

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL**

**AVALIAÇÃO DE METODOLOGIAS ALTERNATIVAS
PARA CARACTERIZAÇÃO DO ATAQUE DE FUNGOS
APODRECEDORES DE MADEIRAS**

MÍRIAN DE ALMEIDA COSTA

**ORIENTADOR: PROF. DR. ALEXANDRE FLORIAN DA COSTA
CO-ORIENTADORA: TEREZA CRISTINA M. PASTORE**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS

**PUBLICAÇÃO PPGEFL.DM - 127/2009
BRASÍLIA, JULHO - 2009**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL**

**AVALIAÇÃO DE METODOLOGIAS ALTERNATIVAS PARA
CARACTERIZAÇÃO DO ATAQUE DE FUNGOS APODRECEDORES
DE MADEIRAS**

MÍRIAN DE ALMEIDA COSTA

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA FLORESTAL DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE.**

APROVADA POR:

ALEXANDRE FLORIAN DA COSTA, Doutor (Departamento de Engenharia Florestal – UnB). **(Orientador)**

JOAQUIM CARLOS GONÇALEZ, Doutor (Departamento de Engenharia Florestal – UnB). **(Examinador interno)**

JEZ WILLIAN BATISTA BRAGA, Doutor (Departamento de Química - UnB).
(Examinador externo)

FICHA CATALOGRÁFICA

COSTA, MÍRIAN DE ALMEIDA

Avaliação de metodologias alternativas para caracterização do ataque de fungos apodrecedores de madeiras. 2009.

xiii, 83p., 210 x 297 mm (EFL/FT/UnB), Mestre, Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Florestal

1. Biodeterioração

2. Colorimetria

3. Infravermelho/DRIFT

4. Fungos apodrecedores

I. EFL/FT/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

COSTA, M.A. (2009). Avaliação de metodologias alternativas para caracterização do ataque de fungos apodrecedores de madeiras. Dissertação de Mestrado em Ciências Florestais, Publicação PPGEFL.DM-127/2009, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 82p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTORA: Mírian de Almeida Costa

TÍTULO: Avaliação de metodologias alternativas para caracterização da alteração da cor de madeiras atacadas por fungos apodrecedores.

GRAU: Mestre

ANO: 2009

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta tese de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. A autora reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa tese de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito da autora.

Mirian de Almeida Costa

Avenida Central Bloco 1265 casa 02, Núcleo Bandeirante.

71710-028 – Brasília – DF – Brasil.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao bom Deus, que tanto tem me ajudado, derramando continuamente suas bênçãos sobre mim e minha família. Ao meu querido anjo da guarda, que sempre me acompanha e ilumina os meus caminhos.

Aos meus pais, Julieta e Ivanovitch, minhas irmãs Rita e Júlia, e meu namorado Ricardo, por acreditarem em mim, e pelo grande carinho e incentivo que me deram durante todos esses anos de graduação e mestrado.

Ao Prof. Dr. Alexandre Florian da Costa, meu orientador, por sua paciência, grande ajuda e compreensão.

Aos amigos do LPF/SFB: José Arlete, Alencar Garlet, Lopes, Marcos Santana, Lula, João Anacleto, Mário Rabelo, Getúlio, Ricardo, Dionísio, Fernando Gouveia e Esmeralda Okino pelo auxílio em vários momentos durante a execução deste trabalho e pelo companheirismo.

À Dra. Tereza Cristina Pastore, Analista Ambiental do LPF/SFB, pela co-orientação, paciência e prontidão.

Ao Prof. Dr. Jez Willian Batista Braga, do Instituto de Química da Universidade de Brasília, que apareceu na hora certa e no lugar certo.

Aos amigos Ricardo, Igor, Joana, Leiliane, Camila, Fred, Thiago e tantos outros que apoiaram e contribuíram de alguma forma nesta dissertação e nas horas divertidas durante a graduação e mestrado.

Ao LPF/SFB, por possibilitar a utilização de laboratórios e equipamentos, os quais sem eles não seria possível o desenvolvimento deste trabalho.

À Universidade de Brasília (UnB) e ao Departamento de Engenharia Florestal (EFL) por ter me proporcionado um estudo de qualidade e ter contribuído em uma sólida estrutura para a minha formação profissional.

Ao Programa de Pós Graduação em Ciências Florestais.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela ajuda financeira na concessão da bolsa de mestrado.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a conclusão deste trabalho fica o meu MUITO OBRIGADO!

À minha família:

Meus pais Ivanovitch e Julieta

Minhas queridas irmãs Rita e Julia

Meu amado Dinho

À Deus

Pela vida e pela força

para vencer mais essa etapa

RESUMO

AVALIAÇÃO DE METODOLOGIAS ALTERNATIVAS PARA CARACTERIZAÇÃO DO ATAQUE DE FUNGOS APODRECEDORES DE MADEIRAS

No presente estudo, amostras de madeiras de marupá (*Simarouba amara* Aublet.) e andiroba (*Carapa guianensis* Aublet.), foram submetidas ao ataque dos fungos *Trametes versicolor* (Linnaeus ex Fries) Pilát (podridão branca) e *Gloeophyllum trabeum* (Persoon ex Fries) Murrill (podridão parda). O objetivo do trabalho foi caracterizar o apodrecimento de madeiras através de técnicas alternativas, não-destrutivas. A colorimetria foi utilizada para determinar as cores das madeiras antes e após o ataque dos fungos, utilizando o Sistema CIELAB 1976. Para acompanhar a variação do teor dos compostos químicos nas amostras foi utilizada a técnica de espectroscopia de refletância difusa no infravermelho médio com transformada de Fourier. As madeiras de marupá e andiroba foram consideradas não resistentes ao fungo de podridão branca, com perdas de massa de 63,88 e 51,33% respectivamente; para o fungo de podridão parda, a andiroba foi considerada resistente, e o marupá, não resistente, com perdas de massa de 17,51 e 52,96% respectivamente. Ambas as espécies de madeira se apresentaram mais escuras após o ataque do fungo *Gloeophyllum trabeum* de podridão parda, com o marupá apresentando $L^* = 31,07$, $a^* = 5,40$, $b^* = 10,48$, $C^* = 11,84$ e $h^* = 62,22$ e a andiroba apresentando $L^* = 26,69$, $a^* = 4,52$, $b^* = 6,19$, $C^* = 7,97$ e $h^* = 50,44$. Após o ataque do fungo *Trametes versicolor* a madeira da andiroba apresentou-se mais clara, com $L^* = 41,22$, $a^* = 8,43$, $b^* = 14,17$, $C^* = 16,51$ e $h^* = 59,27$; o marupá escureceu ligeiramente, apresentando $L^* = 51,88$, $a^* = 4,99$, $b^* = 20,45$, $C^* = 21,05$ e $h^* = 76,30$. A análise dos espectros de infravermelho mostrou que em ambas as espécies de madeira houve uma redução na intensidade das bandas de celulose, hemicelulose e lignina após o ataque do *Trametes versicolor*, e uma redução na intensidade da banda de celulose após o ataque do *Gloeophyllum trabeum*. De uma forma geral, as técnicas da colorimetria e do infravermelho médio mostraram-se eficientes para a caracterização do ataque dos fungos nas madeiras de marupá e andiroba.

Palavras-chave: Biodeterioração, Podridão Branca, Podridão Parda, Colorimetria, Infravermelho Médio, DRIFT, Técnica Não-Destrutiva.

ABSTRACT

EVALUATION OF ALTERNATIVE METHODOLOGIES FOR CHARACTERIZATION OF WOOD DECAY BY ROT FUNGI

In the present study wood samples of marupá (*Simarouba amara* Aubl.) and andiroba (*Carapa guianensis* Aubl.) were submitted to *Trametes versicolor* (Linnaeus ex Fries) Pilát (white rot) and *Gloeophyllum trabeum* (Persoon ex Fries) Murrill (brown rot) fungi. This research aimed to characterize the wood decaying using nondestructive alternative techniques. Colorimetry was used to determine the color of the woods after and before wood decaying fungi using the CIELAB 1976 system. To evaluate the changes in chemical compounds levels in the wood samples the diffuse reflectance medium infrared Fourier transform spectroscopy was used. Samples of marupá and andiroba was non resistant against white rot fungi with a weight loss of 63.88 and 51.33% respectively; and against brown rot fungi attack andiroba was resistant and marupá was considered non resistant, with a weight loss of 17.51 and 52.96% respectively. Both wood species were darker after the brown rot fungi *Gloeophyllum trabeum*, where marupa presented $L^* = 31,07$, $a^* = 5,40$, $b^* = 10,48$, $C^* = 11,84$ and $h^* = 62,22$ and andiroba presented $L^* = 26,69$, $a^* = 4,52$, $b^* = 6,19$, $C^* = 7,97$ and $h^* = 50,44$. After the white rot fungi *Trametes versicolor* attack, the andiroba wood was lighter, with $L^* = 41,22$, $a^* = 8,43$, $b^* = 14,17$, $C^* = 16,51$ and $h^* = 59,27$; the marupa was slightly darken, with $L^* = 51,88$, $a^* = 4,99$, $b^* = 20,45$, $C^* = 21,05$ and $h^* = 76,30$. The analisis showed a reduction in the peak intensity of cellulose, hemicellulose and lignin, for both species, after *T. versicolor* attack and a reduction in the peak intensity of cellulose after *G. trabeum* attack. In general colorimetry and medium infrared spectroscopy techniques were efficient to characterize both fungi attack in marupá and andiroba wood samples.

Key words: Degradation, White rot, Brown rot, Colorimetry, Medium infrared, DRIFT, Non-destructive Technique.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 HIPÓTESE	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 ESPÉCIES DE MADEIRAS	4
3.2 A MADEIRA E SUAS PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS E BIOLÓGICAS	7
3.2.1 Massa específica e estabilidade dimensional	8
3.2.2 Cor.....	9
3.2.3 Constituição química.....	11
3.2.3.1 Celulose	12
3.2.3.2 Hemiceluloses	13
3.2.3.3 Lignina.....	15
3.2.3.4 Extrativos.....	16
3.2.4 Durabilidade natural.....	16
3.3 FUNGOS APODRECEDORES	17
3.3.1 Podridão parda	18
3.3.2 Podridão branca.....	19
3.4 ANÁLISE QUÍMICA E COLORIMÉTRICA DA MADEIRA.....	20
3.4.1 Colorimetria	21
3.4.2 Infravermelho	24
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1 ESPÉCIES DE MADEIRA	29
4.2 SELEÇÃO E PREPARO DOS CORPOS-DE-PROVA.....	30
4.3 ENSAIOS DE MASSA ESPECÍFICA	30
4.4 DETERMINAÇÃO DA COR DAS MADEIRAS.....	30
4.5 DETERMINAÇÃO DA CELULOSE, HEMICELULOSES E LIGNINA	33
4.6 ENSAIO ACELERADO DE ATAQUE DE FUNGOS	34
4.7 PERDA DE MASSA DOS CORPOS DE PROVA.....	35
4.8 ANÁLISE DOS DADOS.....	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1 MASSA ESPECÍFICA BÁSICA.....	37
5.2 ENSAIO ACELERADO DE ATAQUE DOS FUNGOS.....	37
5.2.1 Perda de Massa das Espécies de Referência	37

5.2.2 Perda de Massa de Marupá e Andiroba.....	38
5.3 ANÁLISE COLORIMÉTRICA	40
5.3.1 Efeito dos fungos apodrecedores	41
5.4 ANÁLISE QUÍMICA.....	48
5.4.1 Efeito do ataque dos fungos	49
6 CONCLUSÕES	57
7 RECOMENDAÇÕES.....	57
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Valores aproximados das regiões espectrais do infravermelho.....	25
Tabela 4.1 – Classificação da variação total da cor (ΔE^*) de madeiras.....	32
Tabela 4.2 - Classes de resistência da madeira a fungos xilófagos com relação à perda de massa (ASTM, 2005).	36
Tabela 5.1 – Valores médios da massa específica básica das madeiras de marupá e andiroba.	37
Tabela 5.2 - Média de perda de massa e respectiva classe de resistência das madeiras de referência <i>Pinus</i> sp e <i>Cecropia</i> sp. usadas no ensaio acelerado de laboratório de acordo com a Norma ASTM D2017 (2005).	37
Tabela 5.3 - Parâmetros colorimétricos das madeiras de marupá e andiroba após a climatização, sem a máscara negra, conforme o sistema CIELAB 1976.	40
Tabela 5.4 - Parâmetros colorimétricos das madeiras de marupá e andiroba em condição natural (testemunha) e após o ataque dos fungos <i>Trametes versicolor</i> (podridão branca) e <i>Gloeophyllum trabeum</i> (podridão parda)	42
Tabela 5.5 – Variação dos parâmetros colorimétricos das madeiras de marupá e andiroba após a deterioração pelos fungos de podridão branca e parda.....	46
Tabela 5.6 – Variação da intensidade das bandas de lignina e carboidratos para avaliar alterações nas amostras de madeira de marupá e andiroba em condição natural e após o ataque dos fungos <i>Trametes versicolor</i> (podridão branca) e <i>Gloeophyllum trabeum</i> (podridão parda).	50
Tabela 5.7 – Variação relativa na intensidade das bandas de lignina e carboidratos para avaliar alterações nas amostras de madeira de marupá e andiroba em condição natural e após o ataque dos fungos <i>Trametes versicolor</i> (podridão branca) e <i>Gloeophyllum trabeum</i> (podridão parda).	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Indivíduo de <i>Simarouba amara</i> Aubl. Fonte: LPF, 2008.	4
Figura 3.2 – Indivíduo de <i>Carapa guianensis</i> Aublet. Fonte: Boufleuer, 2004.	6
Figura 3.3 - Representação esquemática da estrutura fibrilar da parede celular de uma célula de madeira. Fonte: Siau, 1984 <i>apud</i> Araujo, 2002.	12
Figura 3.4 - Estrutura parcial da celulose e da unidade repetidora celobiose. Fonte: Pastore, 2004.	13
Figura 3.5 - Componentes monoméricos das hemiceluloses. Fonte: Pastori, 2004.	14
Figura 3.6 - Esquema estrutural da lignina da angiosperma <i>Fagus sylvatica</i> proposto por Nimz (Lewin e Goldstein (1991) <i>apud</i> Pastore (2004)).	15
Figura 3.7. Espaço colorimétrico CIELAB, 1976. Fonte: Gonzalez e Macedo, 2003.	23
Figura 3.8 – Espectro magnético, com a região do visível ampliada. Fonte: Pilkington, 2009.	24
Figura 3.9 - Esquema de um interferômetro de Michelson iluminado por uma fonte monocromática. Fonte: .Skoog <i>et al.</i> , 2001.	26
Figura 3.10. Representação esquemática da reflexão da radiação, de forma difusa, após interagir com a amostra. (a) Feixe incidente, (b) cela de amostragem, (c) janela de cela, (d) amostra sólida, (e) radiação refletida de forma difusa. Fonte: Williams <i>et al.</i> , 1990 <i>apud</i> Braga, 2004.	28
Figura 4.1 - Espectrofotocolorímetro Datacolor Microflash 200d.	31
Figura 4.2 – Máscara negra utilizada entre a abertura do sensor e a amostra de madeira.	31
Figura 4.3 – Espectrofotômetro modelo Tensor 37 da marca Bruker.	33
Figura 4.4 – Dispositivo de reflectância difusa modelo <i>EasyDiff</i> da marca Pike.	33
Figura 5.1 - Valores médios da perda de massa (%) observados para as madeiras de marupá e andiroba submetidas ao ataque dos fungos <i>Trametes versicolor</i> (podridão branca) e <i>Gloeophyllum trabeum</i> (podridão parda).	38
Figura 5.2 – Corpos-de-prova das espécies marupá (fila superior) e andiroba (fila inferior), após a deterioração pelos fungos <i>T. versicolor</i> e <i>G. trabeum</i> por um período de 12 semanas.	40
Figura 5.3 - Curvas de reflectância das madeiras de marupá e andiroba.	41
Figura 5.4 - Variação da claridade (L^*) nas madeiras de marupá e andiroba na condição natural (testemunha) e após o ataque dos fungos <i>Trametes versicolor</i> (podridão branca) e <i>Gloeophyllum trabeum</i> (podridão parda).	44
Figura 5.5 - Variação da cor vermelha (a^*) nas madeiras de marupá e andiroba na condição natural (testemunha) e após o ataque dos fungos <i>Trametes versicolor</i> (podridão branca) e <i>Gloeophyllum trabeum</i> (podridão parda).	44

Figura 5.6 - Variação da cor amarela (b^*) nas madeiras de marupá e andiroba na condição natural (testemunha) e após o ataque dos fungos <i>Trametes versicolor</i> (podridão branca) e <i>Gloeophyllum trabeum</i> (podridão parda).....	45
Figura 5.7 - Curvas de reflectância da madeira de marupá em condição natural (testemunha) e após o ataque dos fungos <i>Trametes versicolor</i> (podridão branca) e <i>Gloeophyllum trabeum</i> (podridão parda).	47
Figura 5.8 - Curvas de reflectância da madeira de andiroba na condição natural (testemunha) e após o ataque dos fungos <i>Trametes versicolor</i> (podridão branca) e <i>Gloeophyllum trabeum</i> (podridão parda).	47
Figura 5.9 - Comportamento de quatro grupamentos químicos presentes nas madeiras de marupá e andiroba após o ataque dos fungos de podridão branca e parda em relação ao estado natural da madeira (testemunha).	48
Figura 5.10 – Interação entre a perda de massa e razão I_{1510}/I_{899} após o ataque dos fungos <i>Trametes versicolor</i> (podridão branca) e <i>Gloeophyllum trabeum</i> (podridão parda) nas amostras de madeira de marupá e andiroba.	54
Figura 5.11 – Interação entre a perda de massa e razão I_{1510}/I_{1375} após o ataque dos fungos <i>Trametes versicolor</i> (podridão branca) e <i>Gloeophyllum trabeum</i> (podridão parda) nas amostras de madeira de marupá e andiroba.	54
Figura 5.12 – Interação entre a perda de massa e razão I_{1510}/I_{1736} após o ataque dos fungos <i>Trametes versicolor</i> (podridão branca) e <i>Gloeophyllum trabeum</i> (podridão parda) nas amostras de madeira de marupá e andiroba.	54
Figura 5.13 – Interação entre a variação total de cor e razão I_{1510}/I_{899} após o ataque dos fungos <i>Trametes versicolor</i> (podridão branca) e <i>Gloeophyllum trabeum</i> (podridão parda) nas amostras de madeira de marupá e andiroba.....	55
Figura 5.14 – Interação entre a variação total de cor e razão I_{1510}/I_{1375} após o ataque dos fungos <i>Trametes versicolor</i> (podridão branca) e <i>Gloeophyllum trabeum</i> (podridão parda) nas amostras de madeira de marupá e andiroba.....	56
Figura 5.15 – Interação entre a variação total de cor e razão I_{1510}/I_{1736} após o ataque dos fungos <i>Trametes versicolor</i> (podridão branca) e <i>Gloeophyllum trabeum</i> (podridão parda) nas amostras de madeira de marupá e andiroba.....	56
Figura 5.16 – Aspecto das amostras de marupá e andiroba antes (2) e após o ataque dos fungos <i>T. versicolor</i> (podridão branca) (1) e <i>G. trabeum</i> (podridão parda) (3).....	56

LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURA E ABREVIACÕES

a*: parâmetro colorimétrico do eixo de cores vermelho-verde
ABRAF: Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas
ASTM: American society for testing and materials
b* parâmetro colorimétrico do eixo de cores amarelo-azul
C: saturação ou cromaticidade
CIE: Comissão Internacional de Iluminantes
DRIFT: Espectometria de refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier
g/cm³: gramas por centímetro cúbico
h*: ângulo de tinta
L*: luminosidade
LPF: Laboratório de Produtos Florestais
nm: nanômetro
OH: hidroxila
SBS: Sociedade Brasileira de Silvicultura
SFB: Serviço Florestal Brasileiro
 Δa^* : variação do parâmetro a*
 Δb^* : variação do parâmetro b*
 ΔE^* : variação total da cor
 ΔL^* : variação da luminosidade
 μm : micrômetro

1 INTRODUÇÃO

As florestas existentes no mundo somam cerca de 4 bilhões de hectares, cobrindo aproximadamente 30% da superfície terrestre do globo. Cinco países concentram mais da metade da área florestal total – a Federação Russa, Brasil, Canadá, Estados Unidos e China. No Brasil, cuja área territorial é de 851,5 milhões de hectares, há 477,7 milhões de ha de cobertura florestal (SBS, 2007).

O comércio internacional de produtos florestais tem se comportado de forma bastante positiva ao longo da última década. Entre 1991 e 2003 a taxa média de crescimento do comércio internacional de produtos florestais atingiu 2,7% ao ano. Isso é resultado do aumento da demanda internacional aliado à intensificação do processo de globalização. As transações internacionais envolvendo os produtos florestais respondem por um montante anual da ordem de 132 bilhões de dólares. O fluxo do comércio internacional de produtos florestais está basicamente concentrado nos países desenvolvidos (80%), onde se evidencia a Europa Ocidental e a América do Norte (EUA e Canadá). Gradativamente, mesmo que ainda de forma modesta, observa-se a participação de países em desenvolvimento, como a China, Indonésia, Brasil e Coréia (TUOTO, 2005).

Segundo o referido autor, nos últimos anos, o Brasil vem ganhando espaço no mercado internacional de produtos florestais. No início dos anos 90, a participação do Brasil nas exportações mundiais de produtos florestais não ultrapassava 1,7%. Em 2003, o Brasil contribuiu com quase 4% das exportações mundiais de produtos florestais. Isso reflete basicamente o forte crescimento das exportações brasileiras ocorrido desde a década de 90. Entre 1991 e 2003 a taxa média de crescimento das exportações brasileiras de produtos florestais foi 10,1% ao ano. As exportações brasileiras de produtos florestais atingiram a cifra recorde de 5,5 bilhões de dólares em 2003, o que representa 7,5% do montante total exportado pelo Brasil. Além disso, os produtos florestais contribuem com 20% do superávit da balança comercial brasileira.

Dentro deste contexto, o potencial madeireiro das florestas brasileiras tem sido estimado como um dos maiores do mundo, considerando-se os produtos florestais brasileiros altamente competitivos no mercado internacional. Pode-se afirmar ainda que mesmo com o desaquecimento das principais economias globais motivado pela crise financeira, iniciada no último trimestre de 2008 nos Estados Unidos e na Europa, e a conseqüente redução de crédito no mercado mundial - que diminuiu a demanda por *commodities* agrícolas e industriais de diversas regiões produtoras, inclusive do Brasil -, o setor florestal apresenta aspectos

extremamente valorizados em épocas de crise financeira, como o baixo custo de produção nas atividades de florestas plantadas, com menor ciclo e maior produtividade, e com ativos menos sujeitos às oscilações do mercado financeiro (ABRAF, 2009).

Entretanto, exigências cada vez maiores relativas à qualidade do produto madeireiro têm ocasionado sérias restrições na procura da madeira brasileira, por parte dos países importadores de madeiras. Conforme Costa (1999), uma das causas que tem contribuído não apenas para a diminuição da procura da madeira brasileira, mas também para reduzir seu valor comercial, é a falta e/ou inadequado tratamento preventivo contra a infestação de microrganismos que a danificam, em especial os fungos, que comprometem diretamente seu aspecto estético.

Kelley *et al.* (2002) afirmam que a deterioração e a descoloração causadas por fungos são as maiores fontes de desvalorização na produção de madeira e da madeira em uso – perda de 15 a 25% do valor da madeira em pé e de 10 a 15% de produtos de madeira durante a estocagem e utilização.

Ao se observar uma madeira, a primeira impressão vem do seu aspecto visual, proveniente, basicamente, da sua cor e desenho, por isso é comum a indicação ou o uso em larga escala de uma determinada espécie, levando-se em conta somente estes parâmetros. Através destas características, é possível, também, obter a valorização de espécies pouco conhecidas, fazendo analogias com outras espécies já tradicionais, o que induz as pessoas a usarem termos de referência como: “padrão mogno”, “padrão cerejeira”, “padrão sucupira”, entre outros (CAMARGOS e GONÇALEZ, 2001).

Outro fator de grande influência na utilização de uma peça de madeira está relacionado com a sua susceptibilidade a microrganismos xilófagos, principalmente fungos e insetos. Assim, a durabilidade ou resistência natural da madeira refere-se ao grau de susceptibilidade a ação de intempéries e ao ataque de agentes destruidores, como fungos, insetos e brocas marinhas. Madeiras de alta massa específica, por apresentarem uma estrutura mais compacta e, freqüentemente, elevado teor de substâncias especiais, impregnando as paredes das células, são mais resistentes. A presença de materiais como sílica, alcalóides, taninos, normalmente de ocorrência mais acentuada no cerne dos troncos, aumenta a durabilidade natural da madeira, devido ao efeito tóxico que apresentam sobre os agentes deterioradores (BURGER e RICHTER, 1991).

