



**INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE QUATRO
ESPÉCIES AMAZÔNICAS NA RESISTÊNCIA NATURAL AO
ATAQUE DE FUNGOS APODRECEDORES**

**LISSYANNE FLEURY SANTOS VIEIRA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA**

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS

**INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE QUATRO
ESPÉCIES AMAZONICAS NA RESISTÊNCIA NATURAL AO
ATAQUE DE FUNGOS APODRECEDORES**

LISSYANNE FLEURY SANTOS VIEIRA

ORIENTADOR: PROF. DR. ALEXANDRE FLORIAN DA COSTA
CO-ORIENTADOR: DR. ALESSANDRO CÉZAR DE OLIVEIRA MOREIRA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS

FEVEREIRO – 2019

Brasília – DF

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS

“INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE QUATRO ESPÉCIES AMAZÔNICAS
NA RESISTÊNCIA NATURAL AO ATAQUE DE FUNGOS APODRECEDORES”

LISSYANNE FLEURY DE MELLO SANTOS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS, DO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL, DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE.

APROVADA POR:

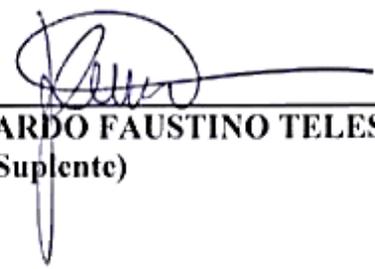


Prof. Dr. ALEXANDRE FLORIAN DA COSTA (Departamento de Engenharia Florestal – EFL/UnB);
(Orientador)



Prof. Dr. AILTON TEIXEIRA DO VALE (Departamento de Engenharia Florestal – EFL/UnB);
(Examinador Interno)

Prof.^a Dr.^a TEREZA CRISTINA MONTEIRO PASTORE (Departamento de Ecologia – UnB);
(Examinadora Externa)



Prof. Dr. RICARDO FAUSTINO TELES (Instituto Federal de Brasília – IFB).
(Examinador Suplente)

Brasília-DF, 26 de fevereiro de 2019.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Vv658i Vieira, Lissyanne Fleury Santos
INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE QUATRO ESPÉCIES
AMAZÔNICAS NA RESISTÊNCIA NATURAL AO ATAQUE DE FUNGOS
APODRECEDORES / Lissyanne Fleury Santos Vieira; orientador
Alexandre Florian da Costa; co-orientador Alessandro César
de Oliveira Moreira. -- Brasília, 2019.
86 p.

Dissertação (Mestrado - Doutorado em Ciências Florestais)
-- Universidade de Brasília, 2019.

1. biodeterioração. 2. DRIFT-MIR. 3. análise
multivariada. 4. análise química gravimétrica. I. Costa,
Alexandre Florian da , orient. II. Moreira, Alessandro
César de Oliveira, co-orient. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus por ter me ajudado e me sustentado na conclusão de mais uma jornada.

Ao meu querido esposo, Erick, por me fortalecer através de seu amor, por depositar em mim confiança, pela compreensão nos momentos complicados, e por sempre me incentivar a avançar em minhas conquistas. Te amo.

Aos meus amados pais, Waldenir e Dorilene, meu irmão Wendelly, pelo apoio incondicional, por acreditarem no meu potencial, pela compreensão, por me incentivarem a sempre ir adiante e pelo carinho que tiveram comigo durante todos os anos de estudo. Vocês foram meu suporte em todas as etapas da vida.

Ao Prof. Dr. Alexandre Florian da Costa, meu orientador, por sua paciência, confiança, incentivo e pelos conhecimentos transmitidos.

Ao Dr. Alessandro César Oliveira Moreira, meu co-orientador, pela amizade, por sua paciência e compreensão, pelo auxílio e por seus conhecimentos transmitidos.

À Universidade de Brasília (UnB) e ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais (PPGEFL), pela oportunidade de formação e os ensinamentos oferecidos direcionados à melhoria da minha formação profissional.

À coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro por meio da concessão da bolsa de mestrado.

Ao Laboratório de Produtos Florestais (LPF/SFB), por possibilitar a utilização de seus laboratórios e equipamentos.

Aos queridos amigos do LPF/SFB: Fernando Gouveia, Marcelo Fontana, Anna Sofya, Fernando Ananias, Getúlio, Tereza Pastore, Lopes, Dhébora, Lúcia, João, pela amizade e auxílio em vários momentos durante a execução deste trabalho.

À todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho: Muito obrigada!

RESUMO

INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE QUATRO ESPÉCIES AMAZÔNICAS NA RESISTÊNCIA NATURAL AO ATAQUE DE FUNGOS APODRECEDORES

Este estudo teve como objetivo avaliar a influência da composição química de quatro espécies da Amazônia, *Simarouba amara*, *Ceiba pentandra*, *Micropholis melinoniana* e *Amburana cearensis*, submetidas aos fungos apodrecedores *Gloeophyllum trabeum* (podridão parda) e *Trametes versicolor* (podridão branca). O ensaio de apodrecimento foi embasado na norma ASTM D 2017, com algumas modificações descritas. A análise química de espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho médio (DRIFT-MIR) juntamente com a análise gravimétrica foram utilizadas para avaliar as alterações na composição químicas das espécies. Em ambas as podridões, a madeira *Simarouba amara* e *Ceiba pentandra* foram consideradas pouco ou não resistentes, a *Micropholis melinoniana* moderadamente resistente, e *Amburana cearensis*, resistente. O fungo de podridão parda, *Gloeophyllum. trabeum*, metabolizou mais intensamente as cadeias de celulose, representado pela vibração do grupamento -CH, representada pela banda 899 cm^{-1} , e reduziu o teor de holocelulose residual. Enquanto que a podridão branca, *Trametes versicolor*, apresentou diferentes comportamentos entre as espécies estudadas, ora demonstrando preferência pela lignina, frequência de vibração em 1510 cm^{-1} , assinalado na redução do teor de lignina, ora agindo indistintamente na degradação dos componentes químicos. As duas análises multivariadas, realizadas com as intensidades das bandas e a outra com os dados de perda de massa e os teores dos componentes químicos, permitiram agrupar os tratamentos de maneiras diferentes, de acordo, respectivamente, com os fungos apodrecedores e com a espécie de madeira, mesmo após a deterioração. As duas análises químicas mostraram ser capazes de detectar as alterações na composição química da madeira deteriorada.

Palavras-chave: biodeterioração, DRIFT-MIR, análise multivariada, análise química gravimétrica.

ABSTRACT

ASSESSMENT OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF FOUR AMAZONIAN SPECIES IN NATURAL RESISTANCE TO THE ATTACK OF ROTTING FUNGI.

The present study aimed to evaluate the influence of the chemical composition of four different Amazonian species woods, *Simarouba amara*, *Ceiba pentandra*, *Micropholis melinoniana* and *Amburana cearensis*, submitted to *Gloeophyllum trabeum* (brown rot) and *Trametes versicolor* (white rot). The accelerated decay test was based on the ASTM D 2017 standard, with modifications. The chemical analysis of both diffuse reflection mid-infrared spectroscopy (DRIFT-MIR) and the gravimetric analysis were used to evaluate the changes in the chemical composition of the wood species. In both types of rot, *Simarouba amara* and *Ceiba pentandra* were considered non-resistant, the *Micropholis melononiana* was moderately resistant, and *Amburana cearensis* was resistant. The brown rot fungus, *Gloeophyllum. trabeum*, metabolized the cellulose intensively, that was represented by vibration of the -CH group (899 cm^{-1}), and reduced the residual holocellulose content. While white rot, *Trametes versicolor*, showed different behaviors among the species studied, sometimes showing a preference for lignin, a frequency of vibration at 1510 cm^{-1} , indicated in the reduction of the residual lignin content, sometimes acting indifferently in the degradation of the chemical components. The two multivariate analyzes, performed one with the band intensities and the other with the mass loss data and contents of the chemical components, grouped the treatments in different ways according to the rotting fungi and the wood species, respectively, even after deterioration. The two chemical analyzes showed to be able to detect changes in the chemical composition of deteriorated wood.

