entre outros fatores. Em condições brasileiras, para povoamentos com cinco a dez anos de idade, a massa específica média é de  $370 \text{ kg/m}^3$ . No Estado de São Paulo seu crescimento é considerado muito rápido, podendo chegar a  $30 \text{ m}^3/\text{ha.ano}$ . Até a idade de 15 anos não apresenta cerne diferenciado. A madeira possui teores de 65,8% de holocelulose e 31,8% de lignina em média, além de um teor de 2,0 a 3,0% de resina. É uma madeira de baixa resistência natural a organismos xilófagos. É bastante permeável e facilmente tratável por processos de vácuo-pressão adequados.

### 3.1.2. PROPRIEDADES FISICO-MECÂNICAS

A massa específica é bastante variável dentro de uma mesma árvore, decrescendo no sentido base-topo e da parte externa (próximo à casca) para a parte interna, (medula). Os valores do coeficiente de retratibilidade volumétrica e das contrações nos sentidos radial, tangencial e longitudinal são considerados baixos.

Os valores de resistência à compressão, à flexão estática, à tração normal às fibras, ao fendilhamento e ao cisalhamento são considerados baixos. Desta forma, a madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis*, como a maioria das espécies deste gênero, possui baixa resistência mecânica.

### 3.1.3. DESCRIÇÃO ANATÔMICA

#### 3.1.3.1. DESCRIÇÃO MACROSCÓPICA

##### **Anéis de crescimento**

Bem distintos a olho nu e bem espaçados; demarcados por faixas de tecido tardio e de coloração mais escura, com transição gradual para o lenho inicial, mais claro e em faixas mais largas; apresenta, em muitos casos, falsos anéis de crescimento, de coloração mais escura, dentro do tecido inicial.

##### **Traqueídeos**

Visíveis somente com auxílio de lente, em corte transversal, nos lenhos inicial e tardio.

##### **Parênquima epitelial longitudinal**

Indistinto.

##### **Grã**

Levemente espiralada, com inclinação variando de 2° a 5°.

##### **Madeira de compressão**

Presente em muitos casos, determinada pela formação excêntrica de anéis de crescimento, com maior porcentagem de lenho outonal.

**Canais resinosos**

Visíveis sob lente de aumento, com coloração mais escura devido a presença de resina.

**Bolsas de resina**

São bastante frequentes, principalmente em árvores mais velhas, próximas à inserção dos ramos.

**3.1.3.2. DESCRIÇÃO MICROSCÓPICA****Anéis de crescimento**

Às vezes mascarados pela presença de falsos anéis de crescimento; zona de outono distinta; transição gradual do lenho primaveril para o outonal.

**Traqueídeos longitudinais**

De secção poligonal, ligeiramente arredondada na região de lenho inicial; poligonal ligeiramente achatada com lúmen mais arredondado e menor, conseqüentemente de paredes mais espessas na região de lenho tardio.

**Pontuações**

Aureoladas, presentes nas paredes radiais dos traqueídeos; no lenho primaveril, aparecem isoladas na maioria das vezes e com menor frequência em pares opostos; as pontuações têm abertura diminuta e circular.

**Parênquima epitelial longitudinal**

Presente, circundando os canais resiníferos, constituído de células epiteliais de paredes muito finas.

**Parênquima radial**

Constituído de células de secção oval, de paredes horizontais e verticais finas e lisas; pontuações ausentes.

**Raios lenhosos**

Heterogêneos, de dois tipos: uniseriados e fusiformes, com canal de resina ao meio, nestes últimos. A altura dos raios uniseriados varia de 90-300 micrômetros, e a dos raios fusiformes, de 230-420 micrômetros.

**Traqueídeos radiais**

Regularmente presentes, marginais e intercalares, com ligeira predominação de células de parênquima radial sobre os traqueídeos radiais.

**Canais resiníferos**

Longitudinais e horizontais; o número destes varia entre zero e dois por mm<sup>2</sup>.



### 3.1.4. ORIGEM DA MADEIRA

A madeira foi obtida de um plantio do Horto Florestal de Itirapina, Estado de São Paulo, pertencente ao Instituto Florestal do Estado, com longitude Oeste de  $47^{\circ}49'$ , latitude sul de  $22^{\circ}15'$  e altitude de 760 m. O talhão escolhido foi plantado no mês de outubro de 1975, em região originalmente de cerrado. O solo é bastante arenoso e pobre em nutrientes.

Foi efetuado um inventário desse talhão, medindo-se o diâmetro a altura do peito (DAP), a altura das árvores e determinando-se a porcentagem de falhas, em oito parcelas de 25 árvores com 10 m x 15 m. Foi constatado um incremento médio anual de  $10,6 \text{ m}^3/\text{ha.ano}$ , aos oito anos de idade. O DAP médio foi de 12,8 cm e a altura média das árvores de 8,7 m. O espaçamento inicial foi de 3,0 m x 2,0 m. Não havia sido executado nenhum desbaste.

Para um desbaste seletivo, oito anos após o plantio, removendo-se aproximadamente de 30 a 40% das árvores (CAMPOS *et alii*, 1983), foram derrubadas aquelas com menos de 12,0 cm de DAP. De algumas árvores foi possível obter dois ou até três moirões.

### 3.1.5. PREPARO DOS MOIRÕES

Após o desbaste seletivo, isto é, a derrubada das árvores, os troncos foram seccionados em peças de 2,00 m de comprimento. As operações de derrubada e seccionamento dos troncos foram efetuadas com motosserra (marca Stihl, modelo 038 AVSE/Q). Foram aproveitados todos os moirões entre 7,0 cm e 12,0 cm de diâmetro, medido no centro das peças.

Após o transporte para Piracicaba, Estado de São Paulo, foi efetuado um descascamento manual, com ferramentas de corte, de todos os moirões. Estes foram identificados com pequenas placas de alumínio, pregadas no topo dos moirões, contendo informações relativas ao tipo de tratamento, ao tipo de preservativo, além do número individual do moirão.

Foram medidos os diâmetros dos moirões sem casca, destinados ao processo da substituição da seiva. Os diâmetros dos moirões destinados ao processo do banho-frio foram medidos após a secagem.

O cálculo do volume dos moirões foi feito pela seguinte fórmula:

$$V = \frac{\pi \times d^2 \times l}{4}, \text{ onde:}$$

V = Volume total (m<sup>3</sup>);

d = Diâmetro no centro da peça (m);

l = Comprimento do moirão (m).

Este volume foi utilizado para os cálculos da quantidade de solução absorvida em cada tratamento.

Os moirões, destinados ao processo de substituição da seiva, no mesmo dia do corte, foram colocados nas soluções, e os destinados ao processo de banho-frio, na estufa.

O período entre o corte das árvores e a colocação dos moirões na solução ou na estufa, em nenhuma operação ultrapassou um período de dez horas. Desta forma foi evitado um possível rompimento de colunas capilares (processo de substituição da seiva), ou um possível ataque de fungos manchadores (processo de banho-frio), que pudesse alterar a distribuição da solução preservativa.

A secagem dos moirões para o processo de banho-frio foi efetuado em uma estufa de secagem semi-industrial (marca Hildebrand, modelo HD-75), com circulação de ar constante. Esta operação foi efetuada em estufa para reduzir o tempo de secagem e evitar o ataque de fungos manchadores.

A secagem foi efetuada a uma temperatura de bulbo seco em torno de  $50^{\circ}\text{C}$  a  $55^{\circ}\text{C}$ , sem um controle da umidade relativa, mas, com circulação constante de ar. Estas condições de secagem foram mantidas durante quatro dias, tempo suficiente para que os moirões atingissem uma umidade próxi-

ma à unidade de equilíbrio, em torno de 15 a 20%. Este pro-  
 de secagem é semelhante ao recomendado por JANKOWSKY &  
 ZAPATA (1983) e JANKOWSKY (1985) para a madeira de *Pinus ca-*  
*ribaea* var. *hondurensis*.

TABELA 4 - Número de moirões utilizados por tratamento e por  
 repetição.

Tipo de pre_ servativo	Processo de tratamento	Repetições			Total
		1ª	2ª	3ª	
C C A	B F	5	10	10	25
	S S	6	10	10	26
C C B	B F	5	10	10	25
	S S	6	10	10	26
F C A P	B F	5	10	10	25
	S S	6	10	10	26
Total	-	33	60	60	153

obs: BF = Banho-frio; SS = Substituição da seiva.

O número de moirões utilizados por repetição e por tratamento consta na Tabela 4. Foi utilizado um total de moirões para todos os tratamentos, que foram realizados em três operações sucessivas, denominadas repetições, com o objetivo de verificar a influência da reutilização das soluções preservativas empregadas. Desse número, 33 peças foram reservadas para os estudos laboratoriais de retenção e penetração, provenientes da primeira repetição. O restante destinar-se-á à implantação de dois campos de apodrecimento, que serão, por assim dizer, um sub-produto deste trabalho. Vinte e cinco moirões adicionais foram reservados, para, depois de selecionados, comporem a série testemunha dos referidos campos.

### 3.2. ENSAIOS PRELIMINARES

Foram realizados dois ensaios preliminares para se determinar, para cada método, qual seria o teor ideal para o tratamento, e o tempo para se atingir a absorção nominal desejada cujos resultados foram divulgados por (WEHR & JANKOWSKY, 1984).

#### 3.2.1. PROCESSO DE BANHO-FRIO

Inicialmente foi feito um ensaio visando obter informações sobre a absorção de solução em função do tempo. Pa

ra esta finalidade foram utilizados 30 moirões de *Pinus caribaea* var. *hondurensis*, com comprimento de 2,20 m e diâmetro entre 6,5 cm a 11,0 cm. Foi utilizada uma solução de sulfato de cobre ( $\text{Cu SO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) num teor de 1,5%, para facilitar a execução da análise colorimétrica indicativa da penetração e distribuição do elemento cobre na madeira.

Calculou-se os teores das soluções de tratamento para os três preservativos pela fórmula:

$$t = \frac{R \times 100}{A}, \text{ onde:}$$

t = teor da solução (%);

R = retenção especificada (kg de ia/m<sup>3</sup>);

A = absorção da solução (kg/m<sup>3</sup>).

No segundo ensaio foram utilizados os preservativos CCA, CCB e FCAP para preparo das soluções de tratamento. Pela mesma fórmula descrita neste item, chegou-se então ao pré-estabelecimento de um teor de solução de 3,0%. Estabeleceu-se, então, que o processo do banho-frio seria interrompido quando a média de absorção por tratamento atingisse 220 a 230 Kg/m<sup>3</sup>, correspondendo a uma retenção nominal de 6,4 a 6,6 Kg de ia/m<sup>3</sup>. Foi utilizado o mesmo valor de retenção nominal recomendado para o gênero *Eucalyptus* pela norma P-EB-474 da ABNT (1973).

### 3.2.2. PROCESSO DE SUBSTITUIÇÃO DA SEIVA

Foi realizado um ensaio preliminar com os sais CCA, CCB e FCAP para o processo de substituição da seiva. Para esta finalidade foi utilizada uma solução com teor fixo de 1,2% de ingredientes ativos para cada preservativo. Com uma absorção de 500 Kg/m<sup>3</sup>, correspondente a uma retenção nominal de 6,0 Kg de ia/m<sup>3</sup> os moirões foram invertidos, permanecendo assim por mais dois dias, para que ocorresse a absorção final, totalizando uma retenção final desejada de 6,5 kg de ia/m<sup>3</sup>, aproximadamente, por tratamento.

### 3.3. PRESERVATIVOS

#### 3.3.1. PRESERVATIVOS UTILIZADOS

Os preservativos utilizados foram os sais hidrossolúveis CCA tipo A, CCB e FCAP, devido à sua eficiência comprovada e sua disponibilidade no mercado brasileiro (CAVALCANTE, 1985).

Os produtos CCA tipo A e FCAP foram fornecidos pela Montana Química S/A de São Paulo - SP, enquanto que o CCB foi fornecido pela Prema - Tintas e Preservação de Madeira S/A de Rio Claro - SP.

### 3.3.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS PRESERVATIVOS UTILIZADOS

Os três produtos têm suas composições químicas determinadas por normas, como também as retenções na madeira para diversas finalidades.

Segundo a ABNT (1973), Norma P-EB-474, as composições químicas devem ser as seguintes:

#### a. C C A tipo A

Arseniato de cobre cromatado

(Nome comercial: Osmose K-33-A)

. cromo hexavalente, calculado como $\text{Cr O}_3$	65,5%
. cobre, calculado como $\text{Cu O}$	18,1%
. arsênio, calculado com $\text{As}_2 \text{O}_5$	16,4%

#### b. C C B

Borato de cobre cromatado

(Nome comercial: Wolmanit - CB)

. cromo hexavalente, calculado como $\text{Cr O}_3$	63,5%
. cobre, calculado como $\text{Cu O}$	26,0%
. boro, calculado como B (elemento)	10,5%

Para o produto F C A P, por falta de norma brasileira, adotou-se a norma americana P5-83, da AWPA (1984) que estipula a seguinte composição química.



## F C A P

Fenol-arseniato de flúor-cromo

(nome comercial: Osmose MR-sal)

. Flúor, calculado como F (elemento)	22,0%
. cromo hexavalente, calculado como Cr O <sub>3</sub>	37,0%
. arsênio, calculado como As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	25,0%
. dinitrofenol	16,0%

Os produtos foram obtidos no mercado com os seguintes teores de ingredientes ativos:

. C C A tipo A (Osmose K-33)	70,0%
. C C B (Wolmanit CB)	50,0%
. F C A P (Osmose MR-sal)	50,0%

## 3.3.3. PREPARO DAS SOLUÇÕES DE TRATAMENTO

TABELA 5 - Quantidade de preservativo utilizada para o preparo de cada 100 litros de solução

Produto	Processo	% de i.a do produto	teor da solução (%)	kg de Produto
C C A	B F	70,0	3,0	4,286
	S S	70,0	1,2	1,714
C C B	B F	50,0	3,0	6,000
	S S	50,0	1,2	2,400
F C A P	B F	40,0	3,0	6,000
	S S	40,0	1,2	2,400

Obs: BF = Banho-frio; SS = Substituição da seiva, i.a = ingrediente ativo.

O cálculo dos teores das soluções foi baseado nas absorções em  $\text{kg}/\text{m}^3$  para cada método, visando obter uma retenção nominal de 6,5 kg de ia/ $\text{m}^3$ , estabelecida pelas normas da ABNT (1973) e da AWWA (1984), conforme descrição do item 3.2.

As soluções foram preparadas em tambores de 200 litros. Para cada 100 litros de água foram utilizadas as quantidades de preservativo apresentadas na Tabela 5.

### 3.4. MÉTODOS DE TRATAMENTO

#### 3.4.1. PROCESSO DE BANHO-FRIO

Para o presente experimento foram construídos três tanques de madeira de *Pinus* sp., com as seguintes dimensões:

- . largura            0,60 m
- . altura             0,50 m
- . comprimento    2,40 m

Dentro destes tanques foi colocada uma lona plástica, para evitar vazamentos de solução. Estes tanques foram colocados em um galpão coberto e fechado, para evitar possíveis alterações dos teores das soluções preservativas.

Os moirões após a secagem inicial em estufa, foram colocados nos tanques contendo as soluções de tratamento, e mantidos submersos com auxílio de tijolos de concreto.

O teor das soluções, para os três preservativos foi de 3,0% de ingredientes ativos, como esclarecido no item 3.2.

Para acompanhamento da absorção verificada, os moirões foram retirados para pesagem com intervalos de dois ou três dias, o que segundo BAVENDAMM *et alii* (1965), não influencia de forma significativa a absorção. A partir dos dados obtidos de diferença de massa e o volume dos moirões (v. item 3.1.5), foi calculada a absorção e a retenção a cada pesagem pelas fórmulas:

a. absorção

$$A = \frac{\Delta m}{V_m}, \text{ onde:}$$

A = absorção (kg/m<sup>3</sup>);

$\Delta m$  = diferença de massa : massa do moirão após imersão (num tempo T) menos a massa inicial do mesmo (kg);

$V_m$  = volume do moirão (m<sup>3</sup>).

b. retenção

$$R = \frac{A \times t}{100}, \text{ onde:}$$

R = retenção nominal (kg de ia/m<sup>3</sup>);

A = absorção ( $\text{kg}/\text{m}^3$ );

t = teor de ingredientes ativos da solução (%).

A partir dos dados da absorção média para cada tratamento, foi efetuado um gráfico da absorção em função do tempo (V. item 4). Com uma absorção de 220 a 230  $\text{kg}/\text{m}^3$  em média, correspondendo a uma retenção nominal de 6,4 a 6,6 kg de ia/ $\text{m}^3$ , os moirões foram retirados da solução e secos ao ar, sob cobertura, durante aproximadamente seis semanas, para propiciar uma total fixação dos sais na madeira.

#### 3.4.2. PROCESSO DE SUBSTITUIÇÃO DA SEIVA

Para o presente experimento foram utilizados três tambores de 200 litros, onde foram colocadas as soluções de tratamento. Em cada tambor foram colocados no máximo seis moirões, sendo necessários para a segunda e a terceira repetição seis tambores. Estes tambores foram distribuídos aleatoriamente em um galpão coberto. Sobre a solução, após a colocação dos moirões, foi despejado aproximadamente meio litro de óleo queimado para cada tambor, para evitar a evaporação superficial. Foi marcado o nível inicial da solução e em todos os dias foi recolocada a quantidade absorvida pelos moirões.

Utilizou-se uma solução com teor estabelecido de 1,2% de ingredientes ativos para cada preservativo (V. item 3.2). Com o volume total dos moirões em cada tratamento, calculado de acordo com o item 3.1.5, a quantidade de solução consumida foi determinada a absorção em kg/m<sup>3</sup>. Esta absorção foi calculada pela fórmula:

$$A = \frac{Vs}{Vt}, \text{ onde:}$$

A = absorção (kg/m<sup>3</sup>);

Vs = volume de solução consumido (recolocado nos tambores) (kg), obs: admitiu-se por simplicidade ser a massa específica da solução = 1,0 g/cm<sup>3</sup>;

Vt = volume total de moirões de cada tambor (m<sup>3</sup>).

Com o conhecimento do teor de ingredientes ativos da solução e da absorção, é possível determinar a retenção nominal de cada tratamento pela mesma fórmula empregada para o processo de banho-frio (V. item 3.4.1).

Com estes dados foi elaborado um gráfico da absorção em função do tempo para cada preservativo (V. item 4)

Atingindo-se a absorção de 500 kg/m<sup>3</sup> aproximadamente, correspondendo a retenção de 6,0 kg de ia/m<sup>3</sup>, os moirões foram invertidos, permanecendo assim por mais dois

dias. Após este período, os moirões foram retirados dos tambores para secagem ao ar por aproximadamente seis semanas, em ambiente coberto.

### 3.5. AMOSTRAGEM

#### 3.5.1. AMOSTRAGEM DA MADEIRA TRATADA

Dos moirões tratados na primeira repetição, para as análises químicas quantitativas (determinação de retenção e penetração) foram escolhidos três moirões por processo e por preservativo, com diâmetros e retenções nominais próximos. Para estas análises químicas foram retirados dois discos, como está ilustrado na Figura 1, provenientes respectivamente do meio do moirão, que provavelmente irá apresentar a retenção mais baixa, e da região de afloramento (a aproximadamente 55 cm da base), e que é a região mais crítica do moirão do ponto de vista de atividade biológica.

De cada disco, para as análises químicas de retenção nominal, foram retiradas três amostras, a diferentes profundidades, como indica a Figura 2. Na Figura 2, as amostras de mesmo número, diametralmente opostas, foram analisadas conjuntamente, isto é, foram reunidas em apenas uma amostra.

Cada disco foi cortado com uma espessura de 1,0 cm, aproximadamente, numa serra de fita (marca Invicta, com volante de 60 cm de diâmetro).

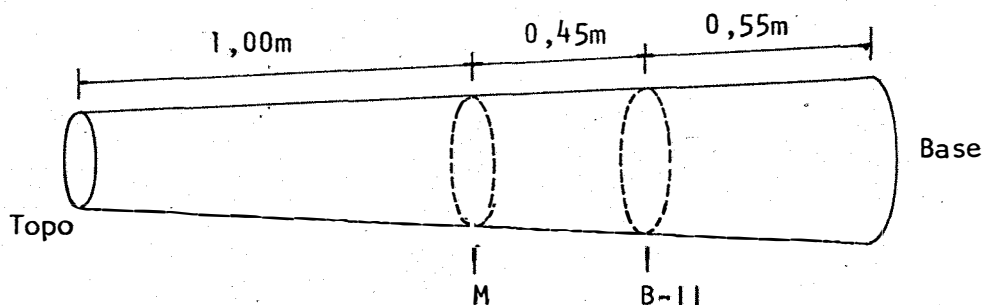


FIGURA 1 - Locais no moirão de onde foram retirados os discos para as análises químicas quantitativas.

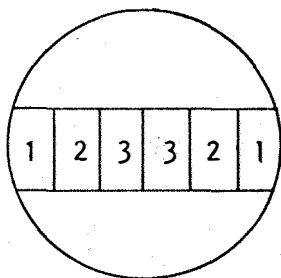


FIGURA 2 - Locais no disco de onde foram retiradas as amostras para as análises químicas quantitativas.

Para cada análise química têm-se um total de 2,0 cm<sup>3</sup> de madeira, para cada posição nos discos. Foram reti

rados dois discos em cada local, de tal forma, a permitir possíveis repetições das análises químicas.

O número total de amostras para as análises químicas foi de 108, obtidos através da multiplicação do número dos seguintes fatores:

. tratamentos	2
. preservativos	3
. posições no moirão	2
. posições no disco	3
. número de réplicas	3
. Total (2x3x2x3x3)	108

A identificação de cada amostra para as análises químicas foi feita com um código, incluindo: nome do preservativo, processo de tratamento, número do moirão, local no moirão e posição no disco.

Para a análise colorimétrica foram retirados cinco discos de cada moirão, conforme ilustra a Figura 3. Esta análise colorimétrica foi efetuada em todos os moirões da primeira repetição de cada tratamento e preservativo, para determinação da penetração e avaliar a distribuição do preservativo na madeira.



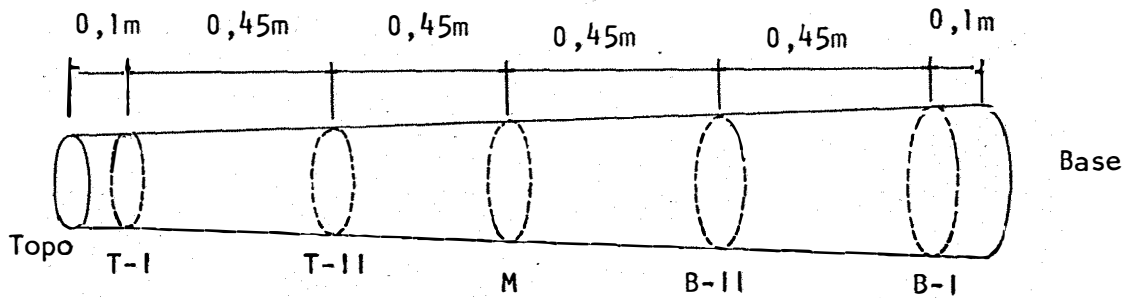


FIGURA 3 - Locais nos moirões de onde foram retirados os discos para as análises colorimétricas.

Para as análises colorimétricas o total de discos retirados dos moirões foi de 165 (V. Tabela 6). A identificação feita foi análoga a das análises químicas quantitativas, excluindo-se apenas a posição no disco.

### 3.5.2. AMOSTRAS DAS SOLUÇÕES DE TRATAMENTO

Antes e após cada uma das repetições dos tratamentos, foi coletada uma amostra de aproximadamente 200 ml de cada solução de tratamento. O total de amostras coletadas, para os dois tratamentos, os três preservativos e as três repetições, foi de 24, incluindo-se a solução de tratamento inicial.

Estas amostras de soluções foram analisadas quimicamente por elemento, para verificar se houve alguma modificação de teor ou de composição química. Desta forma, pode ser verificada a possibilidade de reutilização da solução inicial. Estas amostras também foram utilizadas para a determinação do pH de cada solução.

### 3.6. ANÁLISES QUÍMICAS

#### 3.6.1. ANÁLISES COLORIMÉTRICAS

Foram efetuadas análises colorimétricas, visando verificar e quantificar a penetração de preservativo nas várias posições nos moirões, caracterizadas pelos discos retirados ao longo da peça.

A quantidade de discos nos quais foram efetuadas análises colorimétricas consta na Tabela 6, e o total geral foi de 165.

TABELA 6 - Quantidade de discos utilizados para a análise da penetração e distribuição do preservativo nos moirões.

Processo	Nº de moirões	Preservativos	Posição no moirão	Total
B F	5	3	5	75
S S	6	3	5	90

obs: BF = Banho-frio; SS = Substituição da seiva

Os discos foram obtidos dos moirões conforme descrito no item 3.5.1.

Para os preservativos C C A e C C B optou-se por uma reação colorimétrica para detectar a presença de cobre, por ser mais nítida que as reações para os outros componentes destes produtos. Os locais com presença de cobre, isto é, onde há preservativo na madeira, tornam-se azul - escuros, e nos locais sem cobre a coloração fica vermelha. Foi seguido o método adotado pela AWWA, A3-84 (1984), utilizando como reagente uma solução de cromoazurol-S.

Para o F C A P, também por ser a mais nítida, optou-se pela reação colorimétrica para detectar a presença de flúor. Na presença deste elemento, a coloração da madeira

torna-se amarela, e na ausência, vermelha. Foi seguido o método adotado pela AWA, A3-84 (1984), utilizando-se como reagentes, soluções de alizarina sulfonato de sódio e cloreto de zirconila.