Segundo Santos, 1992 *apud* Oliveira *et al.* (2005), a madeira sob ataque de fungos apresenta alterações na composição química, redução da resistência mecânica, diminuição de massa, modificação da cor natural, aumento da permeabilidade, redução da capacidade acústica,

aumento da inflamabilidade, diminuição do poder calorífico e maior propensão ao ataque de insetos, comprometendo, dessa forma, a sua qualidade e inviabilizando a sua utilização para fins tecnológicos.

Para que o conhecimento prévio das propriedades da madeira a ser utilizada seja dinâmico e menos oneroso, é necessária a implementação de novas tecnologias. Dentro desse contexto, as técnicas não-destrutivas são ferramentas utilizadas na caracterização da madeira e na avaliação da durabilidade. Estas técnicas apresentam vantagens em relação aos métodos convencionais para caracterização da madeira, permitindo avaliar uma peça sem ter de extrair amostras maiores dimensões como é o caso dos ensaios destrutivos. Além disso, um grande volume de material pode ser analisado com maior rapidez e precisão, tornando-se versátil seu enquadramento numa rotina de linha de produção. Dentre estas técnicas inclui-se a avaliação visual (colorimetria) e a espectroscopia no infravermelho.

Trabalhos desta natureza são importantes, pois possibilitam a determinação de padrões de alteração de cor em madeiras visando seu uso final, a necessidade ou não de tratamento químico e a determinação de sua durabilidade natural para as mais diversas finalidades.

Portanto, o presente estudo teve como objetivo geral a caracterização do ataque de fungos apodrecedores em espécies de madeiras de cores distintas e homogêneas utilizando técnicas alternativas não destrutivas.

Como objetivo específico o estudo avaliou a Colorimetria e a Espectrofotometria no Infravermelho Médio como técnicas alternativas para caracterizar o ataque dos fungos apodrecedores *Trametes versicolor* e *Gloeophyllum trabeum* nas espécies de madeiras de marupá (*Simarouba amara* Aubl.) e andiroba (*Carapa guianensis* Aubl.).

2 HIPÓTESE

A madeira, quando submetida ao ataque de fungos apodrecedores, apresenta alterações em sua cor natural e em seus constituintes químicos básicos segundo o tipo de fungo.

As metodologias empregadas (colorimetria e infravermelho médio) são viáveis para a caracterização do ataque de fungos apodrecedores na madeira.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ESPÉCIES DE MADEIRAS

O marupá (*Simarouba amara* Aubl.) é uma espécie pioneira que pertence à família Simaroubaceae e distribui-se naturalmente por toda a Região Amazônica, como também na região Centro-Oeste e Sudeste do Brasil. Ocorre principalmente nas florestas umbrófilas densas e abertas, e dificilmente ultrapassa 30m de altura, podendo alcançar até 80 cm de diâmetro. Como observado na Figura 3.1, apresenta fuste alto e muito cilíndrico, com a copa geralmente concentrada ao ápice da árvore (CRUZ *et al.*, 2006).

Conforme os mesmos autores, a casca viva após oxidação adquire a cor amarela queimada e apresenta gosto muito amargo. A madeira dessa espécie é leve, com massa específica básica de 0,38 g/cm³ (LPF, 2008), de cor bege-amarelada a creme, possui cerne e alburno indistintos, sendo lisa ao tato e recebendo acabamento lustroso; sua textura é grosseira, sua grã é direita e seu cheiro é indistinto.



Figura 3.1 – Indivíduo de *Simarouba amara* Aubl. Fonte: LPF, 2008.

Segundo estudos realizados em 2006 pelo PromAmazônia – Centro de Promoção da Biodiversidade da Amazônia Peruana -, a composição química do marupá é relativamente pobre em hemiceluloses (12,5%) e rica em celulose (51,4%). Contém poucas cinzas (0,4%) e tem uma porcentagem de sílica desprezível (0,01 %). Para os demais componentes químicos,

os valores encontram-se na média das madeiras tropicais: 3,4% de extratos álcool-benzeno; 2,0% de extratos com água; 31,2% de lignina. Já conforme o estudo de Santana e Okino (2007), no qual determinaram a composição química de 36 espécies amazônicas, o marupá possui 19,5% de hemiceluloses, 48,5% de celulose, 32% de lignina, 0,3% de cinzas e 2,1% de extrativos.

Ainda conforme o PromAmazônia, o marupá oferece uma durabilidade muito limitada frente ao ataque dos fungos de podridão branca *Coriolus versicolor* e *Pycnoporus sanguineus*, e de podridão parda *Lentinus squarrosulus* e *Antrodia sp.*. É susceptível ao ataque de fungos cromógenos (mancha azul), uma vez que se observaram manchas nas tábuas empilhadas úmidas que não foram acondicionadas imediatamente com separadores. Já Kukachka (1960) afirma que o marupá pode ser considerado moderadamente resistente aos fungos de podridão branca e resistente aos fungos de podridão parda.

Sua madeira é muito utilizada na indústria de móveis, para a fabricação de brinquedos e caixas para guardar documentos e outros materiais de valor. Utilizada também para a fabricação de forros. Esta espécie é de rápido crescimento podendo ser empregada em programas de reflorestamento, nas regiões de sua distribuição natural (CRUZ *et al.*, 2006). A madeira de marupá está relativamente bem difundida comercialmente, sendo produzida nos estados de Rondônia, Maranhão e Pará.

A *Carapa guianensis* Aubl. pertence à família Meliaceae, sendo conhecida comumente como andiroba. A espécie tem ampla distribuição nos Neotrópicos e na África Tropical. Ocorre no sul da América Central, Colômbia, Venezuela, Suriname, Guiana Francesa, Peru, Paraguai e Brasil. Aqui ocorre na bacia Amazônica, principalmente nas várzeas próximas ao leito de rios e faixas alagáveis ao longo dos cursos d'água, sendo encontrada também em terra firme. A espécie ocupa o dossel e sub-dossel da floresta, nos dois ambientes, podendo atingir até 30 m de altura e 1,20 m de diâmetro (Figura 3.2). Possui ritidoma lenticelado, placas lenhosas proeminentes e irregulares, e geralmente tem sapopemas baixas (SAMPAIO, 2000).



Figura 3.2 – Indivíduo de *Carapa guianensis* Aublet. Fonte: Boufleuer, 2004.

A andiroba é uma espécie adaptada a ocupar diferentes ambientes, o que lhe confere diferenças morfológicas, especialmente no lenho, que pode ser vermelho ou branco, e na coloração e viscosidade do óleo. Nos indivíduos que ocorrem em terra firme, o óleo é mais escuro e de rápido escoamento, e naqueles da várzea o óleo é mais claro e viscoso (LEITE, 1997).

Conforme Santana e Okino (2007), a andiroba possui 20,6% de hemiceluloses, 46,5% de celulose, 32,9% de lignina, 0,3% de cinzas e 3,1% de extrativos.

Esta espécie possui durabilidade moderada para organismos xilófagos, segundo o Banco de Dados de Madeiras Brasileiras do LPF (2008). Em um trabalho desenvolvido por Wangaard e Muschler (1952), o alburno da andiroba foi considerado “muito durável” a “durável” em resistência contra o fungo de podridão branca *Polyporus versicolor*, e “muito durável” quando exposto ao fungo de podridão parda *Poria monticola*.

O óleo de andiroba é composto de oleína e palmitina e menores proporções de glicerina. As amêndoas contêm lipídios, fibras, minerais e ácidos graxos do óleo. Revilla (2000) e Sampaio (2000) relataram a seguinte composição: umidade (40,2%), proteína (6,2%), gordura (33,9%), fibra bruta (12,0%), cinzas (1,8%) e carboidratos (6,1%).

O extrato de andiroba misturado com o extrato de outras plantas repelentes como o nim, eucalipto e citronela, é indicado para repelir formigas, cupins, aranhas, baratas e traças. O cerne é usado como fungicida (NATUSCIENCE, 2000; REVILLA, 2000; SAMPAIO, 2000). A madeira de *Carapa guianensis* tem tonalidade castanho-vermelha brilhante e apresenta boa resistência ao ataque de insetos. Segundo a indústria madeireira, existem dois tipos de andiroba relacionadas com o hábito de ocorrência e não com a espécie (EMBRAPA, 2007). A madeira vermelha vem da terra firme e é de melhor qualidade que a madeira branca, que vem de áreas alagadas.

Com massa específica básica de 0,56 g/cm³ (LPF, 2008), apresenta excelente qualidade sendo muitas vezes comparada com o mogno, e por isso chamada de mogno falso. Porém, a madeira é mais dura e pesada. A andiroba tem alta demanda, sendo exportada e também comercializada para outros estados brasileiros, para utilização na construção civil (CARRUYO, 1972; SHANLEY *et al.*, 1998; SAMPAIO, 2000; SILVA, 2002).

3.2 A MADEIRA E SUAS PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS E BIOLÓGICAS

Devido ao seu caráter de origem natural, a madeira apresenta propriedades físicas e químicas distintas, ou seja, com um elevado grau de variabilidade. Essa variação é parte resultante da interação entre o crescimento e outras variáveis, entre elas o clima, solo, disponibilidade de água e de nutrientes (BODIG, 1993).

Ribeiro (2009) afirma que junto com as propriedades anatômicas, as propriedades físicas e químicas são de suma importância para se conhecer uma madeira e suas possibilidades enquanto matéria-prima para a produção industrial.

Segundo Panshin e Zeeuw (1970), em termos genéricos, todas as madeiras possuem em comum as seguintes características: a) o tronco da árvore possui os elementos constituintes com arranjos predominantemente verticais e simétricos na direção radial; b) os principais componentes da estrutura celular e a composição química das células são a celulose, carboidratos não celulósicos e lignina; c) são anisotrópicas, isto é, possuem diferentes propriedades físicas e mecânicas quanto às variações dimensionais nas três direções espaciais (radial, tangencial e axial); d) são higroscópicas, possuindo o teor de umidade variável de acordo com a umidade e temperatura atmosféricas; e) são susceptíveis ao ataque de organismos xilófagos, e também inflamáveis, especialmente quando secas.

Algumas propriedades da madeira são de fundamental importância no que se refere à sua caracterização tecnológica. A partir do conhecimento dessas propriedades torna-se possível uma indicação de uso final mais segura e adequada.

3.2.1 Massa específica e estabilidade dimensional

Dentre as principais propriedades físicas da madeira a massa específica (massa por volume) e a estabilidade dimensional (contração e inchamento em função da variação do teor de umidade) são umas das mais importantes.

A massa específica básica pode ser definida como a razão da massa completamente seca dividida pelo volume em estado saturado com água de uma amostra (KOLLMANN, 1959; BIERMANN, 1996). Melo *et al.* (1990) definiram três classes de massa específica básica para classificar madeiras quanto a sua massa, quais sejam: madeiras leves ($\leq 0,50\text{g/cm}^3$), madeiras médias (entre $0,51$ e $0,72\text{g/cm}^3$) e madeiras pesadas ($\geq 0,73\text{g/cm}^3$).

A massa específica é uma característica resultante da interação entre as propriedades químicas e anatômicas da madeira. Portanto, as suas variações são provocadas por diferenças nas dimensões celulares, pelas interações entre esses fatores e pela quantidade de componentes químicos presentes na mesma (PANSHIN e DE ZEEUW, 1980). Esta propriedade pode variar também entre as espécies, entre indivíduos e procedências da mesma espécie e dentro da árvore, tanto no sentido longitudinal (base – topo), como no sentido radial (medula - casca) (BARRICHELO *et al.*, 1983).

Kollmann (1959) ressalta a importância da massa específica, pois esta serve como referência de qualidade, podendo ser também um fator de decisão para a utilização da madeira.

Considera-se fundamental observá-la ao avaliar sua resistência natural, pois os fungos exercem grande influência sobre os componentes químicos, afetando também as propriedades mecânicas e físicas. Paes *et al.* (2007) avaliaram a resistência natural de sete espécies a fungos xilófagos com o intuito de detectar as diferenças existentes entre elas, o efeito das posições na direção medula-casca e a resistência natural das mesmas, utilizando-se, para tanto, as correlações entre a perda de massa e a massa específica. No geral, foi observada uma relação inversa e significativa. Porém, alguns autores, dentre eles Findlay (1985), Lelis *et al.* (2001) e Paes, Morais e Lima (2005), afirmam que a resistência da madeira não está associada à sua massa específica e, sim, à quantidade e classes de extrativos presentes nas mesmas.

Segundo Siau (1984), a água, ou umidade, na madeira existe de duas formas: a) água impregnada na parede celular entre as moléculas de celulose; e, b) água líquida em estado livre nas cavidades das células, poros, elementos estruturais de condução, etc.

A madeira é um material higroscópico e apresenta os fenômenos de contração e inchamento (estabilidade dimensional) pela perda ou absorção de umidade. A entrada de água entre as moléculas de celulose da parede celular provoca o afastamento das mesmas e como

consequência o inchamento. O processo contrário produz a aproximação das moléculas de celulose, resultando na contração da madeira (PANSHIN e ZEEUW, 1970).

Aspectos anatômicos como tamanho, quantidade e a distribuição dos poros, além da presença ou não de substâncias obstrutoras, influem grandemente sobre o grau de permeabilidade da madeira, que é uma propriedade física de destaque, especialmente para a secagem e a preservação de madeiras.

Em geral madeiras de alta massa específica são mais difíceis de serem secas ou impregnadas com soluções preservantes. A maior penetração ou saída de líquidos nas madeiras se dá, principalmente, através dos elementos estruturais que desempenham a função de condução no lenho (BROWN *et al.*, 1949). Uma das grandes limitações da madeira é a sua heterogeneidade e variabilidade. Sabe-se que a composição do lenho, a estrutura e a organização de seus elementos constituintes são fatores determinantes das propriedades físicas e mecânicas da madeira (WANGAARD, 1950). Rocha (1994) observa que a madeira é um material heterogêneo por ser formada por diversos tipos de células com funções específicas, por ser constituída de uma série de compostos químicos, orgânicos e inorgânicos, e também por sofrer influência de fatores que afetam o desenvolvimento das árvores, tais como clima, solo, local de crescimento além dos genéticos. Este conjunto de fatores é responsável pelas variabilidades da madeira.

3.2.2 Cor

Segundo Amaral (1975) *apud* Mori *et al.* (2005), a cor é a impressão recebida pela mente devido a certos estímulos da retina. A percepção da cor ocorre porque os objetos refletem ou transmitem a luz, que ao atingir o olho, age sobre o nervo ótico e produz a sensação de luz e cor no cérebro. Essa definição mostra como é possível perceber o ambiente e os objetos através da cor.

Em relação à madeira pode-se dizer que a sua cor sofre alterações com mudanças no teor de umidade, na temperatura, devido à deterioração provocada pelo ataque de microrganismos xilófagos ou, ainda, por reações químicas e fotoquímicas dos elementos constituintes da sua estrutura anatômica (CAMARGOS e BARROS, 2000). O arranjo e a distinção dos elementos anatômicos da madeira (vasos, parênquimas axial e radial, fibras, traqueídeos e fibrotraqueídeos) proporcionam as mais variadas formas e desenhos, gerando aspectos visuais diversificados que permitem predizer sobre determinadas propriedades tecnológicas da madeira e, conseqüentemente, avaliá-la sob o ponto de vista da aplicabilidade (CAMARGOS, 1999). González *et al.* (2001) citam ainda como fatores influenciadores na determinação da

cor da madeira a forma de desdobro, a posição de amostragem na árvore, fatores relacionados ao meio ambiente e a idade da árvore, assim como fatores mais gerais como a espécie, a altura, o diâmetro, dentre outros.

De acordo com Tsoumis, 1968 *apud* Mori *et al.* (2004), a variação da cor natural da madeira é facilmente perceptível aos olhos humanos. Essa variação é devido à impregnação de diversas substâncias orgânicas nas paredes celulares, sendo depositada de forma mais acentuada no cerne.

O padrão de cor de uma madeira pode variar em tonalidades que vão desde o bege claro até o marrom escuro, quase preto. Dentro dessa variação existem madeiras amareladas, avermelhadas, arroxeadas e alaranjadas. Segundo Mady (2000), a cor da madeira deriva da composição química das substâncias presentes no xilema como: taninos, fenóis, flavonóides, estilbenos, quinonas dentre outros. Essas substâncias é que conferem cores diferenciadas ao lenho. A cor, entretanto, não é estável em uma madeira, uma vez que ela tende a alterar-se com o passar do tempo, escurecendo devido à oxidação causada principalmente pela ação da luz, que reage com componentes químicos tais como a lignina. As madeiras escuras tendem à descoloração e as claras tendem ao amarelo ou marrom (FEIST, 1983).

Atualmente, os métodos mais utilizados para a determinação da cor de madeiras tropicais são por comparação, usando os atlas de cores (escala Munsell). Para pesquisas científicas e controle de qualidade industrial, são necessárias técnicas mais refinadas de determinação da cor. Nesse contexto, a colorimetria é uma das metodologias mais eficientes e precisas para esta finalidade, pois determina de maneira exata a cor da madeira levando em consideração seu aspecto superficial como o desenho, textura e grã (GONÇALEZ et al, 2001).

Conforme Gonzalez e Macedo (2003), as medidas das cores podem ser utilizadas em aplicações industriais nos seguintes segmentos:

- No momento de compra da madeira verificando suas qualidades;
- Para conhecer o estoque da madeira em serraria referente aos tipos de cores (código de barra já utilizado pela indústria francesa para gestão do estoque);
- Para classificação informatizada do estoque;
- Para descrever com precisão a ‘cor’ de uma madeira conforme os dois planos de desdobro (longitudinal radial e longitudinal tangencial) em números (coordenadas L*, a*, b*), em vez de “falar” em termos gerais da ‘cor’ com ajuda de adjetivos;
- Para definir a mudança de ‘cor’ causada pelo acabamento na indústria, planejando fases como lixar ou não, aplicação de verniz fosco ou brilhante, claro ou mais escuro, etc ;

- Para medir as variações de ‘cores’ sob a ação da luz ultravioleta (sob o efeito do sol, da chuva, ou ao longo do tempo) conhecida como ação de fotodescoloração;
- Na indústria de pisos, para unir as lâminas de determinados lotes de pisos mediante a definição de diferenças de ‘cores’ considerando a perceptibilidade e admissibilidade das suas variações, em diferentes classes de qualidade e utilizada para classificação automatizada;
- Para definir agrupamento de espécies pertencentes a cores semelhantes (ou bem próximo), evitando a exaustão de uma única espécie que pode ser substituída por outras do mesmo agrupamento (exemplo: o mogno, a canela vermelha, o cedro, enfim espécies “rosa avermelhada”);
- Através dos parâmetros colorimétricos, definir a seqüência das cores em cada etapa da cadeia madeireira, levando em consideração o gosto do cliente, caso uma determinada etapa venha a ser interrompida e/ou retomada em produções futuras;
- No futuro dar referências de cores em um contrato de venda entre fornecedores e compradores como os limites de valores das variações de ‘cores’ admissíveis, baseando-se nos parâmetros cromáticos.

3.2.3 Constituição química

A constituição química dos materiais lignocelulósicos é abrangente e diversificada, com relação às substâncias que nelas se traduzem em um sistema multimolecular de alta complexidade estrutural, de ligações cruzadas e de grande importância na preservação e nas propriedades dos materiais lenhosos (ABREU *et al.*, 2006).

O conhecimento da composição química da madeira é importante para utilizações técnicas e fins científicos. Polpação e branqueamento, biopolpação, durabilidade natural, desenvolvimento de preservantes e retardantes de fogo, produção de carvão, etc., são alguns exemplos onde o conhecimento da composição química da madeira é necessário. As propriedades físicas e mecânicas também estão relacionadas às propriedades químicas e morfológicas (TRUGILHO *et al.*, 1997).

A composição química da madeira é caracterizada pela presença de componentes fundamentais e complementares. Os componentes fundamentais caracterizam a madeira, pois são parte integrante das paredes das fibras e da lamela média. São considerados componentes fundamentais, a celulose, as hemiceluloses e a lignina (OLIVEIRA, 1997 e SILVA, 2002). O conjunto da celulose e das hemiceluloses compõe o conteúdo total de polissacarídeos contidos na madeira sendo denominado holocelulose (ZOBEL e VAN BUIJTENEN, 1989). Os

extrativos atuam como componentes complementares e também devem ser quantificados (OLIVEIRA, 1997 e SILVA, 2002).

3.2.3.1 Celulose

A celulose é o composto orgânico mais comum na natureza. Ela constitui entre 40 e 50% de quase todas as plantas, e localiza-se principalmente na parede secundária das células vegetais. Quimicamente, a celulose é um polissacarídeo que se apresenta como um polímero de cadeia linear com comprimento suficiente para ser insolúvel em solventes orgânicos, água, ácidos e álcalis diluídos, à temperatura ambiente, consistindo única e exclusivamente de unidades de β -D-anidroglicopiranosose, que se ligam entre si através dos carbonos 1-4, possuindo uma estrutura organizada e parcialmente cristalina (KLOCK *et al.*, 2005).

Ainda segundo esses autores, moléculas de celulose formam feixes e têm forte tendência para formar pontes de hidrogênio inter e intramoleculares. Feixes de moléculas de celulose se agregam na forma de microfibrilas na qual regiões altamente ordenadas (cristalinas) se alternam com regiões menos ordenadas (amorfas). As microfibrilas constroem fibrilas e estas constroem as fibras celulósicas, como mostra a Figura 3.3. Como consequência dessa estrutura fibrosa a celulose possui alta resistência à tração e é insolúvel na maioria dos solventes.

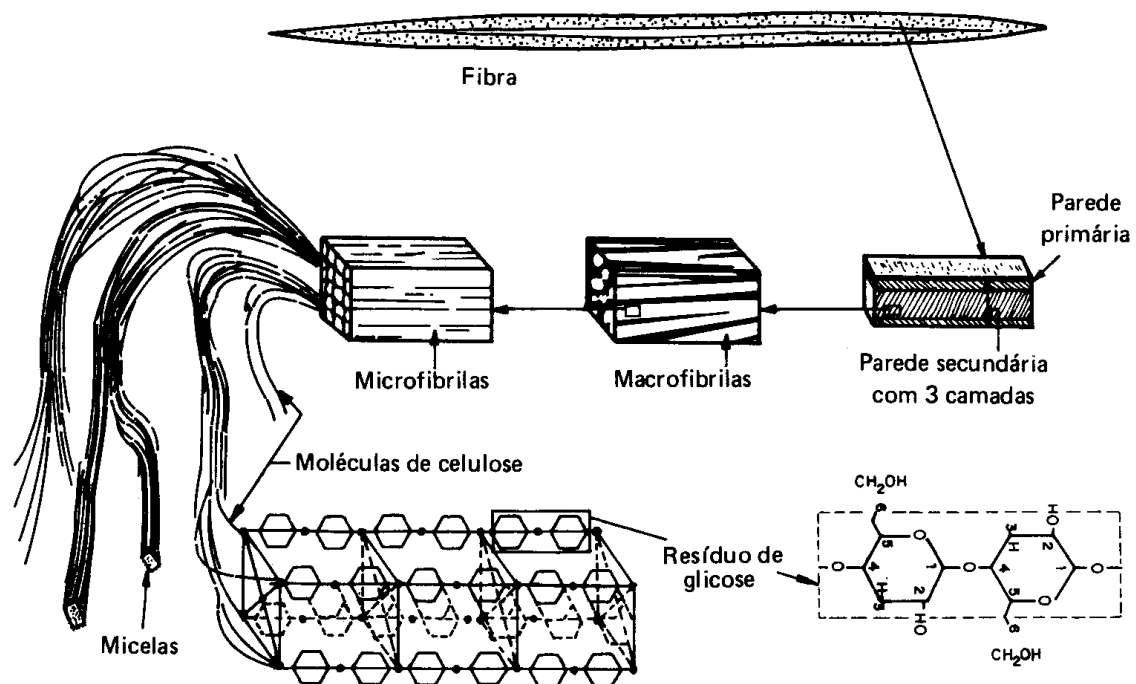


Figura 3.3 - Representação esquemática da estrutura fibrilar da parede celular de uma célula de madeira. Fonte: Siau, 1984 *apud* Araujo, 2002.

A celulose possui fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$ e sua unidade de repetição é a celobiose, que contém dois açúcares, como pode ser visto na Figura 3.4. As madeiras de coníferas são compostas de, aproximadamente, 45-50% de celulose e as folhosas de cerca de 40-50% (BIERMANN, 1996 *apud* PASTORE, 2004).