Keywords: biodeterioration, DRIFT-MIR, multivariate analysis, gravimetric chemical analysis.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	15
2.1. OBJETIVO GERAL.....	15
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3. HIPÓTESE.....	15
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
4.1. Espécies de madeiras	16
4.1.1. Simarouba amara Aubl.....	16
4.1.2. Ceiba pentandra (L) Gaerth.....	16
4.1.3. Micropholis melinoniana Pierre	17
4.1.4. Amburana cearensis (Allemao) A. C. Smith.....	17
4.2. Densidade Básica.....	18
4.3. Constituição Química da Madeira	18
4.3.1. Celulose.....	21
4.3.2. Hemiceluloses	22
4.3.3. Lignina	23
4.3.4. Extrativos	24
4.4. Análise Química Gravimétrica	24
4.5. Durabilidade Natural	25
4.6. Biodeterioração da Madeira.....	26
4.6.1. Podridão Branca	27
4.6.2. Podridão parda	29
4.7. Espectroscopia de Infravermelho	30
5. MATERIAL E MÉTODOS	36
5.1. Seleção das Espécies de Madeiras.....	36
5.2. Obtenção do Material e Confecção dos Corpos de Prova	36
5.3. Determinação da Densidade Básica	37
5.4. Ensaio de Apodrecimento Acelerado em Laboratório	38
5.4.1. Preparo dos frascos de vidro e inoculação dos fungos.....	39
5.4.2. Período de ataque dos fungos.....	39
5.4.3. Perda de massa e classificação da resistência natural	40
5.5. Espectroscopia de Infravermelho Médio	40

5.6.	Análise química gravimétrica.....	43
5.6.1.	Preparo do material	43
5.6.2.	Constituintes químicos	44
5.7.	Análise Estatística	50
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
6.1.	Densidade Básica.....	51
6.2.	Ensaio Acelerado de Ataque dos Fungos	51
6.3.	Espectroscopia de Infravermelho Médio	53
6.4.	Análise Química Gravimétrica	60
6.5.	Comparação das análises químicas.....	64
6.6.	Análise Multivariada	65
7.	CONCLUSÕES.....	70
8.	RECOMENDAÇÕES.....	71
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
	APÊNDICE	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1. Densidade básica (g/cm ³) e o teor de extrativos (%) das espécies de madeira.....	36
Tabela 5.2. Dimensões e quantidades dos corpos de prova, para cada espécie, utilizados nos ensaios realizados.	36
Tabela 5.3. Classificação da resistência natural da madeira, em função da perda de massa....	40
Tabela 5.4. Posição das bandas de interesse e as atribuições dos espectros de infravermelho médio.	42
Tabela 5.5. Análises químicas realizadas e suas respectivas normas, com adaptações.	44
Tabela 6.1- Valores médios de densidade básica das quatro espécies e os respectivos valores de referência.	51
Tabela 6.2 - Perda de massa das quatro espécies de madeiras e respectiva classificação da resistência natural de acordo com a norma ASTM D 2017.....	52
Tabela 6.3. Alterações da intensidade das bandas referentes aos componentes químicos das quatro espécies de madeiras, antes do ataque dos fungos (testemunhas) e após o ataque dos fungos <i>G. trabeum</i> e <i>T. versicolor</i>	57
Tabela 6.4. Valores dos principais constituintes químicos das quatro espécies de madeiras estudadas.....	60
Tabela 6.5. Perda de massa e teores dos principais constituintes químicos para o marupá, antes (testemunha) e após o ataque dos fungos <i>Gloeophyllum trabeum</i> e <i>Trametes versicolor</i>	61
Tabela 6.6. Perda de massa e teores dos principais constituintes químicos para a sumaúma, antes (testemunha) e após o ataque dos fungos <i>Gloeophyllum trabeum</i> e <i>Trametes versicolor</i>	61
Tabela 6.7. Perda de massa e teores dos principais constituintes químicos para o curupixá, antes (testemunha) e após o ataque dos fungos <i>Gloeophyllum trabeum</i> e <i>Trametes versicolor</i>	61
Tabela 6.8. Perda de massa e teores dos principais constituintes químicos para a cerejeira, antes (testemunha) e após o ataque dos fungos <i>Gloeophyllum trabeum</i> e <i>Trametes versicolor</i>	62
Tabela 6.9. Correlação de Pearson entre as variações nos teores dos constituintes químicos e a perda de massa após o ataque dos fungos apodrecedores para as espécies estudadas.	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1. Representação das associações químicas da parede celular vegetal: (a) ligações entre moléculas de glucose, (b) interações entre as cadeias lineares adjacentes formando a fibrila elementar, (c) associação entre quatro fibrilas elementares adjacentes, (d) formação da microfibrila de celulose. Modificada de Ramos (2003).	19
Figura 4.2. Representação dos componentes principais através da secção transversal da parede celular da madeira (a: celulose, b: lignina, c: hemicelulose). Modificada de Feist e Hon (1984).	20
Figura 4.3. Formação da cadeia de celulose pela união de unidades de b-D-glucose, formando a celubiose, via eliminação de água. Modificada de Morais et al. (2005).	21
Figura 4.4. Açúcares que compõem as unidades de hemicelulose. Fonte: Morais et al. (2005)	22
Figura 4.5. Principais estruturas básicas de construção das ligninas: coniferil, sinapil e p-coumaril. Fonte: Chakar e Ragauskas (2004).....	23
Figura 4.6. Transmissão da radiação eletromagnética na forma de onda, e suas respectivas propriedades. Baseada em Skoog et al. (2014).....	31
Figura 4.7. Espectro eletromagnético em termos de comprimento de onda, com a região do infravermelho.....	32
Figura 4.8. Tipos de vibrações moleculares: (a) vibrações de estiramento e (b) vibrações de deformação angular. Fonte: Silverstein et al. (2012).....	33
Figura 4.9. Representação esquemática da reflexão da radiação, de forma difusa, após interagir com a amostra. (a) feixe incidente, (b) cela amostrada, (c) janela de cela, (d) amostra sólida, (e) radiação refletida de forma difusa. Fonte: Braga (2004).....	34
Figura 5.1. Esquema demonstrativo dos tratamentos, no ensaio de apodrecimento acelerado, e suas respectivas repetições.	38
Figura 5.2. Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier, marca Bruker, modelo Tensor 37.	41
Figura 5.3. (a) Dispositivo de reflectância difusa marca Pike, modelo <i>EasyDiff</i> , (b) detalhamento do posicionamento do corpo de prova no dispositivo, (c) estrutura de superfície espelhada.	41
Figura 5.4. (a) Espectro no infravermelho médio exemplificando as bandas de interesse. Linha tracejada corresponde ao limite e a seta indica o número de onda do pico da banda, (b) destaque	