Após estas análises colorimétricas, os discos foram divididos em quatro quadrantes, e mediu-se a penetração do preservativo em quatro pontos, adotando-se o valor médio como parâmetro indicativo. Foi feito também, para cada disco, croquis indicando a distribuição do preservativo, que constam das Tabelas 12 a 17.

### 3.6.2. ANÁLISES QUÍMICAS QUANTITATIVAS

As análises químicas foram realizadas no laboratório químico da Divisão de Madeiras do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A. - IPT. Estas análises visam quantificar a retenção obtida nos moirões e distribuição dos componentes de cada preservativo no interior das peças. Estas análises foram feitas de acordo com as regras de amostragem anteriormente descritas (V. item 3.5.1). Os elementos analisados foram cobre, cromo, arsênio, boro e flúor. As soluções químicas, coletadas conforme descrição feita no item 3.5.2, também foram analisadas. O número de análises por elemento efetuadas nos moirões, provenientes do primeiro tratamento e das soluções oriundas de todos os tratamentos, consta na Tabela 7.

TABELA 7 - Quantidade de análises químicas quantitativas, efetuadas nos moirões e nas soluções preservativas.

Elemento analisado	Madeira	Solução	Total
Cobre	72	16	88
Cromo	108	24	132
Arsênio	72	16	88
Boro	36	8	44
Flúor	36	8	44
Total	324	72	396

As análises químicas de cobre, cromo e arsênio foram efetuadas de acordo com o método descrito pela AWPA (1984) A11-74. Foi utilizado um espectrofotômetro de absorção atômica (Marca "Perkin-Elmer", modelo 5000), com controle de chama automático e dotado de lâmpada de catodo oco para cada elemento analisado, com exceção do arsênio. Da da as peculiaridades desse elemento, utilizou-se uma lâmpada de descarga de eletrodo (EDL) ativada por uma fonte externa de rádio-frequência.

Este equipamento, após a calibração com três padrões, permite uma leitura direta em concentração. Este método será descrito resumidamente a seguir.

#### 3.6.2.1. PREPARO DAS AMOSTRAS DE MADEIRA

As amostras de madeira tratada, descritas no item 3.5.1, foram moídas em um moinho de facas (Marca Wiley modelo 3383-L 60) até a obtenção de serragem entre 40 e 60 "meshes". Para as amostras superficiais (número 1, Figura 2) onde se previu uma retenção mais elevada, foram pesados aproximadamente 0,3000 gramas de madeira em forma de serragem. Para as amostras internas (números 2 e 3, Figura 2), foi pesada uma quantidade maior de madeira em torno de 0,7000 g.

Este material foi transferido para balão volumétrico de 250 ml, sendo adicionados em seguida 50 ml de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 2,5 M e 10 ml de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$  - Peridrol) 100 Volumes, para a digestão da madeira. Permaneceram em "banho-maria" à temperatura de 70 a 80°C durante quarenta minutos. Após o esfriamento, foram acrescentados 25 ml de solução de sulfato de sódio ( $Na_2SO_4$ ) a 3,0%, e o restante, até o volume de 250 ml, foi completado com água deionizada. Após a filtragem destas soluções, contendo os elementos cobre, cromo e arsênio, foi efetuada a leitura

no espectrofotômetro de absorção atômica, diretamente em concentração, utilizada posteriormente para os cálculos de retenção.

#### 3.6.2.2. PREPARO DAS SOLUÇÕES

As soluções de tratamento, descritas no item 3.5.2. foram diluídas duas vezes. A primeira diluição foi feita para 200 ml, utilizando-se apenas água deionizada. Na segunda diluição foram acrescentados 50 ml de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 2,5 M e 25 ml de sulfato de sódio ( $Na_2SO_4$ ) a 3,0%, completando-se o volume para 250 ml com água deionizada.

TABELA 8 - Diluições efetuadas com as soluções de tratamento para efetuar a leitura de concentração no espectrofotômetro de absorção atômica.

Preservativo	Processo de tratamento	Alíquota da solução inj_		Volume final		Alíquota da solução di-		Volume final		Fator de diluição
		cial (ml)	cial (ml)	1ª diluição (ml)	2ª diluição (ml)	luída (ml)	luída (ml)	2ª diluição (ml)	Total	
C C A	B F	2,0	200	200	250	5,0	250	250	5.000	
	S S	2,0	200	200	250	10,0	250	250	2.500	
C C B	B F	2,0	200	200	250	5,0	250	250	5.000	
	S S	2,0	200	200	250	10,0	250	250	2.500	
F C A P	B F	5,0	200	200	250	5,0	250	250	2.000	
	S S	5,0	200	200	250	10,0	250	250	1.000	

Obs: BF = Banho-frio, SS= Substituição da seiva



As alíquotas e os fatores de diluição para cada preservativo e processo de tratamento encontram-se na Tabela 8.

Com estas diluições chegou-se próximo ao meio da faixa de leitura do espectrofotômetro de absorção atômica, reduzindo-se, assim, ao máximo o erro de análise. A leitura da concentração no espectrofotômetro de absorção atômica foi realizada com as soluções diluídas.

### 3.6.2.3. LEITURA DE CONCENTRAÇÃO

O espectrofotômetro de absorção atômica foi ajustado para cada elemento de acordo com as condições específicas, descritas na Tabela 9.

Foram utilizadas soluções padrões para a calibração do aparelho, obtendo-se, desta forma, a leitura diretamente em concentração. Os padrões utilizados têm as seguintes concentrações:

- . cobre: 1,0; 2,0 e 4,0 ppm;
- . cromo: 2,5; 5,0 e 10,0 ppm;
- . arsênio: 2,5; 5,0 e 10,0 ppm.

As leituras iniciais, efetuadas em unidades de absorbância transformadas diretamente em concentração,

serão utilizadas nos cálculos dos teores das soluções e na retenção de preservativo na madeira (v. item 3.6.2.6).

TABELA 9 - Condições de operação do espectrofotômetro de absorção atômica para os elementos cobre, cromo e arsênio.

Condição de operação \ Elemento	Cobre	Cromo	Arsênio
Tipo de lâmpada	Catodo oco	Catodo oco	EDL
Comprimento da onda (nm)	324,8	357,9	193,7
Abertura da fenda (nm)	0,7	0,7	0,7
Corrente da lâmpada (mV)	20,0	25,0	-
Fonte externa (W)	-	-	9,0
Tempo de leitura (seg)	1,0	1,0	1,0
Número de leituras	5	5	10
Altura do queimador (cm)	6	6	6
Mistura de gases (chama)	Ar e acetileno	Ar e acetileno	Ar e acetileno
Chama (Vazão de gases):			
Acetileno (l/min)	50	50	50
Ar comprimido (l/min)	50	30	50

#### 3.6.2.4. DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA APARENTE.

Para os cálculos das retenções de preservativo na madeira, dadas em quilos de ingredientes ativos por metro cúbico de madeira, é necessário se determinar a massa específica de cada uma das amostras, utilizadas nas análises químicas quantitativas. Em cada um dos locais, de onde foram retiradas as amostras (V. item 3.5.1), foram retirados quatro corpos de prova de aproximadamente 0,5 a 1,0 gramas cada, adjacentes àquelas destinadas à análise química (Figura 2), para a determinação da massa específica.

Esta massa específica, foi calculada de acordo com o método descrito pela ABNT (1940) - MB-26, por imersão em mercúrio. Os corpos de prova foram secos em estufa a aproximadamente 100°C, até a massa constante, estando, assim, com 0% de umidade. O cálculo da massa específica da madeira foi efetuada pela fórmula:

$$\gamma_m = \frac{m \times \gamma_{Hg}}{E}, \text{ onde:}$$

$\gamma_m$  = massa específica da madeira (g/cm<sup>3</sup>);

$m$  = massa da madeira (g);

$\gamma_{Hg}$  = massa específica do mercúrio corrigida em função da temperatura em que se efetuou a medida (g/cm<sup>3</sup>);

$E$  = massa do volume deslocado (g).

### 3.6.2.5. OUTRAS ANÁLISES QUÍMICAS

Foram desenvolvidos dois métodos simples e rápidos, com boa precisão, para a análise química dos elementos boro e flúor, tanto em soluções como em madeira tratada. Os métodos tradicionais utilizados para analisar boro e flúor em madeira tratada são bastante complexos e demorados. O elemento boro foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica, descrito anteriormente, e o flúor, por um processo de eletrodo seletivo de íon, utilizando um potenciômetro (Marca Orion Research Digital Ionalyser, modelo 801 A) com eletrodo seletivo para flúor. Estes dois processos analíticos estão descritos mais pormenorizadamente no Apêndice 1.

### 3.6.2.6. CÁLCULO DE RETENÇÃO E TEOR DA SOLUÇÃO

Com os dados obtidos em concentração (V. item 3.6.2.3) e a massa específica (V. item 3.6.2.4) foram efetuados os cálculos de retenção, de acordo com a seguinte expressão:

$$R = \frac{f \times UL \times FD \times \xi_m \times 10^{-3}}{m}, \text{ onde:}$$

R = retenção do elemento (kg/m<sup>3</sup>);

f = fator estequiométrico usado para transformar os elementos químicos na base óxido;

- . cobre x 1,2515 = Cu 0;
- . cromo x 1,9230 = Cr 0<sub>3</sub>;
- . arsênio x 1,5389 = As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;

UL = unidade de leitura em concentração do espectrofotômetro de absorção atômica (ppm);

FD = Fator de diluição; neste caso FD=250;

$\rho_m$  = massa específica da madeira (g/cm<sup>3</sup>);

m = massa de madeira utilizada para a análise química (g).

Para a determinação dos teores das soluções, com os dados do item 3.6.2.2, foi utilizada a seguinte expressão:

$$t = \frac{f \times UL \times FD \times 10^{-4}}{\rho_s}, \text{ onde:}$$

t = teor do elemento na solução (%);

f = fator estequiométrico (V. expressão para cálculo de retenção anteriormente apresentada);

UL = unidade de leitura em concentração do espectrofotômetro de absorção atômica (ppm);

FD = fator de diluição (V. Tabela 8 );

$\rho_s$  = massa específica da solução (g/m<sup>3</sup>).

Somando-se os valores individuais de retenção, chega-se a retenção final em quilos de ingredientes ativos por metro cúbico de madeira, e, somando-se os teores de cada elemento, chega-se ao teor de ingredientes ativos, em porcentagem, das soluções de tratamento.

### 3.6.3. DETERMINAÇÃO DO pH DAS SOLUÇÕES DE TRATAMENTO

Visando obter maiores informações sobre possíveis alterações das soluções preservativas, resultantes do contato com a madeira, foi determinado o seu pH a cada reutilização. Foram utilizadas as soluções descritas no item 3.5.2, para esta finalidade.

Foi usado um potenciômetro de campo (Marca: Quimis, modelo 400), com precisão de centésimos, calibrado com soluções padrões de pH 4,00 e 7,00. Depois foram efetuadas as leituras de pH de cada solução em questão.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A eficiência e a viabilidade técnica dos tratamentos de banho frio e de substituição de seiva, para os preservativos hidrossolúveis CCA, CCB e FCAP, foram avaliados de acordo com o tempo de tratamento, a distribuição, penetração e retenção do preservativo na madeira e as variações ocorridas nas soluções de tratamento.

### 4.1. ENSAIOS PRELIMINARES

#### 4.1.1. PROCESSO DE BANHO FRIO

Para o processo de banho frio foram realizados dois ensaios preliminares (V. item 3.2.1), sendo um para

solução de sulfato de cobre e outro para os preservativos hidrossolúveis CCA, CCB e FCAP.

Para a solução de sulfato de cobre atingiu-se uma absorção média de 272 kg/m<sup>3</sup> após 16 dias de tratamento, com uma penetração total em todas as posições do moirão. Após este período a absorção diária verificada foi muito pequena. Para se atingir uma retenção nominal de 6,5 kg de i.a./m<sup>3</sup> de madeira, calculou-se um teor de solução de tratamento de 2,4% de ingredientes ativos (V. item 3.2.1).

Após este ensaio foram utilizadas soluções com teores de 2,4% de ingredientes ativos de CCA, CCB e FCAP. Foi verificado que para estas soluções preservativas o resultado da absorção (kg/m<sup>3</sup>) em 16 dias foi inferior à da solução de sulfato de cobre. A partir de uma absorção de aproximadamente 220 kg/m<sup>3</sup> praticamente não houve mais absorção de solução, com pequenas variações inerentes ao preservativo. Chegou-se por esta absorção verificada, ao pré-estabelecimento de um teor de 3,0% de ingredientes ativos para os três preservativos utilizados para este estudo.

#### 4.1.2. PROCESSO DE SUBSTITUIÇÃO DE SEIVA

Para o processo de substituição de seiva foi realizado um ensaio preliminar, para os preservativos CCA,



CCB e FCAP, utilizando um teor da solução de 1,2% de ingredientes ativos para os três produtos. Observou-se praticamente uma correlação linear em função do tempo, não havendo grandes variações entre os três preservativos. Chegou-se a conclusão, que o teor de 1,2% de ingredientes ativos é o mais indicado para o processo de substituição da seiva, sendo atingida a absorção final desejada de  $550 \text{ kg/m}^3$ , correspondendo a uma retenção nominal de  $6,6 \text{ kg de i.a./m}^3$ , após aproximadamente 12 a 15 dias de tratamento para os três produtos.

#### 4.2. TEMPO DE TRATAMENTO

Foi escolhida a variável resposta "tempo de tratamento", para se atingir uma retenção pré-estabelecida, conseguindo-se, desta forma, um resultado para os três preservativos e os dois processos de tratamento independente dos dados obtidos através das análises químicas de retenção e penetração. Foi determinado o tempo para atingir uma retenção nominal de  $6,0 \text{ kg de i.a./m}^3$  para os dois processos de tratamento e os três preservativos. Tomou-se como base a retenção de  $6,0 \text{ kg de i.a./m}^3$ , um pouco inferior à retenção final de  $6,5 \text{ kg de i.a./m}^3$ , para facilitar a extrapolação dos dados de tempo de tratamento em função da absorção observada.

TABELA 10 - Tempo em dias, para se atingir a retenção nominal de 6,0 kg de i.a./m<sup>3</sup>, pelo processo do banho frio, usando os preservativos CCA, CCB e FCAP (obs: foram considerados os dados obtidos na primeira repetição).

C C A		C C B		F C A P	
Nº do Moirão	Tempo (dias)	Nº do Moirão	Tempo (dias)	Nº do Moirão	Tempo (dias)
11	13,6	11	17,4	11	12,5
12	15,4	13	7,7	12	11,1
13	12,0	14	6,8	13	5,2
14	44,7	15	20,0	14	6,9
15	34,3	16	13,0	16	14,1
Média	24,0	média	13,0	média	10,0

TABELA 11 - Tempo em dias para se atingir a retenção nominal de 6,0 kg de i.a./m<sup>3</sup>, pelo processo de substituição da seiva para os preservativos CCA, CCB e FCAP (obs: foram considerados os dados médios obtidos nas três repetições).

Preservativo	1ª Repetição	2ª Repetição	3ª Repetição	Méd.
CCA	17,4	17,4	29,4	21,4
CCB	21,7	16,3	16,4	18,1
FCAP	15,8	15,9	16,8	16,2

Para o processo de banho frio foi possível determinar o tempo para se atingir esta retenção nominal de 6,0 kg de i.a./m<sup>3</sup>, para cada moirão, pelas curvas de absorção (kg/m<sup>3</sup>) em função do tempo (dias). Estes resultados são apresentados na Tabela 10. Foi efetuada uma análise de variância destes resultados (V. Apêndice 2, item 3.1), chegando-se a conclusão de que não houve diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade. Isto se deve provavelmente à grande variação existente entre os moirões, como já foi verificado por BECKER & STARFINGER (1956), BAVENDAMM (1957), KRUEDENER (1970), entre outros.

No processo de substituição da seiva não foi possível obter uma absorção individual para cada moirão. Desta forma tomou-se como base para a análise estatística de variância a média de cada repetição para os três preservativos. Estes resultados são apresentados na Tabela 11. Pela análise de variância (V. Apêndice 2, item 3.2) verificou-se que ao nível de 5% de probabilidade não houve diferença significativa entre os tempos de tratamento, para se atingir a retenção nominal de 6,0 kg de i.a./m<sup>3</sup>, de cada um dos três preservativos. Este fato deve-se possivelmente às grandes alterações químicas que ocorreram nas soluções de tratamento após cada reutilização (V. item 4.6).

FIGURA 4 - Absorção em litros por metro cúbico em função do tempo para o tratamento do banho frio.

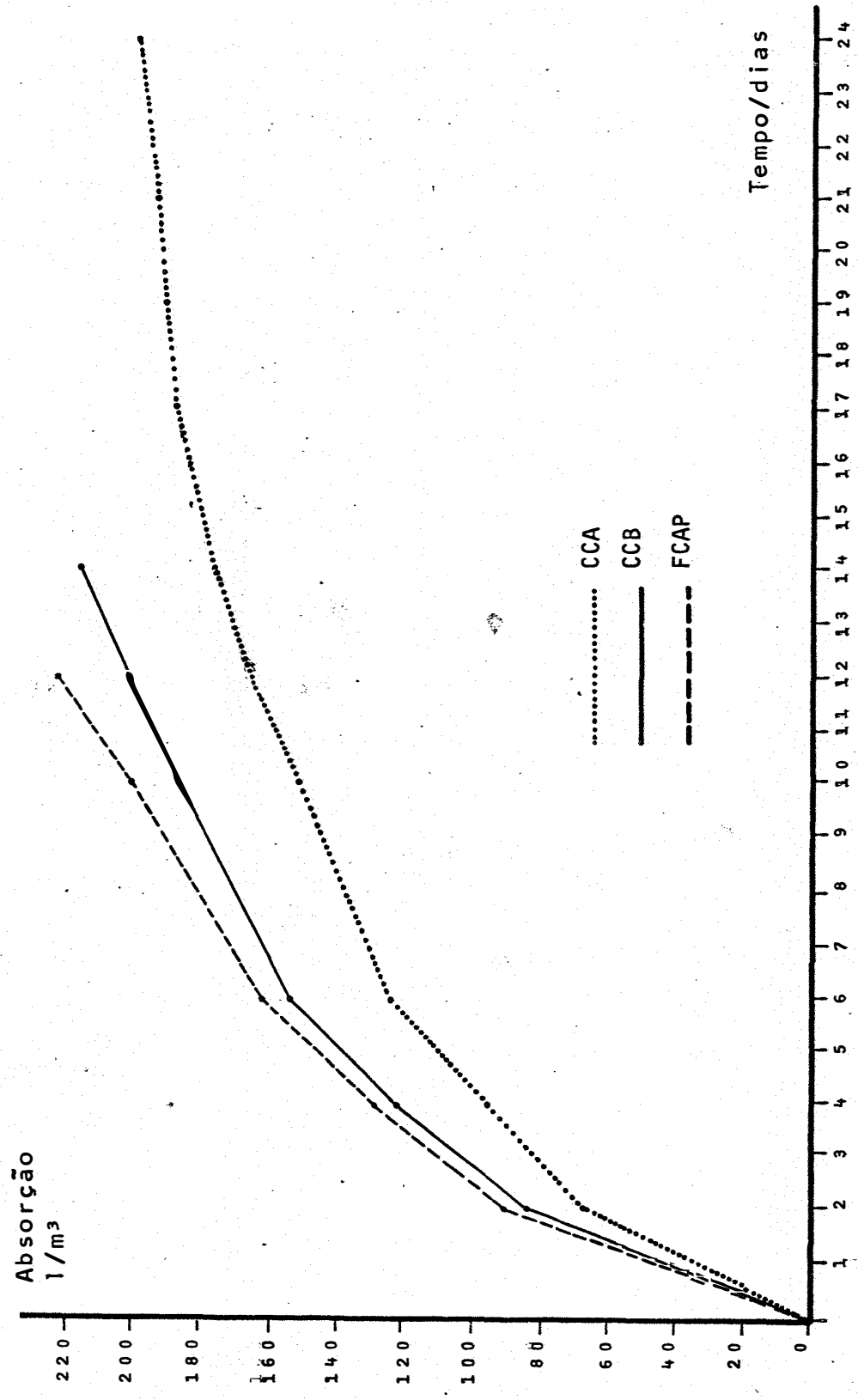
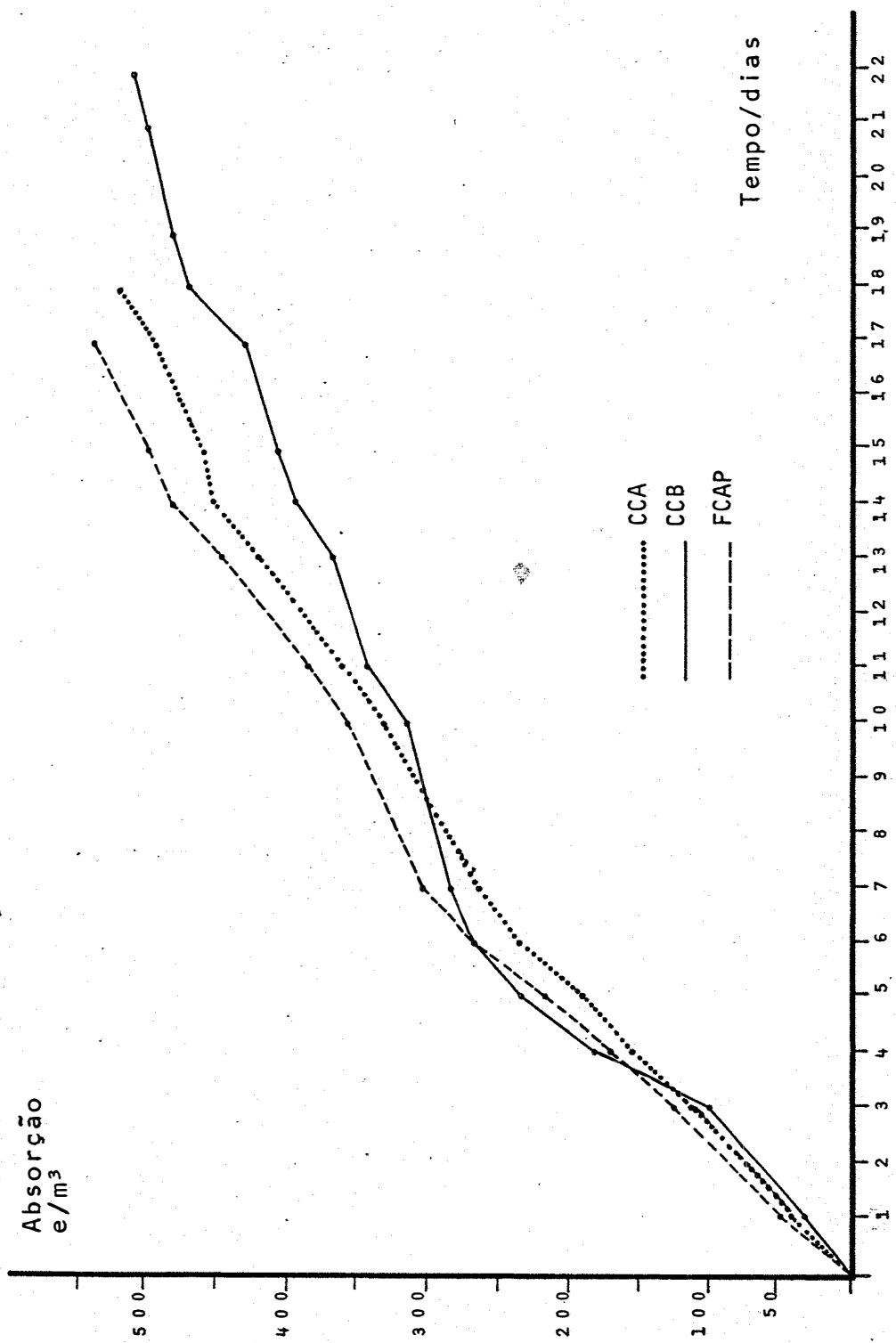


FIGURA 5 - Absorção em litros por metro cúbico em função do tempo para o tratamento de substituição de seiva.



Pela Figura 4 nota-se que a absorção da solução em função do tempo para o processo de banho frio seguiu um padrão esperado (PURSLOW, 1958, 1970 e 1974; GOETSCH 1982). A absorção inicial foi bastante elevada, decrescendo gradativamente em função do tempo. A absorção foi um pouco mais lenta para o preservativo CCA, sendo mais rápida para o FCAP, mantendo-se o CCB numa posição intermediária.

Para o tratamento de substituição da seiva (V. Figura 5), a absorção de solução em função do tempo apresentou praticamente um andamento linear, sofrendo algumas alterações. Estas alterações foram causadas provavelmente por variações nas condições atmosféricas, como circulação, temperatura e umidade relativa do ar (HUNT & GARRAT 1953; NICHOLAS 1973)

#### 4.3. DISTRIBUIÇÃO DO PRESERVATIVO

A distribuição do preservativo nos discos foi determinada por reações colorimétricas, que acusam a presença do preservativo na madeira (V. item 3.6.1).

Para o preservativo CCA, pelo método do banho frio, a distribuição foi bastante irregular, não proporcionando boa proteção à madeira (V. Tabela 12). Em locais

onde houve rachaduras, foi verificada uma penetração maior de preservativo, que se espalhou na parte central dos discos, onde a densidade aparente é menor. Mesmo nas posições B-I e T-I, a 10 cm das extremidades, a distribuição do preservativo foi deficiente.