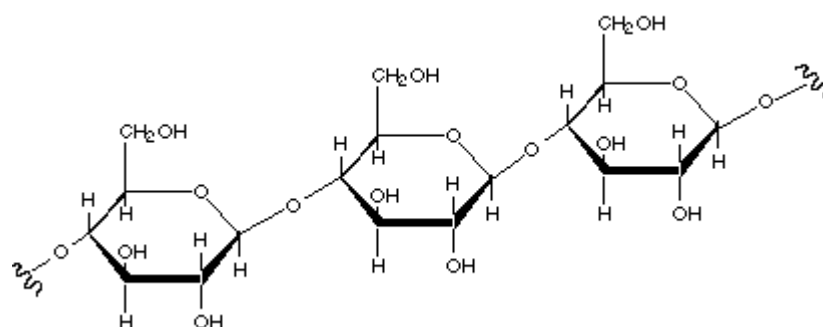


Figura 3.4 - Estrutura parcial da celulose e da unidade repetidora celobiose. Fonte: Unisanta, 2009.

3.2.3.2 Hemiceluloses

As hemiceluloses, também chamadas de polioses, se encontram em estreita associação com a celulose na parede celular, possuem cadeias mais curtas; isto significa um grau de polimerização menor quando comparado à celulose, podendo existir grupos laterais e ramificações em alguns casos (ANDRADE, 2006)

Segundo Pastore (2004), quimicamente, as hemiceluloses são a fração polimérica de polissacarídeos, constituída de unidades de vários açúcares sintetizados na madeira e em outros tecidos das plantas.

Enquanto a celulose, como substância química, contém exclusivamente a D-glucose como unidade fundamental, as hemiceluloses são polímeros, em cuja composição podem aparecer, condensadas em proporções variadas, as seguintes unidades de açúcar, como mostra a Figura 3.5: xilose, manose, glucose, arabinose, galactose, ácido galactourônico, ácido glucourônico e ácido metilglucourônico (KLOCK *et al.*, 2005).

Deve-se sempre lembrar que o termo hemiceluloses não designa um composto químico definido, mas sim uma classe de componentes poliméricos presentes em vegetais fibrosos, possuindo cada componente propriedades peculiares. Como no caso da celulose e da lignina,

o teor e a proporção dos diferentes componentes encontrados nas hemiceluloses de madeira variam grandemente com a espécie e, provavelmente, também de árvore para árvore.

Por não possuir regiões cristalinas, as polioses são atingidas mais facilmente por produtos químicos. Entretanto, devido à perda de alguns substituintes da cadeia, as hemiceluloses podem sofrer cristalização induzida pela formação de pontes de hidrogênio, a partir de hidroxilas de cadeias adjacentes, dificultando desta forma, a atuação de um produto químico com o qual esteja em contato (KLOCK *et al.*, 2005).

As hemiceluloses isoladas da madeira são misturas complexas de polissacarídeos, sendo os mais importantes: glucouranoxilanas, arabinoglucouranoxilanas, galactoglucomananas, glucomananas e arabinogalactanas. As coníferas possuem proporções de glucomananas (10-15%) e galactoglucomananas (6%) mais altas do que as folhosas, enquanto que as folhosas têm maior proporção de glucuronoxilanas (15-30%) e de grupos acetílicos (LEWIN e GOLDSTEIN, 1991; PETTERSEN, 1984; BIERMANN, 1996 *apud* PASTORE 2004). Já Klock *et al.* (2005) encontrou proporções diferentes, de 18 a 25% de glucomananas e 8 a 20% de galactoglucomananas nas coníferas (mais altas que as folhosas), e 20 a 35% de glucuronoxilanas nas folhosas, maior que o encontrado em coníferas.

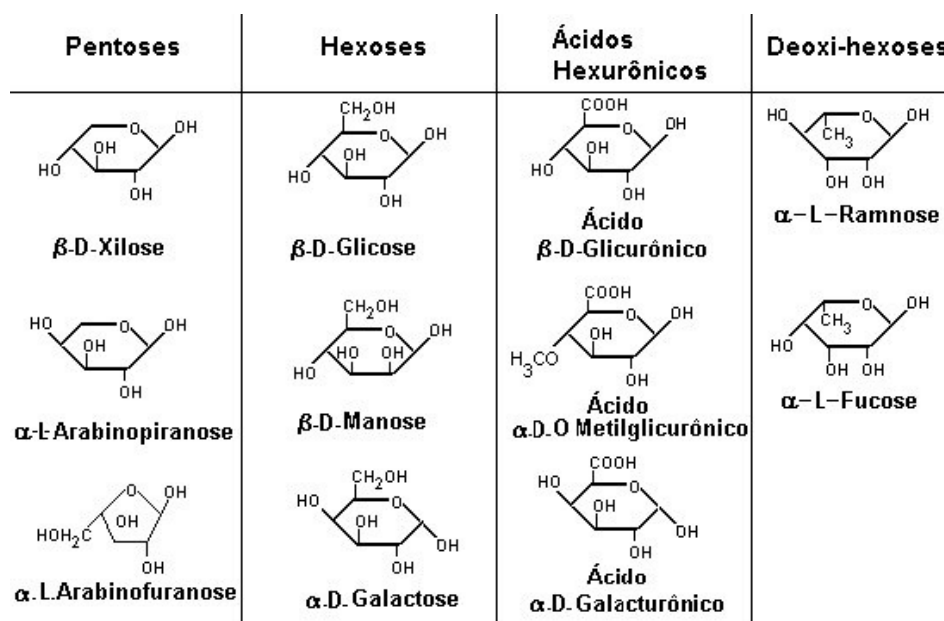


Figura 3.5 - Componentes monoméricos das hemiceluloses. Fonte: Pastori, 2004.

3.2.3.3 Lignina

É um biopolímero aromático amorfo, formado via polimerização oxidativa (Figura 3.6). Ocorre na parede celular de plantas superiores em diferentes composições: madeiras duras de 25 a 35%, madeiras macias de 18 a 25% e gramíneas de 10 a 30% (GOLDSTEIN, 1976; BONONI, 1999; LARS, 2000). É localizada principalmente na lamela média, bem como na parede secundária. Durante o desenvolvimento das células, a lignina é incorporada como o último componente na parede, interpenetrando as fibrilas e assim fortalecendo e enrijecendo as paredes celulares (IPT, 1988; FENGEL e WEGENER, 1989). Ocorre, principalmente, em tecidos vasculares, porém a distribuição das ligninas não é uniforme nas diferentes partes da árvore.

As ligninas podem ser classificadas de acordo com os seus três elementos estruturais básicos: álcool p-coumaril, álcool coniferil e álcool sinapil. As madeiras de folhosas contêm dois deles, o álcool coniferil (50-75%) e o álcool sinapil (25-50%), e as coníferas contêm somente o álcool coniferil. A polimerização do álcool coniferil produz ligninas guaiacil, enquanto que a polimerização dos álcoois coumaril e sinapil produzem as ligninas siringil-guaiacil das folhosas (PASTORE, 2004).

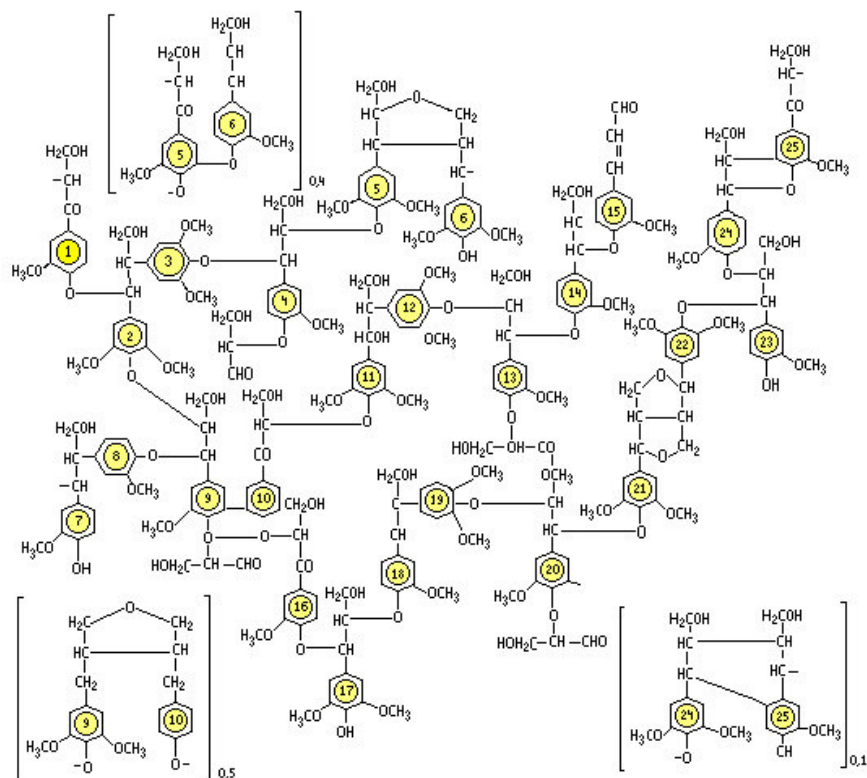


Figura 3.6 - Esquema estrutural da lignina da angiosperma *Fagus sylvatica* proposto por Nimz (Lewin e Goldstein (1991) *apud* Pastore (2004)).

3.2.3.4 Extrativos

Os extrativos ou materiais acidentais são, freqüentemente, responsáveis por determinadas características como cor, cheiro, resistência natural ao apodrecimento, gosto e propriedades abrasivas da madeira (IPT, 1988).

Os compostos extraíveis são geralmente caracterizados por terpenos, compostos alifáticos e compostos fenólicos quando presentes. Os extrativos são compostos químicos presentes em relativamente pequena quantidade na madeira e são extraídos mediante a sua solubilização em solventes. Podem ser quantificados e isolados com o propósito de um exame detalhado da estrutura e composição da madeira (FENGEL e WEGENER, 1989; DUEÑAS, 1997).

Do ponto de vista químico, a cor da madeira depende pouco dos seus componentes principais e mais das substâncias extraíveis em água ou solventes orgânicos. Um fato que corrobora esta afirmação é que somente o cerne da madeira é nitidamente colorido. No alburno, há a predominância da coloração das ligninas (branca amarelada) que, comparativamente à do cerne, são pouco coloridas. Os pigmentos são produzidos durante a formação do cerne (KLUMPERS, 1994).

3.2.4 Durabilidade natural

Por resistência, ou durabilidade, natural entende-se o grau de suscetibilidade da madeira ao ataque de agentes destruidores como fungos, insetos e brocas marinhas. A durabilidade natural também pode incluir, além dos agentes mencionados, forças mecânicas naturais (ventos, choques causados por quedas de galhos, etc.), decomposição física (intemperismo) e química. Em geral, as madeiras de alta massa específica, portanto que apresentam uma estrutura menos porosa e freqüentemente elevado teor de extrativos impregnando as paredes de suas células, são mais resistentes à ação destes inimigos (RICHTER e BURGER, 1978).

Segundo estes autores, a grande quantidade de tecido parenquimático (raios e parênquima axial) proporciona baixa resistência natural à madeira, uma vez que se trata de tecido mole, de fácil penetração, e, sobretudo por atrair os agentes destruidores através dos conteúdos nutritivos armazenados em suas células (amidos, açúcares, proteínas, etc.). A presença de substâncias especiais nas células (sílica, alcalóides, taninos), normalmente de ocorrência mais acentuada no cerne dos troncos, aumenta a durabilidade natural da madeira devido à ação tóxica que freqüentemente apresentam sobre os agentes xilófagos. A sílica confere acentuada resistência natural às madeiras utilizadas em contato com a água do mar, considerada como a

condição de uso mais drástica e severa. Usualmente, a presença de substâncias especiais no lenho produz na madeira uma coloração acentuada, e é por isso que madeiras escuras são em geral mais duráveis ou, o cerne que é a parte mais escura no tronco, apresenta maior resistência natural (ARAÚJO, 2002).

Para Oliveira *et al.* (2005), a quantidade e a qualidade dos extrativos são bastante variáveis de espécie para espécie. As variações nos teores dessas substâncias são evidentes entre indivíduos dentro de uma mesma espécie, variando do cerne mais interno para o recém-formado, sendo mais efetivo neste último. Também, quanto aos tipos de solventes, os quais solubilizam os extrativos de caráter fungicida e inseticida nas madeiras de elevada durabilidade natural, são amplamente variáveis e dependentes das espécies.

A influência dos extrativos sobre a resistência ao apodrecimento da madeira foi investigada de forma bastante intensiva pelos pesquisadores Deon *et al.* (1980). Nesse estudo, os extrativos de seis espécies tropicais foram testados, verificando-se a influência destes para duas espécies de fungos causadores da podridão-parda e outras duas de podridão-branca. O estudo indicou que a durabilidade natural da maioria das madeiras pode ser atribuída aos extrativos.

3.3 FUNGOS APODRECEDORES

Uma das principais propriedades das madeiras é a sua maior ou menor suscetibilidade em ser atacada por organismos xilófagos. Dentre estes, destacam-se os fungos apodrecedores. Madeiras que apresentam elevada durabilidade natural a esses organismos podem ser destacadas por um alto grau de nobreza, conferindo-lhes um amplo espectro de utilização e, conseqüentemente, tornando-as mais valorizadas no mercado. Sabe-se que o grau de resistência aos agentes biológicos é muito variável entre as madeiras, sendo um grande número destas caracterizadas por apresentarem elevada resistência ao ataque de insetos e de fungos apodrecedores (OLIVEIRA *et al.*, 2005).

Com relação ao apodrecimento causado pela atuação de enzimas produzidas pelos fungos, Seabright (1995) afirmou que estas são produzidas a partir de vários biocatalizadores, em que cada uma dessas substâncias desenvolve funções específicas, como a aceleração ou controle das reações bioquímicas. Esses biocatalizadores são macromoléculas de proteínas com estrutura super molecular definida, contendo um centro ativo. A hifa secreta enzimas destruidoras de celulose, quebrando a estrutura cristalina por expansão intermolecular, resultando na clivagem de algumas ligações de hidrogênio e co-valentes. Várias outras enzimas agem também sinergisticamente, quebrando e degradando a celulose não cristalizada

em cadeias oligoméricas mais curtas e em unidades de celobiose (duas unidades de anidroglicose), chegando, finalmente, a simples monômeros de glicose, que podem ser digeridos pelas hifas. Pode-se afirmar que a quebra enzimática consiste basicamente na transformação dos componentes insolúveis da madeira, em produtos solúveis, e em seguida em compostos químicos simples, capazes de serem metabolizados. Segundo Oliveira *et al.* (1986), esse processo pode ser relativamente rápido, demonstrando, assim, a eficiência dos fungos xilófagos em deteriorar substratos lignocelulósicos.

Os principais causadores de danos em materiais lignocelulósicos são os fungos pertencentes à classe dos Basidiomicetos. Dentre esses se destacam os causadores da chamada podridão parda, que destroem os polissacarídeos da parede celular, e os de podridão branca, que, além de polissacarídeos, destroem também a lignina (OLIVEIRA *et al.*, 1986 e KIRK, 1983 *apud* TEIXEIRA *et al.*, 1997).

Conforme Alves e Mendes (2002), o fator mais importante no processo de deterioração por fungos é o teor de umidade da madeira, sendo este ótimo para o desenvolvimento da maioria dos fungos entre 40% a 75%, ou seja, acima do ponto de saturação das fibras. Outros fatores que influenciam o desenvolvimento de fungos na madeira são: a temperatura, com valores ideais entre 25°C e 30°C (podendo ocorrer também a temperaturas de 0°C a 40°C); teor de oxigênio, sendo que sua ausência impede ou restringe o seu desenvolvimento na madeira; e o pH, na faixa entre 3 e 6, que corresponde à apresentada pela maioria das espécies de madeira.

3.3.1 Podridão parda

Segundo Lepage (1986), a madeira atacada por fungos de podridão parda apresenta-se em estágios iniciais ligeiramente escurecida, assumindo uma coloração pardo-escura à medida que o apodrecimento progride. Pode ser observada também a presença de grupos de células intensamente deterioradas, envolvidas por células pouco atacadas. A madeira atacada por estes fungos apresenta uma redução na sua massa específica, tornando-a mais permeável ao ataque de microrganismos e higroscópica, além de sua resistência ao impacto também ser diminuída.

Segundo Santos (1992), a madeira sob ataque de fungos apresenta alterações na composição química, redução da resistência mecânica, diminuição de massa, modificação da cor natural, aumento da permeabilidade, redução da capacidade acústica, aumento da inflamabilidade, diminuição do poder calorífico e maior propensão ao ataque de insetos, comprometendo, dessa forma, a sua qualidade e inviabilizando a sua utilização para fins tecnológicos. A

podridão parda provoca uma diminuição nas características mecânicas da madeira mais rapidamente que a podridão branca, enquanto que a diminuição na massa específica, ao final do processo, é maior nesta última (LEPAGE, 1986).

Um exemplo de fungo apodrecedor de podridão parda é o *Gloeophyllum striatum*, o qual emite hifas pigmentadas, não ramificadas ou raramente ramificadas, geralmente de paredes grossas (RAYNER e BODDY, 1988). Segundo Wetzstein *et al.* (1999), o mecanismo de deterioração baseado no radical hidroxil foi postulado como sendo o operante nesta espécie de fungo.

Em um estudo de Oliveira *et al.* (2005) que objetivou verificar o efeito da extração por diferentes solventes, de algumas espécies de madeiras, sobre a resistência ao apodrecimento causado pelo fungo *Gloeophyllum trabeum*, os autores concluíram que todas as madeiras foram consideradas naturalmente resistentes ao fungo, possuindo cada uma um componente específico relacionado à sua resistência natural ao apodrecimento, o qual era solúvel em solventes distintos.

3.3.2 Podridão branca

A madeira atacada por fungo de podridão branca, além de deteriorar a celulose e hemicelulose, ataca também a lignina da parede celular, apresentando-se mais clara e com a superfície atacada mais macia do que a madeira sadia (LEPAGE, 1986). O ataque destes fungos provoca um afinamento gradativo da parede celular. Wetzstein *et al.* (1999) relatam que as atividades ocorrentes em materiais atacados por podridão branca são atribuídas à enzimas, como a lignina peroxidase, lacase e manganês peroxidase, que catalisam a deterioração via difusão de agentes oxidantes ou mediadores específicos.

A seletividade da lignina é característica de deterioração de vários fungos, dentre eles, *Ganoderma applanatum*, onde a madeira torna-se mais fibrosa pela ausência da lamela média rica em lignina e uma relativa falta das camadas secundárias da parede. A aparência é semelhante à de uma podridão mosqueada branca, primeiramente, com uma zona marrom, posteriormente branca e esponjosa (RAYNER e BODDY, 1988). Isto também foi confirmado por Blanchette *et al.* (1989), estudando vários fungos, dentre eles *Ganoderma applanatum*. De acordo com estes autores, estes basidiomicetos decompõem preferencialmente grandes quantidades de lignina e pequenas de celulose e hemicelulose. *G. applanatum* e *Ischnoderma resinosum* apesar de terem uma ação seletiva em relação à lignina em madeiras naturalmente expostas, em testes de laboratório com amostras pequenas, todos os componentes celulares foram removidos (BLANCHETTE *et al.*, 1985 *apud* HIGHLEY e ILLMAN, 1990).

O fungo apodrecedor causador de podridão branca *Trametes versicolor* é um dos basidiomicetos mais comuns que deterioram a madeira. Este fungo causa a deterioração simultânea da celulose, lignina e hemicelulose (TANAKA *et al.*, 1999; DUMONCEAUX *et al.* 1998), o qual produz diversas ectoenzimas, entre elas a lacase, peroxidases e celobiose dehidrogenase (ARCHIBALD *et al.*, 1997). Vários artigos citam a utilização do *T. versicolor* na desintoxicação de poluentes fenólicos, como Soares (1998), Sousa e Rosado (2009) e Kunz *et al.* (2002).

3.4 ANÁLISES QUÍMICA E COLORIMÉTRICA DA MADEIRA

Os métodos de análise da madeira são mais ou menos normalizados. Uma distinção pode ser feita entre métodos que são principalmente utilizados na pesquisa científica e aqueles aplicados na produção industrial e no controle de produtos derivados, tais como polpa celulósica, etc. Podem diferenciar no que se refere à precisão requerida e no objetivo especial da análise (KLOCK *et al.*, 2005).

De acordo com os referidos autores, a principal dificuldade na análise geral da madeira não é o número de componentes, os quais são muito diferentes na sua composição química e comportamento, mas antes no fato de que as macromoléculas da parede celular se encontram numa associação ultraestrutural e química muito íntima.

Os métodos clássicos de análise dos componentes da madeira – como a determinação da holocelulose, celulose Cross-Bevan, alfa-celulose e o teor de lignina – baseiam-se em procedimentos empíricos, que raramente geram resultados que totalizam os 100% (EASTY e THOMPSON, 1991). Todos os métodos quantitativos são, a princípio, apenas semi-quantitativos. Holoceluloses, por exemplo, sempre apresentam ligninas residuais; na determinação da lignina, várias falhas aparentemente elevam (mais comum) ou diminuem (raramente) a quantidade real de lignina. Em todo caso, erros positivos e negativos (aumentando e diminuindo o rendimento) estão em equilíbrio e os resultados para uma análise somativa são aparentemente satisfatórios (SANTANA e OKINO, 2007), onde a soma é de aproximadamente 100% para todos os componentes determinados. Este objetivo é difícil de ser atingido, especialmente se o número de análises individuais aumenta, causando lapsos ou sobrepondo resultados combinados com a adição de erros individuais. Valores entre 98 e 102% são geralmente aceitáveis (KLOCK *et al.*, 2005).

Vários autores (PANTOJA, 2006; SHIMOYAMA, 2005; ROSS *et al.*, 2004; CALIL JUNIOR e MINÁ, 2003) destacam as vantagens da utilização dos métodos não-destrutivos sobre os métodos convencionais, dentre elas a possibilidade de utilização posterior da peça testada, a

rapidez de aplicação do método, a confiabilidade dos valores obtidos, redução das perdas de material, classificação das peças em qualidade e resistência, detecção de defeitos internos antes do beneficiamento, além das vantagens financeiras proporcionadas pelo conjunto de vantagens citadas (RIBEIRO, 2009).

Segundo Ross et al. (1998), a avaliação não-destrutiva é definida como aquela que identifica propriedades físicas e mecânicas de materiais sem alterar sua capacidade de uso final, para em seguida usar essa informação na tomada de decisão com relação a uma aplicação apropriada. O grande diferencial dos testes não-destrutivos em relação à caracterização destrutiva é a rapidez na obtenção da informação com um menor volume de trabalho.

Carreira *et al.* (2006) ressaltam que a avaliação não-destrutiva da madeira por qualquer um dos métodos não é totalmente livre de erros, pois, as equações que regem o comportamento de cada uma destas técnicas consideram o material como sendo homogêneo, isotrópico e contínuo. Entretanto, como se sabe, a madeira apresenta descontinuidade das fibras devido ao processo de desdobro e devido à presença de nós, é um material heterogêneo e anisotrópico.

Os métodos visuais de caracterização da madeira, entre eles a colorimetria, buscam localizar áreas de atual ou potencial deterioração da estrutura da madeira, identificando facilmente características como fotodeterioração, perda de cor, e presença de defeitos, tais como podridões (manchas, corpos frutíferos) e nós, considerando-se o tamanho, número e localização dos mesmos (SHIMOYAMA, 2005 *apud* RIBEIRO, 2009). Ross e Brashaw (2006) afirmam que a presença de fungos, insetos, superfície com orifícios, depressões, com manchas, descoloração, rachaduras e trincas demonstram o grau de deterioração em que se encontra a estrutura da madeira.

3.4.1 Colorimetria

A importância da determinação da cor da madeira pode ser resumida em três aspectos conforme Janin (1986), citado por Gonzalez (1993):

1. Como ciência florestal, numa visão futura - um maior estudo sobre os fatores que influenciam a cor permite conhecer melhor as espécies e sua silvicultura, composição, química, anatomia e morfologia.

2. Do ponto de vista tecnológico - a cor permite uma classificação de madeira para serrar e para laminar.

3. Aspecto econômico - o preço de um m² de lâmina pode variar de 1 a 5 vezes ou mais, dependendo da espécie, do aspecto e da cor da madeira. O alto valor da madeira do

carvalho, por exemplo, usado em compensado depende de sua cor: quanto mais clara, mais é apreciado.

Uma das formas mais recentes de classificar e caracterizar a madeira é a colorimetria, a qual está baseada no sistema CIELAB 1976, o mais utilizado para quantificação e medição da cor.

A colorimetria é uma técnica que foi adaptada para ser aplicada à madeira e derivados, através da metodologia do uso de coordenadas cromáticas. Isto eleva a qualidade do material pelo aspecto particular cor, além de permitir separar as madeiras em grupos de tonalidade, facilitando a aquisição e uso específico (MORI *et al.*, 2004). Utilizando para as suas leituras a fonte de luz e iluminação padrão a fim de evitar as oscilações de iluminação do dia, e com a mesma sensibilidade correspondente à do olho humano, o colorímetro ou espectrofotômetro, percebe e registra as minuciosas diferenças de cores (MORI *et al.*, 2005).