da banda 1375 cm^{-1} , indicando a (h_i).altura relativa aos vales adjacentes, referente a integral calculada.....	43
Figura 5.5. Etapas de preparação da amostra. (a) redução dos corpos de prova a fatias, (b) material reduzido a finas fatias, (c) passagem do material pelo moinho de facas tipo willey.	44
Figura 5.6. (a) Extrator soxhlet com solvente etanol: tolueno; (b) Balão volumétrico, após estufa à 115°C , com extrativo da espécie <i>Simarouba amara</i> (Marupá) depositado no fundo; (c) destaque do extrativo depositado no balão; (d) pedras de ebulição.	45
Figura 5.7. (a) Forno mufla, com os cadinhos cerâmicos em seu interior; (b) cadinho cerâmico com a cinza após o processo de incineração à 525°C	47
Figura 5.8. Processo de quantificação da lignina (a) após a hidrólise na autoclave, (b) material filtrado retido nos cadinhos filtrantes; (c) destaque da lignina insolúvel em ácido; (d) porção líquida que não ficou retida nos cadinhos na filtragem, (e) quantificação da lignina solúvel em ácido através do espectrofotometro.	49
Figura 6.1. Espectros no infravermelho médio das madeiras estudadas antes do ataque dos fungos apodrecedores (azul: sumaúma, amarelo: marupá, vermelho: curupixá e preto: cerejeira).	53
Figura 6.2. Comportamento das vibrações das ligações químicas representantes dos constituintes químicos presentes na madeira de marupá após o ataque dos fungos <i>G. trabeum</i> (vermelho) e <i>T. versicolor</i> (azul) em comparação com a madeira antes do ataque dos fungos (preto).	54
Figura 6.3 Comportamento das vibrações das ligações químicas representantes dos constituintes químicos presentes na madeira de sumaúma após o ataque dos fungos <i>G. trabeum</i> (vermelho) e <i>T. versicolor</i> (azul) em comparação com a madeira antes do ataque dos fungos (preto).	54
Figura 6.4. Comportamento das vibrações das ligações químicas representantes dos constituintes químicos presentes na madeira de curupixá após o ataque dos fungos <i>G. trabeum</i> (vermelho) e <i>T. versicolor</i> (azul) em comparação com a madeira antes do ataque dos fungos (preto).	55
Figura 6.5. Comportamento das vibrações das ligações químicas representantes dos constituintes químicos presentes na madeira de cerejeira após o ataque dos fungos <i>G. trabeum</i> (vermelho) e <i>T. versicolor</i> (azul) em comparação com a madeira antes do ataque dos fungos (preto).	55
Figura 6.6. Variação na intensidade relativa das bandas da lignina (I1510) em relação a hemicelulose (I1375), holocelulose (I1130 e I1160) e celulose (I899), antes e após a ação deteriorante de fungos apodrecedores das espécies estudadas.	59