Para o preservativo CCB, pelo processo do banho frio (V. Tabela 13), a distribuição foi um pouco melhor que a observada para o CCA, penetrando também para a parte central por fendas. De uma maneira geral, a distribuição do preservativo neste caso também foi bastante desuniforme e deficiente.

No preservativo FCAP foi observada a melhor distribuição de preservativo para o processo de banho frio. (V. Tabela 14). A distribuição foi bastante uniforme, penetrando um pouco mais nos locais fendilhados. Na posição B-II, para os cinco moirões, a distribuição pode ser considerada boa conferindo a região de afloramento uma proteção melhor que os preservativos CCA e CCB.

Para o processo de substituição da seiva (V. Tabelas 15 a 17), a distribuição foi bastante deficiente para o CCA, sendo bem melhor para o CCB, que em alguns casos mostrou uma penetração total de preservativo na posição B-II (região de afloramento). Para o preservativo FCAP a distribuição foi muito boa, tendo uma excelente penetração, sendo praticamente total na posição B-II, para os cinco moirões.

TABELA 12 - Distribuição do preservativo C C A por moirão, nos discos, ao longo da peça, para o método do banho frio.

Moirão Nº	Posição na peça				
	B-I	B-II	M	T-II	T-I
11					
12					
13					
14					
15					

Posição na peça:





TABELA 13 - Distribuição do preservativo C C B por moirão, nos discos, ao longo da peça, para o método do banho frio.

Moirão Nº	Posição na peça				
	B-I	B-II	M	T-II	T-I
11					
13					
14					
15					
16					

Posição na peça:

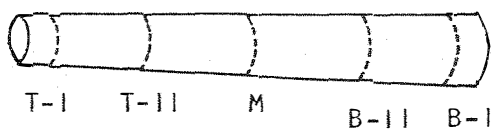


TABELA 14 - Distribuição do preservativo F C A P por moirão, nos discos, ao longo da peça para o método do banho frio.

Moirão Nº	Posição na peça				
	B-I	B-II	M	T-II	T-I
11					
12					
13					
14					
16					

Posição na peça:

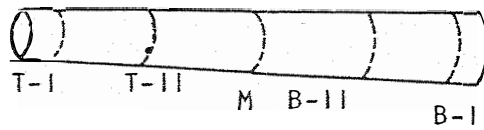


TABELA 15 - Distribuição do preservativo C C A por moirão, nos discos, ao longo da peça, para o método da substituição da seiva.

Moirão Nº	Posição na peça				
	B-I	B-II	M	T-II	T-I
11					
12					
13					
14					
15					
16					

Posição na peça:

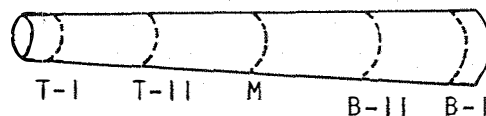


TABELA 16 - Distribuição do preservativo C C B por moirão, nos discos, ao longo da peça, para o método da substituição da seiva.

Moirão Nº	Posição na peça				
	B-I	B-II	M	T-II	T-I
11					
12					
13					
14					
15					
16					

Posição na peça:

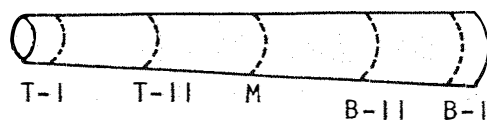
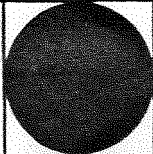
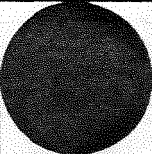
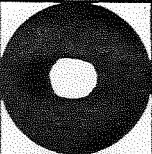
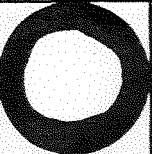
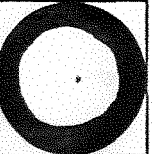
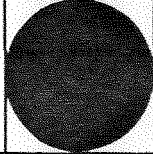
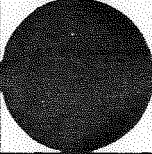
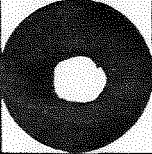
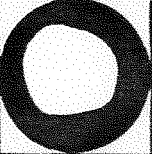
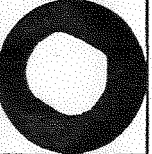
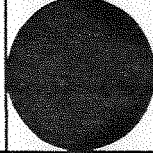
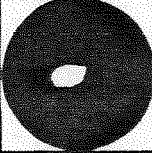
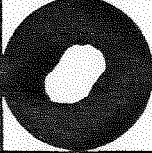
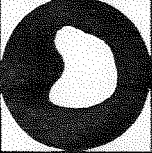
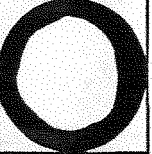
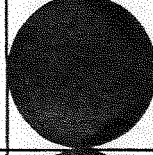
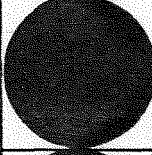
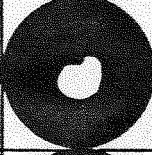
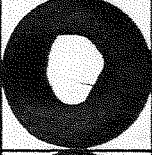
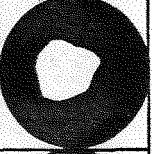
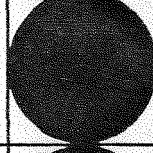
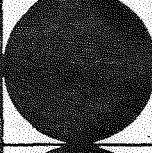
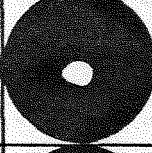

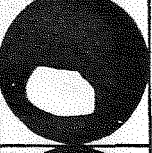

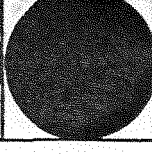
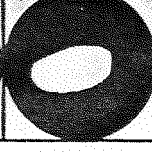
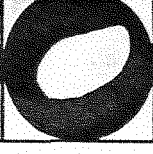
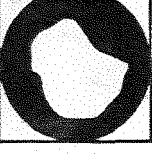
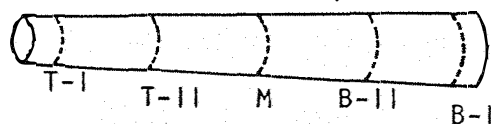


TABELA 17 - Distribuição do preservativo F C A P por moirão, nos discos, ao longo da peça para o método da substituição da seiva.

Moirão Nº	Posição na peça				
	B-I	B-II	M	T-II	T-I
11					
12					
13					
14					
15					
16					

Posição na peça:



O preservativo FCAP, pelo processo de substituição da seiva, levando-se em conta sua distribuição dentro dos discos e ao longo da peça, foi o que apresentou o melhor resultado.

#### 4.4. PENETRAÇÃO DE PRESERVATIVO

##### 4.4.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Para determinar a penetração de preservativo nos moirões, foram utilizados os mesmos discos e reações colorimétricas empregadas na avaliação da distribuição do preservativo (V. item 4.3). Esta penetração foi medida em milímetros, em quatro pontos de cada disco (V. item 3.6.1), tomando-se a média como parâmetro indicativo. A partir destes dados quantitativos, que constam nas Tabelas 18 a 24, foi efetuada uma análise estatística de variância, seguindo-se um delineamento experimental - fatorial (V. Apêndice 2, item 2.1). Para a comparação das médias dos fatores em que houve diferença significativa, foi utilizado o teste de Tukey (V. Apêndice 2, item 2.2).

##### 4.4.2. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Neste item serão resumidos os principais resultados obtidos através da análise estatística dos fatores

envolvidos. Estes fatores, considerados na análise de variância, com nível de 5% de significância, foram os seguintes:

- a. **Métodos de Tratamento** - Substituição da seiva e banho frio. Não houve diferença significativa entre os dois métodos para a penetração de preservativo.
- b. **Preservativos** - CCA, CCB e FCAP. Houve diferença significativa entre as penetrações dos três preservativos envolvidos.
- c. **Posições ao longo da peça** - B-I, B-II, M, T-II e T-I (V. item 3.5.1). Houve diferença significativa entre as penetrações em função da posição dos discos no moirão.

Com a interação de segunda ordem, "método de tratamento X preservativo X posição ao longo da peça", foi significativa, foram efetuadas comparações das médias de penetração para cada preservativo, fixando-se os fatores método de tratamento e posição ao longo da peça, e para cada posição ao longo da peça, fixando-se método de tratamento e preservativo.

#### 4.4.3. COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE PENETRAÇÃO ENTRE OS PRESERVATIVOS

Para o processo do banho frio, na posição B-I, os preservativos FCAP e CCB apresentaram uma penetração

maior que o CCA. Nas posições B-II, T-II e T-I, o FCAP apresentou a melhor penetração, não havendo diferença significativa nestas posições entre os preservativos CCB e CCA. Na posição M, no centro da peça, o FCAP mostrou uma penetração maior que o CCA, enquanto o CCB ocupa uma posição intermediária, não diferindo significativamente do FCAP e do CCA. Na posição B-II, região de afloramento o melhor resultado para a penetração foi obtida para o preservativo FCAP.

Para o processo de substituição de seiva, na posição B-I, os preservativos FCAP e CCB apresentaram uma penetração superior ao CCA. Na posição B-II (região de afloramento), novamente o FCAP mostrou o melhor resultado, não havendo diferença significativa entre o CCB e o CCA. Nas posições M e T-I o FCAP se mostrou superior ao CCA, ocupando o CCB uma posição intermediária, não diferindo significativamente do FCAP e do CCA. Na posição T-II, a penetração obtida foi maior para o FCAP que para o CCB, ocupando o CCA uma posição intermediária, não diferindo significativamente dos dois outros.

De uma maneira geral o preservativo FCAP foi o produto que apresentou a melhor penetração em toda a peça para os dois processos de tratamento, sendo o CCA o preservativo que apresentou, em média, a penetração mais baixa. Estas observações reforçam a hipótese de que o CCA não é um preservativo indicado para os dois processos em questão.



TABELA 18 - Penetração em mm do elemento cobre por moirão e e ao longo da peça para o preservativo CCA, pelo método do banho frio.

Moirão Nº	Posição na peça				
	B - I	B - II	M	T - II	T - I
11	4,5	3,5	4,0	3,5	4,0
12	3,5	3,0	3,0	3,5	4,0
13	3,5	3,5	2,5	3,0	3,5
14	5,5	4,0	4,0	4,5	4,5
15	3,0	2,0	2,0	2,0	2,5
Média	4,0	3,2	3,1	3,3	3,7

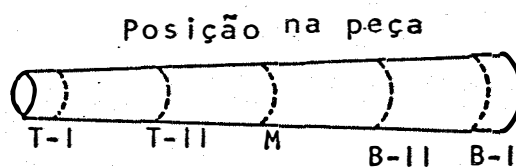


TABELA 19 - Penetração em mm do elemento cobre por moirão e ao longo da peça para o preservativo CCB, pelo método do banho frio.

Moirão Nº	Posição na peça				
	B - I	B - II	M	T - II	T - I
11	30,0	6,5	3,5	4,5	17,0
13	25,5	14,5	12,0	17,5	21,0
14	22,0	6,0	6,0	4,5	6,5
15	10,0	3,5	3,0	4,0	6,5
16	7,5	4,5	5,0	5,5	12,0
Média	19,0	7,0	5,9	7,2	12,6

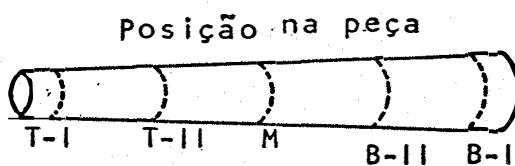


TABELA 20 - Penetração em mm do elemento flúor por moirão e ao longo da peça para o preservativo FCAP, pelo método do do banho frio.

Moirão Nº	Posição na peça				
	B - I	B - II	M	T - II	T - I
11	16,5	14,0	10,0	12,0	15,0
12	24,5	18,5	17,5	19,5	32,5
13	31,5	16,5	15,0	20,0	35,0
14	21,5	20,0	19,5	22,0	22,0
16	18,0	17,0	13,0	17,0	17,0
Média	22,4	17,2	15,0	18,1	24,3

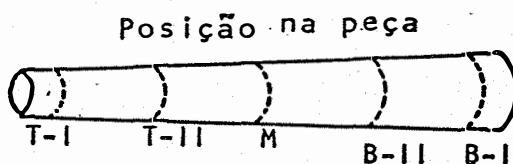


TABELA 21 - Penetração em mm do elemento cobre por moirão e ao longo da peça para o preservativo CCA, pelo método de substituição da seiva.

Moirão Nº	Posição na peça				
	B - I	B - II	M	T - II	T - I
11	9,0	7,5	3,0	0,5	0,0
12	8,0	8,0	7,0	2,5	0,0
13	11,0	7,5	4,0	2,0	0,0
14	10,0	8,0	7,0	4,0	0,0
15	50,0	12,5	0,0	2,0	2,0
16	13,0	9,0	5,5	2,0	0,0

Posição na peça

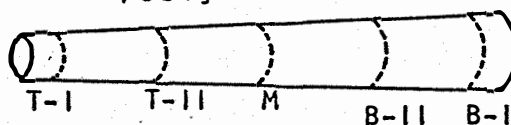
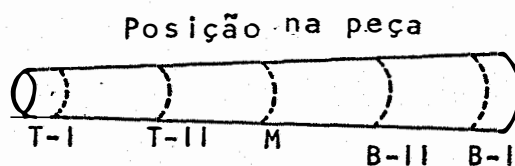


TABELA 22 - Penetração em mm do elemento cõore por moirão e ao longo da peça para o preservativo CCB, pelo método da substituição da seiva.

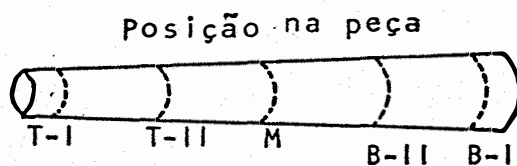
Moirão Nº	Posição na peça				
	B - I	B - II	M	T - II	T - I
11	35,0	12,0	6,5	1,0	2,0
12	60,0*	6,0	3,0	0,0	0,0
13	52,5*	7,0	5,0	0,0	0,0
14	46,0*	46,0*	31,0	3,5	13,0
15	33,0	10,0	5,0	3,0	1,5
16	50,0*	15,0	8,0	0,0	0,0
Média	46,1	16,0	9,7	7,2	2,7



\* penetração total no disco.

TABELA 23 - Penetração em mm do elemento flúor por moirão e ao longo da peça para o preservativo FCAP, pelo método de substituição da seiva.

Moirão Nº	Posição na peça				
	B - I	B - II	M	T - II	T - I
11	55,0*	55,0*	18,0	9,0	10,0
12	52,5*	52,5*	18,5	10,0	11,0
13	55,0*	35,5	15,0	13,0	8,5
14	45,0*	45,0*	20,0	11,0	15,0
15	40,0*	40,0*	32,0	20,0	21,5
16	52,5*	52,5*	19,5	16,0	7,5
Média	50,0*	45,1	20,5	13,2	12,2

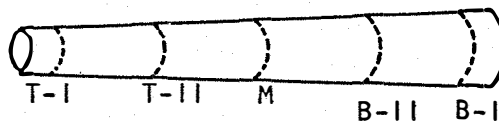


\* penetração total no disco.

TABELA 24 - Penetração média, em mm, dos elementos químicos ao longo da peça, por tratamento e preservativo.

Preservativo e Tratamento	Posição na peça				
	B - I	B - II	M	T - II	T - I
CCA - BF	4,0	3,2	3,1	3,3	3,7
CCB - BF	19,0	7,0	5,9	7,2	12,6
FCAP- BF	22,4	17,2	15,0	18,1	24,3
CCA - SS	16,8	8,7	4,4	2,2	0,3
CCB - SS	46,1	16,0	9,7	1,2	2,7
FCAP-SS	50,0	45,1	20,5	13,2	12,2

Posição na peça



#### 4.4.4. COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE PENETRAÇÃO ENTRE AS POSIÇÕES AO LONGO DA PEÇA

Para o processo do banho frio, nos preservativos FCAP e CCA não houve diferença significativa da penetração entre as cinco posições ao longo da peça. No preservativo CCB a penetração foi maior na posição B-I, que nas posições T-II, B-II e M, sendo a penetração na posição T-I igual estatisticamente das demais.

Para o processo de substituição da seiva, no preservativo CCA, a posição B-I, em contato direto com a solução de tratamento, apresentou a melhor penetração, possuindo a posição B-II um valor de penetração intermediário, que não difere das outras. Para o preservativo CCB a posição B-I também foi a que apresentou a maior penetração, tendo a posição B-II uma penetração maior que T-I e T-II, e a penetração na posição M não difere significativamente de B-II, T-I e T-II. As posições B-I e B-II mostraram, para o preservativo FCAP uma penetração superior às demais, M, T-II e T-I.

Estes resultados indicam resumidamente, que a penetração próximo às extremidades, para o processo de banho frio, foi maior que nas posições centrais, e foi decrescendo da base para o topo no processo de substituição da seiva, comportamento já descrito por (HUNT & GARRAT, 1953; NICHOLAS, 1973; FOUGEROUSSE & GUÉNAU, 1975; SHARMA *et alii* 1984).



TABELA 25 - Retenção em kg de i.a /m<sup>3</sup> de madeira, para o preservativo CCA.

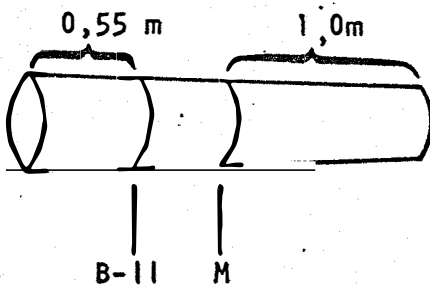
A - Banho frio

Posição na peça Nº Moirão \ Profundidade	B - II			M		
	1	2	3	1	2	3
11	12,0	0,2	0,2	13,0	0,2	0,2
12	8,5	0,2	0,1	12,0	0,7	8,5
13	12,3	0,3	3,8	10,8	0,2	0,5
Média	11,0	0,2	1,4	11,9	0,4	3,1

B - Substituição da seiva

Posição na peça Nº Moirão \ Profundidade	B - II			M		
	1	2	3	1	2	3
13	15,7	0,3	0,2	4,1	0,2	0,2
14	16,8	2,2	0,9	15,3	0,2	0,2
16	14,1	0,4	0,1	4,1	0,2	0,2
Média	15,5	1,0	0,4	7,8	0,2	0,2

Posição na peça:



Profundidade no disco

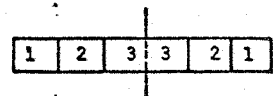
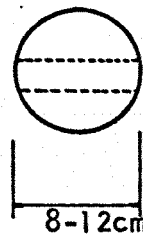


TABELA 26 - Retenção em kg de i.a. /m<sup>3</sup> de madeira, para o preservativo CCB.

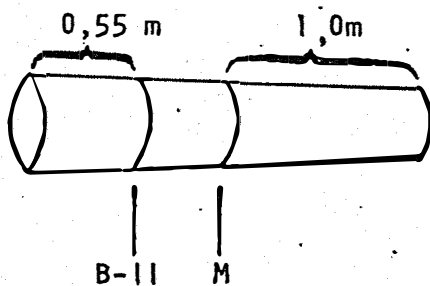
A - banho frio

Posição na peça Nº Moirão \ Profundidade	B - II			M		
	1	2	3	1	2	3
11	11,4	0,0	0,0	6,2	0,0	0,0
14	6,3	0,5	6,5	9,1	0,5	4,2
16	11,2	0,0	0,0	7,2	0,5	0,3
Média	9,6	0,2	2,2	7,5	0,3	1,5

B - Substituição da seiva

Posição na peça Nº Moirão \ Profundidade	B - II			M		
	1	2	3	1	2	3
11	9,6	0,4	0,1	5,6	0,3	0,2
14	12,7	8,8	3,1	4,0	3,0	0,8
15	5,8	0,4	0,2	4,9	0,3	0,1
Média	9,4	3,2	1,1	4,8	1,2	0,4

Posição na peça:



Profundidade no disco

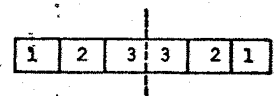
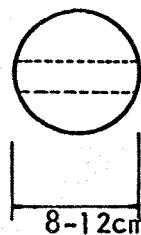


TABELA 27 -- Retenção em kg de i.a /m<sup>3</sup> de madeira, para o preservativo FCAP.

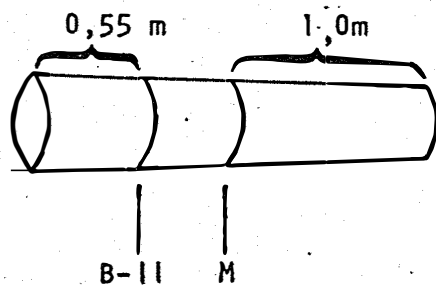
A - Banho frio

Posição na peça Nº Moirão \ Profundidade	B - II			M		
	1	2	3	1	2	3
11	5,9	0,3	0,7	5,3	0,1	0,3
12	5,9	0,3	0,1	4,3	0,4	0,3
14	5,6	0,5	0,3	5,8	0,4	0,1
Média	5,8	0,4	0,4	5,1	0,3	0,2

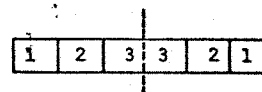
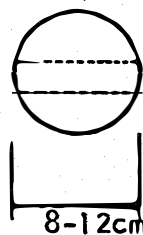
B - Substituição da seiva

Posição na peça Nº Moirão \ Profundidade	B - II			M		
	1	2	3	1	2	3
12	10,9	2,7	1,8	6,2	0,6	0,2
13	6,4	0,5	0,1	3,9	0,2	0,0
14	8,9	2,4	1,7	4,3	0,6	0,1
Média	8,7	1,8	1,2	4,8	0,5	0,1

Posição na peça:



Profundidade no disco



## 4.5. RETENÇÃO DE PRESERVATIVO

### 4.5.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

A partir das amostras de madeira (V. item 3.5.1) através de análises químicas quantitativas (V. item 3.6.2), foram determinadas as retenções para os três preservativos, para os dois processos de tratamento, em duas posições ao longo da peça e em três níveis de profundidade. Os resultados de retenção (kg de i.a./m<sup>3</sup>) são apresentados nas Tabelas 25 a 27. A partir destes resultados foi efetuada uma análise estatística de variância, seguindo-se um delineamento experimental fatorial (V. Apêndice 2, item 1.1). Para a comparação de médias, nos casos em que houve significância, isto é, rejeição da hipótese de igualdade, foi utilizado o teste de Tukey (V. Apêndice 2, item 1.2).

### 4.5.2. ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística de variância, considerando, em todos os casos, um nível de 5% de significância, envolveu os seguintes fatores:

a. Método de tratamento - banho frio e substituição da seiva.

Não houve diferença significativa entre as médias de re-

tenção dos dois métodos de tratamento, como esperado, pois a retenção nominal média para cada método foi pré-fixada no mesmo valor de 6,5 kg de i.a/m<sup>3</sup>.

- b. **Preservativos** - CCA, CCB e FCAP. Não houve diferença significativa entre as médias de retenção para os três preservativos, que, da mesma forma observada no método de tratamento, havia sido pré-estabelecida em um mesmo valor.
- c. **Posições ao longo da peça** - B-II (região de afloramento) e M (centro do moirão). Não houve diferença significativa entre estas duas posições, o que se deve provavelmente à grande variação existente entre os moirões de um mesmo tratamento e preservativo.
- d. **Profundidade** - 1 (parte externa); 2 (parte intermediária) e 3 (parte interna). Houve diferença significativa entre as retenções nas três profundidades consideradas. Devido a significância verificada nas duas interações: "preservativo x profundidade" e "posição x profundidade", foram realizados testes de Tukey, comparando-se as médias de cada profundidade, fixando-se os fatores preservativos e posição ao longo da peça.

Para as seis combinações obtidas (V. Apêndice 2, item 1.2), sempre a profundidade "1", isto é, a parte mais externa apresentou uma retenção superior às posições "2"

e "3", mais internas, como também já foi observado por FOU GEROUSSE & GUÉNEAU (1975) e SHARMA *et alii* (1984). Para o processo do banho frio este fenômeno pode ser explicado devido ao contato direto da camada externa com a solução. No processo de substituição da seiva, na camada externa ocorrem as maiores forças de capilaridade, devido à evaporação da seiva na superfície da madeira, e pelo fato do movimento dos líquidos na madeira se dar preferencialmente no sentido longitudinal às fibras. Nos dois processos, o gradiente de preservativo observado da superfície para o centro pode ser explicado pela primeira lei de Fick, que estabelece para o fenômeno da difusão, que a transferência de massa é inversamente proporcional à distância atravessada.

Apesar de ter sido atingida uma retenção média de 6,5 kg de i.a./m<sup>3</sup> de madeira, a parte central (profundidades 2 e 3) apresentou retenções bastante baixas (V. Tabelas 25 a 27), o que também foi comprovado pela análise estatística. Para verificar se estas duas camadas internas apresentam uma retenção satisfatória para oferecer uma resistência razoável à fungos apodrecedores, foram escolhidos três fungos apodrecedores do grupo dos basidiomicetos e observados os limiares de toxidez três produtos empregados, através de consulta bibliográfica (V. Tabela 28).

TABELA 28 - Limiares de toxidez para alguns fungos apodrecedores do grupo Basidio-  
micetos, de comprovada resistência aos preservativos ensaiados em  
kg/m<sup>3</sup>.