O sistema CIE-L*a*b*, que inclui um espectrofotômetro de reflexão no visível, foi desenvolvido pela *Comission International d'Eclairage* – CIE para, rapidamente, controlar a qualidade e reproduzir a coloração de produtos industrializados. O sistema tem encontrado ampla aplicação em plásticos, tecidos, tintas, (BILLMEYER, 1981), alimentos (DUFOSSÉ *et al.*, 2001) e bebidas (SAPERS, 1994). Na área de análise química, foi utilizado para otimizar métodos de titulação (KRISHNA PRASAD *et al.*, 1996).

Os espectrofotômetros, segundo Michot (1994) *apud* Mori *et al.* (2005), medem a reflectância de uma amostra e de um branco padrão nos mesmos comprimentos de onda, o que leva à porcentagem de luz refletida pelo objeto em função de um padrão.

A tecnologia para determinação quantitativa da cor vem evoluindo ano a ano, fazendo da propriedade cor um fator chave na qualidade da madeira, podendo ainda ser utilizada, como em estudo descrito por Thompsom (2006), para avaliar propriedades mecânicas (MOR e MOE) de painéis de partículas orientadas de madeira.

Gonzalez *et al.* (2001) citam que o sistema CIELAB 1976 fornece um espaço mais uniforme da distribuição das cores. A sensação da cor está baseada em três elementos: a claridade ou luminosidade, a tonalidade ou matiz e a saturação ou cromaticidade. As diferenças de cor entre os objetos podem ser expressas pelas distâncias geométricas regulares entre os pontos medidos nos três eixos retangulares: L*, a* e b*.

De acordo com os mesmos autores, a claridade ou luminosidade (L*) define a escala padrão cinza entre o branco e o preto variando de 0 (preto total) a 100 (branco absoluto).

A tonalidade é dada pelas cores vermelho, verde, amarelo e azul definidos pelas variáveis a* e b*, na qual seus valores encontram-se na faixa de 0 a 60 (unidimensional).

A variável a^* posiciona a cor do objeto no eixo verde-vermelho. Se a^* é negativo, o objeto reflete cores no verde e no amarelo-verde, caso contrário (a^* positivo) o objeto reflete cores no laranja e no vermelho. A variável b^* descreve a cor do objeto no eixo amarelo-azul. Se b^* é positivo, significa que sua cor está próxima do amarelo. Um valor de b^* negativo indica que a cor está próxima do azul.

A tonalidade pode ser dada também pelo ângulo do círculo, interpretada pela variável h^* , a qual informa o ângulo da tinta. Ligam-se pontos de cores no espaço CIELAB 1976, com a origem do sistema de coordenadas. O ângulo constituído por esta reta e pelo eixo a^* é chamado de h^* .

A variável C mostra o valor da saturação ou cromacidade da cor. Os casos onde C é nulo indicam uma cor que se encontra sobre o eixo da luminosidade e é descrito com a ajuda do valor de L^* , chamando-o de cor cinza. Um valor de C muito elevado indica uma cor fortemente saturada. Quanto mais distante do eixo, mais saturada será a cor. Esta variável também apresenta valores no intervalo de 0 a 60 (unidimensional).

Através da Figura 3.7 pode-se visualizar o espaço colorimétrico proposto pelo CIELAB 1976.

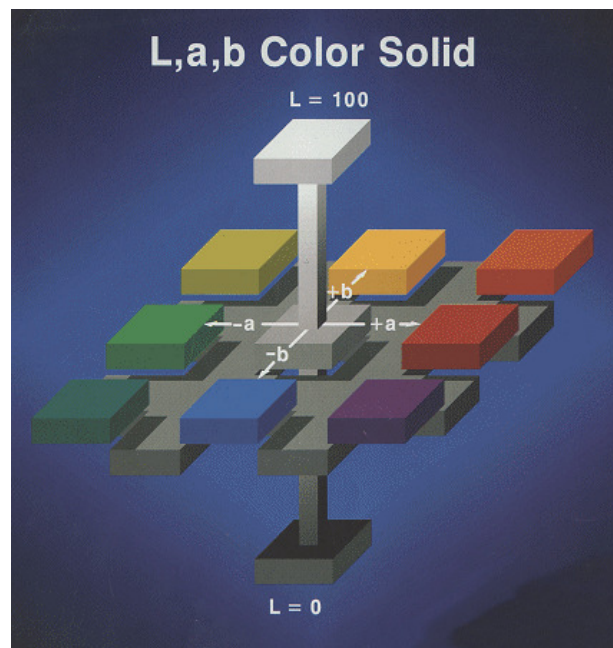


Figura 3.7. Espaço colorimétrico CIELAB, 1976. Fonte: Gonçalves e Macedo, 2003.

As cores de 98 espécies amazônicas foram estudadas por Vetter *et al.* (1990), que compararam o método de avaliação de cor visual Munsell com o colorimétrico. Camargos e Gonçalves (2001) mediram a coloração de 350 espécies brasileiras e reuniram-nas em 33

grupos de cores homogêneas com o objetivo de confeccionar uma tabela de cores para facilitar a comercialização. A diferença de cor causada pela variação do sentido do corte (tangencial, radial e transversal) de amostras de várias essências tropicais foi quantificada por Gonzalez *et al.* (2001).

Assim, de acordo com os referidos autores, o estudo da cor e do desenho da madeira é ponto fundamental para entender a subjetividade pertinente a estas características.

3.4.2 Infravermelho

Segundo Ribeiro (2009), a aplicação de métodos espectroscópicos possibilita avaliar a composição química da madeira ou de outros materiais, a eficiência de tratamentos como preservativos e retardantes de fogo, a avaliação residual de produtos, a avaliação da deterioração química da madeira atacada por fungos decompositores. Entre essas técnicas, estão a espectroscopia na região do UVvis (ultravioleta visível), do infravermelho, o *scanner* (análise de imagens), o laser. A Figura 3.8 mostra o espectro eletromagnético, indicando a região do visível ampliada.

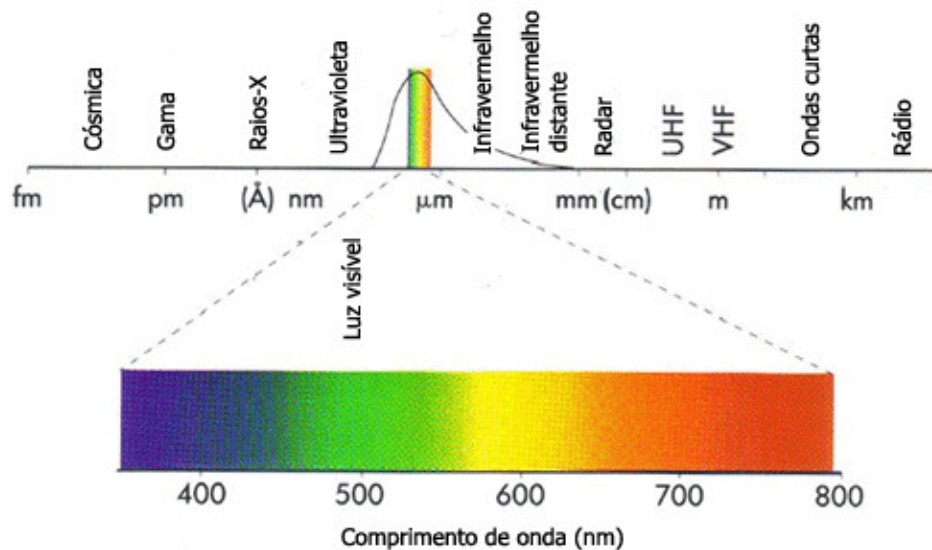


Figura 3.8 – Espectro magnético, com a região do visível ampliada. Fonte: Pilkington, 2009.

A região espectral que corresponde ao infravermelho compreende a radiação com números de onda no intervalo de aproximadamente 12800 a 10 cm^{-1} ou com comprimentos de onda de $0,78$ a $1000\text{ }\mu\text{m}$ (SKOOG *et al.*, 2001). Dentro desta ampla faixa espectral o infravermelho pode ser dividido em três regiões distintas sendo elas: infravermelho próximo (NIR – Near Infrared), médio (MID – Middle Infrared) e distante (FAR – Far Infrared). Na Tabela 3.1 são apresentados os limites aproximados de cada região.

Tabela 3.1 – Valores aproximados das regiões espectrais do infravermelho.

Região	Intervalo de número de onda (cm^{-1})	Região em comprimento de onda (μm)	Região de frequência (Hz)
Próximo (NIR)	12800 a 4000	0,78 a 2,5	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Médio (MIR)	4000 a 200	2,5 a 50	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Distante (FAR)	200 a 10	50 a 1000	$6,0 \times 10^{14}$ a $3,0 \times 10^{11}$

Fonte: Skoog *et al.*, 2001.

A intensidade de radiação de infravermelho que é refletida da superfície da amostra e analisada como uma função de comprimento de onda é usualmente apresentada como espectro de absorbância ou transmitância. É uma técnica quantitativa de grupos funcionais, especialmente O-H, N-H e C=O.

Até os anos 1980, os instrumentos mais amplamente usados para medidas no infravermelho eram os espectrofotômetros dispersivos. Hoje, no entanto, esse tipo de instrumento foi substituído pelos espectrômetros com transformada de Fourier, devido a sua velocidade, confiabilidade e conveniência. A arquitetura mais comum destes instrumentos é baseada no interferômetro de Michelson, que é um dispositivo que divide o feixe de radiação em dois feixes de potência aproximadamente iguais e então os recombina de forma que as variações na intensidade do feixe recombinao possam ser medidas em função das diferenças do caminho percorrido pelos dois feixes. A Figura 3.9 mostra um esquema de um interferômetro deste tipo que é usado na espectroscopia óptica de transformada de Fourier. O espectro de absorção obtido dá informação sobre as moléculas ou grupos moleculares envolvidos.

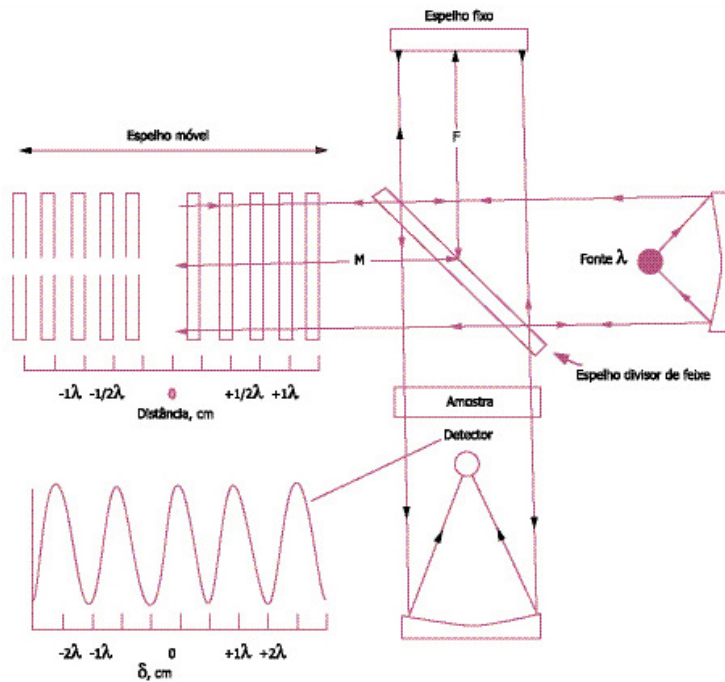


Figura 3.9 - Esquema de um interferômetro de Michelson iluminado por uma fonte monocromática. Fonte: .Skoog *et al.*, 2001.

Nas últimas décadas, a espectroscopia de infravermelho vem se expandindo e sendo aplicada em muitos ramos tanto na pesquisa como na indústria em todo mundo. Vantagens como, simplicidade, velocidade de resposta e acuracidade tornam a ferramenta interessante para resolver problemas analíticos, para vários tipos de amostras, em inúmeros campos de interesse, agricultura, indústria alimentícia, farmacêutica, têxtil, polímeros, cosméticos e médica (CALDEIRA *et al.*, 2007).

No Brasil, a aplicação da espectroscopia no infravermelho, nos últimos cinco anos, tem sido enfocada na análise de solos, medicamentos falsificados, controle de qualidade de lubrificantes e combustíveis como o petróleo (PANTOJA, 2006), entre outros.

Outras motivações para o uso da tecnologia do infravermelho em laboratórios analíticos incluem simplicidade de procedimento e melhor repetibilidade em comparação ao tradicional método de análises químicas.

A região do infravermelho médio (MID) começou a ser utilizada no final dos anos 50 para a análise qualitativa de compostos orgânicos, tendo em vista que esta região espectral apresenta uma grande quantidade de informação que pode ser utilizada para a caracterização funcional de compostos orgânicos. (SKOOG *et al.*, 2001).

A aplicação do MID na identificação de compostos orgânicos é amplamente reconhecida, e isso se deve, principalmente, ao fato de nessa região, ocorrerem, essencialmente, transições

fundamentais e a existência de uma faixa espectral conhecida como região de impressão digital (1200 cm^{-1} a 700 cm^{-1}). Nessa região pequenas alterações na estrutura e na constituição de uma molécula resultam em mudanças significativas na distribuição das bandas de absorção do espectro que são relacionados com a estrutura da molécula. Com base nessa informação, a identificação de compostos pode ser realizada pela comparação do seu espectro MID com bancos de dados existentes (BRAGA, 2004).

Oliveira (2009) afirma que em toda região espectral do infravermelho médio, os instrumentos com transformada de Fourier parecem ter relações sinal-ruído melhores em mais de uma ordem de magnitude que as de instrumentos dispersivos de boa qualidade. Esta melhor relação sinal-ruído pode ser substituída por varreduras rápidas, com bons espectros sendo obtidos em poucos segundos em muitos casos.

No Brasil, o trabalho de Nisgoski (2005) é precursor, onde as informações como características anatômicas da madeira e propriedades do papel de *Pinus taeda* foram obtidas pela espectroscopia no infravermelho próximo. Esta autora, em seu estudo, concluiu serem os espectros de infravermelho adequados para a predição da massa específica da madeira. A espectroscopia no infravermelho próximo oferece um método rápido de análise química que fornece, em segundos, resultados de múltiplas propriedades em amostras não preparadas. Santos e colaboradores (2006) desenvolveram modelos para avaliação de massa específica básica, teor de extrativos e teor de lignina em cavacos individualizados mostrando altas correlações e baixos erros médios de predição.

As áreas relacionadas com modificação química tais como deterioração causada por fungos (SCHWANNINGER *et al.*, 2004; PANDEY e PITMAN, 2003; FACKLER *et al.*, 2006; FERRAZ *et al.*, 2000), e anatomia (MAGALHÃES *et al.*, 2005) passaram a ser investigadas com auxílio destes instrumentos. Quando ferramentas estatísticas também foram utilizadas, ganharam impulso e aplicação imediata nos processos de produção, como por exemplo, para diferenciar coníferas por espécie (NAULT e MANVILLE, 1997), para avaliar teor de extrativos e durabilidade natural (TAYLOR *et al.*, 2008) e para analisar as reações químicas ocorridas na fabricação de painéis de MDF (LI e LI, 2006).

Das técnicas de reflexão, a mais utilizada para analisar madeiras é a refletância difusa (DRIFT – Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform) (MOORE e OWEN, 2001 *apud* PASTORE, 2004). A refletância difusa é obtida a partir de uma superfície rugosa que pode se apresentar na forma contínua ou de um pó. Estritamente, não se trata de um fenômeno de superfície, pois, ela requer a ocorrência de absorção pela interação entre a amostra e a radiação infravermelha incidente. Em uma medida instrumental, o feixe de radiação penetra a

superfície, interage com a amostra e é refletida de forma difusa (COATES, 1998), como é mostrado na Figura 3.11.

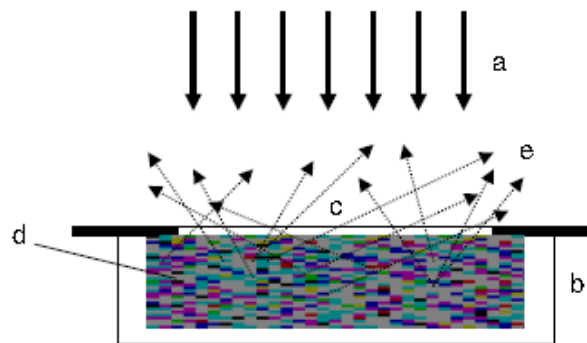


Figura 3.10. Representação esquemática da reflexão da radiação, de forma difusa, após interagir com a amostra. (a) Feixe incidente, (b) cela de amostragem, (c) janela de cela, (d) amostra sólida, (e) radiação refletida de forma difusa. Fonte: Williams *et al.*, 1990 *apud* Braga, 2004

Os aparelhos dotados com um sistema que utiliza a transformada de Fourier (FTIR) possuem um conjunto óptico interferométrico que modifica o sinal policromático em sua totalidade e permite a análise pelo conteúdo de intensidade e frequência, sem dispersão (GOUVEIA, 2008). O método é baseado no fato de que a relação entre a distribuição da radiação incidente no interferômetro e o sinal (interferograma) produzido pelo detector ao receber a radiação proveniente do interferômetro são transformadas de Fourier em função co-seno (JORGE, 2004).

Faix e Böttcher (1992) listam as vantagens dos espectros infravermelhos com transformada de Fourier como: é uma técnica rápida, não-destrutiva, abrangente, capaz de fazer microanálises inclusive em dimensões microscópicas e ainda há a conveniência de ser possível tratar e manipular os espectros obtidos, fazendo correções na linha base e normalização quando necessário.

A refletância especular em conjunto com a radiação difusa pode causar distorções nas bandas fortes em amostras de madeira sólida, como já comentado por Owen *et al.* (1994) e analisado por Anderson *et al.* (1991). Estes autores verificaram anomalias ao comparar o espectro de transmitância de uma lâmina fina de madeira com um espectro DRIFT obtido da superfície de um bloco. Pôde ser observado que no primeiro espectro a banda forte em 1030 cm^{-1} é quase inexistente no segundo espectro, enquanto neste, a banda forte associada com o O-H ficou mais intensa e estreita. Conforme ficou demonstrado, este efeito era causado pela refletância especular da amostra, o que, segundo os autores, poderia conduzir a falsas atribuições das

bandas. Porém, a maioria das bandas de absorção na região do *fingerprint* era similar nos dois espectros apesar de pequenas variações. Estes autores ainda sugeriram alguns procedimentos para reduzir a componente especular do espectro DRIFT, como preparar a amostra, deixando-a na forma de pó; diluir a serragem de madeira em uma matriz de KBr – ou algum outro material não-absorvedor -; e usar um bloqueador metálico para diminuir a refletância especular; Tolvaj e Mitsui (2004) sugerem ainda aumentar a rugosidade da amostra.

No entanto, as anomalias não inviabilizaram a utilização da espectroscopia DRIFT diretamente nas superfícies de blocos de madeiras. Ela se mostrou ideal para estudar a decomposição de superfícies causada por intemperismo, como em Gouveia (2008) ou em Owen *et al.* (1994), pois mantém os componentes *in natura*, não destrói nem interfere na superfície tratada, permitindo acompanhar as modificações que ocorrem devido à exposição à radiação (MICHELL, 1988). Comparativamente, é possível estudar as modificações na superfície causadas pelo ataque dos fungos, acompanhar a transformação da cor e, portanto, dos componentes químicos da madeira.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo foi realizado no Laboratório de Produtos Florestais (LPF), pertencente ao Serviço Florestal Brasileiro (SFB) e na Universidade de Brasília.

A susceptibilidade das espécies de madeiras frente ao ataque dos fungos apodrecedores foi determinada através de ensaio acelerado em laboratório.

Para acompanhar as variações observadas nas amostras de madeiras submetidas ao ataque dos fungos, foram adotadas duas técnicas: a colorimetria, para avaliar a variação da cor, e a espectroscopia DRIFT, para acompanhar a variação de grupamentos químicos, as quais serão descritas a seguir juntamente com o ensaio acelerado de fungos em laboratório.

Cabe ressaltar, que o foco principal do presente estudo foi o de desenvolver uma técnica alternativa para caracterizar a alteração da cor de madeiras submetidas ao ataque de fungos apodrecedores. Sendo assim, o estudo não visou a caracterização das espécies de madeiras selecionadas, razão pela qual foram selecionadas espécies com cores homogêneas e distintas uma da outra, sendo uma de cor clara e outra de cor escura, bem como a utilização de apenas uma prancha para cada uma dessas espécies.

4.1 ESPÉCIES DE MADEIRA

O fato das espécies de madeira terem cores homogêneas e distintas uma da outra foi definido como um fator importante para o presente estudo, permitindo assim determinar alterações da

sua cor natural em decorrência da ação de fungos apodrecedores. Para tanto, foram escolhidas as espécies *Simarouba amara*, como madeira de cor clara e *Carapa guianensis* como madeira de cor escura, neste caso, avermelhada.

Assim sendo, de cada uma dessas espécies, foi adquirida uma prancha no mercado madeireiro de Brasília, a partir das quais foram preparados os corpos de prova para o estudo. As pranchas foram anatomicamente identificadas no Setor de Anatomia da Madeira do LPF para garantir a identidade das referidas espécies.

É importante ressaltar que a determinação da cor (colorimetria) e a análise química (espectroscopia) foram realizadas, para cada corpo de prova, antes e após terem sido submetidos ao ataque dos fungos.

4.2 SELEÇÃO E PREPARO DOS CORPOS-DE-PROVA

De cada uma das pranchas medindo 9,0 cm x 13 cm x 100 cm foram retirados 45 corpos-de-prova medindo 2,0 cm x 2,0 cm x 1,0 cm, os quais foram utilizados para o ensaio acelerado de ataque de fungos em laboratório, ensaio colorimétrico e de espectroscopia, resultando num total de 90 corpos-de-prova para as duas espécies estudadas. Cada corpo-de-prova foi previamente lixado manualmente, com uma lixa de grana 100, sendo posteriormente mantidos em sala climatizada e pesados regularmente até atingirem massa constante.

Todos os corpos-de-prova utilizados neste trabalho foram previamente selecionados, sendo livres de nós, rachaduras ou quantidades anormais de resinas.

4.3 ENSAIOS DE MASSA ESPECÍFICA

A determinação da massa específica básica foi realizada no Laboratório de Engenharia e Física do LPF, seguindo-se as normas COPANT 30:1 – 005/461 e COPANT 30:1 005/462, para as quais foram confeccionados dez corpos de prova nas dimensões de 2,0 x 2,0 x 10,0 cm. Este ensaio foi realizado com o objetivo de se identificar com maior clareza a massa específica básica peculiar das madeiras testadas, tendo em vista que esta propriedade varia entre espécies e mesmo dentro da própria árvore da espécie.

4.4 DETERMINAÇÃO DA COR DAS MADEIRAS

Para determinação da cor das madeiras foi empregada uma técnica de refletância difusa no intervalo visível do espectro eletromagnético, conforme a metodologia adotada por Gonzalez (1993).

Os dados colorimétricos dos corpos-de-prova foram determinados no Laboratório de Anatomia da Madeira do LPF, após a estabilização da massa dos mesmos, utilizando o espectrofotocolorímetro Datacolor International Microflash – Model 200d, adaptado a um microcomputador, com resolução de 3 nm, equipado com uma esfera integradora de refletância difusa (Figura 4.1).

O iluminante utilizado foi o D65, uma lâmpada de xenônio que simula a radiação solar diurna, com um ângulo de observação de 10° em temperatura ambiente.

Em cada corpo-de-prova foram realizadas 25 leituras da cor na face tangencial, utilizando-se o valor médio destas medições para determinar a curva de refletância de cada amostra.

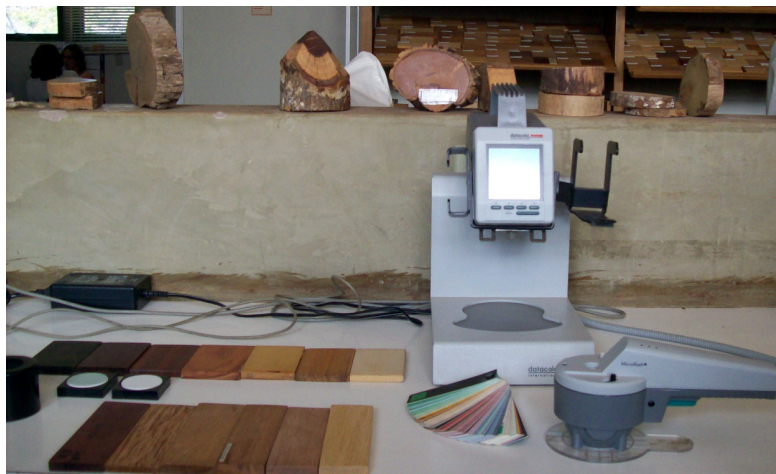


Figura 4.1 - Espectrofotocolorímetro Datacolor Microflash 200d.