Figura 6.7. Gráfico de escores dos componentes principais 1 e 2, que explicam 89,53% das variações dos tratamentos: antes e após a exposição aos fungos apodrecedores. M: marupá, S: sumaúma, X: curupixá, C: cerejeira, TV: <i>Trametes versicolor</i> , GT: <i>Gloeophyllum trabeum</i> .	66
Figura 6.8. Gráfico de pesos do componente principal 1 (PC 1) e componente principal 2 (PC2), que explicam 89,53% das variações dos tratamentos.....	66
Figura 6.9. Gráfico de escores dos componentes principais 1 e 2, que explicam 72,72% das variações dos tratamentos: antes e após a exposição aos fungos apodrecedores. M: marupá, S: sumaúma, X: curupixá, C: cerejeira, TV: <i>Trametes versicolor</i> , GT: <i>Gloeophyllum trabeum</i> .	68
Figura 6.10. Gráfico de pesos dos componentes principais 1 e 2, que explicam 72,72% das variações dos tratamentos. Ext: teor de extrativos, LS: teor de lignina ácida solúvel, LI: teor de lignina ácida insolúvel, Cz: teor de cinzas à 525°C, Hol: teor de holocelulose, PM: perda de massa.	68

LISTA DE SIMBOLOS, NOMENCLATURA E ABREVIACOES

A: absorvância

ASTM: American Society for Testing and Materials

c: velocidade da luz

C_{525°C}: teor de cinzas,  525°C

Db: densidade básica (g.cm⁻³)

DRIFT: Espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier

E: energia da radiao (J)

F: fator de diluio.

h: constante de Planck (6,626 x 10⁻³⁴ J.s)

LPF: Laboratório de Produtos Florestais

Lip: Lignina-peroxidase

Lins: teor de lignina insolúvel (%)

Lsol: teor de lignina ácida solúvel (%)

Ms: massa seca (g);

m: massa da amostra descontada a umidade (g)

m_c: massa do cadinho cerâmico (g)

m_{in}: massa do cadinho, com amostra incinerada  525°C (g)

m_i: massa do cadinho filtrante (g)

M_i: massa inicial (g)

M_f: massa final (g)

MnP: peroxidase dependente de manganês

NREL: National Renewable Energy Laboratory

PM: perda de massa (%)

SFB: Serviço Florestal Brasileiro

SNV: *Standard normal variate* – Padronizao normal de sinal

TAPPI: Technical Association of the Pulp and Paper Industry

v: frequência (Hz)

$\bar{\nu}$: número de onda (cm⁻¹)

V_{sat}: volume saturado (cm³)

λ : comprimento de onda (μ m)

1. INTRODUÇÃO

A madeira, por ser um material heterogêneo, apresenta algumas limitações que influenciam em suas propriedades. Sendo de origem biológica, a madeira está sujeita a ação de fungos e insetos xilófagos. Dentre as diferentes classes de fungos, os pertencentes aos apodrecedores merecem destaque, em virtude dos grandes danos causados à madeira, em especial os basidiomicetos, responsáveis, em sua maioria, pelas podridões branca, parda e mole (CARNEIRO et al., 2009).

Uma mesma espécie de madeira pode apresentar diferentes níveis de resistência dependendo da espécie de fungo considerada. Nesse sentido, é recomendado que os ensaios sejam conduzidos com diferentes espécies de fungos, e que possuam importância econômica para a região de utilização da madeira (COSTA et al., 2011).

Stangerlin *et al* (2011) ressaltam que, no mercado madeireiro, produtos à base de madeira resistentes à deterioração por fungos, apresentam ampla aceitação, agregando maior valor de comercialização e aumentando a pressão sobre essas espécies.