Tipo de podridão	Fungos	Boro*	CCA	FCAP
Podridão branca	<i>Coriolus versicolor</i> (L. ex Fr.)	0,58	4,00	2,80
Podridão parda	<i>Coneophora cerebella</i> (Pers) Duby	0,18	2,30	0,35
Podridão parda	<i>Gloeophyllum trabeum</i> (Pers ex Fr.) Murril	0,76	4,80	0,71

\* Elemento representativo da formulação do preservativo CCB  
FONTE: COCKCROFT (1973).

Apesar de haver certas limitações na utilização destes dados, devido às diferenças existentes entre linhagens, condições experimentais de laboratório e ao quase total desconhecimento da flora microbiana xilófaga no Brasil os dados têm valor para confrontar se os resultados de retenção obtidos nos níveis de profundidade mais internos ("2" e "3") estão além ou aquém dos referidos limiares. Em muitos casos (V. Tabelas 25 a 27) destes valores são inferiores aos limiares de toxidez para os três fungos escolhidos mercê de sua notória resistência aos preservativos ensaiados, o que leva a hipótese de que a madeira não apresente uma resistência suficiente ao apodrecimento, principalmente na parte interna dos moirões em condições reais de uso.

No processo de banho frio, para se reduzir este risco, aumentando a retenção nas partes internas, poder-se-ia optar por um tratamento com um teor de solução preservativa mais elevado, que por sua vez traria reflexos no custo do moirão tratado, devido a um aumento na retenção média.

Já no processo de substituição da seiva, o problema parece ser de solução mais fácil. Para não comprometer a viabilidade econômica do tratamento, pode-se trabalhar com menores teores nas soluções preservativas, aumentando-se o tempo de tratamento.



## 4.6. SOLUÇÃO PRESERVATIVA

### 4.6.1. DESBALANCEAMENTO DAS SOLUÇÕES

Para avaliar as alterações químicas ocorridas com as reutilizações de uma mesma solução de tratamento, foram elaborados histogramas, contendo o teor de cada elemento do preservativo na solução inicial e após cada um dos tratamentos (V. Figuras 6 a 11).

#### 4.6.1.1. PROCESSOS DE BANHO FRIO

Para o preservativo CCA, além de uma redução no teor de ingredientes ativos, após cada reutilização, houve um desbalanceamento intenso. Logo após o primeiro tratamento não havia mais o elemento arsênio presente na solução, descaracterizando portanto a solução utilizada para a segunda repetição, contendo apenas os elementos cobre e cromo. Foi observado um precipitado esverdeado na solução de CCA. Segundo PIZZI (1982), o precipitado verde em soluções de tratamento de CCA é devido principalmente (mais de 80%) à formação de arseniato hidratado de cromo ( $\text{Cr As O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), explicando desta forma a redução de cromo e o desaparecimento do elemento arsênio da solução. Desta forma, com o desbalanceamento e perda de ingredientes ativos, ocorrido durante o pri

meiro tratamento, associados a uma precipitação intensa, o CCA torna-se não indicado para o processo do banho frio.

Para o preservativo CCB pelo processo de banho frio, não houve um desbalanceamento intenso, como o observado para o CCA, havendo apenas uma pequena redução no teor de ingredientes ativos. Este problema pode ser resolvido, com a utilização de uma solução de reposição mais concentrada, ou adicionando-se preservativo após cada tratamento. Com a solução de FCAP ocorreu o mesmo que com o CCB, com menor intensidade, sendo uma correção necessária muito pequena.

#### 4.6.1.2. PROCESSO DE SUBSTITUIÇÃO DA SEIVA

Também para este processo, para o preservativo CCA, foram observadas grandes alterações químicas na solução de tratamento após as reutilizações. Houve uma perda total do elemento arsênio após a terceira reutilização da mesma solução, como ocorreu no processo de banho frio (V. item 4.6.1.1). Com este desbalanceamento e perda de ingredientes ativos, constatou-se que o CCA também não é indicado para este processo e a espécie em questão.

Nos preservativos CCB e FCAP as alterações químicas das soluções após as reutilizações foram muito pequenas, havendo apenas uma leve redução no teor de ingredientes ativos.

FIGURA 6 - Porcentagem dos elementos químicos nas soluções preservativas para o preservativo CCA pelo método do banho frio.

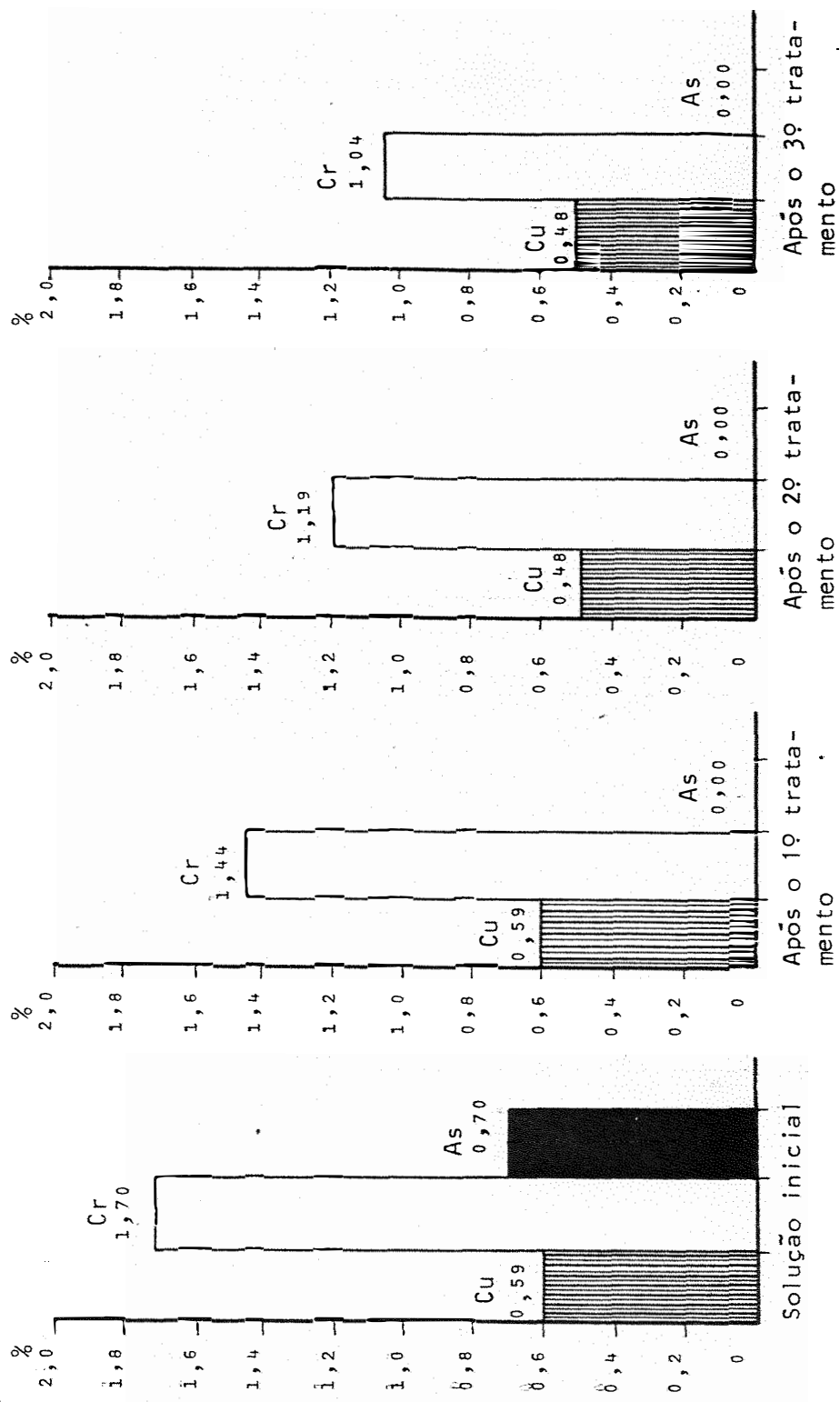


TABELA 7 - Porcentagem dos elementos químicos nas soluções preservativas para o preservativo CCB pelo método do banho frio.

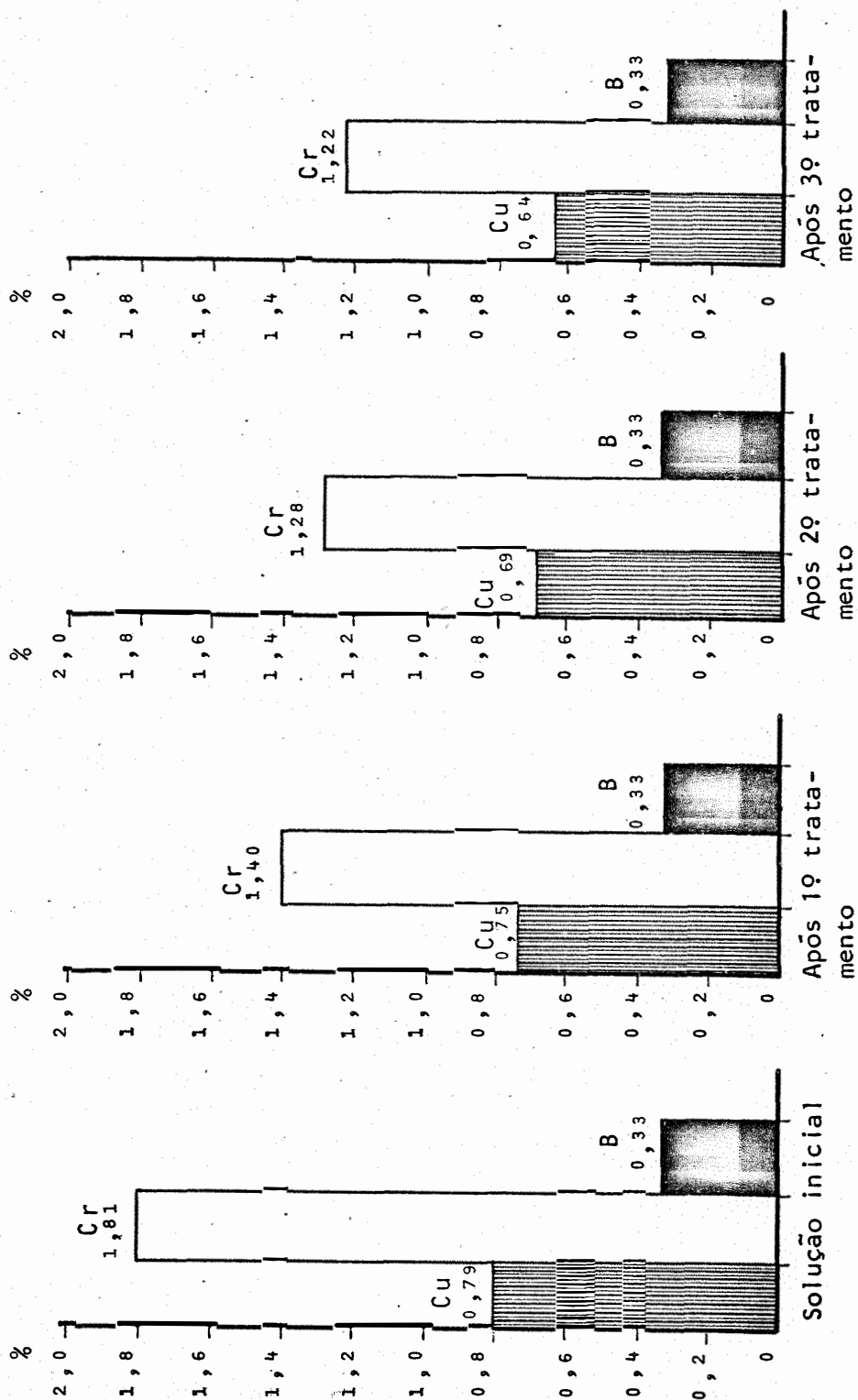


FIGURA 8 - Porcentagem dos elementos químicos nas soluções preservativas para o preservativo FCAP, pelo método do banho frio.

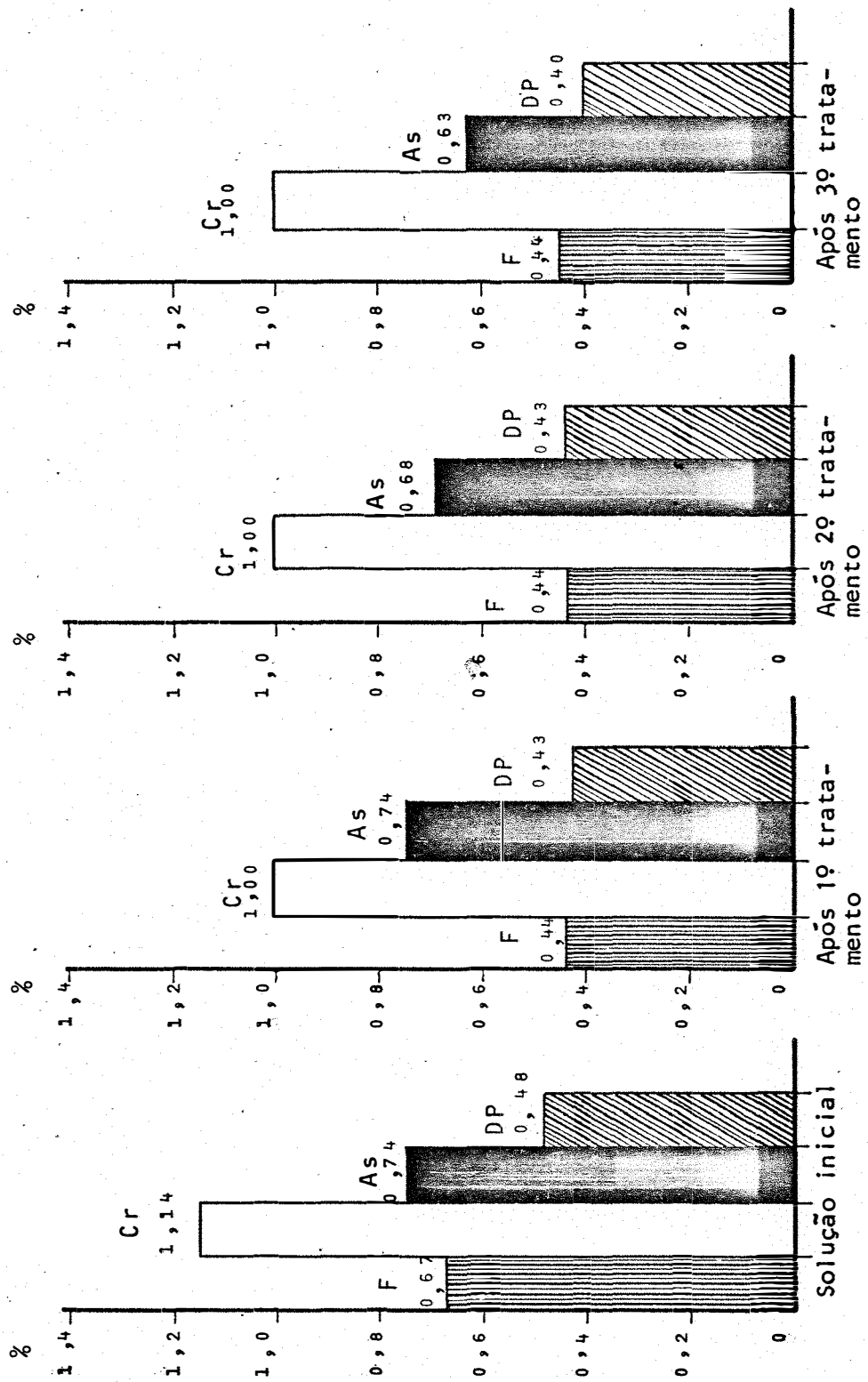


FIGURA 9 - Porcentagem dos elementos químicos nas soluções preservativas para o preservativo CCA pelo método de substituição de seiva.

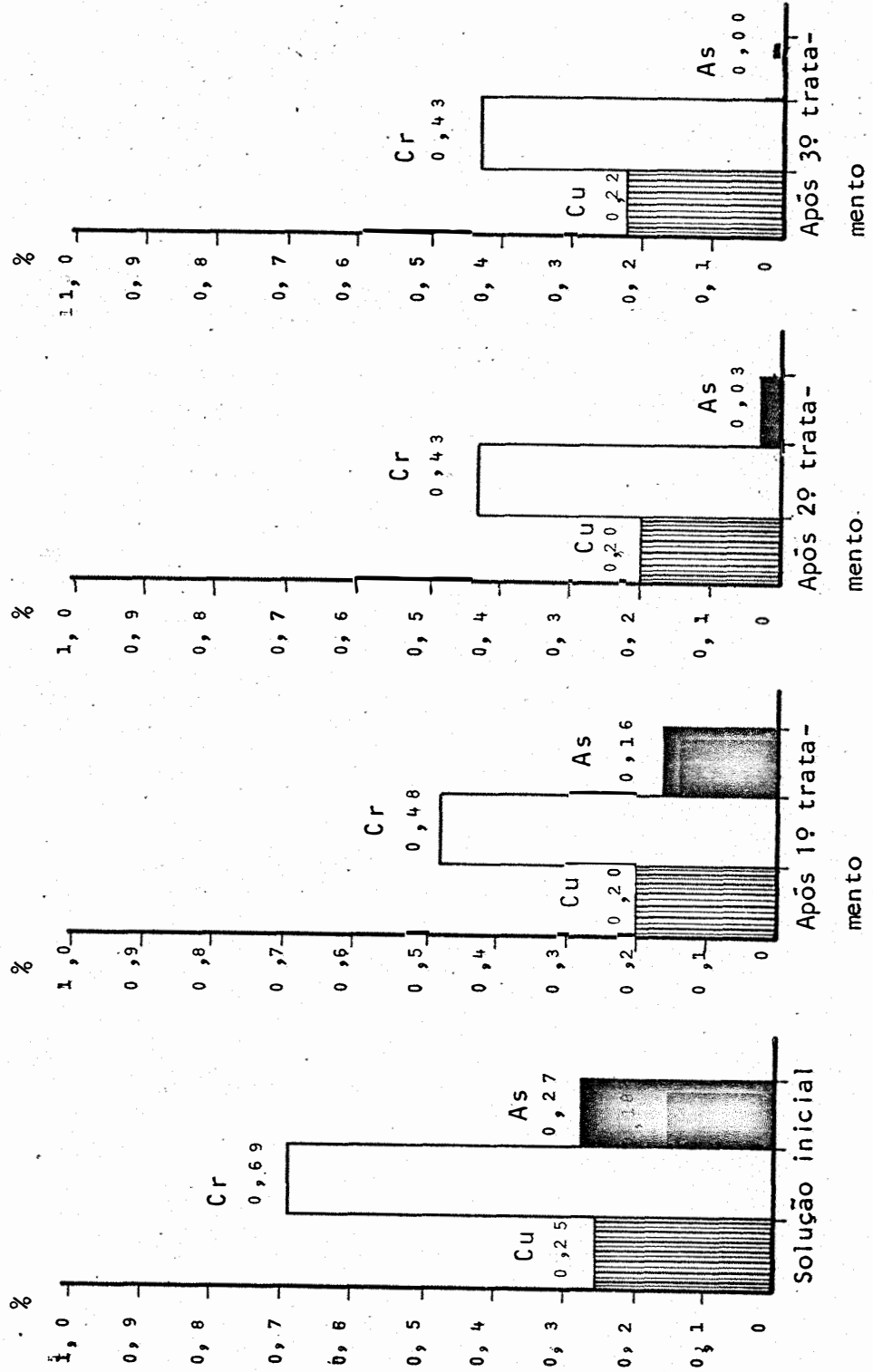


FIGURA 10 - Porcentagem dos elementos químicos nas soluções preservativas para o preservativo CCB pelo método de substituição da seiva.

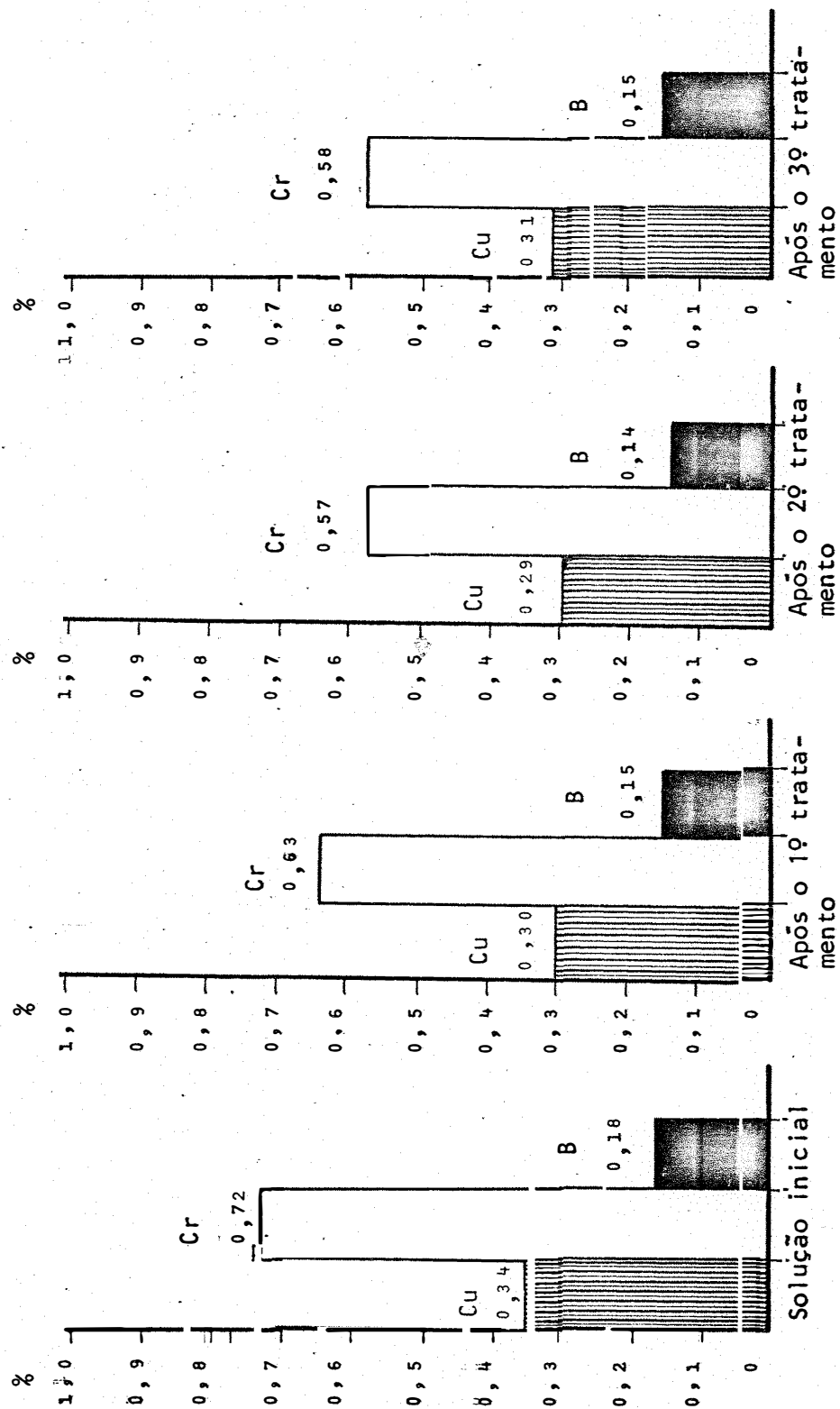
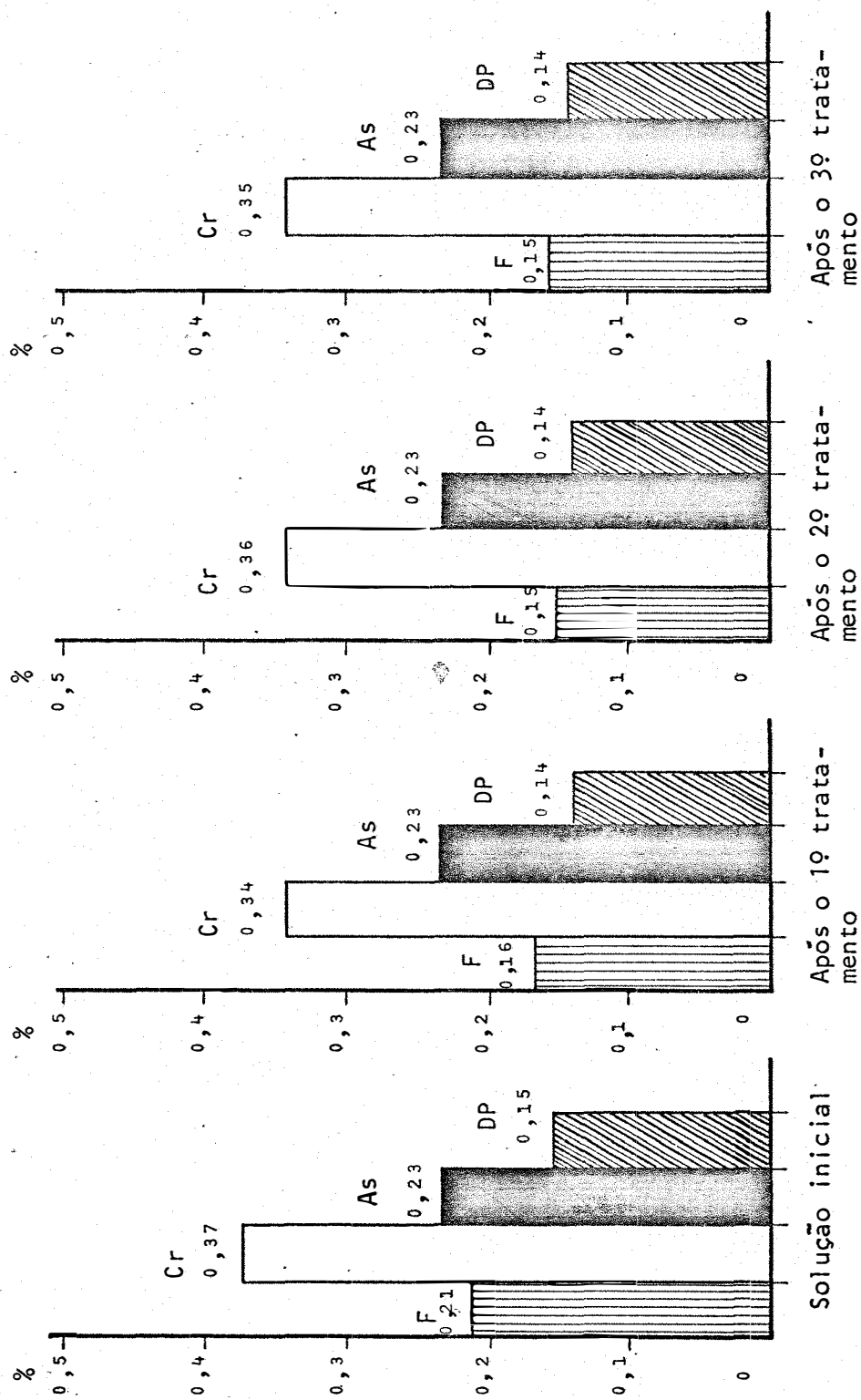


FIGURA 11 - Porcentagem dos elementos químicos nas soluções preservativas para o FCAP pelo método de substituição da seiva.