Uma máscara negra foi utilizada entre a abertura do sensor do espectrofotocolorímetro e a amostra de madeira, conforme Pastore (2004), em função do tamanho reduzido dos corpos-de-prova utilizados, os quais possuíam dimensões inferiores à abertura padrão de leitura do aparelho (Figura 4.2).



Figura 4.2 – Máscara negra utilizada entre a abertura do sensor e a amostra de madeira.

A metodologia adotada para a determinação dos parâmetros colorimétricos foi o sistema CIELAB 1976, conforme Camargos (1999). Os parâmetros colorimétricos determinados foram: L* (claridade ou luminosidade), coordenadas a* (matizes do eixo vermelho – verde), b* (matizes do eixo amarelo – azul), C (saturação) e h* (ângulo de tinta). A saturação e o ângulo de tinta foram determinados a partir das equações 4.1 e 4.2 respectivamente:

$$C = (a^{*2} + b^{*2})^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

$$h^* = \tan^{-1}\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (\text{Eq. 4.2})$$

Para determinar as alterações na cor da madeira após o ataque dos fungos utilizou-se a variação total da cor (ΔE^*), metodologia que leva em conta as diferenças das coordenadas cromáticas e de luminosidade, fornecendo uma visão mais ampla sobre o desempenho das madeiras sob ataque dos fungos. A utilização desse parâmetro é adotada por diversos autores, como Barreto e Pastore (2009), Gouveia (2008), Mitsui e Tsuchikawa (2005), Pastore *et al.* (2004), Müller *et al.* (2003), e é expressa pela equação 4.3:

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

Onde:

ΔL^* = variação da luminosidade (amostra tratada menos testemunha)

Δa^* e Δb^* = variação das coordenadas cromáticas (amostra tratada menos testemunha)

Os valores de variação de cor foram utilizados por Cui *et al.* (2004) e Barreto e Pastore (2009) para classificar a diferença da cor. Essa tabela (Tabela 4.1) foi elaborada por Hikita *et al.* (2001), que se baseou em níveis de percepção.

Tabela 4.1 – Classificação da variação total da cor (ΔE^*) de madeiras.

Varição da cor (ΔE^*)	Classificação
0,0 – 0,5	Desprezível
0,6 – 1,5	Ligeiramente perceptível
1,6 – 3,0	Notável
3,1 – 6,0	Apreciável
6,1 – 12,0	Muito apreciável

Os dados colorimétricos foram coletados em duas etapas: após as amostras terem atingido teor de umidade de equilíbrio em sala climatizada, tido como a condição natural da cor da madeira e após terem sido submetidas ao ataque dos fungos apodrecedores por doze semanas.

4.5 ANÁLISE DA CELULOSE, HEMICELULOSES E LIGNINA

O ensaio de espectroscopia no Infravermelho Médio foi realizado no setor de Química, Adesivos e Borracha Natural do LPF/SFB.

Os espectros de reflectância foram obtidos por meio de um espectrofotômetro no infravermelho médio com transformada de Fourier, marca Bruker, modelo Tensor 37 (Figura 4.3), com dispositivo de reflectância difusa *EasyDiff* da marca Pike (Figura 4.4).



Figura 4.3 – Espectrofotômetro modelo Tensor 37 da marca Bruker.



Figura 4.4 – Dispositivo de reflectância difusa modelo *EasyDiff* da marca Pike.

A aquisição dos espectros foi realizada em sala climatizada. Uma referência foi usada para refletir totalmente a luz infravermelha média. Este padrão tinha a superfície recoberta por um espelho e foi medido antes do início de cada série de leituras. Este procedimento conhecido como sinal de fundo foi realizado com o objetivo de diminuir a interferência do gás carbônico e água presentes no ambiente quando da leitura dos espectros. Assim, a cada 15 corpos-de-prova medidos, um novo sinal de fundo era coletado para o grupo seguinte.

Foram medidos 3 espectros por amostra de madeira, em sua face tangencial; para cada espectro, foram efetuadas 64 varreduras (*scans*), portanto 192 varreduras para cada amostra. A resolução era de 4 cm^{-1} e a faixa espectral entre 4000 e 850 cm^{-1} .

Os espectros DRIFT foram obtidos obedecendo à mesma seqüência adotada para os dados de colorimetria, ou seja: após as amostras terem atingido teor de umidade de equilíbrio, tido como a condição natural da cor da madeira; e após a realização do ensaio de biodeterioração.

Todos os espectros DRIFT foram obtidos como função Kubelka Munk (KM) a fim de proporcionar uma relação direta entre a concentração dos analitos sobre a superfície da madeira e a intensidade das bandas espectrais.

Para possibilitar comparações quantitativas, os espectros DRIFT foram manipulados no *software* OPUS por meio da seguinte sistemática, adaptada de Pastore (2004):

1. Correção da linha base em múltiplos pontos;
2. Subtração uniforme, em todo o espectro, da diferença de altura entre a linha base do espectro e a base do eixo y;
3. Aplicação da ferramenta de alisamento (*smooth* de 5 pontos) nos espectros das amostras atacadas por *G. trabeum*;
4. Medição da intensidade das bandas de referência, nos espectros das amostras atacadas por *T. versicolor*, tendo por base os pontos mínimos dos vales adjacentes.
5. Medição da intensidade das bandas de referência, nos espectros das amostras atacadas por *G. trabeum*, tendo por base os pontos mínimos dos vales adjacentes. Porém antes foi aplicada a ferramenta *curve fit* para individualizar as bandas de interesse, que se encontravam envelopadas, o que impossibilitou usar o procedimento descrito no item 4.

4.6 ENSAIO ACELERADO DE ATAQUE DE FUNGOS

Foram seguidos os procedimentos da norma ASTM D 2017 (ASTM, 2005). Dos 45 corpos-de-prova de cada espécie de madeira, 15 foram destinados ao fungo de podridão parda

Gloeophyllum trabeum (Persoon ex Fries.) Murrill, 15 para o fungo de podridão branca *Trametes versicolor* (Linnaeus ex Fries) Pilát, e 15 para a testemunha (não entraram em contato com fungos) obtidos a partir de colônias puras mantidas sob refrigeração a 4° C no setor de Biodegradação e Preservação de Madeiras do Laboratório de Produtos Florestais (LPF/SFB).

Também foram preparadas 12 amostras de *Pinus* spp. e 12 amostras de *Cecropia* spp., as quais foram utilizadas como madeira de referência, para a validação do ensaio de biodeterioração, conforme recomendação da norma citada anteriormente.

O solo utilizado para a inoculação dos fungos foi coletado em trincheira (subsolo) na Fazenda Água Lima da Universidade de Brasília (FAL/UnB) e teve seu pH corrigido para em torno de 6,5. O solo foi seco em estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ por 12 horas e depois passado em uma peneira de 0,30-0,51 cm de abertura, para quebrar os torrões e retirar impurezas.

Nos frascos de vidro foram adicionados 26 ml de água para posterior adição de 70g de solo preparado. Posteriormente, uma placa suporte do alburno das madeiras de *Cecropia* spp. (para fungos de podridão branca) e de *Pinus* spp. (para fungos de podridão parda) com dimensões de 2,9 x 3,5 x 0,3 cm foram dispostas sobre o solo. Os frascos de vidro foram parcialmente fechados e autoclavados em temperatura de 120°C por 30 minutos, para a esterilização do seu conteúdo.

Os fungos foram previamente cultivados em meio líquido Malte - Água destilada e acondicionado por um período de duas semanas em câmara incubadora com 75% de umidade relativa e temperatura entre 20-30°C, para a verificação de possível contaminação e de desenvolvimento adequado dos fungos. Posteriormente, as hifas dos fungos foram homogeneizadas no meio líquido por meio de um liquidificador, e desta solução foi obtido 1 mL para ser adicionada à placa suporte nos frascos de vidro.

Os frascos de vidro com o inóculo dos fungos foram reservados em câmara incubadora por um período de duas semanas e logo após este período, os corpos-de-prova das madeiras foram dispostos sobre a placa suporte inoculada, para dar início ao ensaio de biodeterioração.

4.7 PERDA DE MASSA DOS CORPOS DE PROVA

Decorrido o período de doze semanas, quando os vidros inoculados eram mantidos em câmara incubadora com temperatura e umidade controlada (aproximadamente 28°C e umidade relativa de 75%), os corpos de prova foram retirados dos frascos e o micélio sobre eles foi removido cuidadosamente com o auxílio de um pincel e uma escova de dente. Posteriormente,

os mesmos foram secos em estufa até atingirem massa constante, a partir da qual os valores de perda de massa (P_m) foram obtidos, de acordo com a Equação 4.4 abaixo:

$$P_m(\%) = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \times 100 \quad (\text{Eq. 4.4})$$

Onde:

m_i = Massa inicial, antes da biodeterioração (g)

m_f = Massa final, após 12 semanas de biodeterioração (g).

Assim, fez-se a média da perda de massa para as duas espécies e para as madeiras de referência *Pinus* spp. e *Cecropia* spp. para a posterior avaliação da intensidade da biodeterioração, conforme a Tabela 4.2, onde são apresentadas classes de resistências, de acordo com a norma ASTM D 2017 (2005).

Tabela 4.2 - Classes de resistência da madeira a fungos xilófagos com relação à perda de massa (ASTM, 2005).

Classes de Resistência	Perda de massa (%)	Massa residual (%)
Muito resistente	0 – 10	90 – 100
Resistente	11 – 24	76 – 89
Resistência moderada	25 – 44	56 – 75
Não resistente	≥ 45	≤ 55

4.8 ANÁLISE ESTATÍSTICAS

Os resultados obtidos foram submetidos à análise estatística descritiva e as médias obtidas foram comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Os dados foram analisados pelo pacote estatístico SPSS 15.0. As correlações foram determinadas pelo método de correlação de Pearson a 1 e 5%.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 MASSA ESPECÍFICA BÁSICA

Os valores médios, o desvio padrão e o coeficiente de variação para a massa específica básica das madeiras de marupá e andiroba sem ataque são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Valores médios da massa específica básica das madeiras de marupá e andiroba antes do ataque dos fungos.

Espécie	Massa específica básica (g/cm ³)	Desvio Padrão	Coeficiente de Variação (%)
Marupá	0,325	0,008	2,7
Andiroba	0,527	0,019	3,7

O marupá apresentou uma massa específica básica considerada leve (0,325 g/cm³), enquanto a andiroba foi classificada como média (0,527 g/cm³) de acordo com Melo *et al.* (1990) e REMADE (2009).

Estes valores também estão muito próximos com os encontrados pelo LPF (2008), o qual apresentou um valor de 0,38 g/cm³ e 0,54 g/cm³ para as madeiras de marupá e andiroba respectivamente.

5.2 ENSAIO ACELERADO DE ATAQUE DOS FUNGOS

5.2.1 Perda de Massa das Espécies de Referência

Os resultados da perda de massa e respectiva classe de resistência das espécies de referência, *Pinus* sp. e *Cecropia* sp., usadas no ensaio acelerado de biodeterioração em laboratório são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Média de perda de massa e respectiva classe de resistência das madeiras de referência *Pinus* sp. e *Cecropia* sp. usadas no ensaio acelerado de laboratório da acordo com a Norma ASTM D2017 (2005).

Espécies	Fungos	Perda de Massa (%)	Classe de Resistência
<i>Pinus</i> ssp.	<i>G. trabeum</i>	56,7 (5,4) (9,6)	Não resistente
<i>Cecropia</i> ssp.	<i>T. versicolor</i>	55,3 (12,2) (22,1)	Não resistente

Valores entre parênteses são, respectivamente, desvio-padrão e coeficiente de variação (%).

As espécies de madeiras usadas como referência foram intensamente atacadas pelos respectivos fungos, sendo classificadas como não resistentes de acordo com a classificação sugerida pela ASTM D2017 (2005).

NZOKOU (2005) sugere uma avaliação preliminar da resistência natural das espécies de madeiras utilizadas como referência em ensaios de biodeterioração acelerada em laboratório, a qual permite determinar a viabilidade do ataque dos fungos utilizados e sua conseqüente eficiência do ensaio.

Os resultados apresentados na Tabela 5.2 mostram que as espécies de referência foram intensamente atacadas pelos fungos após o período de 12 semanas. O *Pinus* sp., submetido ao ataque do fungo *Gloeophyllum trabeum*, apresentou uma perda de massa média de 56,7%, enquanto a perda de massa da espécie *Cecropia* sp., submetida ao ataque do fungo *Trametes versicolor*, foi de 55,3%.

Estes resultados evidenciam a viabilidade do material biológico (atividade dos fungos) utilizado, ao qual foram submetidas as madeiras de marupá e andiroba.

5.2.2 Perda de Massa de Marupá e Andiroba

Na Figura 5.1 são apresentados os valores médios de perda de massa das madeiras de marupá e andiroba submetidas ao ataque dos fungos *Trametes versicolor* e *Gloeophyllum trabeum* de acordo com a norma ASTM D2017 (2005).

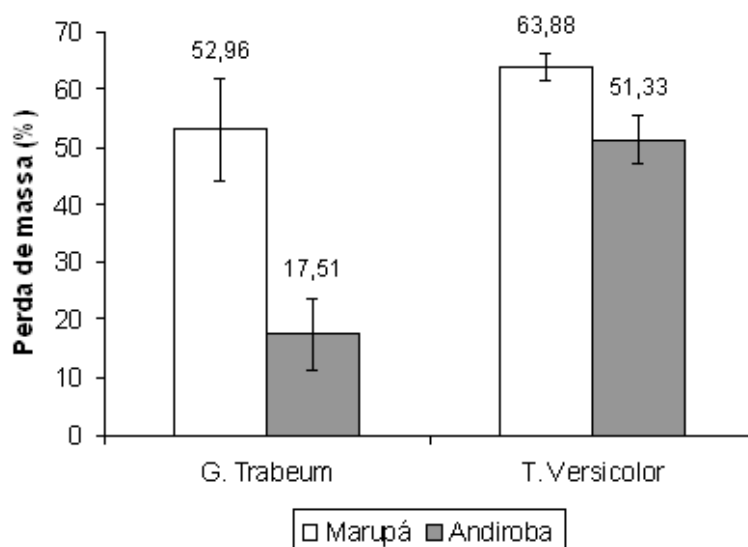


Figura 5.1 - Valores médios da perda de massa (%) observados para as madeiras de marupá e andiroba submetidas ao ataque dos fungos *Trametes versicolor* (podridão branca) e *Gloeophyllum trabeum* (podridão parda).

Os resultados apresentados na Figura 5.1 mostram que o marupá apresentou uma maior perda de massa em relação à andiroba, quando submetido a ambos os fungos. Em parte, este resultado pode ser compreendido devido ao maior teor de extrativos presentes na andiroba (SANTANA e OKINO, 2007), além de ser uma madeira mais densa que o marupá.

Em relação ao fungo *Gloeophyllum trabeum*, a espécie marupá foi considerada não resistente (52,96%) e a espécie andiroba resistente (17,51%). Já para o fungo *Trametes versicolor*, ambas as espécies foram consideradas não resistentes de acordo com a classificação sugerida pela norma ASTM D2017 (2005).

Em condições de laboratório, Jesus e Abreu (2002) consideraram o marupá não resistente ao fungo *Lenzites trabea* (podridão parda), com perda de massa de 61,94%; e classificaram esta mesma espécie como moderadamente resistente aos fungos *Polyporus fumosus* e *Pycnoporus sanguineus* (podridão branca), com perdas de massa de 30,71 e 34,35% respectivamente. Estes resultados corroboram com os encontrados no presente estudo, que classificam o marupá como susceptível ao ataque do fungo de podridão parda *Gloeophyllum trabeum*. Pode-se observar ainda que a espécie andiroba, apesar de apresentar uma massa específica básica classificada como média (0,527 g/cm³), de acordo com Melo *et al.* (1990) e REMADE (2009), mostrou-se susceptível ao fungo *Trametes versicolor*. Chudnoff (1984) mostrou por meio de testes em laboratório que a durabilidade da madeira de andiroba é muito variável, apresentando tanto alta como baixa resistência ao ataque de fungos de podridão branca e parda. É considerada madeira não durável à deterioração por fungos em condições propícias ao desenvolvimento desses organismos.

Visualmente pode ser observado que o fungo *Trametes versicolor* promoveu pouca alteração na cor natural de ambas as espécies de madeiras se comparadas ao fungo *Gloeophyllum trabeum*, onde uma maior alteração foi observada com as madeiras se apresentando mais quebradiças, escuras, com fissuras e trincas, conforme pode ser visto na Figura 5.2. OLIVEIRA *et al.* (1986) comentam que rachaduras e trincas são comuns em madeiras expostas à fungos de podridão parda.

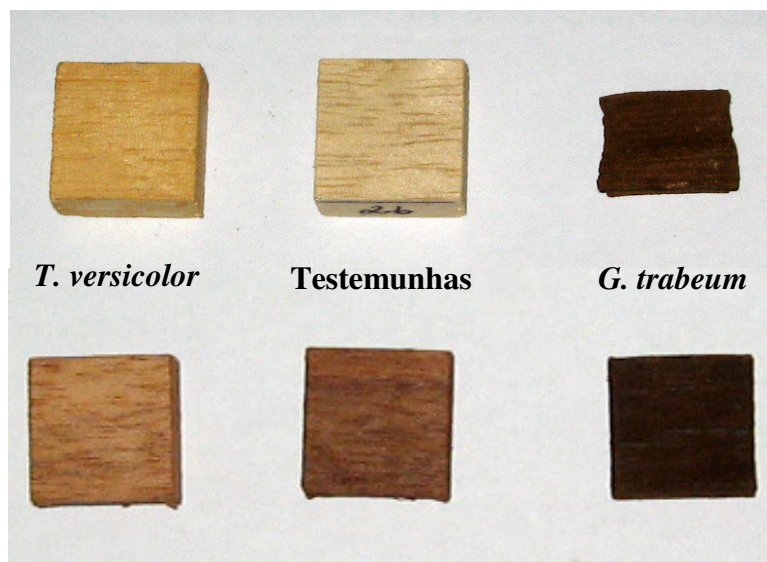


Figura 5.2 – Corpos-de-prova das espécies marupá (fila superior) e andiroba (fila inferior), após a deterioração pelos fungos *T. versicolor* e *G. trabeum* por um período de 12 semanas.

5.3 ANÁLISE COLORIMÉTRICA

Os parâmetros colorimétricos das duas espécies de madeiras apresentados neste estudo foram obtidos sob a influência de uma máscara negra, uma vez que as amostras possuíam dimensões inferiores à abertura padrão de leitura do aparelho. Contudo, tal prática não compromete as análises realizadas, visto que o propósito deste estudo foi o de avaliar as mudanças ocorridas nos parâmetros colorimétricos das madeiras submetidas à ação dos fungos apodrecedores e não a simples caracterização colorimétrica das espécies.

Os parâmetros colorimétricos das duas espécies de madeiras estudadas são apresentados na Tabela 5.3, inicialmente obtidos a partir das pranchas sem a máscara negra para serem observados os valores absolutos, e as curvas de refletância encontram-se na Figura 5.3. Para ambas as espécies os parâmetros a^* e b^* foram positivos, o que as classifica no primeiro quadrante de cores no Sistema CIELAB 1976, padrão de comportamento esperado segundo Camargos (1999).

Tabela 5.3 - Parâmetros colorimétricos das madeiras de marupá e andiroba após a climatização, sem a máscara negra, conforme o sistema CIELAB 1976.

Espécie	L*	a*	b*	C	h*
Marupá	84,85	2,44	18,28	18,44	82,41
Andiroba	55,76	11,30	18,25	21,46	58,22

Os valores apresentados na Tabela 5.3 confirmam a maior claridade da madeira de marupá em comparação à andiroba. A cor clara da madeira de marupá pode ser explicada devido aos altos valores de L^* (84,85) e b^* (18,28) e baixo valor de a^* (2,44). É importante observar que o valor da coordenada b^* é determinante para a coloração final desta espécie. O ângulo de tinta (h^*) colabora na definição da cor desta madeira, pois, devido ao seu alto valor, a madeira se aproxima do eixo da coordenada b^* , evidenciando a cor amarelo clara.

A cor escura da madeira de andiroba pode ser explicada, tendo em vista o valor de a^* (11,30) estar acima de 6, mesmo com o valor de b^* (18,25) praticamente igual ao b^* do marupá (18,28). Isso faz com que a coloração vermelha (a^*) se sobressaia, caracterizando a cor marrom. As curvas de reflectância de ambas as espécies evidenciam as suas cores características, com o marupá apresentando um maior valor em relação à andiroba, em função de sua coloração clara (Figura 5.3).

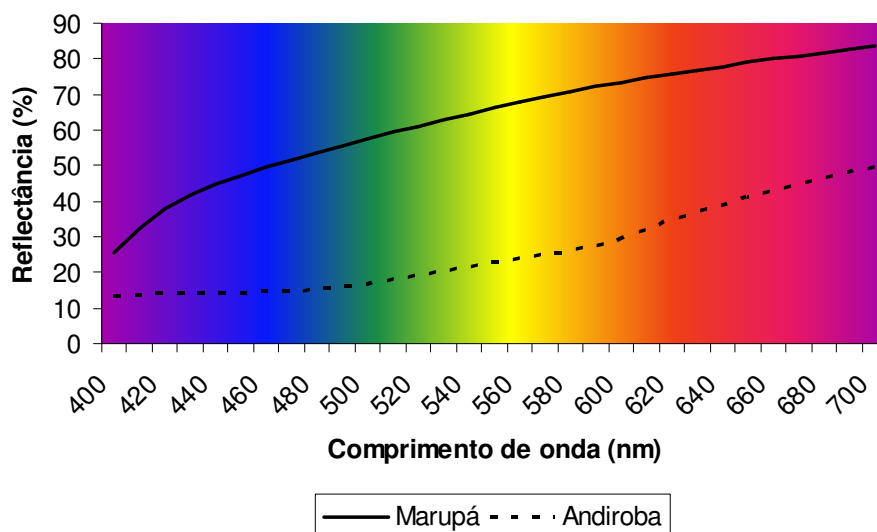


Figura 5.3 - Curvas de reflectância das madeiras de marupá e andiroba.

A curva apresentada pela madeira de marupá reflete mais o espectro de cores que a andiroba e possui forte influência das regiões do amarelo e do laranja, o que caracteriza a uniformidade e preponderância de sua cor amarelada. A andiroba apresenta uma inflexão positiva no domínio de cor do vermelho (acima de 620 nm), além de baixa reflectância nos domínios do amarelo, o que caracteriza a sua coloração amarronzada.

5.3.1 Efeito dos fungos apodrecedores

A Tabela 5.4 apresenta os parâmetros colorimétricos das duas espécies estudadas na sua condição natural e após terem sido submetidas ao ataque dos fungos apodrecedores, em

ambas as situações com a utilização da máscara negra, comparando-se, portanto, os valores relativos. Como esperado, as espécies apresentaram alterações em seus parâmetros colorimétricos após o ataque dos fungos.

Tabela 5.4 - Parâmetros colorimétricos das madeiras de marupá e andiroba em condição natural (testemunha) e após o ataque dos fungos *Trametes versicolor* (podridão branca) e *Gloeophyllum trabeum* (podridão parda)

Espécies	Fungos	L*	a*	b*	C	h*
Marupá	Testemunha	55,95a	2,25a	13,46a	13,65a	80,45a
		(0,59)	(0,13)	(0,45)	(0,46)	(0,44)
	<i>T. versicolor</i>	51,88b	4,99b	20,45b	21,05b	76,30b
		(1,86)	(0,57)	(1,13)	(1,23)	(0,89)
	<i>G. trabeum</i>	31,07c	5,40c	10,48c	11,84c	62,22c
		(4,20)	(1,03)	(2,32)	(2,29)	(5,18)
Andiroba	Testemunha	38,27d	7,39d	11,34d	13,55d	57,01d
		(1,44)	(0,20)	(0,39)	(0,42)	(0,54)
	<i>T. versicolor</i>	41,22e	8,43e	14,17e	16,51e	59,27e
		(1,63)	(0,50)	(0,89)	(0,96)	(1,28)
	<i>G. trabeum</i>	26,69f	4,92f	6,19f	7,97f	50,44f
		(2,64)	(1,26)	(1,86)	(2,16)	(4,25)

Para cada espécie, os valores seguidos por letras diferentes em cada coluna são estatisticamente diferentes pelo Teste de Tuckey a 95% de probabilidade. Os valores entre parênteses são os desvios-padrões.

Para cada espécie, todos os parâmetros diferiram estatisticamente entre a testemunha e os fungos pelo Teste de Tukey a 5%.