De modo que o conhecimento das propriedades da madeira é de fundamental importância para a utilização sustentável, racional e eficiente deste material. Assim, o estudo da resistência natural é de suma importância para averiguar a necessidade de tratamento químico e indicação do emprego mais adequado, evitando gastos desnecessários com a reposição de peças e a redução dos impactos sobre as florestas remanescentes.

Tendo em vista a importância da relação das características físicas e químicas da madeira com a sua resistência natural, torna-se relevante avaliar o comportamento de madeiras com diferentes classes de densidade e composição química, em relação a diferentes classes de fungos apodrecedores.

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica rápida, de simples aplicação e não destrutiva, comumente utilizada na caracterização e monitoramento de estruturas químicas da madeira (PANDEY e PITMAN, 2003; LAZZARI et al., 2018; RUDAKIYA e GUPTE, 2019). A utilização desta ferramenta juntamente com análises químicas convencionais, permite o monitoramento comparativo das variações químicas na madeira devido a deterioração. Bem como a utilização de análises estatísticas multivariadas podem ser aplicadas para evidenciar as diferenças entre as amostras.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar a resistência de diferentes espécies de madeiras da Amazônia submetidas ao ataque de diferentes classes de fungos apodrecedores com base na variação da composição química.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a resistência natural de quatro espécies de madeiras da Amazônia: *Simarouba amara*, *Ceiba pentandra*, *Micropholis melinoniana* e *Amburana cearensis* submetidas ao ataque dos fungos apodrecedores: *Trametes versicolor*, causador de podridão branca e *Gloeophyllum trabeum*, causador de podridão parda.
- Verificar a variação no espectro de infravermelho médio antes e após o ataque de fungos apodrecedores.
- Determinar através de análise química, antes e após o ataque dos fungos, os teores de extrativos totais, cinzas, lignina insolúvel, lignina solúvel e holocelulose (análise química gravimétrica).
- Comparar as variações na composição química das diferentes espécies de madeira em relação a sua perda de massa.

3. HIPÓTESE

Variações na composição química permitem a distinção entre espécies de madeira e classes de fungos apodrecedores, por meio da análise estatística multivariada.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Espécies de madeiras

A exploração madeireira na região Amazônica tem como uma das principais características a falta ou reduzida reposição das espécies exploradas (MARANHO et al., 2013). Este fato, apenas reforça a pressão sobre as espécies de interesse comercial, que pode ser amenizado através do conhecimento da resistência natural de cada espécie de madeira. Este conhecimento possibilita a recomendação do emprego mais adequado para o material, evitando gastos desnecessários com a reposição de peças e reduzindo os impactos sobre as florestas remanescentes.

As espécies arbóreas de origem amazônica: *Simarouba amara*, *Ceiba pentandra*, *Micropholis melinoniana* e *Amburana cearensis*; estão listadas entre as espécies mais comercializadas no Brasil, de acordo com o Laboratório de Produtos Florestais do Serviço Florestal Brasileiro (SNIF, 2018).

4.1.1. *Simarouba amara* Aubl

Espécie conhecida como marupá, também é conhecida como caixeta e marupaúba, entre outros nomes. Está presente em diversas regiões da Amazônia e nos estados da Bahia, Ceará e Pernambuco (ELEOTÉRIO e SILVA, 2014)

Apresenta cerne e alburno indistintos, pela cor branco-palha levemente amarelada; grã direita; baixa resistência ao corte, com boa durabilidade quando seca; e densidade básica em torno de 0,44 g/cm³ (SOUZA e CAMARGOS, 2014).

Assim, devido a sua madeira apresentar elevada porosidade e baixa densidade, apresenta boa trabalhabilidade (etapas de beneficiamento secundário), sendo material de boa qualidade quando submetida tanto a secagem ao ar livre, como em secadores convencionais, entretanto, sua resistência mecânica é baixa (JANKOWSKY et al., 1990).

4.1.2. *Ceiba pentandra* (L) Gaerth

Espécie conhecida vulgarmente como sumaúma, pertence à família Bombacaceae. É uma espécie de florestas abertas, que ocorre desde o México até o norte da América do Sul, incluindo a bacia amazônica, principalmente nas matas de várzea e de terra firme com solo argiloso (SILVA et al., 2010).