#### 4.6.2. VARIAÇÃO DO pH

Em muitos casos a perda de ingredientes ativos e desbalanceamento da solução de tratamento é associada ao pH PIZZI 1982 PLACKET 1983 VINDEN 1984 entre outros. O pH foi medido antes do primeiro tratamento e após cada reutilização. Foram feitos gráficos da variação do pH para cada preservativo e método de tratamento, com as reutilizações de uma mesma solução (V. Figuras 12 a 14).

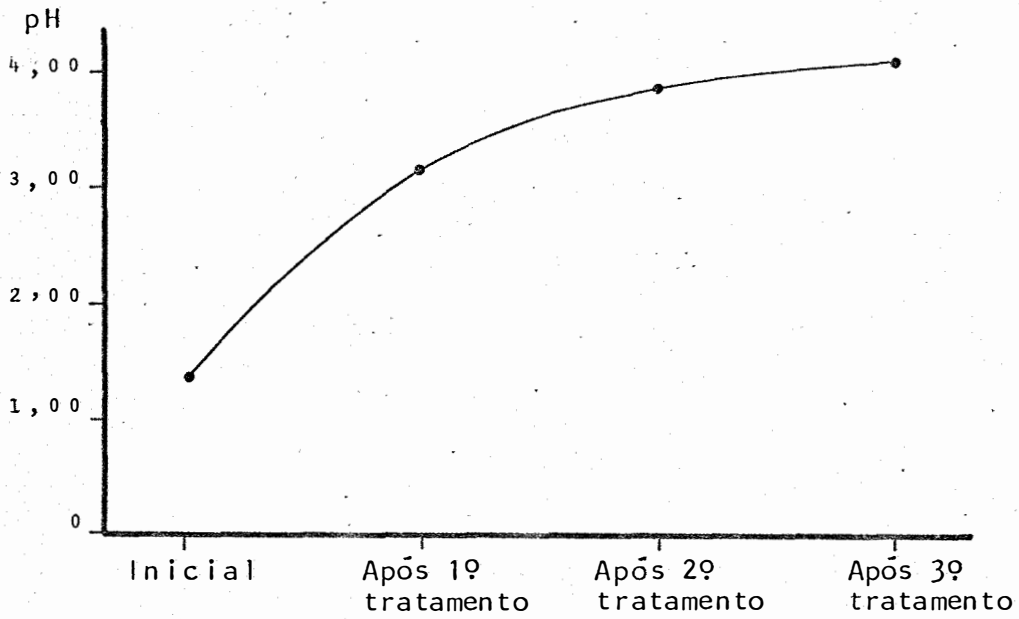
Para a solução de tratamento com o preservativo CCA, inicialmente bastante ácida, tanto para o processo de banho frio como de substituição da seiva, houve um aumento significativo do pH, que pode ter influenciado o desbalanceamento e perda de ingredientes ativos por precipitação. Este aumento de pH ocorreu após todas as três repetições.

Na solução de CCB, a maior alteração no pH foi verificada logo após o primeiro tratamento, tanto para o processo de substituição da seiva como para o banho frio, havendo um aumento do pH pequeno após os dois tratamentos seguintes.

Para o FCAP, que em solução apresenta um pH maior que 7,0, a variação deste após as reutilizações, para os dois métodos de tratamento foi praticamente desprezível.

FIGURA 12 - Variação do pH durante os tratamentos, das soluções de CCA.

A= Banho frio



B= Substituição da seiva

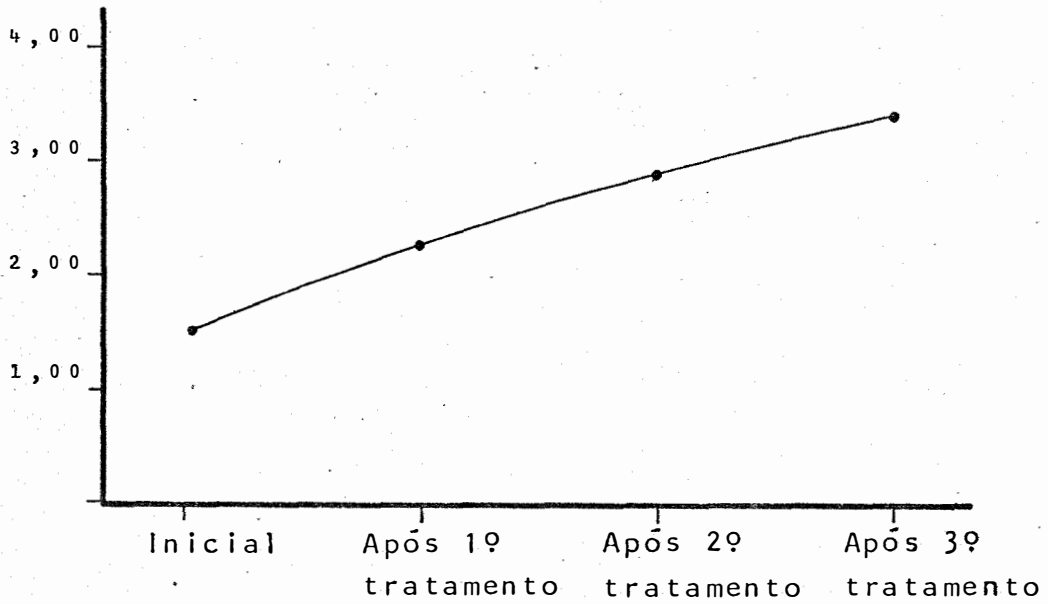
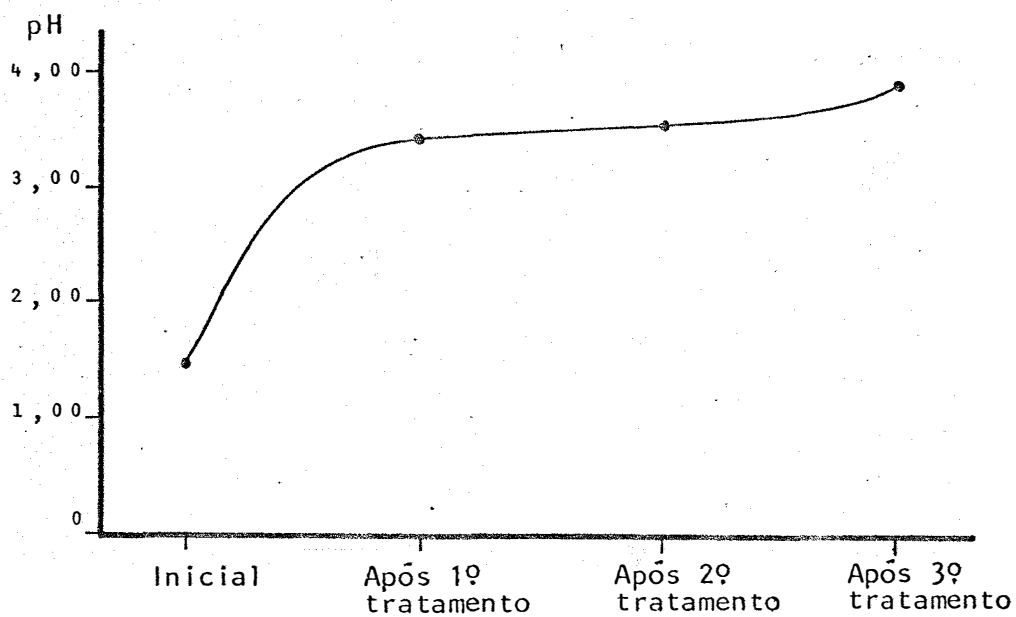


FIGURA 13 - Variação do pH durante os tratamentos, das soluções de CCB.

A= Banho frio



B= Substituição da seiva

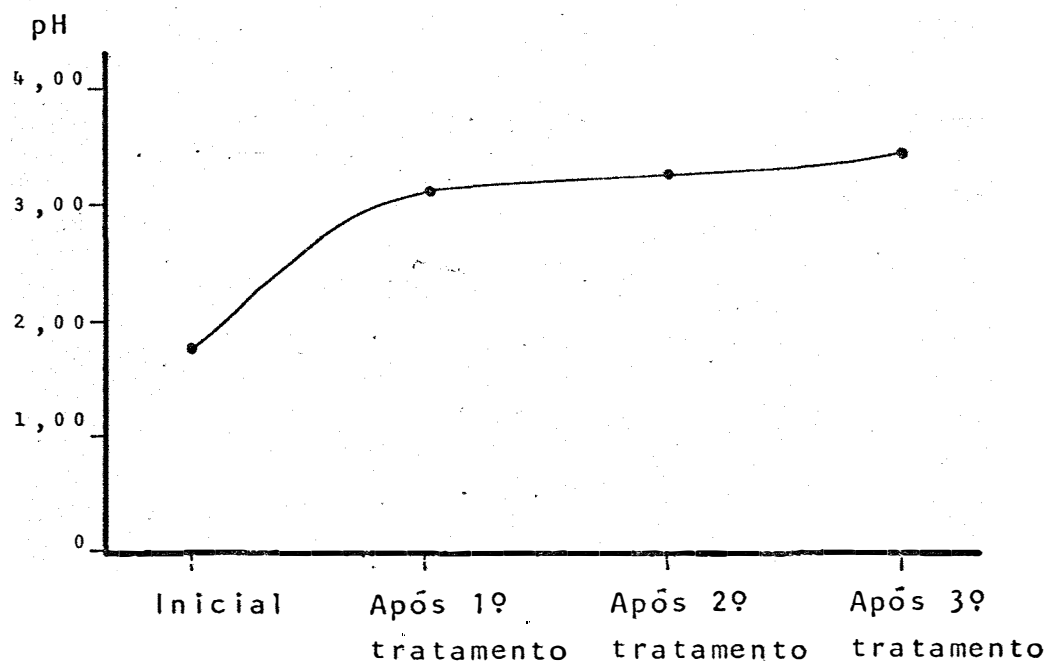
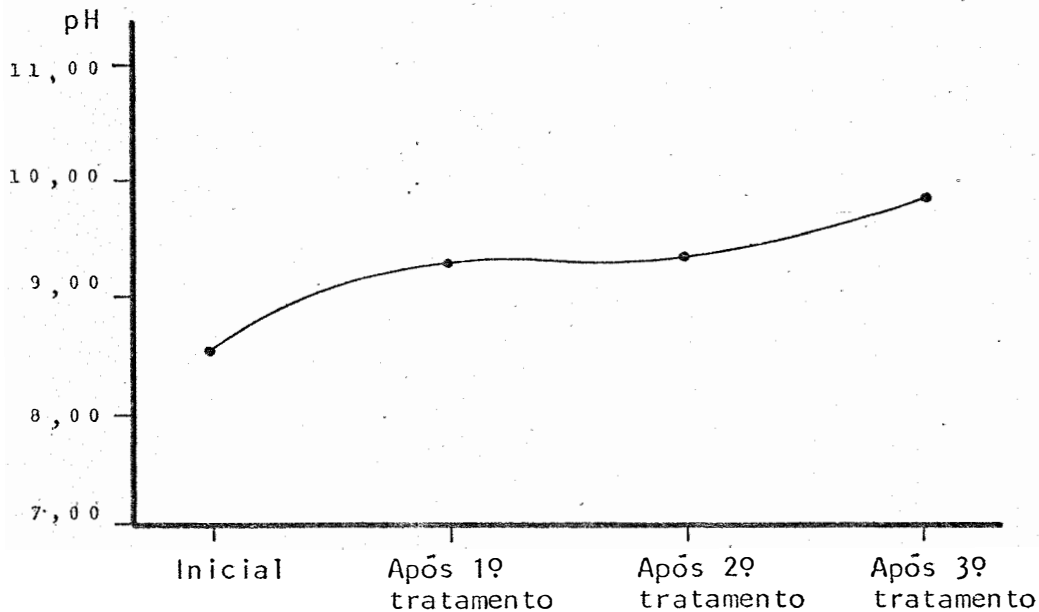
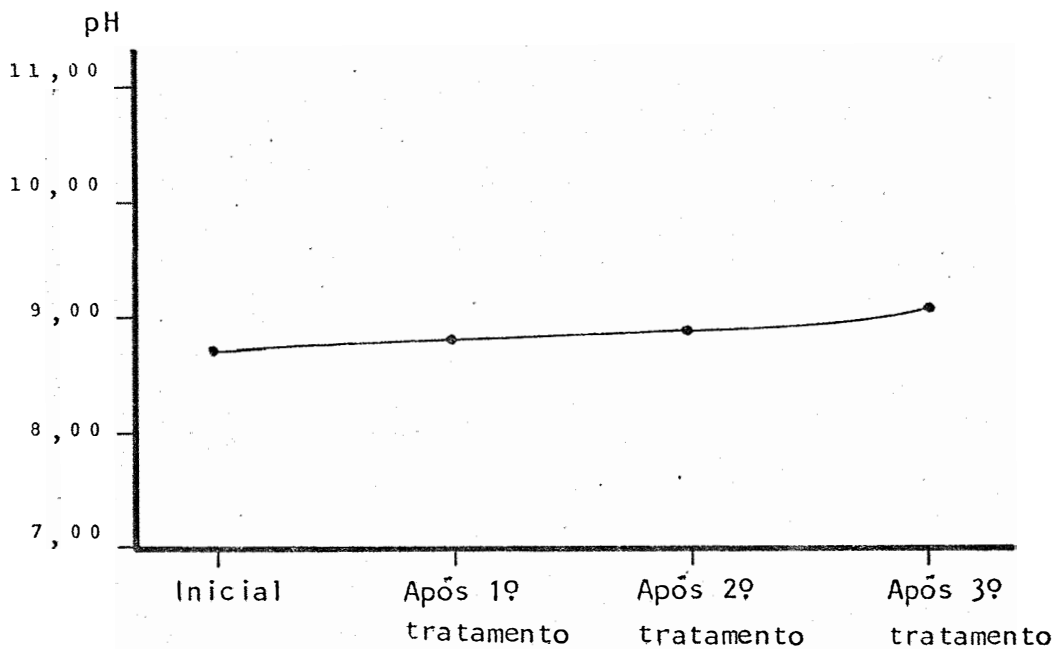


FIGURA 14 - Variação do pH durante os tratamentos das soluções de FCAP.

A= Banho frio



B= Substituição da seiva



#### 4.7. SUGESTÕES PARA NOVAS PESQUISAS

A partir dos resultados e de novas idéias surgidas no decorrer da presente pesquisa, são as seguintes as sugestões para a sua complementação, ou mesmo para a realização de novos trabalhos:

Seria de grande importância estudar o comportamento de outras espécies de *Pinus* plantadas no Brasil, submetidas aos tratamentos de substituição da seiva e banho frio.

Outros métodos práticos, como dupla difusão, boucherie etc. e outros preservativos hidrossolúveis ou mesmo oleosos ou oleossolúveis podem ser testados para madeira de *Pinus* spp.

Além de moirões roliços, como não há diferenciação de cerne em *Pinus* spp plantados no Brasil, seria interessante um estudo relativo ao tratamento de lascas para moirões de cerca.

Para explicar melhor o problema da precipitação e desbalanceamento, principalmente das soluções de CCA, uma análise do teor de açúcar redutor total na solução seria de interesse, bem como o desenvolvimento de estudos cinéticos que levem a um melhor conhecimento da fixação do elemento arsênio na madeira.

Outro problema que deve ser estudado é a correção das soluções de tratamento que sofreram alterações no teor de ingredientes ativos, desbalanceamento ou mudança de pH.

Para conseguir um tratamento satisfatório da parte mais interna dos moirões, como foi discutido no item 4.4., um estudo, visando aumentar o teor da solução para o processo de banho frio, e reduzir o teor da solução, aumentando o tempo de tratamento para o processo de substituição da seiva, sem afetar significativamente o custo do moirão tratado, é de grande importância. A esse propósito seria recomendável a realização de um estudo de custo, visando determinar o limite superior de consumo de preservativo para o qual o produto final seja economicamente competitivo com moirões de outros materiais.

Outro trabalho importante, visando estimar o coeficiente de variação em um tratamento, entre moirões de uma mesma espécie, poderá ser efetuado para especificar uma margem de segurança tal que as peças de menor tratabilidade atinjam valores de retenção que lhe garantem uma adequada durabilidade quando expostas em condições reais de serviço.

Poderá ser estudado também o que ocorre com o preservativo que se encontra na parte mais externa dos moirões, quando estes forem colocados em condições reais de uso.

## 5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, as seguintes conclusões podem ser tiradas:

1. A matéria prima para a confecção de moirões de cerca pode ser obtida do primeiro desbaste de reflorestamentos com a espécie *Pinus caribaea* var *hondurensis*.
2. Considerando que a madeira desta espécie é bastante permeável, os fenômenos que ocorreram durante os tratamentos preservativos mostraram ser de grande complexidade.
3. O produto sulfato de cobre, utilizado nos ensaios preliminares, pelo processo de banho frio, apresentou uma absorção mais elevada em função do tempo que os preservativos hidrossolúveis CCA, CCB e FCAP em solução, como já era esperado.

4. O melhor resultado obtido para penetração e distribuição dos preservativos comerciais aplicados à madeira pelo processo de banho frio foi para o preservativo FCAP.
5. A absorção em função do tempo para o processo de banho frio segue os padrões esperados, sendo bastante elevada no início do tratamento, caindo gradativamente em função do tempo.
6. O tempo de tratamento pelo processo de banho frio para o preservativo FCAP, para moirões roliços de *Pinus caribaea*
7. O preservativo CCA para o processo de banho frio, além de necessitar de um tempo muito elevado de tratamento, superior a 24 dias, não é indicado para este processo devido ao desbalanceamento e redução intensa de ingredientes ativos durante o tratamento.
8. O preservativo CCB também não confere à esta madeira uma proteção adequada pelo processo de banho frio, em termos de penetração e distribuição de preservativo nos moirões.
9. Para o processo de substituição da seiva, a absorção em função do tempo apresentou praticamente um comportamento linear.



10. Para o processo de substituição da seiva, o melhor resultado foi obtido para o preservativo FCAP, havendo uma boa penetração e distribuição, principalmente na zona de afloramento, região mais crítica do moirão em uso.
11. O preservativo CCB por este processo também apresentou bons resultados, podendo ser recomendado para esta finalidade.
12. O preservativo CCA, devido a problemas de desbalanceamento e redução de ingredientes ativos na solução, aliado a uma penetração baixa e distribuição de preservativo desuniforme na madeira, não é indicado para o processo de substituição da seiva.
13. O tempo total de tratamento para o processo de substituição da seiva, que irá depender das condições atmosféricas do local de tratamento, numa situação semelhante a do presente estudo, deve ser superior a 16 dias para o preservativo FCAP e superior a 20 dias para o CCB.
14. Para conferir uma proteção melhor no topo e na parte superior dos moirões, o tempo de tratamento por substituição da seiva, na posição invertida, de dois dias é insuficiente, devendo ser aumentado para quatro dias ou mais.

15. Durante o processo de substituição da seiva ocorreu um emboloramento superficial na parte superior dos moirões, que foi sendo eliminado com a ascensão da solução de tratamento.
16. Houve um aumento significativo no pH, após as reutilizações de uma mesma solução de tratamento, para o preservativo CCA, pelos dois processos estudados.
17. A solução preservativa de CCB mostrou um aumento no valor do pH após a primeira reutilização, permanecendo praticamente constante nas duas seguintes, o que ocorreu para ambos os tratamentos.
18. Para as soluções preservativas de FCAP pelos dois processos, observou-se que o pH manteve-se praticamente inalterado após as três reutilizações.
19. Mesmo para os preservativos FCAP e CCB, após vários tratamentos consecutivos, houve uma pequena redução no teor de ingredientes ativos. Desta forma é importante que seja feito um controle de qualidade das respectivas soluções, para não haver o risco de um tratamento deficiente, utilizando-se teores de solução abaixo dos recomendados.
20. Defeitos na madeira, como rachaduras de secagem, mancha-mento azul etc. aumentam significativamente a absorção,

mas prejudicam a distribuição, que se torna desigual, sendo maior nos pontos afetados.

21. Foi verificada uma grande variação na absorção de solução e com isto de retenção entre moirões de um mesmo tratamento.
22. A maior retenção, determinada por análises químicas quantitativas, foi observada na camada mais externa, independente do processo de tratamento e do preservativo utilizado.
23. Para o processo de banho frio, a penetração e a retenção de preservativo diminuem das extremidades para o centro da peça.
24. Para o processo de substituição da seiva foi observada uma redução na penetração e retenção de preservativo da base para o topo do moirão.
25. Como a retenção encontrada na região de afloramento, na parte interior, em muitos moirões, nos dois processos e três preservativos, se situa abaixo dos limiares de toxicidade em relação a alguns fungos resistentes a estes produtos, torna-se importante para resolver este problema, aumentar o teor da solução para o processo de banho frio e reduzir este teor, aumentando o tempo de tratamento, para o processo de substituição da seiva.

26. Nas soluções de tratamento foi observado um precipitado de coloração esverdeada para o preservativo CCA, que explica o desaparecimento do arsênio da solução de tratamento, e um precipitado de coloração marrom para o preservativo CCB, não sendo verificada precipitação nas soluções de tratamento de FCAP.
27. Resultados finais e conclusivos de eficiência dos tratamentos e preservativos envolvidos serão obtidos a partir dos dados dos campos de apodrecimento.

## 6. LITERATURA CITADA

AMERICAN WOOD PRESERVERS' ASSOCIATION, Washington, 1984.  
Standard Methods for Determining Penetration of Preservatives and Fire Retardants. Book of Standards. Standard A3-84. 4p.

AMERICAN WOOD PRESERVERS' ASSOCIATION, Washington, 1984.  
Standard Method for Analysis of Treated Wood and Treating Solutions by Atomic Absorption Spectroscopy. Book of Standards, Standard A11-84. 2p.

AMERICAN WOOD PRESERVERS' ASSOCIATION, Washington, 1984.  
Standard for Waterborne Preservatives. Book of Standards, Standard P5-83. 4p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro, 1940. **Ensaio Físicos e Mecânicos de Madeiras**. Norma MB-26. p. 255-270.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro, 1973. **Moirões de Madeira Tratada para Cercas**. Norma P EB-474. Convênio IBDF-IPT-ABPM. 15p.

ASSUMPCÃO, R.M. & T. MORITA, 1968. **Manual de Soluções, Reagentes e Solventes**. São Paulo, Editora Edgard Blücher. 627 p.

AZEVEDO, N.R.S. de, 1984. *Pinus*: Aspectos gerais de mercado e comercialização. **Silvicultura**. São Paulo, (35): 25-28.

BAGNALL, R.K., 1982. Treatment of *Pinus sylvestris* posts with CCA preservative. **New Zealand Journal of Forestry Science**. Rotorua, 12(1): 96-101.

BALLONI, E.A., A.J. MIGLIORINI e J.O. BRITO, 1982. Estratégias para a formação de florestas para energia. In: **II Seminário de Abastecimento Energético com Recursos Florestais**, São Paulo, Coordenadoria da Indústria e Comércio, p. 1-25.

BAUCH, J., W. LIESE e H. WILLEITNER, 1982. Zum Tränkverhalten verschiedener Kiefernarten. In: XVI Holzschutztagung, München, Deutsche Gesellschaft für Holzforschung, 12 p.

BAVENDAMM, W. e H. ANCZYKOWSKI, 1956. Praxisnahe Untersuchungen über die Imprägnierung von Bauholz durch Kurztauchen und Trogtränkung. **Holz als Roh-und Werkstoff**. Berlin, 14: 218-222.

BAVENDAMM, W. e W. SCZESNY, 1957. Praxisnahe Untersuchungen über die Imprägnierung von Bauholz durch die Heisskalt-trogtränkung. **Holz als Roh-und Werkstoff**. Berlin, 15(9): 381-384.