A cor da madeira de marupá foi modificada significativamente pelos dois fungos, havendo um escurecimento em ambos os casos. Para o fungo de podridão parda a madeira de marupá teve um escurecimento mais pronunciado. A claridade (L*) passou de 55,95 (testemunha) para 31,07. Esta cor mais escura da madeira pode ser explicada pela diminuição da pigmentação amarela, representada pela coordenada b*, e o aumento da pigmentação vermelha (coordenada a*).

O mesmo acontece, de forma menos evidente, com o fungo de podridão branca. A cor da madeira de marupá tornou-se mais escura após o ataque deste fungo (L* passou de 55,95 para 51,88) em relação à testemunha. É interessante observar que o valor da coordenada a*, para este fungo, apesar de ter aumentado significativamente, não é a principal variável responsável pela alteração da cor desta espécie. É o aumento marcante do valor da coordenada b*

responsável pela coloração amarela. Para ambos os fungos, os ângulos de tinta (h^*) ajudam a entender o escurecimento da madeira de marupá colocando-os mais próximos do eixo verde-vermelho.

A cor da madeira da andiroba também foi modificada significativamente pelos dois fungos. Após o ataque do fungo de podridão parda, a madeira da andiroba escureceu, com a claridade (L^*) passando de 38,27 (testemunha) para 26,69. Esta cor mais escura da madeira pode ser explicada pela diminuição da pigmentação amarela, representada pela coordenada b^* , e da pigmentação vermelha (coordenada a^*).

O oposto acontece com o fungo de podridão branca. A cor da madeira da andiroba tornou-se mais clara após o ataque deste fungo (L^* passou de 38,27 para 41,22) em relação à testemunha. Não houve um grande aumento dos valores da coordenada a^* nem da coordenada b^* . Para ambos os fungos, os ângulos de tinta (h^*) ajudam a entender o escurecimento e o clareamento da madeira da andiroba.

Como o L^* é influenciado pelas coordenadas cromáticas a^* e b^* , as quais caracterizam a coloração da madeira, pode-se observar como as cores do marupá e da andiroba tornaram-se mais intensas e saturadas, devido ao aumento da pigmentação amarela (b^*) e da cromaticidade (C), após o ataque do fungo *T. versicolor* (podridão branca). Por outro lado, após o ataque do fungo *G. trabeum* (podridão parda) em relação às duas espécies de madeira, foi observada uma diminuição de todos os parâmetros colorimétricos com exceção do a^* para o marupá (Tabela 5.4).

Para as duas madeiras estudadas, o ataque do fungo *T. versicolor* parece evidenciar como característica o aumento da pigmentação amarela (b^*), podendo ser explicado em parte pelo ataque deste fungo aos componentes químicos principais celulose, hemicelulose e lignina.

As Figuras 5.4, 5.5 e 5.6 ilustram as variações ocorridas nos valores dos parâmetros colorimétricos observados antes e após o ataque dos fungos *Trametes versicolor* e *Gloeophyllum trabeum*, como já explicados na Tabela 5.4.

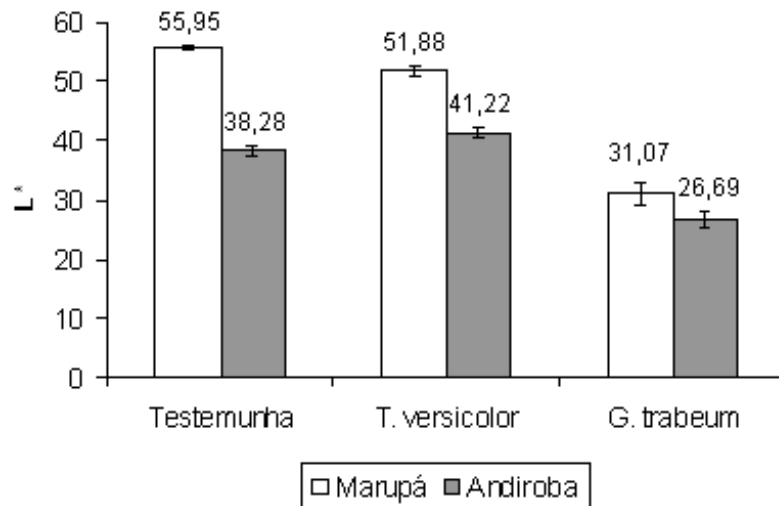


Figura 5.4 - Variação da claridade (L*) nas madeiras de marupá e andiroba na condição natural (testemunha) e após o ataque dos fungos *Trametes versicolor* (podridão branca) e *Gloeophyllum trabeum* (podridão parda).

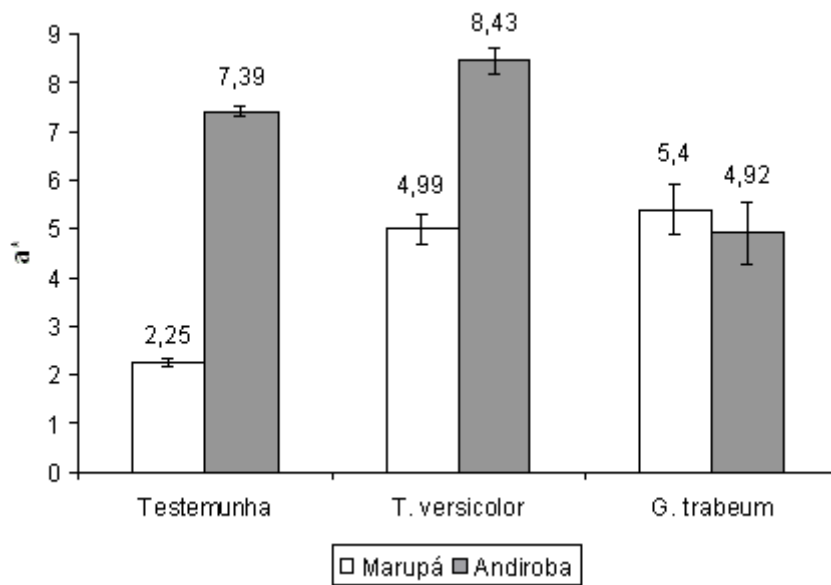


Figura 5.5 - Variação da cor vermelha (a*) nas madeiras de marupá e andiroba na condição natural (testemunha) e após o ataque dos fungos *Trametes versicolor* (podridão branca) e *Gloeophyllum trabeum* (podridão parda).

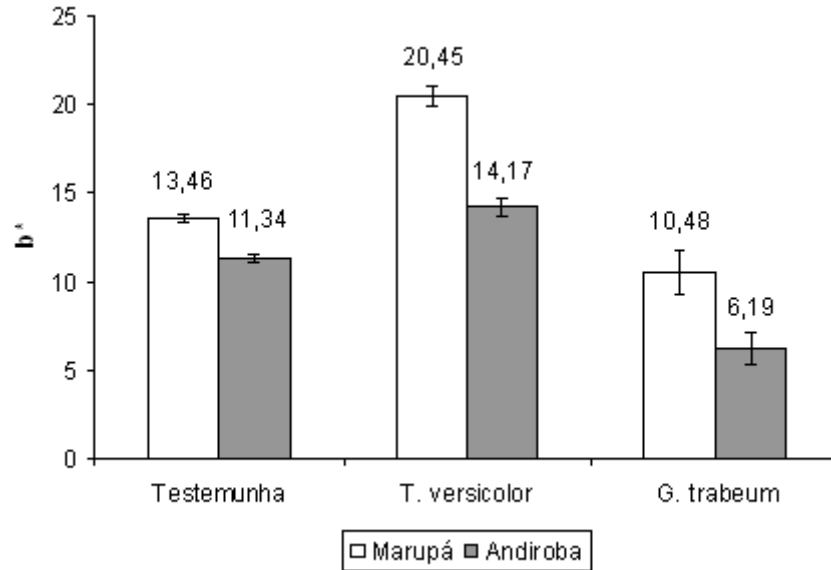


Figura 5.6 - Variação da cor amarela (b^*) nas madeiras de marupá e andiroba na condição natural (testemunha) e após o ataque dos fungos *Trametes versicolor* (podridão branca) e *Gloeophyllum trabeum* (podridão parda).

Kokutse *et al.* (2005) encontraram uma correlação significativa entre a porcentagem de perda de massa e a variável L^* , ao determinar a resistência natural da madeira de teca ao ataque de 4 espécies de fungos, entre eles o *G. trabeum*, porém, a regressão não foi significativa entre a perda de massa e as variáveis a^* e b^* para este fungo.

Gierlinger *et al.* (2003) analisaram a relação entre extrativos e a cor da madeira de uma espécie de pinus, e encontraram uma forte correlação entre a variável a^* e compostos fenólicos. Como há uma relação entre estes compostos e a resistência natural da madeira, os autores encontraram uma relação indireta entre a variável a^* e a resistência, porém os dados não foram muito consistentes, sugerindo a utilização de modelos de calibração multivariadas.

Os valores de ΔL^* , Δa^* , Δb^* e ΔE^* são apresentados na Tabela 5.5, devendo-se atentar aos sinais (+) e (-), que representam o aumento da luminosidade ($+\Delta L^*$), a redução na luminosidade ($-\Delta L^*$), manifestação mais pronunciada das cores verde ($-\Delta a^*$) e azul ($-\Delta b^*$), aumento na cor vermelha ($+\Delta a^*$) e aumento na cor amarela ($+\Delta b^*$).

Tabela 5.5 – Variação dos parâmetros colorimétricos das madeiras de marupá e andiroba após a deterioração pelos fungos de podridão branca e parda.

Espécies	Fungos	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
Marupá	<i>T. versicolor</i>	-4,07	2,74	6,99	8,65
	<i>G. trabeum</i>	-24,88	3,15	-2,98	25,33
Andiroba	<i>T. versicolor</i>	2,95	1,04	2,83	4,78
	<i>G. trabeum</i>	-11,59	-2,47	-5,16	13,02

Foi possível notar que o marupá escureceu após o ataque dos fungos, porém este escurecimento foi mais intenso após a podridão parda, como indica o ΔL^* igual a -24,88 quando comparado ao ΔL^* de -4,07 da podridão branca. As pigmentações amarelada e avermelhada ficaram mais intensas, conforme os valores positivos de Δa^* e Δb^* , exceto este último após a podridão parda. A variação total na cor (ΔE^*) foi maior após o ataque do *G. trabeum* (25,33), porém baseando-se na Tabela 4.1 de classificação da diferença de coloração, após o ataque dos dois fungos a variação total da cor foi classificada como muito apreciável.

A andiroba ficou mais clara e saturada após o ataque do fungo de podridão branca, como mostra os valores positivos de ΔL^* , Δa^* e Δb^* , e a variação total de cor foi classificada como apreciável. Por outro lado, a andiroba ficou mais escura após a podridão parda, comprovando-se esta afirmação pelo valor negativo de ΔL^* e a diminuição da coloração vermelha e amarela, com o Δa^* e Δb^* negativos. A variação total de cor foi classificada como muito apreciável.

Nas Figuras 5.7 e 5.8 são apresentadas as curvas de reflectância das espécies estudadas em sua condição natural (testemunha) e após o ataque dos fungos *Trametes versicolor* e *Gloeophyllum trabeum*.

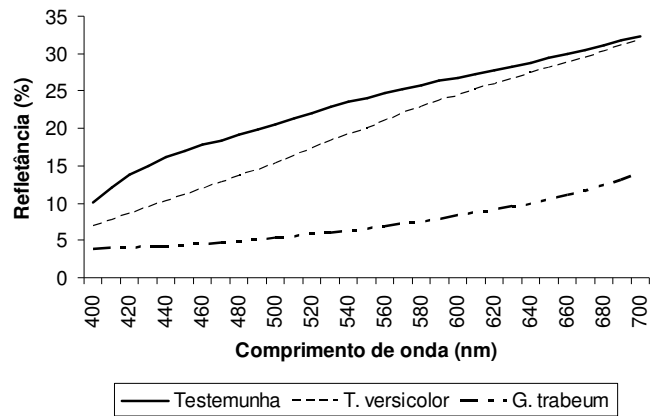


Figura 5.7 - Curvas de reflectância da madeira de marupá em condição natural (testemunha) e após o ataque dos fungos *Trametes versicolor* (podridão branca) e *Gloeophyllum trabeum* (podridão parda).

A curva de reflectância da madeira de marupá atacada pelo fungo *T. versicolor* apresenta o ligeiro escurecimento, refletindo menos a luz incidente do que a testemunha. Já nas amostras atacadas pelo fungo *G. trabeum*, é possível verificar o aumento da influência dos pigmentos vermelhos (a^*) em detrimento dos amarelos (b^*), pela inversão da inflexão da curva de reflectância.

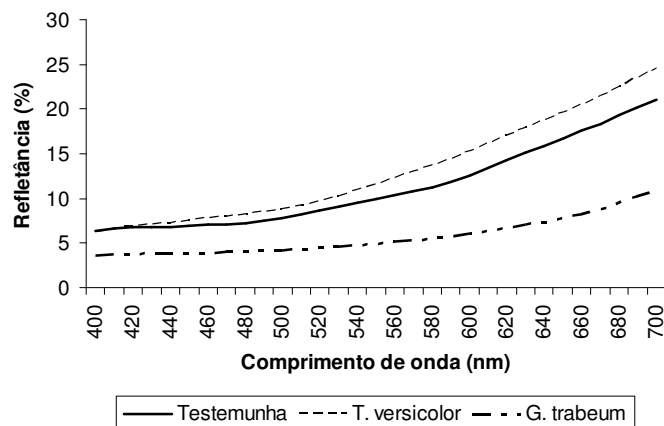


Figura 5.8 - Curvas de reflectância da madeira de andiroba na condição natural (testemunha) e após o ataque dos fungos *Trametes versicolor* (podridão branca) e *Gloeophyllum trabeum* (podridão parda).

Na curva de reflectância de andiroba atacada pelo fungo *T. versicolor* a madeira apresentou-se mais clara, refletindo mais a luz incidente, enquanto no ataque do fungo *G. trabeum* a madeira apresentou-se mais escurecida, evidenciando uma diminuição na taxa de reflexão em relação à testemunha.

5.4 ANÁLISE QUÍMICA

A Figura 5.9 apresenta os espectros obtidos através da leitura por DRIFT para ambas as espécies de madeiras submetidas ao ataque dos fungos. Estes espectros são apresentados apenas para melhor visualização e acompanhamento do comportamento dos grupamentos de componentes químicos em determinados números de onda do espectro, notadamente relacionados na literatura (PANDEY e PITMAN, 2003; SCHWANNINGER *et al.*, 2004; PANDEY e NAGVENI, 2007). Neste caso, os pontos observados foram as bandas localizadas em 1736, 1510, 1375, e 899 cm^{-1} .

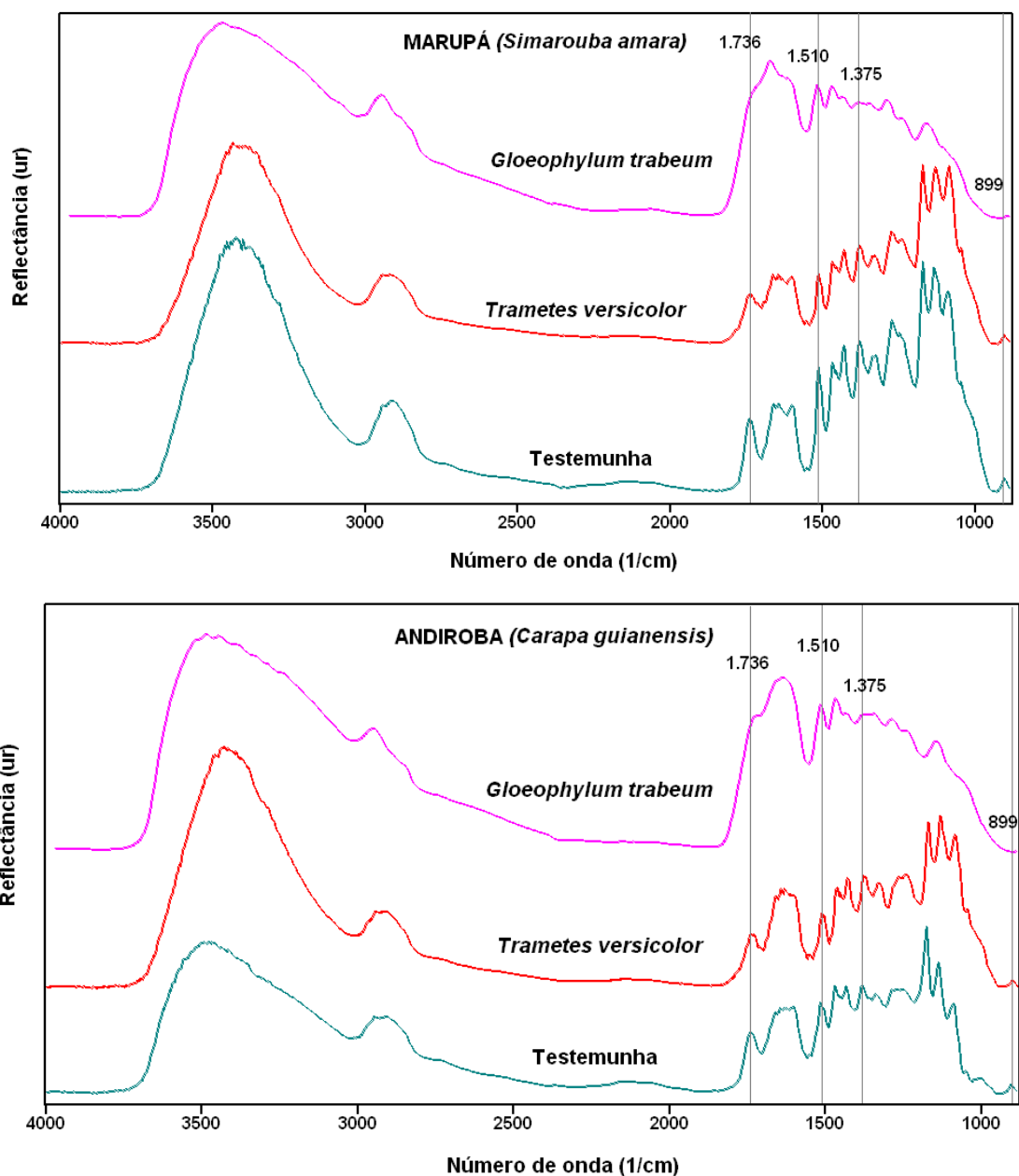


Figura 5.9 - Comportamento de quatro grupamentos químicos presentes nas madeiras de marupá e andiroba após o ataque dos fungos de podridão branca e parda em relação ao estado natural da madeira (testemunha).

Cada banda escolhida foi relacionada com um grupamento específico, assim, a banda localizada em 899 cm^{-1} foi relacionada com deformações angulares C-H em celulose. A banda em 1510 cm^{-1} foi relacionada às ligações C=C, presentes nos anéis aromáticos, utilizados como referência para avaliação da intensidade da lignina. A banda em 1375 cm^{-1} foi relacionada com deformações angulares C-H em celulose e hemiceluloses, porém foi analisada para avaliar a intensidade apenas das hemiceluloses. A banda em 1736 cm^{-1} foi relacionada com as ligações C=O não conjugadas em hemiceluloses. Porém, considerando que este modo de vibração pode ocorrer tanto nas hemiceluloses como nos extrativos, e os teores de extrativos das duas espécies estudadas são relativamente baixos e não aparecem nos espectros de reflectância, neste trabalho passou-se a relacionar esta banda somente para as hemiceluloses, sendo utilizada para avaliar a intensidade das carbonilas associadas aos aldeídos, cetonas, além de grupos acetil e carboxil, indicando a formação de cromóforos.

5.4.1 Efeito do ataque dos fungos

Como pode-se observar na Figura 5.9, o efeito dos fungos às duas espécies estudadas são semelhantes. Após o ataque do *G. trabeum*, quase todas as bandas localizadas no *fingerprint* - de 2000 à 800 cm^{-1} - descaracterizaram-se; é possível observar um grande aumento da intensidade e o envelopamento das bandas em 1736 cm^{-1} , quando ficam sobrepostas. A banda em 1510 cm^{-1} é a que fica mais nítida após o ataque deste fungo, enquanto que as bandas em 1375 e 899 cm^{-1} praticamente desaparecem, em relação às testemunhas. Após o *T. versicolor*, as bandas mantiveram uma conformação semelhante às testemunhas, porém nota-se variações nas intensidades. Lembrando que foi feito um deslocamento nos espectros no eixo y, para melhor visualização, sendo que este eixo representa a unidade relativa de reflectância.

A Tabela 5.6 mostra a variação na intensidade das bandas relacionadas à lignina, celulose, hemicelulose e carbonila para as madeiras de marupá e andiroba. O acompanhamento das variações ocorridas na madeira após o ataque dos fungos por meio da normalização dos valores pela testemunha – para cada espécie todos os valores foram divididos pela testemunha, e esta portanto se igualou à unidade - pode auxiliar o entendimento deste processo de deterioração.

Tabela 5.6 – Variação da intensidade das bandas de lignina e carboidratos para avaliar alterações nas amostras de madeira de marupá e andiroba em condição natural e após o ataque dos fungos *Trametes versicolor* (podridão branca) e *Gloeophyllum trabeum* (podridão parda).

Espécies	Fungos	Bandas (cm ⁻¹)			
		899	1510	1375	1736
marupá	Testemunha	1,00	1,00	1,00	1,00
	<i>T. versicolor</i>	0,84	0,75	0,93	1,68
	<i>G. trabeum</i>	0,50	1,50	1,12	2,67
andiroba	Testemunha	1,00	1,00	1,00	1,00
	<i>T. versicolor</i>	0,79	0,66	0,83	0,78
	<i>G. trabeum</i>	0,34	2,05	1,58	3,15

Para determinar as variações relativas das intensidades de lignina, celulose, hemicelulose e carbonila, a banda de lignina (1510 cm⁻¹) foi analisada em relação à intensidade das bandas de celulose (899 cm⁻¹), hemicelulose (1375 cm⁻¹) e carbonila (1736 cm⁻¹), como observadas na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Variação relativa na intensidade das bandas de lignina e carboidratos para avaliar alterações nas amostras de madeira de marupá e andiroba em condição natural e após o ataque dos fungos *Trametes versicolor* (podridão branca) e *Gloeophyllum trabeum* (podridão parda).

Espécies	Fungos	Relação I _{lignina} /I _{carboidrato}		
		I ₁₅₁₀ /I ₈₉₉	I ₁₅₁₀ /I ₁₃₇₅	I ₁₅₁₀ /I ₁₇₃₆
Marupá	Testemunha	10,20a	0,87a	2,05a
		(1,6) (15,5)	(0,04) (4,3)	(0,2) (9,5)
	<i>T. versicolor</i>	8,97a	0,71b	1,25b
		(1,1) (12,2)	(0,04) (6,2)	(0,4) (30,2)
	<i>G. trabeum</i>	55,29b	1,16c	1,25b
		(32,1) (58,1)	(0,1) (8,9)	(0,3) (21,3)
Andiroba	Testemunha	9,93c	0,81d	1,67c
		(1,04) (10,4)	(0,03) (4,2)	(0,2) (9,8)
	<i>T. versicolor</i>	8,35c	0,64e	1,41d
		(1,2) (14,3)	(0,04) (6,8)	(0,1) (8,5)
	<i>G. trabeum</i>	177,19d	1,04f	1,14e
		(249,7) (141)	(0,1) (10,3)	(0,2) (20,2)

I = Intensidade da banda. Valores entre parênteses são, respectivamente, desvio-padrão e coeficiente de variação (%). Para cada espécie os valores em uma coluna seguidos pela mesma letra não possuem diferença estatística pelo Teste de Tuckey a 5% de probabilidade.

Os resultados apresentados na Tabela 5.7 mostram que a deterioração do marupá causada pelo fungo de podridão branca apresentou uma leve diminuição não significativa da razão I_{1510}/I_{899} em relação à testemunha. No entanto, para as razões I_{1510}/I_{1375} e I_{1510}/I_{1736} , a diminuição da razão foi significativa em relação à testemunha. Este comportamento era esperado, mostrando que houve uma redução na disponibilidade de celulose e hemiceluloses. Este resultado pode ser observado na Tabela 5.6, onde a intensidade das bandas de celulose e hemicelulose realmente diminuíram, a uma taxa menor que a banda da lignina, o que sugere uma maior seletividade do *T. versicolor* a este composto. Fungos de podridão branca são conhecidos por deteriorar todos os constituintes da estrutura da parede celular. Os seletivos deterioram as hemiceluloses e a lignina primeiro, resultando em desfribilação causada pela dissolução da lamela média. Já os fungos não-seletivos removem a lignina e os carboidratos estruturais a uma taxa semelhante, resultando em uma deterioração homogênea da parede celular (PANDEY, 2007). Blanchette (1984) investigou a preferência de 26 espécies de fungos de podridão branca pela lignina em várias espécies de coníferas e folhosas, e concluiu que mesmo que um fungo deteriore diferentemente cada tipo de madeira, ainda persiste sua seletividade pela deslignificação.