Esta espécie tem sido intensamente explorada ao longo das últimas décadas, no estado do Amazonas, devido à qualidade da madeira na fabricação de lâminas no setor moveleiro (SILVA et al., 2010). A pressão sobre essa espécie, tem resultado em processos de erosão genética, visto que na exploração são retirados os melhores genótipos das populações naturais (Hummel, 1997 *apud* SILVA et al., 2010). Além disso, existe a dificuldade de restabelecimento dessa espécie devido à dificuldade de regeneração natural da mesma, em consequência da fenologia irregular, do comportamento recalcitrante da semente e da alta demanda por luminosidade ao longo do seu ciclo (SOUSA et al., 2000; RAMOS et al., 2004).

Sua madeira também era empregada na construção de embarcações e jangadas, na fabricação de caixotes de embalagens, brinquedos, barris de pouca duração e palitos de fósforos (SOUSA et al., 2000).

4.1.3. *Micropholis melinoniana* Pierre

Conhecida popularmente como curupixá, guajará ou abiurana rosadinha, pertencente à família Sapotaceae, nativa da flora brasileira, têm ocorrência natural nos estados do Amazonas, Acre, Amapá, Roraima e Pará (JBRJ, 2018).

Sua densidade está em torno de 0,58 g/cm³, cuja madeira apresenta propriedades que garantem boa trabalhabilidade, resultando em bom acabamento (CORADIN et al., 2009).

Soares et al. (2017) destacaram que, apesar de ser uma espécie nativa brasileira, são poucos os dados que se tem a seu respeito, em especial quanto aos teores de seus componentes químicos. É facilmente confundida com o mogno pela similaridade das características anatômicas microscópicas (SOARES et al., 2017).

4.1.4. *Amburana cearensis* (Allemão) A. C. Smith

Espécie pertencente à família Fabaceae, é conhecida por diversas designações, como imburana-de-cheiro, cerejeira e cumaru, esta última frequentemente provoca confusão com uma leguminosa homônima, *Dipteryx odorata* (LORENZI, 2002; CANUTO e SILVEIRA, 2006).

A ocorrência dessa espécie pode ser observada em praticamente toda a América do Sul, desde o Peru à Argentina (CANUTO e SILVEIRA, 2006).

Devido as suas várias aplicações a *Amburana cearensis* apresenta inestimável importância comercial, sendo largamente empregada na carpintaria e em cosméticos (CANUTO e SILVEIRA, 2006). Em razão de sua reconhecida durabilidade, sua madeira é utilizada na fabricação de móveis, portas, janelas e caixotes (CANUTO e SILVEIRA, 2006).

Apresenta propriedades medicinais, em que casca e sementes são empregadas na produção de medicações populares destinadas ao tratamento de afecções pulmonares (BERG, 1986).

4.2.Densidade Básica

A densidade básica pode ser definida como a razão da massa seca (0% de umidade) e o volume verde, em estado saturado com água. Trata-se de uma característica resultante da interação entre as propriedades anatômicas e químicas da madeira, que melhor expressa as propriedades da madeira. Assim, seus valores são resultantes das variações nas dimensões celulares e em suas proporções madeira (OLIVEIRA e SILVA, 2003).

Segundo Melo et al. (1990) e outros, são definidas três classes de densidade básica. Madeiras leves ($\leq 0,50 \text{ g/cm}^3$), madeiras médias ($0,51 - 0,72 \text{ g/cm}^3$) e madeiras pesadas ($\geq 0,73 \text{ g/cm}^3$) (SILVA et al., 2015). Essa classificação pode ser empregada como indicador básico para a maioria das aplicações ou usos finais da madeira (CAIXETA et al., 2003).

Paes et al.(2007) avaliaram a resistência natural de sete espécies de madeiras com o intuito de verificar a diferença entre elas, utilizando as correlações entre a perda de massa e a densidade, constatando, em sua maioria, relação inversamente significativa. Pois madeiras com alta densidade apresentam uma estrutura mais fechada e frequentemente um teor considerável de substâncias especiais.

Alguns autores, dentre eles Paes et al. (2004), destacam que a resistência natural não está associada a densidade, mas, com a quantidade e classes de extrativos presentes nas espécies de madeiras. Assim como estes autores, outros pesquisadores têm afirmado que a densidade isoladamente não é o principal fator que agrega durabilidade natural à madeira. No caso, a resistência natural das espécies madeireiras está mais correlacionada com o composto químico presente nos extrativos da madeira, teor de lignina, assim como a distribuição desses nos tecidos vegetais; como consequência essas características acabam por influenciar a densidade da madeira (WONG et al., 2005; CORASSA et al., 2013; HUMAR e LESAR, 2013).