BAVENDAMM, W., 1957. Die Schutzmittelaufnahme von Bauholz bei Anwendung handwerklicher Verfahren. **Holzschutz im Bauwesen**. Berlin, p. 1-9.

BAVENDAMM, W. e W. SCHENEIDER, 1959. Praxisnahe Untersuchungen über die Imprägnierung von Bauholz durch Streichen und Trogtränkung mit Bifluoriden. **Holz als Roh-und Werkstoff**. Berlin, 17(7): 284-291.

BAVENDAMM, W., H. WILLEITNER e P. KAUNE, 1965. Versuche zur Tränkbarkeit von Kiefern- und Fichtenholz verschiedener Querschnittsformate. **Holz als Roh-und Werkstoff**. Berlin, 33(9): 363-368.

BECKER, G. e K. STARFINGER, 1955. Der Einfluss der Tauchdauer und einer Wiederholung der Tauchbehandlung auf die Flüssigkeitsaufnahme von Kiefern-und Fichtenholz. **Holz als Roh-und Werkstoff**. Berlin, 13: 462-467.

BECKER, G. e K. STARFINGER, 1956 a. Der Einfluss von Holzeigenschaften auf die Flüssigkeitsaufnahme beim Kurztauchen von Kiefern-und Fichtenholz. **Holz als Roh-und Werkstoff**. Berlin, 14(1):1-8.

BECKER, G. e W. STARFINGER, 1956 b. Der Einfluss von Schutzmitteleigenschaften auf die Flüssigkeitsaufnahme beim Kurztauchen von Kiefern-und Fichtenholz. **Holz als Roh-und Werkstoff**. Berlin, 14(3):95-100.

BECKER, G., 1964. Vergleiche der Wirksamkeit von Holzschutzmitteln gegen Pilze Insekten. **Holz als Roh-und Werkstoff**. Berlin, 22(2):51-57.



- BECKER, G., 1976. Treatment of Wood by Diffusion of Salts. Buckinghamshire, The International Research Group on Wood Preservation, 18 p. (Document n° IRG/WP/368).
- BELLMANN, H., 1972. Industriell gefertigte Rebpfähle aus Holz. *Holtz-Zentralblatt*. Stuttgart, 98:1393-1395.
- BELLMANN, H., 1981. Bilder und Stichworte zur Anatomie des Holzes mit Hinweisen zur Tränkbarkeit. *Vertreter-Konferenz*. Ludwigsburg, (s.ed.) 12 p.
- BLEW, J.O., 1961. Treating Wood by the Cold-soaking Method. Madison, U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. 10 p. (Research Note, FPL 1445).
- BLEW, J.O., 1965. Preservative Treatment of Wood for Farm Use. Madison, U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. 12 p. (Research Note, FPL 85).
- BRITISH STANDARD INSTITUTION, London, 1974. Wood Preservation by means of Waterborne Copper/Chrome/Arsenic Compounds. BS- 4072: 17 p.

BRITISH STANDARD INSTITUTION, London, 1978. Code of Practice for Preservation of Timber. BS-5589: 20 p.

BRITO, J.O., L.E.G. BARRICHELO e H.T.Z. do COUTO, 1983. Estudo dos parâmetros físicos e químicos de madeiras de pinheiros tropicais. Revista O Solo. Piracicaba, 75(1): 60-64.

BUCHWALD, G. e W. METZNER, 1977. Vergleichende Betrachtung über das Verhalten von Schutzsalzlösungen bei Verschiedenen Imprägnierverfahren. Holz als Roh-und Werkstoff. Berlin, 35:155-158.

BUILDING RESEARCH ESTABLISHMENT DIGEST, Buckinghamshire, 1977. Wood Preservatives: Application Methods. Digest.201. 1-8.

CAMPOS, W. de O. *et alii*, 1983. Aspectos dendrométricos e de aproveitamento da madeira, no corte e em serrarias, em primeiro desbaste de *Pinus* tropicais. Silvicultura. São Paulo, (28):556-561.

CAPITANI, L.R., G.E. SPELTZ e W. de O. CAMPOS, 1983. Efeitos de calagem e adubação fosfatada no desenvolvimento de *Pinus caribaea* MORELET var. *hondurensis*. Silvicultura. São Paulo, (28):243-246.

- CAVALCANTE, M.S., 1982. **Deterioração Biológica e Preservação de Madeiras.** São Paulo, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. 41 p. (Pesquisa & Desenvolvimento, 8).
- CAVALCANTE, M.S. & J.C.M. MAX, 1982. Pesquisas em Andamento em Preservação de Madeiras no Brasil em 1982. In: Anais do I Encontro Brasileiro em Preservação de Madeiras. São Paulo, IBDF/IPT/ABPM, p. 23-38.
- CAVALCANTE, M.S. & R. COCKROFT, 1984. **Wood Preservation in Brazil.** Stockholm, Trosa Tryckeri A.B., 68 p. (STU Information, 445).
- CAVALCANTE, M.S., 1985 a. **Produção de Madeira Tratada no Brasil em 1982 e 1983.** São Paulo, Associação Brasileira de Preservadores de Madeira, 15 p. (Boletim ABPM, 29).
- CAVALCANTE, M.S., 1985 b. **Guia de Preservativos de Madeira.** São Paulo, Associação Brasileira de Preservadores de Madeira, 7 p. (Boletim ABPM, 28).
- CECH, M.Y., F. PFAFF & D.R. HUFFMAN, 1974. CCA retention and disproportioning in white spruce. **Forest Products Journal.** Madison, 24(7):26-32.

- CLARKE, J.C. & R.C. BOSWELL, 1976. Tests on Round Timber Fence Posts. London, Forestry Comission, 44p. (Forest Record, 108).
- COCKCROFT, R., 1973. Evaluating the Perfomance Wood Preservatives against Fungi. In: IV Conferência Internacional do GIAM. São Paulo, 1081-1101.
- COCKCROFT, R. & WILLEITNER, 1981. Wood Preservation in the Federal Republic of Germany. Stockholm, Trosa Tryckeri A.B., 53 p. (STU Information, 214).
- COELHO, L.C.C. *et alii*, 1982. Crescimento de cinco espécies de *Pinus* ao longo de dezenove anos de experimentação em Mogi-guaçu, Estado de São Paulo. *Silvicultura*. São Paulo, (28): 626-629.
- COETZEE, P.F. & A. van LAAR, 1976. Treatment of softwoods with CCA at high moisture levels. *South African Forestry Journal*. Pretoria, (98):57-63.
- COUTO, H.Z.T. do, 1984. Disponibilidade de Florestas de *Pinus* para resina gem no Brasil. *Revista da Madeira*. São Paulo, 33(390): 13-21.
- COWN, D.J., D.L. McCONCHIE & G.D. YOUNG, 1983. Wood Properties of *Pinus caribaea* var. *hondurensis* Grown in Fiji. Rotorua, New Zealand Forest Service, Forest Research Institute, 54 p. (FRI Buletin, 17).

- DALE, F.A. & E.A. BOWERS, 1958. Waterborne preservatives for fence posts. The sap-replacent method. **Tasmanian Journal of Agriculture**. Tasmânia, 29(4):318-321.
- DEON, G., 1970. Une Nouvelle Utilisation de L'Électrode Spécifique: L'Analyse de L'Ion Fluor dans les Bois Traités. Nogent-sur-Marne, Centre Technique Forestier Tropical, 19 p. (Note Technique, 11).
- DEON, G., 1978. Manuel de Préservation de Bois en Climat Tropical. Nogent-sur-Marne, Centre Technique Forestier Tropical. 11 p.
- DEUTSCHE NORMEN, Berlin, 1967. **Nachweis von Holzschutzmitteln im Holz**. DIN 52.161. 15 p.
- DEUTSCHE NORMEN, Berlin, 1974. **Holzschutz im Hochbau**. DIN 68.800. 16 p.
- FARAH, V.A., 1967. **Legislação Florestal**. Rio de Janeiro, (s.ed.). 186 p. (Série Documentária, 26).
- FONSECA, M.F.C., 1983. Como conservar os moirões. **Agricultura de Hoje**. Rio de Janeiro, Mar/Abr : 30-32.

FOUGEROUSSE, M. *et alii*, 1969. Beitrag zum Studium der Wirksamkeit des Schutzes vom im Trogtrankverfahren mit mineralischen Lösungen imprägnierten Hölzern. **Material und Organismen**. Berlin, 4(2): 14 p. (Sonderdruck).

FOUGEROUSSE, M. & P. GUÉNEAU, 1975. Impregnation of Round Woods by Sapdisplacement In Madagascar. Buckinghamshire, The international Research Group on Wood Preservation. 18 p. (Document nº IRG/WP/352 E).

FREITAS, A.R. de, 1973. Com tratamento preservativo moirão dura mais que vinte anos. **Dirigente Rural**. São Paulo, Jan/Fev : 24-28.

GALVÃO, A.P.M., D. BARBIN e C.M. CARVALHO, 1967. Contribuição ao estudo da eficiência dos processos de difusão simples e dupla no tratamento de moirões de eucalypto, através da análise química. **Silvicultura em São Paulo**. São Paulo, 6:301-324.

GALVÃO, A.P.M., 1968. Características de distribuição de alguns preservativos hidrossolúveis em moirões de *Eucalyptus alba* REINW. tratados pelo processo de absorção por transpiração radial. Piracicaba, ESALQ/USP, 115 p. (Tese de Doutorado)

- GALVÃO, A.P.M., 1975. **Processos Práticos para Preservar Madeira.** 2. ed., Piracicaba, ESALQ. 29 p.
- GERSONDE, M., 1968. Schutzbehandlung von Fichtenholzmasten durch das Saftverdrängungsverfahren. **Holz-Zentralblatt.** Stuttgart, 39:1-8.
- GERSONDE, M. & C. KOTTLORS. 1970. Tränkvorgänge bei Saftverdrängungsverfahren für Fichtenmaste. **Mitteilungen der Deutschen Gesellschaft für Holzforschung.** Berlin, 57:77-86.
- GERSONDE, M., 1973. Untersuchungen über das Tränken von Bauholz durch Kurtauchen, Tauchen und Trogränken. **Wissenschaftliche Berichte aus der Arbeit der BAM.** Berlin, 365-368.
- GJOVIK, L.R. e D.I. GUTZMER, 1983. **Comparison of Wood Preservatives in Stake Tests (1983 Progress Report).** Madison U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. 89 p. (Research Note, FPL 2).
- GOETSCHÉ, R., 1982. Tauch- und Trogränkung mit CKB - Salzen. XVI Holzschutztagung. Münster, 20 p.

- GOLFARI, L., R.L. CASER e V.P.G. MOURA, 1978. **Zoneamento Ecológico Esquemático para Reflorestamento no Brasil.** Belo Horizonte, Centro de Pesquisa Florestal da Região do Cerrado. 66 p. (Série Técnica, 11).
- GOMES, E.P., 1982. **Curso de Estatística Experimental.** 10 ed. Piracicaba, Editora Livraria Nobel. 430 p.
- HEDLEY, M.E., 1984. **Inadequacies in Preservative Retention and Formulation as Contributory Causes of Premature Failure of CCA-Treated Vineyard Posts.** Stockholm, The International Research Group on Wood Preservation. 8 p. (Document nº IRG/WP/3280).
- HUNT, G.M. e G.A. GARRAT, 1953. **Wood Preservation.** 2 ed. New York, McGraw-Hill. 417 p.
- INSTITUT FÜR BAUTECHNIK - IFBT, 1982. **Verzeichnis der Prüfzeichen für Holzschutzmittel.** 36 ed., Berlin, Erich Schmidt Verlag. 88 p. (Schriften des Instituts für Bautechnik, A-3).
- INSTITUTO BRASILEIRO DE DESENVOLVIMENTO FLORESTAL - IBDF, 1985. **O Setor Florestal Brasileiro.** Brasília, Ministério da Agricultura. 65 p.



- JANKOWSKY, I.P., 1983. Programa de secagem: fundamentos teóricos e sua aplicação para a madeira de *Pinus* spp. *Silvicultura*. São Paulo, (34):21-23.
- JANKOWSKY, I.P. & E.Z. HENRIQUES, 1983. Gradientes de umidade e desenvolvimento de tensões de secagem artificial da madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis*. *Boletim Informativo do IPEF*. Piracicaba, 24:27-32.
- KAGEYAMA, P.Y., 1983. Melhoramento genético de pinheiros tropicais no Brasil. *Silvicultura*. São Paulo, (29):17-21.
- KNUDSEN, M., 1966. Schutzbehandlung frischer Fichtenmaste im Trogsaugverfahren mit Chrom-Kupfer-Arsen-Salzen. *Mitteilungen der Deutschen Gesellschaft für Holzforschung*. Berlin, 53:48-54.
- KRUEDENER, H.J.F. von, 1964. Untersuchung des Kesseldruckverfahren bei Anwendung wässriger Lösungen. *Holz als Roh- und Werkstoff*. Berlin, 22:68-72.
- KRUEDENER, H.J.F. von, 1970. Tränkung von Eukalyptusmasten im Boucherieverfahren. *Holz als Roh- und Werkstoff*. Berlin, 28(11): 409-416.

KRZYZEWSKI, J., 1964. **An Easy Way to Preserve Fence-posts by Sap Displacement.** Ottawa, Forest Products Research, Department of forestry. 10 p. (D.F. Publication, 1076).

LANGENDORF, G., 1959. Neuere Ergebnisse zum Einlagerungs- und Heiss-kalt-Verfahren und ihre mathematische Bearbeitung. **Mitteilung der Deutschen Gesellschaft für Holzforschung.** Berlin, 46:59-64.

LANGENDORF, G., 1964. Zur Bestimmung des Aufnahmevermögens beim Tränken von Holz ohne Anwendung von Druck. **Holztechnologie** Leipzig, 5: 107-111.

LELLES, J.G. de *et alii*, 1978. Durabilidade de moirões preservados em condições de campo. **Revista Árvore.** Viçosa, 2(1):27-33.

LEPAGE, E.S., 1970. Métodos de análise química empregados em preservação de madeiras. **Preservação de Madeiras.** São Paulo, 1(2):49-65.

LEPAGE, E.S., 1973. Estudo das características de resistência ao ataque de cupins, de fungos apodrecedores e de tratabilidade de madeiras de *Pinus elliottii*. **Preservação de madeiras.** São Paulo, 3/4(1):95-98.

- LEVI, M.P., D. HUISINGH e W.B. NESBITT, 1974. Uptake by grape plants of preservative from pressure treated posts. not detected. *Forest Products Journal*. Madison, 24(9): 97-98.
- LEVY, C.R., 1977. Sap Displacement Treatment of Utility Poles in Papua New Guinea. Buckinghamshire, The International Research Group on Wood Preservation. 8 p. (Document n° IRG/WP/3102).
- LOPEZ, G.A.C. e E.S. LEPAGE, 1985. Field Test Evaluation of Preservatives and Treatment Methods for Fence Posts. Stockholm, The Internacional Research Group on Wood Preservation. 16 p. (Document n° IRG/WP/3329).
- LOPEZ, G.A.C., A.M.F. OLIVEIRA e E.S. LEPAGE, 1985. The Evaluation of the Effectiveness of Wood Preservatives by means of IUFRO's Method for Field Tests with Wooden Stakes. Stockholm, The International Reserarch Group on Wood Preservation. 19 p. (Document n° IRG/WP/3348).
- LOWERY, D.P., 1978. Using dead softwood timber: kiln-drying procedure for lumber and preservative treatment of fence posts. In: The Dead Softwood Timber Resource Symposium. Washington, USDA Forest Service, 99-111.

MARX, H.N., 1982. Der Holzschutz und Bedeutung für die Umwelt. **Holz-Zentralblatt**. Stuttgart, 125: 1801.

MELTON, J.R., W.L. HOOVER e P.A. MORRIS, 1977. Fertilizers: argon plasma emission spectroscopic determination of boron in fertilizers. **Journal. Association of official analytical Chemists**. Washington, 60(4):873-875.

MIDGELEY, D. e K. TORRANCE, 1978. **Potenciometric Water Analysis**. Chichester, John Wiley & Sons, 409 p.

MONTGOMERY, D.C., 1976. **Design and Analysis of Experiments**. New York, John Wiley & Sons, 418 p.

NABUCO, J.M., 1973. A Política de Incentivos Fiscais, **Brasil Florestal**. Rio de Janeiro, 4(13): 3.

NICHOLAS, D.D., 1973. **Wood Deterioration and its Prevention by Preservative Treatment**. Syracuse University Press. 2 v.

NICHOLAS, D.D. e R. COCKCROFT, 1982. **Wood Preservation in USA**. Stockholm, Trosa Tryckeri A.B., 130 p. (STU Information, 288).

- NICOLIELO, N., 1983. Obtenção de resinas em regiões tropicais. *Silvicultura*. São Paulo, 8(3):27-32.
- PETROWITZ, H.J. e C. BUCHMANN, 1973. Die Bedeutung der Analytischen Chemie für den Holzschutz. *Wissenschaftliche Berichte aus der Arbeit der BAM*. Berlin, 377-380.
- PIMENTEL, L.R., 1984. Métodos caseiros de preservação de madeiras. *Revista Balde Branco*. São Paulo, set. 44-52.
- PIZZI, A., 1982. The Chemistry and kinetic behavior of Cu-Cr-As/b Wood preservatives. IV Fixation of CCA to wood. *Journal of Polymer Science*. New York, 20:739-764.
- PIZZI, A., 1983a. **Practical Consequences of the clarification of the Chemical Mechanism of CCA Fixation to Wood**. Stockholm, The International Research Group on Wood Preservation. 7 p. (Document nº IRG/WP/3220).
- PIZZI, A., 1983 b. A new approach to the formulation of CCA preservatives. *Wood Science and Technologie*. New York, 17:303-319.

PIZZI, A., W. E. CONRADIE e A. JANSEN, 1984. **Sludge Formation in Timber Treatment with CCA Preservatives: Origin and Elimination.** Stockholm, The International Research Group on Wood Preservation. 20 p. (Document n° IRG/WP/3272).

PLACKET, D.V., 1983. **A Discussion of Current Theories Concerning CCA Fixation.** Stockholm, The International Research Group on Wood Preservation. 14 p. (Document n° IRG/WP/3238).

PLUMPTRE, R.A., 1984. *Pinus caribaea* V. 2 **Wood Properties.** Oxford, Commonwealth Forestry Institute, Unit of Tropical Silviculture, 148 p. (Tropical Forestry Paper, 17).

PURSLOW, D.E., 1958. **Experiments on the Treatment of Redwood Sapwood by Dipping.** London, Department of Scientific and Industrial Research, Forest Products Research. 11 p. (Bulletin n° 43).

PURSLOW, D.F., 1970. **Immersion Treatment for Redwood.** London, The British Wood Preserving Association. 4 p. (BWPA News Sheet, 115).

PURSLOW, D.F., 1974. **Methods of Applying Wood Preservatives.** Buckinghamshire, Building Research Establishment, Princes Risborough Laboratory. 26 p. (B.R.E. Report, 3)

RAK, J.R. e T.S. McKNIGHT, 1972. **Survey on North American Practice in Conditioning Forest Products before Preservative Treatment.** London, The British Wood Preserving Association. 5 p. (BWPA News Sheet, 126).

RAK, J.R. e M.R. CLARKE, 1975. Stability and precipitation of CCA formulations at various temperatures. Part I Investigation under model conditions using D. Glucose as reducing agent. **Forest Products Journal**. Madison, 25(8): 42-48.

RALPH, C.D., 1984. **Perfomance of Chromated Copper Arsenate Treated Aspen Fence Posts Installed in Forintek's Eastern Test Plot from 1951 to 1963.** Stockholm, The International Research Group on Wood Preservation. 13 p. (Document nº IRG/WP/3272).

RICHARDSON, B.A., 1978. **Wood Preservation.** London, The Construction Press. p. 189-194.

- RICHARDSON, B.A., 1980. **Efficiency of Wood Impregnation Processes.** Stockholm, The Internacional Research Group on Wood Preservation. 5 p. (Document nº IRG/WP/3151).
- ROCHE, J.N., 1965. Wood preservation - an important factor in conservation. **Proceedings of the American Wood Preservers' Association.** Washington, p. 11-15.
- ROFRIGUES FILHO, A.J., 1970. **Uso de Postes e Molrões de Madeira Tratada.** Brasília, Secretaria da Agricultura, 16 p.
- SCHULZ, W.O., 1977. Zur Problematik der Wiederverwendung der Abtropflösungen beim Boucherie-Verfahren. **Holz als Roh- und Werkstoff.** Berlin, 35:147-154.
- SCHULZE, B. e W. RICHLY, 1961. Der Schwankungsbereich von Tränkzeit und Tränkaufnahme. **Holz-Zentralblatt.** Stuttgart, 97: 8 p. (Sonderdruck).
- SHARMA, M.N. *et alii*, 1983. Preliminary studies on the efficacy of sap-displacement method for fire retardant treatment. **Journal of the Timber Development Association of India.** Dehera Dun, 29(2):5-8.



- SHARMA, M.N. *et alii*, 1984. Studies on the distribution of wood preserving chemicals in fence posts treated by the sap-displacement method. **Journal of the Timber Development Association of India**. Dehera Dun, 30(3):24-28.
- SHORLAND, F.B. e C.G.W. MASON, 1975. **Final Report on World Survey of Sap Displacement Impregnation of Timber**. Buckinghamshire, The Internacional Research Group on Wood Preservation, 16 p. (Document nº IRG/WP/345).
- SIAU, J.F., 1984. **Transport Processes in Wood**. Berlin, Springer Verlag. 245 p.
- SILVA, A.A. da *et alii*, 1983. Programa de pomares e bancos clonais de *Pinus* spp do Instituto Florestal do Estado de São Paulo. **Silvicultura**. São Paulo, (28):485-493.
- SIMÕES, J.W., 1983. Implantação e manejo de florestas de rápido crescimento. **Silvicultura**. São Paulo, (29):28-34.
- STAMM, A.J., 1964. **Wood and Cellulose Science**. New York, The Ronald Press Company. 549 p.

- SUJIYAMA, R., 1973. Determinação de cobre, cromo e arsênio em madeira preservada por espectrofotometria de absorção atômica. *Preservação de Madeiras*. São Paulo, 3/4(1):83-94.
- SWEETING, J.H. e M. McLEAN, 1982. Wood preservation - its impact on and relevance to countryside development; the use and performance of CCA treated timber in rural areas. *Journal of the Timber Development Association of India*. Dehera Dun, 28(4):9-11.
- THEDEN, G. e C. KOTTLORS, 1965. Verfahren zum Sichtbarmachen von Schutzmitteln im Holz. *Mitteilung der Deutschen Gesellschaft für Holzforschung*. Berlin, 52: 71 p.
- THORPE, V.A., 1978. Microcolorimetric method for determining boron in fertilizers. *Journal. Association of Official Analytical Chemists*. Washington, 4p. (Reprint).
- TOLEDO FILHO, D.M. de e C.L. da S. PIRES, 1980. Comportamento do *Pinus caribaea* var. *hondurensis* BAR et GOLF, aos 16 anos em Diferentes Espaçamentos, sem Desbaste. São Paulo, Instituto Florestal, 5 p.
- VICTOR, M.A.M., 1975. *A Devastação Florestal*. São Paulo, Sociedade Brasileira de Silvicultura. 48 p.

- VICTOR, M.A.M., 1977 a. O reflorestamento incentivado - 10 anos depois. **Silvicultura**. São Paulo, Mai/Jun : 18-46.
- VICTOR, M.A.M. 1977 b. É hora de avaliar o reflorestamento. **Silvicultura**. São Paulo, Mai/Jun : 17.
- VINDEN, P., 1984. **Preservative Treatment of Green Timber by Diffusion of Salts**. Stockholm, The International Research Group on Wood Preservation. 18 p. (Document N° IRG/WP(3291)).
- VINDEN, P. e A.J. McQUIRE, 1984. **Preservative Treatment of Green Timber by Soaking in Ammoniacal Copper Borate**. Stockholm, The Internacional Research Group on Wood Preservation. 15 p. (Document N° IRG/WP/3292).
- VITAL, B.R., 1982. **Preservativos e Métodos de Preservação de Madeiras sem Pressão**. Viçosa, Sociedade de Investigações Florestais. 42 p. (Boletim Técnico, 2).
- WEGER, S.J., L.R. HOSSNER e L.W. FERRARA, 1970. Determination of boron in fertilizers by atomic absorption spectrophotometry. **Atomic Absorption Newsletter**. Connecticut, 9(3):58-60.

WEHR, J.P.P. e I.P. JANKOWSKY, 1984. Tratamentos preservativos de moirões de *Pinus caribaea* por processos práticos. **Boletim Informativo do Projeto de Pinheiros Tropicais**. Piracicaba, 3(14): 121-128.

WIESSEL, C., 1983. Preservación de postes para cerca por el método boucherie modificado. **Tecnologia en Marcha**, Cartago, 6(2):29-32.

WILLIAMS, L.H., 1984. Dip-diffusion Treatment of Unseasoned Hardwood Lumber with Boron Compounds for Prevention of Beetles in Lumber and other Products. In: XII Annual Hardwood Symposium. Cashiers, p. 154-163.

APÊNDICE 1 : DETERMINAÇÕES QUÍMICAS .

# 1. DETERMINAÇÃO DO BORO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM PRESERVATIVOS DE MADEIRA, SOLUÇÕES PRESERVATIVAS E MADEIRA TRATADA.

## 1.1. INTRODUÇÃO

No campo de fertilizantes inorgânicos o boro desempenha um papel importante como micronutriente e elemento essencial para a sobrevivência de plantas. Já foram desenvolvidos uma série de processos químicos para a determinação de boro em fertilizantes e solos

processos consiste na utilização do espectrofotômetro de absorção atômica, que foi testado no presente ensaio, no campo da preservação de madeiras.