A intensidade da banda da carbonila aumentou, devido à deterioração da lignina, e conseqüentemente houve a diminuição desta, reduzindo, portanto, a razão I_{1510}/I_{1736} (Tabela 5.7). O baixo desvio-padrão e coeficiente de variação observados para madeira de marupá sugerem um ataque discreto e homogêneo dos fungos, com exceção da razão I_{1510}/I_{899} para o fungo *Gloeophyllum trabeum*. Otjen e Blanchette (1984) explicam que o apodrecimento por fungos de podridão branca é caracterizado microscopicamente por uma remoção uniforme de todos os componentes celulares (celulose, hemicelulose e lignina). Dados indicam que as hemiceluloses são removidas junto com a lignina, talvez devido a sua relação espacial próxima da lignina dentro da parede celular (BLANCHETTE, 1984).

Já a deterioração do marupá causada pelo fungo de podridão parda resultou numa diminuição da intensidade das bandas de celulose, acompanhada pelo aumento relativo da intensidade de absorção da banda de lignina, hemicelulose e carbonila (Tabela 5.6). A intensidade média da banda de celulose em 899 cm^{-1} diminuiu pela metade, devendo-se atentar ao fato de que os dados obtidos apresentaram elevada dispersão; ao passo que a banda da lignina aumentou 50%, o que explica o grande aumento da razão I_{1510}/I_{899} e seu alto desvio-padrão e coeficiente de variação (Tabela 5.7). As bandas da hemicelulose e carbonila aumentaram, sendo a primeira de forma pouco expressiva (12%) e a segunda mais que dobrou (167%), esta possivelmente pela deterioração e/ou transformação dos carboidratos em compostos

carbonílicos, como observado na Tabela 5.6. Resultados semelhantes foram obtidos por Soares (1998); estudando os mecanismos de degradação da lignina por fungos basidiomicetos, observou que o processo oxidativo das enzimas produz, entre outros produtos, grupamentos do tipo carbonílicos.

O coeficiente de variação e o desvio-padrão muito elevado sugerem um ataque mais severo e heterogêneo do fungo *G. trabeum* (Tabela 5.7). Ilman e Highley (1989) *apud* Goodell *et al.* (2001) explicam que a deterioração causada por fungo de podridão parda não ocorre de forma homogênea, e sim de forma mais acentuada nas áreas localizadas na lamela média e nos cantos da célula. A podridão parda ataca a madeira despolimerizando os carboidratos, preferencialmente os compostos amorfos, e nos estágios iniciais, a remoção das hemiceluloses é maior que a remoção da celulose (PANDEY, 2007).

A andiroba comportou-se de forma semelhante ao marupá ao ser atacada pelo fungo de podridão branca, porém as bandas de carboidratos diminuíram a uma taxa menor que a diminuição da banda da lignina (Tabela 5.6). A razão I_{1510}/I_{899} não difere estatisticamente da testemunha, sugerindo um ataque homogêneo deste fungo (Tabela 5.7). Conforme Santana e Okino (2007), os teores de celulose, hemicelulose e lignina são bem semelhantes para a andiroba e para o marupá, sugerindo que o fungo pode ter agido de forma análoga em ambas as espécies de madeiras.

Após o ataque do fungo de podridão parda, a andiroba também apresentou grande queda na intensidade da banda da celulose (mais de 65%), enquanto a intensidade média da banda da lignina mais que dobrou (Tabela 5.6). Do mesmo modo que no marupá, as intensidades obtidas da celulose em 899 cm^{-1} para a andiroba são extremamente dispersas, sugerindo um ataque bastante heterogêneo (Tabela 5.7). Outro fator que pode ter contribuído para esta grande dispersão dos dados pode estar relacionado com a alta sensibilidade da técnica DRIFT em relação às variações na superfície da amostra, que foram intensificadas após o ataque do fungo. Anderson *et al.* (1991) sugeriram a diluição da serragem de madeira em uma matriz não-absorvedora, por exemplo o KBr, para diminuir as anomalias nos espectros obtidos em blocos de madeira. A intensidade da banda da hemicelulose em 1375 cm^{-1} teve um aumento de quase 60% (Tab. 5.6), porém foi menor que o aumento da lignina. A intensidade da banda da carbonila teve um aumento superior a 200%, que está relacionado com a redução na razão I_{1510}/I_{1736} após o ataque do fungo, a qual deveu-se mais ao aumento da banda da carbonila que o aumento da banda da lignina.

Resultados semelhantes foram encontrados em Pandey e Nagveni (2007), trabalhando com *Pinus roxburghii* e *Hevea brasiliensis* atacados pelo fungo de podridão parda *Polyporus*

meliae e pelos de podridão branca *Trametes versicolor* e *Trametes hirsuta*. A modificação química foi monitorada pela espectroscopia FTIR, e os resultados mostraram que os dois fungos *Trametes* preferiram deteriorar a lignina, tendo sido observado uma redução na intensidade relativa das bandas de lignina. Já a podridão parda levou a um aumento progressivo da lignina, evidenciado pelo aumento na intensidade relativa das bandas de lignina e a correspondente diminuição na intensidade das bandas de carboidratos.

5.4.1.1 Perda de massa e variação relativa da intensidade das bandas

Para se ter uma maior dimensão sobre as interações entre as modificações ocorridas devido à deterioração, as Figuras 5.10, 5.11 e 5.12 mostram a relação entre a perda de massa e as variáveis químicas.

Pode-se observar nas Figuras 5.10 e 5.11 a uniformidade da deterioração causada pelo fungo de podridão branca e a heterogeneidade da deterioração causada pelo fungo de podridão parda em ambas as madeiras, o que corrobora com o que é encontrado na literatura acerca das características do ataque de cada tipo de fungo. Nota-se na Figura 5.10 como a razão I_{1510}/I_{899} manteve-se homogênea após o ataque do fungo de podridão branca nas duas espécies de madeira, ilustrando a diferença não-significativa com as testemunhas (Tab. 5.7). Também pode-se observar como a alta dispersão alterou a nuvem de dados referentes à podridão parda. A Figura 5.11 reflete o comportamento observado para os fungos de podridão branca (diminuição da intensidade das bandas de lignina e hemiceluloses) e podridão parda (aumento da intensidade dessas bandas). A nuvem de pontos apresentada na Figura 5.12, em relação ao marupá, mostra uma proximidade entre os dados obtidos, que pode ser devido a razão I_{1510}/I_{1736} ter sido a mesma após o ataque de ambos os fungos conforme visto na Tabela 5.8, bem como a perda de massa destas espécies terem sido muito próximas (Figura 5.1). Já para a andiroba, os dados apresentados mostram uma dispersão das nuvens de dados, a qual pode ser devida à variação dos valores de perda de massa, observada após o ataque de ambos os fungos.

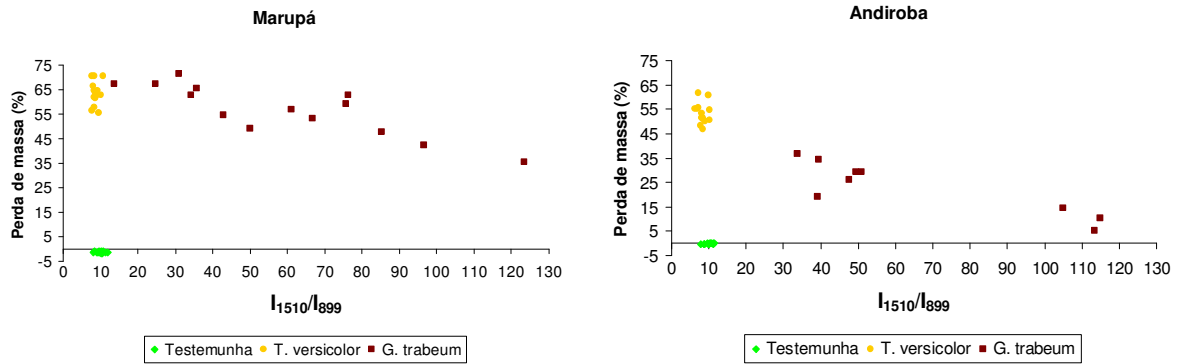


Figura 5.10 – Interação entre a perda de massa e razão I_{1510}/I_{899} após o ataque dos fungos *Trametes versicolor* (podridão branca) e *Gloeophyllum trabeum* (podridão parda) nas amostras de madeira de marupá e andiroba.

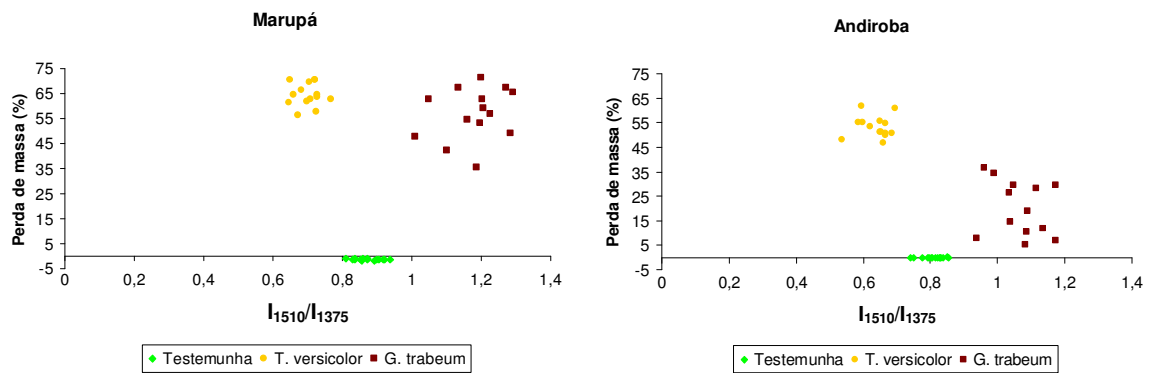


Figura 5.11 – Interação entre a perda de massa e razão I_{1510}/I_{1375} após o ataque dos fungos *Trametes versicolor* (podridão branca) e *Gloeophyllum trabeum* (podridão parda) nas amostras de madeira de marupá e andiroba.

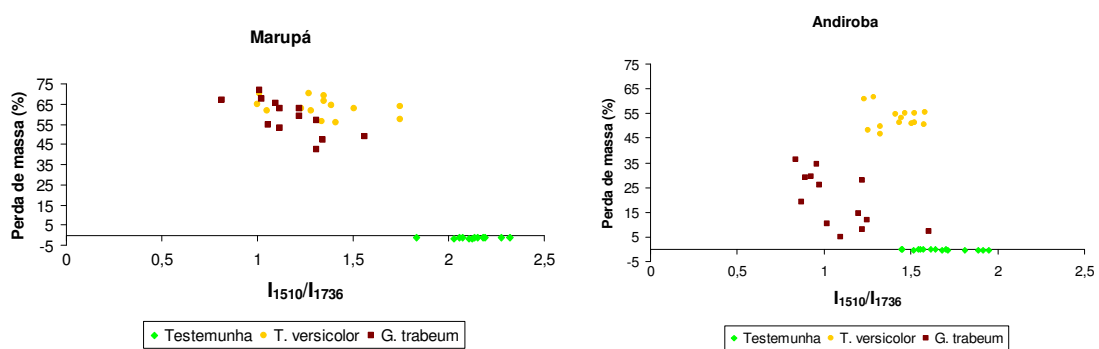


Figura 5.12 – Interação entre a perda de massa e razão I_{1510}/I_{1736} após o ataque dos fungos *Trametes versicolor* (podridão branca) e *Gloeophyllum trabeum* (podridão parda) nas amostras de madeira de marupá e andiroba.

5.4.1.2 Parâmetros colorimétricos e variação relativa da intensidade das bandas

As interações entre a variação total de cor (ΔE^*) e a razão da relação entre a lignina e a celulose, hemicelulose e carbonilas para as madeiras de marupá e andiroba são apresentadas nas Figuras 5.13, 5.14 e 5.15.

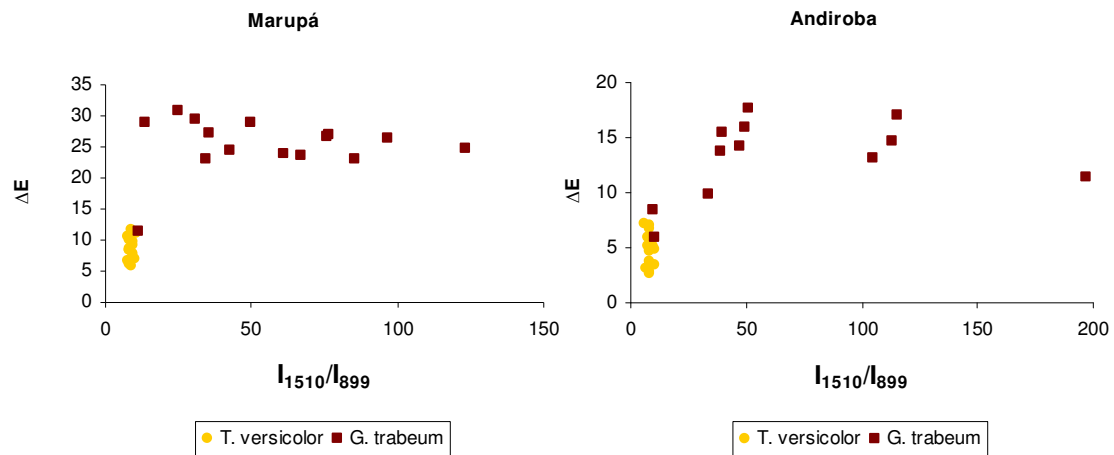


Figura 5.13 – Interação entre a variação total de cor e razão I_{1510}/I_{899} após o ataque dos fungos *Trametes versicolor* (podridão branca) e *Gloeophyllum trabeum* (podridão parda) nas amostras de madeira de marupá e andiroba.

Na Figura 5.13, para o fungo *G. trabeum*, nota-se novamente a grande dispersão dos dados tanto para a razão I_{1510}/I_{899} quanto para a variação da cor (ΔE^*). Esta dispersão pode estar associada à perceptível coloração heterogênea principalmente na madeira de andiroba (Figura 5.16). Já o *T. versicolor* promoveu uma alteração total de cor mais discreta e uniforme. A Figura 5.14 foi a que apresentou menor dispersão dos dados, sendo possível observar separadamente os fungos, enquanto uma maior dispersão pode ser observada na razão I_{1510}/I_{1736} . De maneira geral, o fungo *G. trabeum* apresentou uma maior dispersão da variação total da cor (ΔE^*) para ambas as espécies de madeiras.

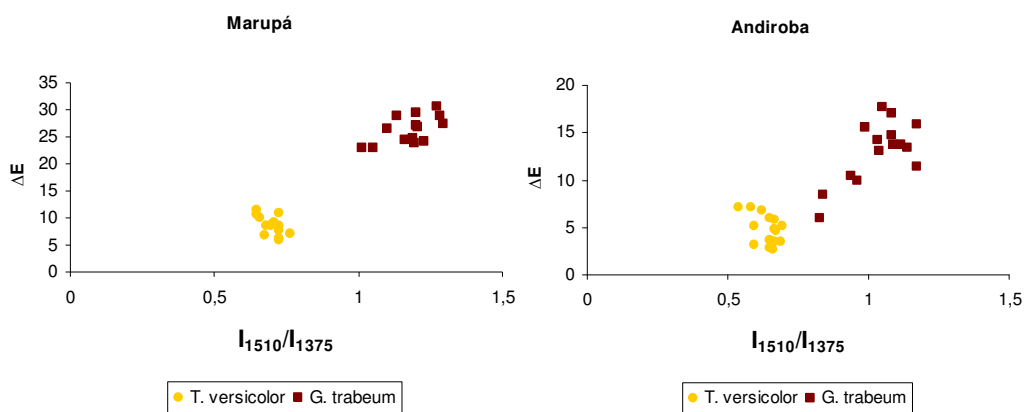


Figura 5.14 – Interação entre a variação total de cor e razão I_{1510}/I_{1375} após o ataque dos fungos *Trametes versicolor* (podridão branca) e *Gloeophyllum trabeum* (podridão parda) nas amostras de madeira de marupá e andiroba.

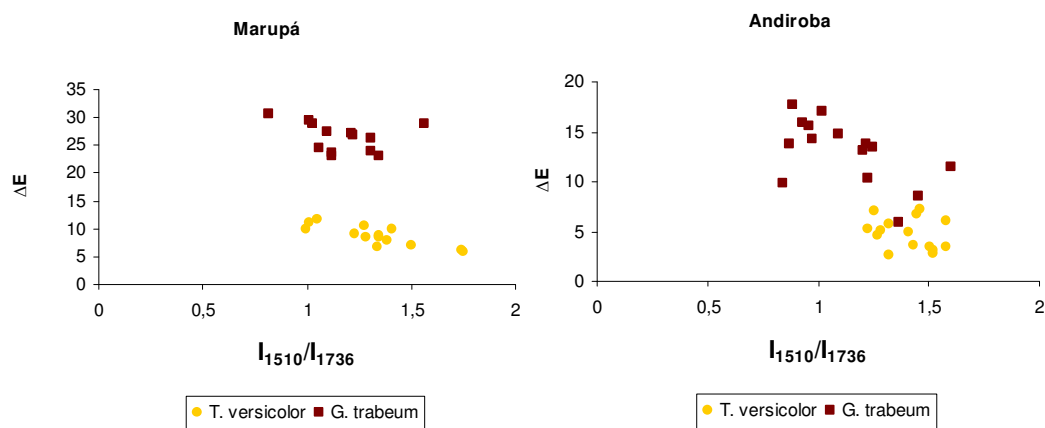


Figura 5.15 – Interação entre a variação total de cor e razão I_{1510}/I_{1736} após o ataque dos fungos *Trametes versicolor* (podridão branca) e *Gloeophyllum trabeum* (podridão parda) nas amostras de madeira de marupá e andiroba.

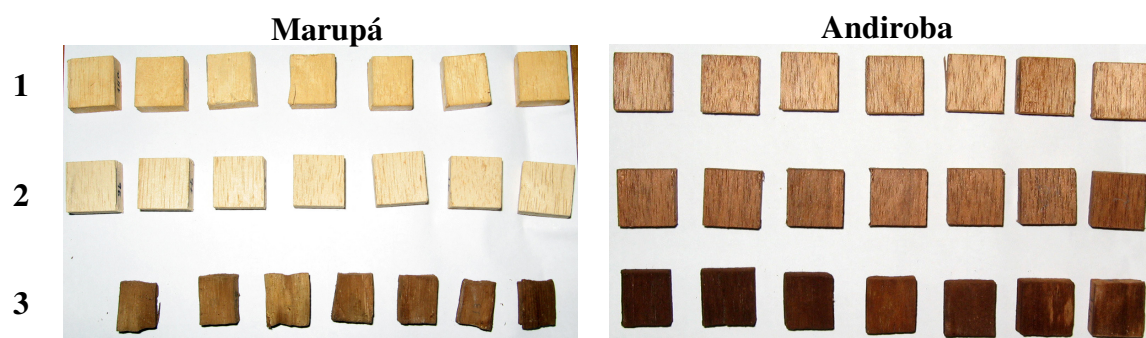


Figura 5.16 – Aspecto das amostras de marupá e andiroba antes (2) e após o ataque dos fungos *T. versicolor* (podridão branca) (1) e *G. trabeum* (podridão parda) (3).

6 CONCLUSÕES

A madeira de marupá mostrou-se não resistente ao ataque dos fungos *Gloeophyllum trabeum* (podridão parda) e *Trametes versicolor* (podridão branca).

A madeira de andiroba foi classificada como resistente ao ataque do fungo *Gloeophyllum trabeum* (podridão parda) e não resistente ao fungo *Trametes versicolor* (podridão branca).

Ambas as espécies de madeira se apresentaram mais escuras após o ataque do fungo *Gloeophyllum trabeum* de podridão parda, com o marupá apresentando $L^* = 31,07$, $a^* = 5,40$, $b^* = 10,48$, $C^* = 11,84$ e $h^* = 62,22$ e a andiroba apresentando $L^* = 26,69$, $a^* = 4,52$, $b^* = 6,19$, $C^* = 7,97$ e $h^* = 50,44$.

Após o ataque do fungo *Trametes versicolor* a madeira da andiroba apresentou-se mais clara, com $L^* = 41,22$, $a^* = 8,43$, $b^* = 14,17$, $C^* = 16,51$ e $h^* = 59,27$; o marupá escureceu ligeiramente, apresentando $L^* = 51,88$, $a^* = 4,99$, $b^* = 20,45$, $C^* = 21,05$ e $h^* = 76,30$.

A colorimetria mostrou ser uma técnica eficiente para determinar e diferenciar o ataque de fungos de podridão branca e parda nas madeiras de marupá e andiroba.

Em ambas as espécies de madeira houve uma redução na intensidade das bandas de celulose, hemicelulose e lignina após o ataque do fungo *Trametes versicolor*, bem como uma redução na intensidade da banda de celulose após o ataque do fungo *Gloeophyllum trabeum*, com a banda da lignina mantendo-se a mesma e por vezes aumentando em função da razão entre as bandas da lignina e carbonilas.

A técnica da espectrofotometria ou espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier mostrou-se eficiente para determinar e diferenciar o ataque dos fungos de podridão branca e parda nas madeiras de marupá e andiroba.

De uma forma geral, as técnicas da colorimetria e do infravermelho médio mostraram-se eficientes para a caracterização do ataque dos fungos *T. versicolor* e *G. trabeum* nas madeiras de marupá e andiroba.

7 RECOMENDAÇÕES

Sugere-se, ao utilizar a técnica do infravermelho, o emprego de técnicas que diminuam as variações inerentes à superfície de uma amostra de madeira íntegra, como por exemplo, a utilização do pó de madeira prensado e disperso em KBr.

Recomenda-se a realização de testes químicos tradicionais para identificar e mensurar a quantidade de componentes principais e extrativos, antes e após o ataque de fungos apodrecedores.

Sugere-se ainda o monitoramento do experimento ao longo do período de ataque dos fungos, obtendo-se os dados a cada semana, e assim construir um modelo que represente as variações químicas e colorimétricas da madeira.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS (ABRAF). **Anuário Estatístico da ABRAF 2009** – ano base 2008. Disponível em: <<http://www.abraflor.org.br/estatisticas/ABRAF09-BR.pdf>>. Acesso em: maio de 2009.

ABREU, H.S. *et al.* Métodos de análise em química da madeira. **Floresta e Ambiente**, Série Técnica. 2006. p.01-20.

ALVES, M. V. da S.; MENDES, A. de S. **Biodegradação e Preservação da Madeira**. Brasília: LPF, 2002. 41 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard test method of accelerated laboratory test of natural decay resistance of woods. ASTM D 2017. **Annual book of ASTM standards**. ASTM, West Conshohocken, PA. 2005.

ANDERSON, T. *et al.* Anomalies in diffuse reflectance infrared spectra of wood and wood polymers. **J. Mol. Structure**, v. 249, p. 257-275, 1991.

ANDRADE, A.S. **Qualidade da madeira, celulose e papel em *Pinus taeda* L.:** influência da idade e classe de produtividade. Dissertação (Mestrado). Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná. 107p. 2006.

ARCHIBALD, F.S. *et al.* Kraft pulp bleaching and delignification by *Trametes versicolor*. **Journal of Biotechnology** v. 53, n.2-3, p. 215–236, 1997.

BARKER, B.; OWEN, N.L. Identifying softwoods and hardwoods by infrared spectroscopy. **J. Chem.**, v. 76 (12), p. 1706-1709, 1999.

BARRETO, C.C.K.; PASTORE, T.C.M. Resistência ao intemperismo de quatro madeiras tropicais: o efeito dos extrativos. **Ciência Florestal**, v.19, n.1, p.23-30, 2009.

BARRICHELO, L.E.G. *et al.* Estudo da variação longitudinal da massa específica básica de *Eucalyptus* spp. **Silvicultura**, v.8, n.28, p.726-31, 1983.

BIERMANN, C.J., **Handbook of Pulping and Papermaking**. San Diego. Academic Press. ed.2, 754p. 1996.

BILLMEYER, F. W. JR.; SATZMAN, M. **Principles of colour technology**. New York: John Wiley, 1981.

BLANCHETTE, R. A. Screening wood decayed by white rot fungi for preferential lignin degradation. **Applied and Environmental Microbiology**, n. 48, p.647-653, 1984.

BLANCHETTE, R. A. *et al.* Detection of Lignin Peroxidase and Xylanase by Immunocytochemical Labeling in Wood Decayed by Basidiomycetes. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 55, n. 6, p. 1457-1465, 1989.

BODIG, J. **Mechanics of wood and wood composites**. New York. Van Nostrand Reinhold. 712p. 1993.