Os métodos convencionais de determinação do boro por via úmida, em madeira tratada e preservativos de madeira são bastante complexos e demorados. A determinação do boro por espectrofotometria de absorção atômica, por ser simples e rápida, torna-se uma alternativa bastante interessante.

O maior problema encontrado para esse elemento, é a alta concentração necessária para a leitura no espectrofotômetro de absorção atômica, que pode ser solucionado; no caso da madeira tratada, utilizando-se maiores quantidades de amostras. No caso de soluções preservativas ou do próprio preservativo de madeira, isto não representa nenhum problema.

Numa primeira etapa do ensaio foi verificado se há alguma interferência de outros elementos químicos sobre a leitura de boro. Depois determinou-se o boro em madeira tratada em laboratório, conhecendo-se, a priori, a quantidade de boro nela existente.

## 1.2. MATERIAL E MÉTODOS

### 1.2.1. PREPARO DOS PADRÕES

Foram preparados padrões, utilizando-se como fonte de boro o tetraboro de sódio decahidratado (bórax) e o ácido bórico ASSUMPÇÃO & MORITA 1968. A partir destes dois produtos foram preparados dois padrões contendo 1.000 ppm. de boro elementar, da seguinte forma:

- a. pesou-se 8,8183 g de tetraborato de sódio decahidratado (Produto Analítico). Transferiu-se este produto para balão volumétrico de 1.000 ml e diluiu-se com água deionizada até este volume.
- b. pesou-se 5,7192 g de ácido bórico (Produto Analítico), diluindo-o com água deionizada para um volume de 1.000 ml.

Como não foi observada nenhuma diferença na leitura do espectrofotômetro de absorção atômica para estes dois padrões, foi utilizado como padrão de boro o ácido bórico, por ser menos higroscópico que o bórax.



TABELA A.1.1. Preparo dos padrões de boro, partindo-se de uma solução inicial com 1.000 ppm de boro, preparada com ácido bórico.

Padrão em (ppm)	Volume de H <sub>2</sub> O (ml)	Volume de padrão 1.000 ppm (ml)	Volume final (ml)
5,0	995	5,0	1.000
10,0	990	10,0	1.000
15,0	985	15,0	1.000
20,0	980	20,0	1.000
30,0	970	30,0	1.000
40,0	960	40,0	1.000
60,0	940	60,0	1.000
100,0	180	20,0	200
200,0	160	40,0	200
400,0	120	80,0	200
500,0	100	100,0	200
1.000,0	-	200,0	200

Partiu-se do padrão de ácido bórico a 1.000 ppm, diluindo-o com água deionizada, para se chegar aos padrões indicados na Tabela A.1.1.

No espectrofotômetro de absorção atômica foram utilizados sempre três padrões, de tal forma, que a concentração da amostra a ser analisada se situe na faixa por eles compreendida.

### 1.2.2. PREPARO DA SOLUÇÃO PRESERVATIVA

Com a finalidade de verificar se há interferência de outros elementos sobre a leitura de boro, e para a impregnação dos corpos de prova em laboratório foi preparado um preservativo CCB em laboratório, com produtos analíticos, que possui a seguinte composição química definida pela norma de PEB 474 (1973), da ABNT e pela P5-83 (1984) da AWPA.

. cobre, calculado com $\text{CuO}$	26,0%
. cromo hexavalente, calculado com $\text{CrO}_3$	63,5%
. boro, calculado como B (elemento)	10,5%

O produto final, obtido em laboratório, possui um teor de 42,54% de ingredientes ativos.

A partir deste CCB padrão foram preparados três soluções, que foram comparados com os padrões de ácido bórico, da seguinte maneira:

- 100 ppm : 0,5597 g de CCB para 250 ml de água deionizada;
- 200 ppm : 1,1194 g de CCB para 250 ml de água deionizada;
- 400 ppm : 2,2388 g de CCB para 250 ml de água deionizada;

Para a impregnação dos corpos de prova foi preparada uma solução contendo 1,00% de ingredientes ativos e 0,10% de boro.

### 1.2.3. TRATAMENTO DA MADEIRA

Foi utilizado um total de 20 corpos de prova de madeira de *Pinus elliottii*. O tratamento foi efetuado em uma autoclave piloto, obedecendo o seguinte programa de tratamento (processo de célula cheia):

- . vácuo inicial, mínimo 80 KPa por 30 minutos;
- . pressão de 1,0 a 1,2 MPa por 120 minutos;
- . vácuo final de 5 minutos, de intensidade idêntica ao inicial.

Todos os corpos de prova foram numerados, medidos e pesados antes do tratamento. Por imersão em mercúrio, pela norma da ABNT (1940) : MB-26, determinou-se as respectivas massas específicas. Após o tratamento, os corpos de prova foram pesados para determinação da absorção e da retenção, sendo, a seguir submetidos a uma secagem em estufa, com uma temperatura máxima de 60°C, para evitar uma possível perda do boro.

## 1.2.4. PREPARO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE QUÍMICA

Dos vinte corpos de prova foram escolhidos dez para a análise química evitando-se os que se afastaram muito da média de absorção. Os corpos de prova foram picados e moídos em moinha de facas (Marca Wiley, modelo 3383-L60) até obtenção de serragem entre 40 e 60 "meshes". Pesou-se aproximadamente 5,0000 g desta serragem tomada como amostra, que foi transferida para um balão volumétrico de 250 ml. Para a digestão da madeira foram utilizados 100 ml de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 2,5 M e 20 ml de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) 100 volumes.

Os balões contendo a madeira, o ácido e o peróxido de hidrogênio foram colocados em "banho-maria" durante 20 minutos, a uma temperatura mantida em torno de  $60^{\circ}C$ . Permaneceram em repouso por mais 24 horas. Foi acrescentado 50 ml de sulfato de sódio ( $Na_2SO_4$ ) a 3% e o restante, até o volume de 250 ml, foi completado com água deionizada. Após agitação estas soluções foram filtradas e transferidas para tubos de ensaio, para a análise no espectrofotômetro de absorção atômica.



Além destes itens, foi acertada a posição da lâmpada, a altura e a posição do queimador para conseguir a melhor sensibilidade possível, que é de 0,114 unidades de absorbância para uma solução padrão com 400 ppm de boro.

Os resultados obtidos diretamente em concentração (ppm), foram utilizados para os cálculos de retenção na madeira tratada e de teor nas soluções preservativas.

### 1.2.6. CÁLCULO DE RETENÇÃO E DE TEOR DE BORO

#### 1.2.6.1. TEOR DE SOLUÇÕES

$$t = \frac{UL \times FD}{100}, \text{ onde:}$$

t = teor de boro na solução (%);

UL = unidade de leitura de concentração no espectrofotômetro de absorção atômica (ppm);

FD = fator de diluição da solução.

#### 1.2.6.2. RETENÇÃO DE BORO NA MADEIRA TRATADA POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

$$R_a = \frac{UL \times FD \times \rho_m \times 10^{-3}}{m}, \text{ onde:}$$

Ra = retenção de boro obtida por espectrofotometria de absorção atômica (kg/m<sup>3</sup>);

UL = unidade de leitura em concentração do espectrofotômetro de absorção atômica (ppm);

FD = fator de diluição;

$\rho_m$  = massa específica da madeira (g/cm<sup>3</sup>);

m = massa de madeira utilizada na análise (g).

#### 1.2.6.3. RETENÇÃO DE BORO NA MADEIRA OBTIDA POR DIFERENÇA DE MASSA

$$R_m = \frac{\Delta m \times t \times 10}{V}, \text{ onde:}$$

R<sub>m</sub> = retenção de boro obtida por diferença de massa (kg/m<sup>3</sup>);

$\Delta m$  = diferença de massa: massa final, após o tratamento - massa inicial, antes do tratamento (g);

t = teor de boro na solução (%);

V = volume da amostra tratada (cm<sup>3</sup>).

#### 1.2.6.4. RETENÇÃO DE BORO NA MADEIRA TRATADA POR CÁLCULO ESTEQUIOMÉTRICO

$$R_e = \frac{R(\text{Cu}) + R(\text{Cr})}{85238}, \text{ onde:}$$

R<sub>e</sub> = retenção de boro obtida por cálculo estequiométrico (kg/m<sup>3</sup>);

$R(\text{Cu})$  = retenção de cobre, como  $\text{CuO}$ , obtida através de espectrofotometria de absorção atômica, pelo método da AWPA (1984): A11-74 ( $\text{Kg}/\text{m}^3$ );

$R(\text{Cr})$  = retenção de cromo, como  $\text{CrO}_3$ , obtida através de espectrofotometria de absorção atômica, pelo método da AWPA (1984): A11-74 ( $\text{Kg}/\text{m}^3$ ).

### 1.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da metodologia de cálculo citada no item 1.2.6 foram obtidas as retenções de boro na madeira, que são apresentadas na Tabela A.1.2.



TABELA a.1.2. Resultados de retenção de boro. (kg/m<sup>3</sup>)

Amostra	R <sub>a</sub>	R <sub>m</sub>	R <sub>e</sub>
01	0,7515	0,7275	0,7090
02	0,8517	0,7688	0,7950
07	0,7498	0,7564	0,7400
08	0,6956	0,7364	0,7780
11	0,7794	0,7281	0,7520
12	0,7837	0,7533	0,7750
13	0,7923	0,7505	0,7270
14	0,7761	0,7783	0,7250
15	0,8155	0,7772	0,7560
17	0,8252	0,7505	0,7910
Média	0,7821	0,7526	0,7548

Obs: R<sub>a</sub>, R<sub>m</sub> e R<sub>e</sub>, foram determinados de acordo com o item 1.2.6.

As soluções preservativas de CCB, com produtos analíticos, e de teor conhecido pela formulação, citadas no item 1.2.2, foram analisadas por espectrofotometria de absorção atômica e comparados com os padrões de mesmo teor, de ácido bórico, como consta na Tabela A.1.3.

TABELA A.1.3. Resultados do teor de boro em solução de CCB, comparados com padrões de ácido bórico.

Padrão de $H_3BO_3$ (ppm)	Leitura do padrão (ppm)	Teor de Boro no CCB (ppm)
100,0	100,0	101,4
200,0	198,6	203,6
400,0	398,3	402,8

TABELA A.1.4. Análise estatística pelo teste de significância "F" GOMES (1982).

CV	GL	SQ	QM	F
Tratamento	2	0,00600	0,00300	2,92
Resíduo	27	0,02779	0,00103	-
Total	29	0,03379	-	-

Obs: Valores de F na Tabela GOMES (1982):

ao nível de 1,0% de probabilidade - F = 5,85

ao nível de 5,0% de probabilidade - F = 3,49

Com os resultados da Tabela A.1.2. foi efetuada uma análise estatística pelo teste de significância "F",

para verificar se houve diferença significativa entre os métodos. Esta análise estatística encontra-se na Tabela A.1.4. Como valor  $F = 2,92$  calculado é menor que os valores encontrados na Tabela F de Gomes (1982), aos níveis de 1,0% e 5,0% de probabilidade, isto significa, que a estes níveis não houve diferença significativa.

#### 1.4. CONCLUSÕES

Foram as seguintes as conclusões obtidas deste estudo em paralelo:

- a. não houve diferença nas leituras de unidades de absorbância, utilizando-se o tetraborato de sódio ou o ácido bórico;
- b. não houve influência dos elementos cobre e cromo sobre a leitura de boro em soluções contendo estes três elementos;
- c. não houve diferença significativa estatisticamente aos níveis de 1,0% e 5,0% de probabilidade, entre os três cálculos de retenção, e, com isto, o boro determinado pelo espectrofotômetro de absorção atômica se aproxima bastante do valor real;

- d. a extração do boro da madeira tratada pode ser efetuada por digestão ácida, sem se ultrapassar o limite de temperatura anteriormente especificado;
- e. necessita-se de uma quantidade maior de madeira para se efetuar a análise do boro em madeira tratada, em relação às análises de cobre, cromo e arsênio por este mesmo processo, que deve estar em torno de 5,0g;
- f. a retenção de boro em soluções e em madeira tratada pode ser determinada, com um bom nível de precisão, por espectrofotometria de absorção atômica.

## 2. DETERMINAÇÃO DO FLÚOR EM PRESERVATIVOS DE MADEIRA, SOLUÇÕES PRESERVATIVAS E MADEIRA TRATADA PELO MÉTODO POTENCIOMÉTRICO DO ELETRODO SELETIVO DE ÍON

### 2.1. INTRODUÇÃO

A utilização de eletrodos seletivos de íons para a determinação de flúor é muito utilizada em análises de água, rochas e mesmo madeira tratada DEON 1970 MIDGLEY & TORRANCE 1978. o método, extremamente demorado de arraste por vapor DEON 1970, foi efetuada uma digestão ácida da madeira, utilizada para extração do flúor de minérios.

Utilizando-se esta extração ácida e o método potenciométrico para a determinação do flúor, chega-se a um método bastante simples e rápido, que torna-se uma boa alternativa para a análise da retenção do flúor na madeira no campo da preservação de madeiras.

## 2.2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.2.1. PREPARO DAS SOLUÇÕES NECESSÁRIAS

#### 2.2.1.1. SOLUÇÃO ÁCIDA

Esta solução utilizada para extração de flúor em minérios, foi preparada para a digestão da madeira, da seguinte forma:

Em um bēquer de 500 ml foram adicionados 300 ml de água deionizada. Depois foram adicionados 75 ml de  $\text{HNO}_3$  e 25 ml de  $\text{HClO}_4$  concentrados.

#### 2.2.1.2. SOLUÇÃO TAMPÃO

Para manter o pH das soluções a serem analisadas na faixa de 5,5 e 6,5, e permitir, com isto, a leitura no potenciômetro foi preparada uma solução tampão a base de citrato de sódio, conforme descrito a seguir.

Foram transferidas 294,0 g de citrato de sódio para balão volumétrico de 1000 ml. Foi adicionado aproximadamente 700 ml de água deionizada, agitando-se o balão para dissolver totalmente o citrato de sódio. O pH desta solução foi acertado para um valor próximo a 6,0 com adição de

HCl concentrado, pois estava acima deste valor. Caso estivesse abaixo deste valor, o pH seria acertado com solução de NaOH 5M. Após esta operação o volume foi completado para um litro com água deionizada.

### 2.2.1.3. SOLUÇÕES PADRÕES

Para preparo das soluções padrões foi utilizado fluoreto de sódio (produto analítico), como fonte de flúor. Foram dissolvidas 2,2150g de fluoreto de sódio (NaF), em água deionizada, levando-se o volume para um litro. Esta solução possui 1000 ppm de flúor.

TABELA A.2.1. Preparo das soluções padrões para o levantamento da curva padrão, partindo-se de uma solução com 100 ppm de flúor.

Padrão flúor (ppm)	Volume de sol. de 100 ppm de flúor (ml)	Volume de H <sub>2</sub> O (ml)	Volume de sol. tampão (ml)	Volume final (ml)
1,0	2,0	98,0	100,0	200,0
2,0	4,0	96,0	100,0	200,0
5,0	10,0	90,0	100,0	200,0
10,0	20,0	80,0	100,0	200,0
25,0	50,0	50,0	100,0	200,0
50,0	100,0	0,0	100,0	200,0
100,0	*	80,0	100,0	200,0

\* Tomou-se 20 ml da solução com 1000 ppm de flúor.

Tomou-se 100 ml da solução de 1000 ppm de flúor, em balão volumétrico de um litro, completando-se o volume com água deionizada, para obter uma solução com uma concentração de 100 ppm de flúor. A partir desta solução foram preparados os padrões necessários para o levantamento da curva padrão, de acordo com a Tabela A.2.1.



## 2.2.1.4. SOLUÇÃO DE TRATAMENTO

Para o presente ensaio, para a análise química do flúor num produto preservativo, foi preparada uma solução de FCAP, com produtos analíticos, com a composição definida por uma norma americana de AWWA (1984): P5-83, que é a seguinte:

. flúor, calculado como F (elemento)	22,0%
. cromo hexavalente, calculado como $\text{CrO}_3$	37,0%
. arsênio, calculado como $\text{As}_2\text{O}_5$	25,0%
. dinitrofenol	16,0%

Para se conseguir uma solução de FCAP, sem que houvesse precipitação ou floculação de algum elemento desta composição foi necessário alcalinizar o dicromato de potássio e o pentóxido de arsênio pentahidratado usados, com NaOH, para um pH em torno de 7,0. A solução foi preparada com 0,25% de ingredientes ativos e 0,055% de flúor elementar.

É recomendado que todas as soluções devam ser guardadas em frascos de polietileno, em geladeira, com renovação a cada três meses, pois a solução padrão e a tampão podem sofrer degradação.

### 2.2.2. TRATAMENTO DOS CORPOS DE PROVA

Foram utilizados 12 corpos de prova de *Pinus elliottii*, marcados, medidos e pesados antes do tratamento. A massa específica dos de prova foi obtida pela divisão da massa do corpo de prova por seu volume ( $\text{g/cm}^3$ ).

Foi efetuado um tratamento usando-se vácuo, sem pressão externa, num "Kitasato" acoplado a uma bomba de vácuo. O vácuo mínimo, mantido por 30 minutos, foi de 80 KPa. Os corpos de prova foram impregnados com a solução de FCAP, contendo 0,25% de ingredientes ativos. Todos os corpos de prova absorveram em média  $600 \text{ kg/m}^3$ , estando desta forma saturados após o tratamento.

Os corpos de prova foram submetidos a secagem a vácuo (50 a 80 KPa) em estufa, com temperatura mantida entre 40 e  $60^\circ\text{C}$ .

### 2.2.3. PREPARO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE QUÍMICA

Todos os corpos de prova foram picados e moídos em moinho de facas (Marca Wiley, modelo 3383 - L60) até obtenção de serragem entre 40 e 60 "meshes". Pesou-se aproximadamente 0,3000 g deste material, que foi transferido para balão volumétrico de 25 ml. Desta forma, estimou-se um teor

entre 5,0 e 10,0 ppm de flúor, próximo ao centro da curva padrão. Foram adicionados 4,0 ml de solução ácida (v. item 2.2.1.1). Os balões volumétricos, após agitação, permaneceram em repouso por 24 horas. Foram adicionados 5,0 ml de solução tampão (v. item 2.2.1.2) e 3,0 ml de NaOH 5M. Foi determinado o pH destas soluções, que estavam entre 5,9 e 6,0, dentro da faixa exigida, de 5,5 a 6,5. Foi diluído o volume até 25 ml com solução tampão. Estas soluções foram analisadas no potenciômetro com eletrodo seletivo de flúor.

#### 2.2.4. LEVANTAMENTO DA CURVA PADRÃO

Para o levantamento da curva padrão foram utilizados os padrões da Tabela A.2.1. O aparelho usado (Marca Research Digital Ionalyser, modelo 801 A), foi calibrado de acordo com o manual de instruções do equipamento.

Foram utilizados dois eletrodos para as determinações de flúor e o levantamento da curva padrão, um eletrodo de referência e outro específico para flúor, (Marca: Analion, modelo F 656).

O potenciômetro foi ajustado em relação ao zero da escala, para o padrão intermediário em escala logarítmica, que é o de 10,0 ppm de flúor. A resposta em condutividade elétrica do flúor se dá em escala logarítmica em função

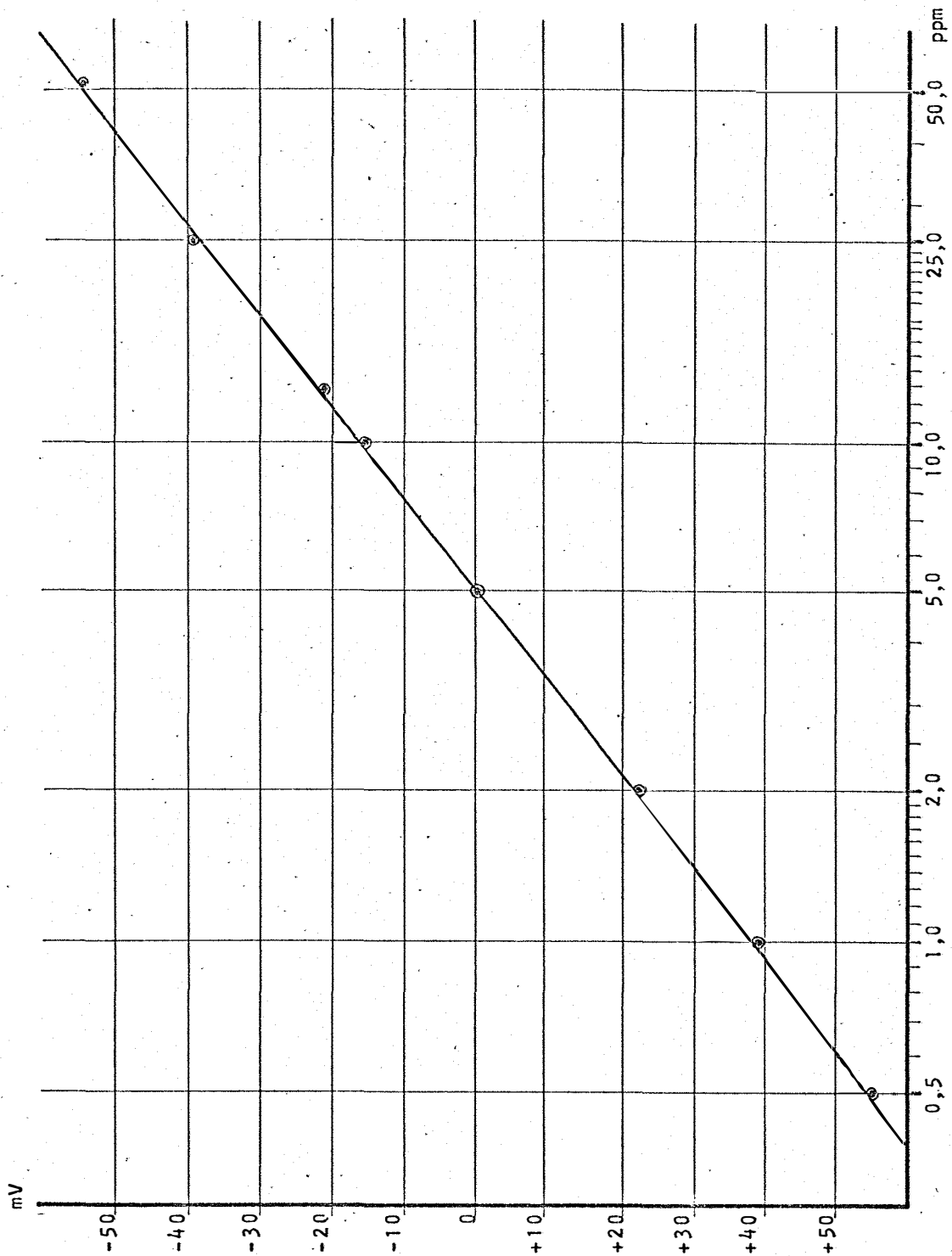
da concentração, e, portanto foi usado para a confecção da curva padrão um papel do tipo "Monolog". As concentrações menores que 10,0 ppm de flúor, irão indicar leituras positivas, em milivolts (mV) e os valores maiores, negativas. Estes valores obtidos em mV para os padrões de flúor, constam na Tabela A.2.2., e a partir destes dados foi levantada a curva padrão, Figura A.2.1.

TABELA A.2.2. Leitura em milivolts dos padrões de flúor para levantamento da curva padrão.

Padrão de Flúor (ppm)	Leitura no potenciômetro (mV)
1,0	+ 54,5
2,0	+ 38,7
5,0	+ 17,0
10,0	0,0
25,0	- 22,5
50,0	- 39,2
100,0	- 55,0

Para se obter um bom resultado é necessário que se deixe estabilizar o aparelho, para cada leitura, durante aproximadamente 20 minutos.

FIGURA A.2.1. Curva padrão -Correlação entre concentração de flúor e respectivas leituras de diferença de potencial (mV).



### 2.2.5. LEITURA DAS AMOSTRAS

Após executada a calibração e levantada a curva padrão, foram feitas as leituras das amostras (V. item 2.2.3), obtidas em milivolts. O tempo de estabilização para cada amostra foi de aproximadamente 15 minutos. Estes valores em mV foram transformados em concentração-ppm, com o auxílio da curva padrão (v. Figura A.2.1).

Após a leitura, os eletrodos devem ser limpos com água deionizada e secos em seguida. A temperatura durante as leituras não deve oscilar muito, devendo ser reajustado no potenciômetro sempre que houver mudança de 1°C. Após cada hora de uso do aparelho, deve ser efetuada uma calibração do valor zero da escala com o padrão de 10,0 ppm de flúor.

### 2.2.6. CÁLCULOS EFETUADOS

a. teor de soluções

$$t = \frac{F \times FD}{100}, \text{ onde:}$$

t = teor de flúor na solução (%);

F = concentração de flúor determinado pelo potenciômetro, transformado pela curva padrão (ppm);

FD = Fator de diluição da amostra.

- b. Retenção de flúor em madeira tratada pelo método potenciométrico;

$$R_p = \frac{F \times FD \times \rho_m \times 10^{-3}}{m}; \text{ onde:}$$

$R_p$  = retenção de flúor obtida pelo método potenciométrico (kg/m<sup>3</sup>);

$F$  = concentração de flúor determinado pelo potenciômetro e transformado pela curva padrão (ppm);

$FD$  = fator de diluição, neste caso  $FD = 25$ ;

$\rho_m$  = massa específica da madeira (g/m<sup>3</sup>);

$m$  = massa de madeira utilizada na análise (g).