BRAGA, J.W.B. **Avaliação de figuras de mérito em calibração multivariada, aplicada na determinação de carbamazepina por espectroscopia no infravermelho próximo e médio**. Dissertação (Mestrado), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. São Paulo, 2004.

BURGER, L.M.; RICHTER, H. G. **Anatomia da madeira**. São Paulo: Nobel, 1991. 154p.

CALDEIRA, A.F. *et al.* **NIR On-Line**: An innovation in the VCP wood yard. International Colloquium on Eucalyptus Kraft Pulp. 3. Belo Horizonte, 2007.

CALIL JUNIOR, C.; MINÁ, A.J.S. Vibração transversal: um método eficiente para classificação de peças estruturais de madeira. Campina Grande – PB: **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.7, n.2, p.335-338, 2003.

CAMARGOS, J. A. A. **Colorimetria Quantitativa Aplicada na Elaboração de uma Tabela de Cores para Madeiras Tropicais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal). Universidade de Brasília. Brasília, 1999. 99f.

CAMARGOS, J. A. A.; BARROS, M. G. **Colorimetria e Desenho de Madeiras de Lyptus** – Relatório Final – Cliente: Aracruz Celulose. Brasília: Funtec – Fundação de Tecnologia Florestal e Geoprocessamento, 2000.

CAMARGOS, J. A. A.; GONÇALEZ, J. C.; A colorimetria aplicada como instrumento na elaboração de uma tabela de cores de madeira. **Brasil Florestal**. n. 71, Brasília: MMA, 2001.

CARREIRA, M.R. *et al.* Classificação de peças estruturais de *Pinus* sp por ultrassom. **Anais... 17 CBECIMat** – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR. p. 8316-8328, 2006.

CARRUYO, L. J. *Carapa guianensis* Aublet. In: SIMPOSIO INTERNACIONAL SOBRE PLANTAS DE INTERES ECONOMICO DE LA FLORA AMAZONICA, 1972, Belém. **Anais...** Turrilaba, Costa Rica. Parte 1: Informacion General. Unidad de Documentacion, 1972, p. 249-254.

CHUDNOFF, M. **Tropical Timbers of the World**. USDA Forest Service, Ag. Handbook, n.607, 1984.

COATES, J. Vibrational Spectroscopy: Instrumentation for Infrared and Raman Spectroscopy, **Appl. Spectr. Rev.**, v.33, p.267, 1998.

COLOM, X. *et al.* Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 53, p. 543-549, 2003.

COSTA, A.F. **Utilização de interações entre produtos químicos preservantes no desenvolvimento de formulações para a prevenção de fungos manchadores e emboloradores na madeira**. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1999. 103f.

CRUZ, M.L.R.; FINGER, Z.; LOGSDON, N.B. Marupá: Descrição dendrológica e caracterização física. In: ENCONTRO BRASILEIRO EM MADEIRAS E EM ESTRUTURAS DE MADEIRA (X EBRAMEM), 2006, São Paulo. **Anais...** São Paulo, 2006.

DEON, G. *et al.* Influence des extraits naturels Du bois sur as résistance a la pourriture. **Revue Bois et Forêts des Tropiques**, n.191, p.75-90, 1980.

DUFOSSÉ, L. *et al.* **Assessment of the colouring strength of *Brevibacterium linens* strains**: spectrophotometry versus total carotenoid extraction/quantification. *J. Dairy Sci.*, v. 84, p. 354-360, 2001.

DUMONCEAUX, T.J. *et al.* Cloning and sequencing of a gene encoding cellobiose dehydrogenase from *Trametes versicolor*. **Gene**, v. 210, n. 2, p. 211–219, 1998.

EMBRAPA. **Andiroba**: Características gerais da espécie *Carapa guianensis*. Disponível em: <http://dendro.cnptia.embrapa.br/Agencia1/AG01/arvore/AG01_32_309200411812.html>. Acesso em: ago. 2007.

FACKLER, K. *et al.* Lignin degradation by white rot fungi on spruce wood shavings during short-time solid-state fermentations monitored by near infrared spectroscopy. **Enzyme and Microbial Technology**, n.39, p. 1476–1483, 2006.

FAIX, O. Condensation indices of lignins determined by FTIR-spectroscopy. **Holz als Rohund Werkstoff**, v. 49, p. 356, 1991.

FAIX, O.; BÖTTCHER, J.H. The influence of particle size and concentration in transmission and diffuse reflectance spectroscopy of wood. **Holz als Roh-und Werkstoff**. v. 50, p.221–226. 1992.

FEIST, W.C.; HON, D.N.S. **Chemistry of weathering e protection**. In: ROWELL, R.M. The chemistry of solid wood. Washington D.C.: Am. Chem. Soc, 1984.

FERRAZ, A. *et al.* Estimating the chemical composition of biodegraded pine and eucalyptus wood by DRIFT spectroscopy and multivariate analysis. **Bioresource Technology**, v.74, p.201-212, 2000.

FERREIRA, M.; SIMÕES, J.W. Formação de população base de *Eucalyptus pilularis* Smith, visando produção de madeira para usos múltiplos. **Scientia Forestalis**. São Paulo: IPEF-Esalq n. 47, p. 1-21, 1994.

FINDLAY, W. P. K. The nature and durability of wood. In: FINDLAY, W. P. K. (Ed.). **Preservation of timber in the tropics**. Dordrecht: Martinus Nijhoff/ Dr. W. Junk Pub., 1985. p. 1-13.

GIERLINGER, N. *et al.* Colour of larch heartwood and relationships to extractives and brown-rot decay resistance. **Trees**, v. 18, p.102–108. 2004.

GOODELL, B; XU, G. Mechanisms of wood degradation by brown-rot fungi: chelator-mediated cellulose degradation and binding of iron by cellulose. **Journal of Biotechnology**, n.87, p. 43–57, 2001.

GONÇALEZ, J.C. **Caracterization technologique de quatre especes peu connues de la foret amazonienne: anatomie, chimie, couleur, propriétés physiques et mécaniques**. Thèse de Doctorat. Ministère de l’Agriculture et de la Peche, Nancy, 446p., 1993.

GONÇALEZ, J. C. *et al.* Colorimetria quantitativa: uma técnica objetiva de determinar a cor da madeira. **Brasil Florestal**. n. 72, Brasília: MMA, 2001.

GONÇALEZ, J. C.; MACEDO, D. G. **Colorimetria Aplicada a Madeira de Eucalipto**. II MADETEC. Belo Horizonte-MG, 2003.

GOUVEIA, F.N. **Aplicação de tratamentos térmicos para estabilização colorimétrica de madeiras tropicais**. Tese (Doutorado). Universidade de Brasília. Brasília, 2008. 133f.

HIGHLEY, T. L.; ILLMAN, B. L. Changes in Cell Wall Components of White Pine and Maple by White-Rot Fungi. **Biodeterioration Research** 3. New York: Plenum Press, p. 349-360, 1990.

ILLMAN, B.S.; HIGHLEY, T.L. Decomposition of wood by brown-rot fungi. In: O'Rear, C.E., Llewellyn, G.C. (Eds.), **Biodeterioration Research** 2. Plenum Press, New York, pp. 465-484. 1989.

JANIN, G. La couleur du bois, um facteur clé de qualité. **Mesures**, n.17, p.61-65, 1986.

JESUS, M.A.; ABREU, R.L.S. Durabilidade natural da madeira de pupunha (*Bactris gasipaes* Kunth). a fungos. **Acta Amazônica**, v.32, n.4. p.663-675. 2002.

JORGE, C. Análise Instrumental - Espectroscopia de absorção de IV por transformada de Fourier. **Química e Derivados**. n. 422. 2004.

KELLEY, S.S. *et al.* Use of NIR and pyrolysis-MBMS coupled with multivariate analysis for detecting the chemical changes associated with brown-rot biodegradation of spruce Wood. **FEMS Microbiology Letters**, n.209, p.107-111. 2002.

KLOCK, U. *et al.* **Química da Madeira**. ed.3. Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2005.

KOKUTSE, A.D. *et al.* Decay resistance of Togolese teak (*Tectona grandis* L.f) heartwood and relationship with colour. **Trees**, v. 20, p.219-223. 2006

KOLLMANN, F.F.P. **Tecnología de la madera y sus aplicaciones**. Madrid. Tomo I. Instituto Forestal de Investigaciones y Experiencias y Servicio de la Madera. 647p. 1959.

KRISHNA PRASAD, K.M.M. *et al.* Basic aspects and applications of tristimulus colorimetry. **Talanta**, v. 43, p. 1187-1206, 1996.

KUKACHKA, B.F. **Marupa: *Simarouba amara***. Simaroubaceae. Forest Products Laboratory, Forest Service, U.S. Department of Agriculture. Foreign Wood Series, n. 1965. 1960.

KUNZ, A. *et al.* Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, jan./fev. 2002.

LEITE, A. M. C. **Ecologia de *Carapa guianensis* Aublet.** (MELIACEAE) “ANDIROBA”. 1997. 180 f. Tese (Doutorado em Biologia Ambiental) Universidade Federal do Pará e do Museu Paraense Emilio Goeldi, Belém, 1997.

LELIS, A.T. *et al.* **Biodeterioração de madeiras em edificações.** São Paulo: IPT, 2001. 54p.

LEPAGE, E. S. **Manual de preservação de madeiras.** São Paulo: IPT, 1986. v. 1. 342 p.

LI, J.; LI, S. Pyrolysis of medium density fiberboard impregnated with phenol–formaldehyde resin. **Journal Wood Science**, n.52, p.331–336, 2006.

LPF. **Banco de Dados de Espécies de Madeiras Brasileiras.** Disponível em: <www.ibama.gov.br/lpf/madeira>. Acesso em: jul. 2008.

MADY, F. T. M. **Conhecendo a madeira:** informações sobre 90 espécies comerciais. Manaus: Sebrae, 2000.

MAGALHÃES, W.L.E. *et al.* Determinação de propriedades de madeira através do infravermelho próximo. In: CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 8., 2003, São Paulo. Benefícios, produtos e serviços da floresta: oportunidades e desafios do século XXI: **Anais...** São Paulo: Sociedade Brasileira de Silvicultura: Sociedade Brasileira de Engenheiros Florestais, 2003.

MATUANA, L.M. *et al.* Surface characterization of esterified cellulosic fibers by XPS and FTIR spectroscopy. **Wood Sci. Technol**, v. 35, p. 191-201, 2001.

MELO, J.E. de. *et al.* Classes de massa específica para madeiras da Amazônia brasileira. In: **Anais...** 6. Congresso Florestal Brasileiro, v.3, p.695-699, 1990.

MICHELL, A.J. Infrared spectroscopy Fourier Transformed – new applications in wood and pulping chemistry. **Appita Journal**, v. 41, p. 375-380, 1988.

MICHELL, A.J.; HIGGINS, G.H. **Infrared spectroscopy in Australian Forest Products Resesarch.** CSIRO Forestry and Forest Products, Melbourne, Austrália, 2002.

MITSUI, K. TSUCHIKAWA, S. Low atmospheric temperature dependence on photodegradation of wood. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**. V. 81. 2005. p.84-88.

- MOORE, A.K.; OWEN, N. L. Infrared spectroscopic studies of solid wood. **App. Spectroscopy. Reviews**, v. 36 (1), p. 65-86, 2001.
- MORI, C. L. S. O. *et al.* Caracterização da cor da madeira de clones de híbridos de *Eucalyptus* spp. **Revista Cerne**. Lavras-MG: Universidade Federal de Lavras. v. 11, n.2, p.137-146, 2005.
- MORI, C. L. S. O. *et al.* Colorimetria aplicada a determinação da cor da madeira de *Eucalyptus* spp. In: ENCONTRO BRASILEIRO EM MADEIRAS E EM ESTRUTURAS DE MADEIRA (IX EBRAMEM), 2004, Cuiabá. **Anais...** Cuiabá, 2004. CD-ROM.
- MORI, C. L. S. O. *et al.* Características tecnológicas na cor da madeira de eucaliptos. **Ciência Florestal**. Santa Maria-RS: Universidade Federal de Santa Maria. v. 14, n.2, 2004, p.123-132.
- MÜLLER, U. *et al.* Yellowing and IR-changes of spruce wood as result of UV-irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology**, v. 69, p. 97 – 105. 2003.
- NATUSCIENCE. Disponível em:<<http://www.andiroba.com.br/NatuTextos.htm>>. Acesso em: 10 dez. 2007.
- NAULT, J.R.; MANVILE, J.F. Species differentiation of two common lumber mixes by diffuse reflectance fourier transform infrared (DRIFT) spectroscopy. **Wood and Fiber Science**, v. 29, p. 2-9, 1997.
- NISGOSKI, S. **Espectroscopia no infravermelho próximo no estudo de características da madeira e papel de *Pinus taeda* L.** Tese (Doutorado). Curitiba: Universidade Federal do Paraná: 2005.
- NZOKOU, P. *et al.* Natural decay resistance of LVL made of veneers from durable and non-durable wood species. **Holz als Roh- und Werkstoff**, n. 63, p. 173-178, 2005.
- OLIVEIRA, E.C. Transformada de Fourier em instrumentação analítica. **Revista Metrologia & Instrumentação**. 2009.
- OLIVEIRA, J.T.S. **Caracterização da madeira de eucalipto para construção civil.** São Paulo, 1997. 429f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade de São Paulo.
- OLIVEIRA, J.T.S.; SILVA, J.C. Variação radial da retratibilidade e massa específica básica da madeira de *Eucalyptus saligna* Sm. **Revista Árvore**. v. 27, n. 3. Viçosa-MG: Universidade Federal de Viçosa, 2003.

OLIVEIRA, J.T.S. *et al.* Influência dos extrativos na resistência ao apodrecimento de seis espécies de madeira. **Revista Árvore**. v. 29, n. 5. Viçosa-MG: Universidade Federal de Viçosa, 2005.

OLIVEIRA, J. T. *et al.* Resistência natural da madeira de sete espécies de eucalipto ao apodrecimento. **Revista Árvore**. v.29, n.6, 2005.

OTJEN, L.; BLANCHETTE, R.A. *Xylobolus frustulatus* decay of oak: patterns of selective delignification and subsequent cellulose removal. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 47, p.670-676, 1984.

OWEN, N.L.; THOMAS, D.W. Infrared studies of “Hard” and “Soft” woods. **Applied Spectroscopy**. v. 43, n. 3, 1989.

PAES, J. B. Resistência natural da Madeira de *Corymbia maculata* (Hook.) K. D. Hill e L.A.S. Johnson a fungos e cupins xilófagos, em condições de laboratório. **Revista Árvore**. Viçosa-MG, Universidade Federal de Viçosa, v. 26, n. 6, 2002.

PAES, J.B. *et al.* Resistência semi-árido brasileiro a fungos xilófagos em condições de laboratório. **Revista Árvore**, Viçosa (MG), v.28, n.2, p. 275-282, 2004.

PAES, J.B. *et al.* Resistência natural de nove espécies de madeiras do semi-árido brasileiro a fungos causadores da podridão-mole. **Revista Árvore**, Viçosa, v.29, n.3, p. 365-371, 2005.

PANDEY, K.K.; NAGVENI, H.C. Rapid characterization of brown and white rot degraded chir pine and rubberwood by FTIR spectroscopy. **Holz Roh Werkst**, v.65, p.477-481, 2007.

PANDEY, K. K.; PITMAN A. J. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v.52, p.151 – 160, 2003.

PANSHIN, A.J.; DE ZEEUW, C. **Textbook of wood technology**. New York: Mc Graw Hill, ed.3, 705p. 1970.

PANSHIN, A.J.; DE ZEEUW, C. **Textbook of wood technology**. New York: Mc Graw Hill, ed.4, 722p. 1980.

PANTOJA, P.A. **Aplicação da espectroscopia de infravermelho próximo na caracterização da carga de petróleo para o processo de destilação atmosférica.** Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 88p. 2006.

PASTORE, T.C.M. **Estudos do efeito da radiação ultravioleta em madeiras por espectroscopias RAMAN (FT-RAMAN), de refletância difusa no infravermelho (DRIFT) e no visível (CIE-L*a*b*).** Tese (Doutorado). Universidade de Brasília, 2004.

PILKINGTON. **NSG Group Flat Glass Business.** Disponível em: <<http://www.pilkington.com/the+americas/brazil/portuguese/default.htm>>. Acesso em: junho de 2009.

POPE, J. M. Near-infrared spectroscopy of wood products. In: CONNERS, T. E.; BANERJEE, S. (Ed.). Surface analysis of paper. Boca Raton: **CRC Press**, p. 142-151. 1995.

PROMAMAZONIA. **Características básicas de la especie de marupa.** 2006. Disponível em: <<http://www.iiap.org.pe/promamazonia/SCientifico/Principal.aspx>>. Acesso em: agosto de 2007.

RAYNER, A. D. M.; BODDY, L. Fungal Decomposition of Wood – Its Biology and Ecology. **Great Britain:** John Wiley e Sons, 1988.

REMADE. **Grupamento por massa específica das principais espécies de madeiras brasileiras (g/m³).** Disponível em: <http://www.remade.com.br/br/madeira_serrada.php?num=2&title=Grupamento%20por%20massa%20espec%EDfica>. Acesso em: maio de 2009.

REVILLA, J. **Plantas da Amazônia:** oportunidades econômicas e sustentáveis. Manaus: Programa de Desenvolvimento Empresarial e Tecnológico, 2000. 405 p.

RIBEIRO, P.G. **Utilização de técnicas não destrutivas para caracterização de madeiras de *Pinus caribaea* Var. *hondurensis* e de *Eucalyptus grandis*.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal). Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 114p. 2009.

RICHTER, H.G.; BURGER, L..M. **Anatomia da Madeira.** 2. ed. Curitiba: Universidade Federal do Paraná - UFPR, 1978. 78p.

ROSS, R.J. *et al.* Nondestructive evaluation of Wood. **Forest Products Journal**, Madison, v.48, n.1, p.14-19, 1998.

ROSS, R.J. *et al.* Wood and timber condition assessment Manual. **Forest Products Journal**, Madison, 2004.

ROSS, R.J.; BRASHAW, B.K. Structural condition assessment of in-service wood. **Forest Products Journal**, v.56, n.6, ABI/INFORM Global, p.4, 2006.

SAMPAIO, P. de T. B. Andiroba (*Carapa guianensis*). In: CLAY, J. W.; SAMPAIO, P. de T. B.; CLEMENT, C. R. **Biodiversidade Amazônica: exemplos e estratégias de utilização**. Manaus: Programa de Desenvolvimento Empresarial e Tecnológico. 2000, p. 243-251.

SANTANA, M.A.E.; OKINO, E.Y.A. Chemical composition of 36 Brazilian Amazon forest wood species. **Holzforchung**, Berlin. v.61, p.469-477. 2007.

SANTOS, Z. M. **Avaliação da durabilidade natural da madeira de *Eucalyptus grandis* W. Hill: Maiden em ensaios de laboratório**. 1992. 75f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1992.

SANTOS, R.B. *et al.* Utilização de cavacos para análises por espectroscopia de infravermelho próximo (NIR), **Revista O Papel**, 2006.

SAPERS, G.M. Color characteristics and stability of nonbleeding cocktail cherries dyed with carotenoid-pigments. **J. Food Sci.**, v. 59, p. 135-138, 1994.

SCHWANNINGER, M.; HINTERSTOISSER, B. Klason lignin: modifications to improve the precision of standardized determination. **Holzforchung**, v. 56, p. 161-166, 2002.

SCHWANNINGER, M. *et al.* Examination of spruce wood biodegraded by *Ceriporiopsis subvermispora* using mid and near infrared spectroscopy. **J. Near Infrared Spectroscopy**, n.12, p. 397-409, 2004.

SCHIMLECK, L. R. *et al.* Nondestructive estimation of tracheid length from sections of radial wood strips by near infrared spectroscopy. **Holzforchung**, v. 58, p. 375-381, 2004.

SCHULTZ, T.P. *et al.* Rapid determination of lignocellulose by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectrometry. **Anal. Chem.**, v. 57, p. 2867-2869, 1985.

SHANLEY, P. *et al.* **Frutíferas da mata na vida amazônica**. Belém: INPA, 1998, 127 p.

SHIMOYAMA, V.R.S. **Estimativas de propriedades da madeira de *Pinus taeda* através do método não destrutivo de emissão de ondas de tensão, visando a geração de produtos de alto valor agregado.** Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, 2005.

SIAU, J.F. **Transport processes in wood.** Berlim: Springer-Verlag, 1984. 223p.

SILVA, J.C. **Caracterização da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden, de diferentes idades, visando a sua utilização na indústria moveleira.** Curitiba, 2002. 160f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais/Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais) – Universidade Federal do Paraná.

SILVA, R. F. **Diagnóstico das espécies mais utilizadas e alternativas para utilização nas serrarias localizadas na regional do Baixo Acre.** 2002. 108 f. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Manejo de Recursos Naturais) – Universidade Federal do Acre, Rio Branco. 2002

SKOOG, D.A. *et al.* **Princípios de análise instrumental.** ed.5, Bookman, São Paulo, 2002.

SOARES, C. H. L. **Estudos Mecanísticos de degradação de efluentes de indústria de papel e celulose por fungos basidiomicetes degradadores de madeira.** 1998, 133f. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1998.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE SILVICULTURA (SBS). **Fatos e números do Brasil Florestal.** 2007. Disponível em:
<<http://www.sbs.org.br/FatoseNumerosdoBrasilFlorestal.pdf>>. Acesso em: maio de 2009.

SOUSA, A.F.; ROSADO, F.G. Utilização de fungos basidiomicetes em biodegradação de efluentes têxteis. **Agronegócios e Meio Ambiente**, v.2, n.1, p. 121-139, 2009.

SOUZA, M. R.; DEL MENEZZI, C.H.; MAGLIANO, M. M. Caracterização físico-mecânica da madeira de árvores superiores de 10 espécies de eucalipto. **Funtec**, 1999.

TANAKA, H. *et al.* Hydroxyl radical generation by an extracellular lowmolecular-weight substance and phenol oxidase activity during wood degradation by the white rot basidiomycete *Trametes versicolor*. **Journal of Biotechnology**, v.75, n. 1, p. 57–70, 1999:

TAYLOR, A.M. *et al.* Potential of near infrared spectroscopy to assess hot-water-soluble extractive content and decay resistance of a tropical hardwood. **Holz Roh Werkst**, v.66, p.107–111, 2008.

TEIXEIRA, D. E. *et al.* Aglomerados de bagaço de cana-de-açúcar: resistência natural ao ataque de fungos apodrecedores. **Scientia Forestalis**. São Paulo: IPEF- Esalq. n.52, p. 29-34, dez. 1997.

THOMPSON, R. M. **Resistência de painéis de partículas orientadas (OSB) tratados termicamente frente ao intemperismo**. Dissertação Final de Graduação. Universidade de Brasília – UnB. 2006.

TOLVAJ, L.; MITSUI, K. Surface preparation and direction dependence of DRIFT spectra of wood. **Applied Spectroscopy**, v. 58, n. 9, p.1137-1140. 2004.

TRUGILHO, P.F. *et al.* Influência da idade nas características físicas, químicas e anatômicas da madeira de *Eucalyptus grandis*. In: PROCEEDINGS OF THE 4TH IUFRO CONFERENCE ON SILVICULTURE AND IMPROVEMENT OF EUCALYPTUS, 1997, Salvador. Centro Nacional de Pesquisa de Florestas, Embrapa, Colombo. p.269-275.

TUOTO, M. **Mercado de Produtos Florestais: Tendências e Perspectivas para o Brasil**. In: 1º Fórum Brasileiro de Florestas Plantadas “Madeira Brasil”, 2005. Vitória, Espírito Santo. Disponível em:
<http://www.abimci.com.br/sistadm/arquivos/32/Mercado_de_Prod_Florestais.pdf>. Acesso em: junho de 2009.

VETTER, R.E. *et al.* **Wood colour** – a comparison between determinations methods. IAWA Bulletin, v. 11, n. 4, p. 429-439, 1990.

WANGAARD, F. F.; MUSCHLER, A. F. **Properties and Uses of Tropical Woods**. Tropical Woods n.98, p. 67-70, 148-149, Yale University, New Haven, Connecticut. 1952.

WETZSTEIN, H. G. *et al.* Degradation of Ciprofloxacin by Basidiomycetes and Identification of Metabolites Generated by the Brown Rot Fungus *Gloeophyllum striatum*. **Applied and Environmental Microbiology**. v. 65, n.4, p. 1556-1563, abr., 1999.

UNISANTA. **Célula Vegetal**. Disponível em:
<<http://professores.unisanta.br/maramagenta/celulavegetal.asp>>. Acesso em: set. de 2009.

WILLIAMS, P.; NORRIS, K. **Near Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries**. AACC, Minnesota, 1990.

ZOBEL, B.J.; VAN BUIJTENEN, J.P. **Wood variation: its causes and control**. New York, Springer-Verlag, 1989. 363 pp.