- c. Retenção de flúor na madeira obtida por diferença de massa.

$$R_m = \frac{\Delta m \times t \times 10}{V}, \text{ onde:}$$

$R_m$  = retenção de flúor obtida por diferença de massa, (kg/m<sup>3</sup>);

$\Delta m$  = diferença de massa: massa final após o tratamento - massa inicial antes do tratamento (g);

$t$  = teor de flúor na solução (%);

$V$  = volume da amostra tratada (cm<sup>3</sup>).

## 2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

TABELA A.2.3. Retenção de flúor em madeira tratada, determinada por potenciometria e por diferença de massa.

Amostra Nº	Leitura no potenciômetro (mV)	Teor de Flúor (ppm)	$R_p$ (kg/m <sup>3</sup> )	$R_m$ (kg/m <sup>3</sup> )
01	+ 8,7	6,9	0,304	0,306
02	+ 9,4	6,7	0,302	0,300
03	+ 14,6	5,4	0,290	0,272
04	+ 12,4	5,9	0,294	0,287
05	+ 8,5	6,9	0,289	0,302
06	+ 6,2	7,6	0,313	0,314
07	+ 1,8	9,2	0,350	0,314
08	+ 14,5	5,4	0,276	0,289
09	+ 13,1	5,7	0,260	0,289
10	+ 10,5	6,4	0,293	0,302
11	+ 14,2	5,5	0,264	0,295
12	+ 3,2	8,5	0,324	0,314
Média	-	6,7	0,297	0,299

Obs:  $R_m$  e  $R_p$  foram determinados como descrito no item 2.2.6.



Foi determinada a retenção de flúor por diferença de massa nas amostras tratadas e pelo potenciômetro, com a curva padrão (Figura A.2.1), que constam na Tabela A.2.3.

Para a solução, com 0,25% de ingredientes ativos e 0,055% de flúor, pelo método potenciométrico obteve-se um valor de 0,0568%, para duas repetições. Esta diferença de 3,2% em relação à concentração real pode ser considerada tolerável.

TABELA A.2.4. Análise estatística dos resultados pelo teste de significância "F" GOMES (1982).

CV	GL	SQ	QM	F
Tratamento	1	0,000033	0,000033	0,001
Resíduo	18	0,659878	0,036660	-
Total	19	0,659911	-	-

Obs: Valores de F na Tabela GOMES (1982) :

ao nível de 1,0% de probabilidade - F = 8,29;

ao nível de 5,0% de probabilidade - F = 4,38.

Foi feita uma análise estatística pelo teste de significância "F" GOMES (1982), para verificar se os valores obtidos na Tabela A.2.3, para o método potenciométrico e por diferença de massa têm diferença significativa (V. Tabela A.2.4.). Como o valor  $F = 0,001$  calculado é menor que os valores da Tabela F aos níveis de 1,0 e 5,0 de probabilidade, conclui-se que não houve diferença significativa.

## 2.4. CONCLUSÕES

Deste estudo em paralelo pode-se concluir que:

- a. pelo método potenciométrico consegue-se leituras, mesmo com teores muito baixos, podendo-se, desta forma, utilizar pequenas quantidades de madeira;
- b. não houve diferença significativa entre a análise química potenciométrica do flúor e quantidade real deste elemento existente na madeira;
- c. a extração do flúor de madeira pode ser feita através de uma solução ácida com  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HClO}_4$ ;
- d. a resposta no potenciômetro com eletrodo seletivo de flúor, para diversas concentrações é muito precisa;

- e. o método estudado neste ensaio é bastante simples, rápido e com bom nível de precisão, podendo ser realizada várias análises sequencialmente.
- f. outros íons do preservativo FCAP não interferem na leitura do flúor pelo método potenciométrico.

**APÊNDICE 2 - ANÁLISE ESTATÍSTICA**

1. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS OBTIDOS DE RETENÇÃO DE PRESERVATIVO NA MADEIRA (KG DE I.A./M<sup>3</sup>) EM FUNÇÃO DOS FATORES: MÉTODO DE TRATAMENTO (FIXO), PRESERVATIVO (FIXO), POSIÇÃO AO LONGO DA PEÇA (ALEATÓRIO) E PROFUNDIDADE (ALEATÓRIO)

- 1.1. ANÁLISE DE VARIÂNCIA PELO TESTE DE SIGNIFICÂNCIA "F" CONSIDERANDO-SE AS ESPERANÇAS DOS QUADRADOS MÉDIOS E UM DELINEAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL.

$$X_{ijk|m} = A_i + B_j + (AB)_{ij} + C_k + (AC)_{ik} + (BC)_{jk} + (ABC)_{ijk} + D_e + (A^2)_{ii} + (B^2)_{jj} + (ABD)_{ijl} + (CD)_{kl} + (ACD)_{ikl} + (BCD)_{jkl} + (ABCD)_{ijkl} + Z_m(ijkl)$$

- A = Método de tratamento (F)      i = 2
- B = Preservativo (F)                j = 3
- C = Posição ao longo da peça (A)    k = 2
- D = Profundidade (A)                l = 3

	f	GL	Esperança do Q.M.				F (Testado contra:)	
			i	j	k	l		m
A <sub>i</sub>	1	0	b	c	d	r	$\sigma^2 + br[\sigma^2 ACD] + bcr[\sigma^2 AD] + bdr[\sigma^2 AC] + bcd r[\sigma^2 A]$	*
B <sub>j</sub>	2	a	0	c	d	r	$\sigma^2 + ar[\sigma^2 BCD] + acr[\sigma^2 BD] + adr[\sigma^2 BC] + acdr[\sigma^2 B]$	**
(AB) <sub>ij</sub>	2	0	0	c	d	r	$\sigma^2 + r[\sigma^2 ABCD] + cr[\sigma^2 ABD] + dr[\sigma^2 ABC] + cdr[\sigma^2 AB]$	***
C <sub>k</sub>	1	a	b	1	d	r	$\sigma^2 + abr[\sigma^2 CD] + abdr[\sigma^2 C]$	CD
(AC) <sub>ik</sub>	1	0	b	1	d	r	$\sigma^2 + br[\sigma^2 ACD] + bdr[\sigma^2 AC]$	ACD
(BC) <sub>jk</sub>	2	a	0	1	d	r	$\sigma^2 + ar[\sigma^2 BCD] + adr[\sigma^2 BC]$	BCD
(ABC) <sub>ijk</sub>	2	0	0	1	d	r	$\sigma^2 + r[\sigma^2 ABCD] + dr[\sigma^2 ABC]$	ABCD
D	2	a	b	c	1	r	$\sigma^2 + abr[\sigma^2 CD] + abcr[\sigma^2 D]$	CD
(AD) <sub>il</sub>	2	0	b	c	1	r	$\sigma^2 + br[\sigma^2 ACD] + bcr[\sigma^2 AD]$	ACD
(BD) <sub>jl</sub>	4	a	0	c	1	r	$\sigma^2 + ar[\sigma^2 BCD] + acr[\sigma^2 BD]$	BCD
(ABD) <sub>ijl</sub>	4	0	0	c	1	r	$\sigma^2 + r[\sigma^2 ABCD] + cr[\sigma^2 ABD]$	ABCD
(CD) <sub>kl</sub>	2	a	b	1	1	r	$\sigma^2 + abr[\sigma^2 CD]$	Resíduo
(ACD) <sub>ikl</sub>	2	0	b	1	1	r	$\sigma^2 + br[\sigma^2 ACD]$	Resíduo
(BCD) <sub>jkl</sub>	4	a	0	1	1	r	$\sigma^2 + ar[\sigma^2 BCD]$	Resíduo
(ABCD) <sub>ijkl</sub>	4	0	0	1	1	r	$\sigma^2 + r[\sigma^2 ABCD]$	Resíduo
Z <sub>m</sub> (ijkl)	72	1	1	1	1	1	$\sigma^2$	

F = Fator fixo; A = Fator aleatório

$$* H_0 : [\sigma(A)] = 0$$

$$[\sigma^2(A)] = QM' - QM'' , \text{ onde:}$$

$$QM' = QM(A) + QM(ACD)$$

$$QM' = 2\sigma^2 + 2br[\sigma^2ACD] + bcr[\sigma^2AD] + bdr[\sigma^2AC] + bcdr[\sigma^2A]$$

$$QM'' = QM(AC) + QM(AD)$$

$$QM'' = 2\sigma^2 + 2br[\sigma^2ACD] + bdr[\sigma^2AC] + bcr[\sigma^2AD]$$

$$QM' - QM'' = bcdr[\sigma^2A]$$

$$QM' = 9,722835 ; QM'' = 47,536796$$

$$F(\text{obs}) = \frac{QM'}{QM''} = 0,2046$$

Determinação dos graus de liberdade aproximados:

$$p = GL(\text{numerador}) = \frac{(QM')}{\frac{(QM[A])^2}{GL_A} + \frac{(QM[ACD])^2}{GL_{ACD}}} \approx 2$$

$$q = GL(\text{denominador}) = \frac{(QM'')^2}{\frac{(QM[AC])^2}{GL_{AC}} + \frac{(QM[AD])^2}{GL_{AD}}} \approx 1$$

$$**H_0 : \sigma^2(B) = 0$$

$$\sigma^2(B) = QM' - QM'' , \text{ onde:}$$

$$QM' = QM(B) + QM(BCD)$$

$$QM' = 2\sigma^2 + 2ar[\sigma^2BCD] + acr[\sigma^2BD] + adr[\sigma^2BC] + acdr[\sigma^2B]$$

$$QM'' = QM(BC) + QM(BD)$$

$$QM'' = 2\sigma^2 + 2ar[\sigma^2BCD] + adr[\sigma^2BC] + acr[\sigma^2BD]$$

$$QM' - QM'' = acdr[\sigma^2B]$$

$$QM' = 36,162433 ; QM'' = 32,224136$$

$$F(\text{obs}) = \frac{QM'}{QM''} = 1,1222$$

Determinação dos graus de liberdade aproximados:

$$p = \text{GL}(\text{numerador}) = \frac{(QM')^2}{\frac{(QM[B])^2}{GL_B} + \frac{(QM[BCD])^2}{GL_{BCD}}} \approx 2$$

$$q = \text{GL}(\text{denominador}) = \frac{(QM'')^2}{\frac{(QM[BC])^2}{GL_{BC}} + \frac{(QM[BD])^2}{GL_{BD}}} \approx 4$$

$$*** H_0 : \sigma^2(AB) = 0$$

$$\sigma^2(AB) = QM' - QM'', \text{ onde:}$$

$$QM' = QM(AB) + QM(ABCD)$$

$$QM' = 2\sigma^2 + 2r[\sigma^2ABCD] + cr[\sigma^2ABD] + dr[\sigma^2ABC] + cdr[\sigma^2AB]$$

$$QM'' = QM(ABC) + QM(ABD)$$

$$QM'' = 2\sigma^2 + 2r[\sigma^2ABCD] + dr[\sigma^2ABC] + cr[\sigma^2ABD]$$

$$QM' - QM'' = cdr[\sigma^2AB]$$

$$QM' = 7,287471 ; QM'' = 7,336324$$

$$F(\text{obs}) = \frac{QM'}{QM''} = 0,9933$$



Determinação dos graus de liberdade aproximados:

$$p = \text{GL}(\text{numerador}) = \frac{(QM')^2}{\frac{(QM[AB])^2}{GL_{AB}} + \frac{(QM[ABCD])^2}{GL_{ABCD}}} = 5$$

$$q = \text{GL}(\text{denominador}) = \frac{(QM'')^2}{\frac{(QM[ABC])^2}{GL_{ABC}} + \frac{(QM[ABD])^2}{GL_{ABD}}} = 6$$

QUADRO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA

Causas de Variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	Valor F	(F) Tabela 5%	Significância
A	1	0,0833	0,0833	0,2045	161,40	N.S.
B	2	70,020	35,0103	1,1222	161,40	N.S.
C	1	44,3392	44,3392	2,1859	18,51	N.S.
D	2	1385,460	692,7302	34,1506	19,00	Signif.
A.B	2	8,357	4,1786	0,9933	4,39	N.S
A.C	1	39,3615	39,361	4,0833	18,51	N.S.
A.D	2	16,350	8,1753	0,8481	19,00	N.S
B.C	2	2,1580	1,0790	0,9365	6,94	N.S.
B.D	4	124,5806	31,1451	27,0317	6,39	Signif.
C.D	2	40,5691	20,2845	4,5942	3,14	Signif.
A.B.C	2	6,8924	3,4462	1,1085	6,94	N.S.
A.B.D	4	15,5605	3,8901	1,2513	6,39	N.S.
A.C.D	2	19,2790	9,6395	2,1832	3,14	N.S.
B.C.D	4	4,6087	1,1522	0,2610	2,50	N.S.
A.B.C.D	4	12,4354	3,1088	0,7041	2,50	N.S.
Resíduo	72	317,9001	4,4153	-		
Total	107	2107,9566	-			

1.2. COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DAS MEDIDAS DE RETENÇÃO DE PRESERVATIVO (KG DE I.A./M<sup>3</sup>), PELO TESTE DE TUKEY AO NÍVEL DE 5% DE PROBABILIDADE, PARA AS TRÊS PROFUNDIDADES, FIXANDO-SE OS FATORES PRESERVATIVO E POSIÇÃO AO LONGO DA PEÇA

1.2.1. PRESERVATIVO CCA

1.2.1.1. POSIÇÃO AO LONGO DA PEÇA "B-III"

Profundidade	Nº de repetições	Médias (Kg de i.a./m <sup>3</sup> )	5%
1	6	13,23	A
3	6	0,88	B
2	6	0,60	B

1.2.1.2. POSIÇÃO AO LONGO DA PEÇA "M"

Profundidade	Nº de repetições	Médias (Kg de i.a./m <sup>3</sup> )	5%
1	6	9,88	A
3	6	0,28	B
2	6	0,28	B

## 1.2.2. PRESERVATIVO CCB

## 1.2.2.1. POSIÇÃO AO LONGO DA PEÇA "B-11"

Profundidade	Nº de repetições	Médias (Kg de i.a./m <sup>3</sup> )	5%
1	6	9,50	A
2	6	1,68	B
3	6	1,65	B

## 1.2.2.2. POSIÇÃO AO LONGO DA PEÇA "M"

Profundidade	Nº de repetições	Médias (kg de i.a./m <sup>3</sup> )	5%
1	6	6,17	A
3	6	0,93	B
2	6	0,77	B

## 1.2.3. PRESERVATIVO FCAP

## 1.2.3.1. POSIÇÃO AO LONGO DA PEÇA "B-11"

Profundidade	Nº de repetições	Médias (Kg de i.a./m <sup>3</sup> )	5%
1	6	7,27	A
2	6	1,12	B
3	6	0,78	B

## 1.2.3.2. POSIÇÃO AO LONGO DA PEÇA "M"

Profundidade	Nº de repetições	Médias (Kg de i.a./m <sup>3</sup> )	5%
1	6	4,97	A
2	6	0,38	B
3	6	0,17	B

Obs: Médias seguidas por letras distintas diferem entre si ao nível de 5% de significância.

2. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS OBTIDOS DE PENETRAÇÃO DE PRESERVATIVO NA MADEIRA (mm) EM FUNÇÃO DOS FATORES: MÉTODO DE TRATAMENTO, PRESERVATIVO E POSIÇÃO AO LONGO DA PEÇA.

2.1. ANÁLISE DE VARIÂNCIA PELO TESTE DE SIGNIFICÂNCIA "F", CONSIDERANDO-SE AS ESPERANÇAS DOS QUADRADOS MÉDIOS E UM DELINEAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL.

A = método de tratamento (F) i = 2

B = Preservativo (F) j = 3

l = 5

C = Posição ao longo da peça (A) k 0 5

$$x_{ijkl} = A_i + B_j + (AB)_{ij} + C_k + (AC)_{ik} + (ABC)_{ijk} + Z_l + Z_l(ijk)$$

	A	B	C	Z					
	(F)	(F)	(A)	(A)					
	a	b	c	r					
	i	j	k	l	GL	Esperança do Q.M	F (Testado contra):		
Ai	0	b	c	r	1	$\sigma^2 + br[\sigma^2 AC] + bcr[\sigma^2 A]$	AC		
Bj	a	0	c	r	2	$\sigma^2 + ar[\sigma^2 BC] + acr[\sigma^2 BC]$	BC		
(AB)ij	0	0	c	r	2	$\sigma^2 + r[\sigma^2 ABX] + cr[\sigma^2 AB]$	ABC		
Ck	a	b	l	r	4	$\sigma^2 + abr[\sigma^2 C]$	Resíduo		
(AC)ik	0	b	l	r	4	$\sigma^2 + br[\sigma^2 AC]$	Resíduo		
(BC)jk	a	0	l	r	8	$\sigma^2 + ar[\sigma^2 BC]$	Resíduo		
(ABC)ijk	0	0	l	r	8	$\sigma^2 + r[\sigma^2 ABC]$	Resíduo		
Zl(ijk)	l	l	l	l	120	$\sigma^2$	-		
Total	-	-	-	-	149	-	-		

F = Fator fixo; A = Fator aleatório.

QUADRO DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

Causas de Variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	Valor F	(F) Tabela 5%	Significância
A	1	1198,5067	1198,5067	0,9090	7,71	N.S.
B	2	8827,1033	4413,5517	19,6440	4,46	Signif.
C	4	7502,0267	1875,5067	43,5161	2,45	Signif.
A.B	2	197,5633	98,7817	0,6424	4,46	N.S.
A.C.	4	5274,0933	1318,5233	30,5928	2,45	Signif.
B.C.	8	1797,4133	224,6767	5,2130	2,02	Signif.
A.B.C	8	1230,1867	153,7733	3,5679	2,02	Signif.
Resíduo	120	5171,9000	43,0992	-	-	-
Total	149	31198,7933	-	-	-	-



2.2. COMPARAÇÃO DAS MEDIDAS DE PENETRAÇÃO DO PRESERVATIVO  
(mm) PELO TESTE DE TUKEY AO NÍVEL DE 5% DE PROBABILI  
DADE.

2.2.1. COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE PENETRAÇÃO EM FUNÇÃO  
DOS PRESERVATIVOS, FIXANDO-SE OS FATORES DE TRA  
TAMENTO E POSIÇÃO AO LONGO DA PEÇA

2.2.1.1. PROCESSO DE BANHO FRIO

## 2.2.1.1.1. POSIÇÃO AO LONGO DA PEÇA "B-I"

Preservativo	Nº de repetições	Médias (mm)	5%
FCAP	5	22,4	A
CCB	5	19,0	A
CCA	5	4,0	B

## 2.2.1.1.2. POSIÇÃO AO LONGO DA PEÇA "B-II"

Preservativo	Nº de repetições	Médias (mm)	5%
FCAP	5	17,2	A
CCB	5	7,0	B
CCA	5	3,2	B

## 2.2.1.1.3. POSIÇÃO AO LONGO DA PEÇA "M"

Preservativo	Nº de repetições	Médias (mm)	5%
FCAP	5	15,0	A
CCB	5	5,9	AB
CCA	5	3,1	B

## 2.2.1.1.4. POSIÇÃO AO LONGO DA PEÇA "T-II"

Preservativo	Nº de repetições	Médias (mm)	5%
FCAP	5	18,1	A
CCB	5	7,2	B
CCA	5	3,3	B

## 2.2.1.1.5. POSIÇÃO AO LONGO DA PEÇA "T-1"

Preservativo	Nº de repetições	Médias (mm)	5%
FCAP	5	24,3	A
CCB	5	12,6	B
CCA	5	3,7	B

Obs: Médias seguidas por letras distintas diferem entre si ao nível de 5% de significância.

## 2.2.1.2. PROCESSO DE SUBSTITUIÇÃO DA SEIVA

2.2.1.2.1. POSIÇÃO AO LONGO DA PEÇA  
"B-1"

Preservativo	Nº de repetições	Médias (mm)	5%
FCAP	5	52,0	A
CCB	5	43,3	A
CCA	5	17,6	B

2.2.1.2.2. POSIÇÃO AO LONGO DA PEÇA  
"B-11"

Preservativo	Nº de repetições	Médias (mm)	5%
FCAP	5	48,1	A
CCB	5	18,0	B
CCA	5	8,7	B

2.2.1.2.3. POSIÇÃO AO LONGO DA PEÇA  
"M"

Preservativo	Nº de repetições	Médias (mm)	5%
FCAP	5	18,2	A
CCB	5	11,1	AB
CCA	5	4,2	B

2.2.1.2.4. POSIÇÃO AO LONGO DA PEÇA  
"T-11"

Preservativo	Nº de repetições	Médias (mm)	5%
FCAP	5	11,8	A
CCB	5	2,2	AB
CCA	5	1,5	B

2.2.1.2.5. POSIÇÃO AO LONGO DA PEÇA  
"T-1"

Preservativo	Nº de repetições	Médias (mm)	5%
FCAP	5	10,4	A
CCB	5	3,3	AB
CCA	5	0,4	B

Obs: Médias seguidas por letras distintas diferem entre si ao nível de 5% de significância.

2.2.2. COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE PENETRAÇÃO AO LONGO DA PEÇA, FIXANDO-SE OS FATORES MÉTODO DE TRATAMENTO E PRESERVATIVO.

2.2.2.1. PROCESSO DE BANHO FRIO

2.2.2.1.1. PRESERVATIVO CCA

Posição	Nº de repetições	Médias (mm)	5%
B-I	5	4,0	A
T-I	5	3,7	A
T-II	5	3,3	A
B-II	5	3,2	A
M	5	3,1	A

## 2.2.2.1.2. PRESERVATIVO CCB

Posição	Nº de repetições	Médias (mm)	5%
B-1	5	19,0	A
T-1	5	12,6	AB
T-II	5	7,2	B
B-II	5	7,0	B
M	5	5,9	B

## 2.2.2.1.3. PRESERVATIVO FCAP

Posição	Nº de repetições	Médias (mm)	5%
T-1	5	24,3	A
B-1	5	22,4	A
T-II	5	18,1	A
B-II	5	17,2	A
M	5	15,0	A

Obs: Médias seguidas de letras distintas diferem entre si ao nível de 5% de significância.



## 2.2.2.2. PROCESSO DE SUBSTITUIÇÃO DA SEIVA

## 2.2.2.2.1. PRESERVATIVO CCA

Posição	Nº de repetições	Médias (mm)	5%
B-I	5	17,6	A
B-II	5	8,7	AB
M	5	4,2	B
T-II	5	2,2	B
T-I	5	0,4	B

## 2.2.2.2.2. PRESERVATIVO CCB

Posição	Nº de repetições	Médias (mm)	5%
B-I	5	43,3	A
B-II	5	18,0	B
M	5	11,1	BC
T-I	5	3,3	C
T-II	5	1,5	C

## 2.2.2.2.3. PRESERVATIVO FCAP

Posição	Nº de repetições	Médias	5%
B-I	5	52,0	A
B-II	5	48,1	A
M	5	18,2	B
T-II	5	11,8	B
T-I	5	10,4	B

Obs: Médias seguidas por letras distintas diferem entre si ao nível de 5% de significância.

3. ANÁLISE DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA O TEMPO DE TRATAMENTO PARA SE ATINGIR UMA RETENÇÃO NOMINAL DE 6,0 KG DE I.A./M<sup>3</sup>, PARA OS DOIS MÉTODOS DE TRATAMENTO E OS TRÊS PRESERVATIVOS

3.1. ANÁLISE DE VARIÂNCIA PELO TESTE DE SIGNIFICÂNCIA "F", PARA O PROCESSO DE BANHO FRIO

C.V.	G.L.	S.Q.	Q.M.	Valor "F"	(F) Tabela 5%	Signif.
Preservativo	2	556,10	278,05	3,20	3,89	N.S.
Resíduo	12	1042,54	86,88			
Total	14	1598,64				

3.2. ANÁLISE DE VARIÂNCIA PELO TESTE DE SIGNIFICÂNCIA "F",  
PARA O PROCESSO DE SUBSTITUIÇÃO DA SEIVA.

C.V.	G.L.	S.Q.	Q.M.	Valor "F"	(F) Tabela 5%	Signif.
Preservativo	2	41,93	20,96	1,09	5,14	N.S.
Resíduo	6	115,69	19,28			
Total	8	157,62				

**APÉNDICE 3: ASPECTOS ECONÓMICOS**

LEVANTAMENTO DE PREÇO EFETUADO JUNTO A FORNECEDORES

Matéria prima para confeção dos moirões	Durabilidade média (anos)	Preço Unitário por FOB (ORTN)	Transporte por moirão (150km) (ORTN)	Custo médio anual J=10% a.a i=20% a.a
Concreto Tipo "T"	50	0,283	0,063	0,035 0,069
Concreto quadrado	50	0,433	0,063	0,050 0,099
Lasca de aroeira	30	0,482	0,039	0,055 0,105
Eucalipto(Trat.ind.c/CCA)	30	0,252	0,039	0,031 0,059
Pinus (Trat.ind.c/CCA)	30	0,189	0,039	0,024 0,046
Eucalipto s/ tratam.	22,5	0,047	0,039	0,041 0,047
Pinus s/ tratam.	1,0	0,047	0,039	0,095 0,104
CCB - "Tese"	20	0,138	-	0,016 0,028
FCAP - "Tese"	20	0,288	-	0,034 0,059
CCA - "Tese" (*)	20	0,149	-	0,010 0,031
Plástico (**)	-	-	-	- -

(\*) Tratamento não recomendado  
(\*\*) Não está mais sendo comercializado