4.3.Constituição Química da Madeira

Rowell *et al.* (2005) apresentam uma definição da madeira do ponto de vista químico, classificando-a como um biopolímero lignocelulósico constituído por compostos químicos macromoleculares, constituintes da parede celular (celulose, hemicelulose e lignina), e, em menor quantidade, por extrativos e compostos inorgânicos. A diversidade das propriedades

tecnológicas é justificada pela variação da composição e organização destes componentes químicos supracitados (PALA, 2007).

A Figura 4.1 apresenta a formação da fibrila elementar (b), como resultado, em última análise, da condensação de moléculas de glucose (a), por meio de ligações glicosídicas do tipo β -1,4, formando cadeias lineares que interagem umas com as outras através de ligações de hidrogênio.

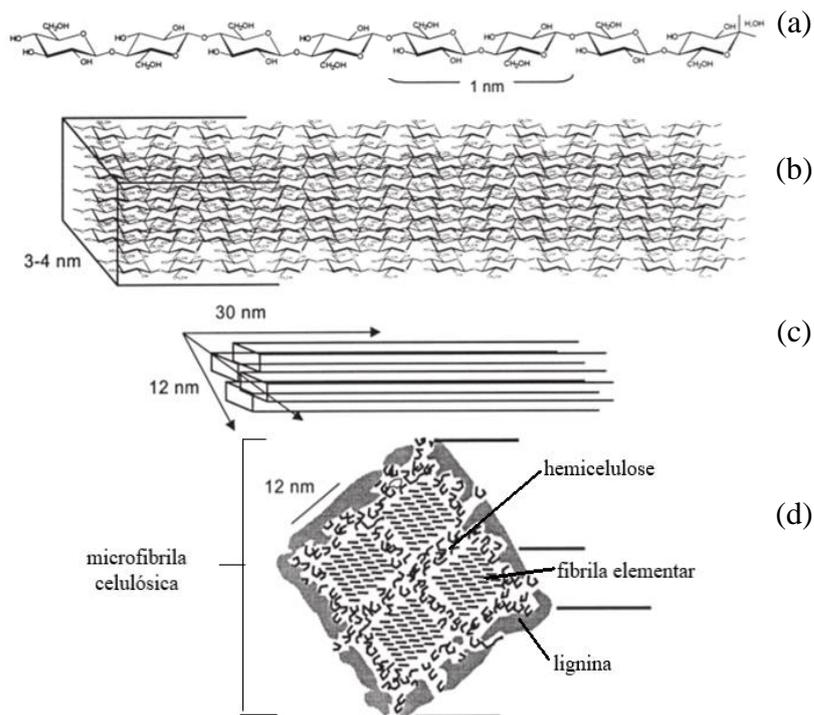


Figura 4.1. Representação das associações químicas da parede celular vegetal: (a) ligações entre moléculas de glucose, (b) interações entre as cadeias lineares adjacentes formando a fibrila elementar, (c) associação entre quatro fibrilas elementares adjacentes, (d) formação da microfibrila de celulose. Modificada de Ramos (2003).

A íntima associação entre quatro fibrilas elementares adjacentes (c), através de uma camada de celulose e circundadas por uma matriz de hemicelulose e lignina (associadas por meio de interações físicas e ligações covalentes), resulta no composto natural designado como microfibrila celulósica (d) (RAMOS, 2003;CARVALHO et al., 2009). A agregação dos feixes de moléculas de celulose na formação das microfibrilas faz com que regiões altamente ordenadas (cristalinas) se alternem com regiões menos ordenadas (amorfas) (KLOCK et al., 2005;ROWELL et al., 2005;COSTA et al., 2011)

No nível ultraestrutural da madeira, celulose, polioses e ligninas estão intimamente associadas e/ou ligadas quimicamente formando diferentes camadas. Essas camadas diferem umas das outras na estrutura, orientação e quantidade de fibrilas, assim como em sua composição química, como mostra a Figura 4.2. As diferentes células encontram-se separadas

pela lamela média, camada altamente lignificada, de espessura média entre 0,2 a 1,0 μm (KLOCK et al., 2005; ROWELL et al., 2005).

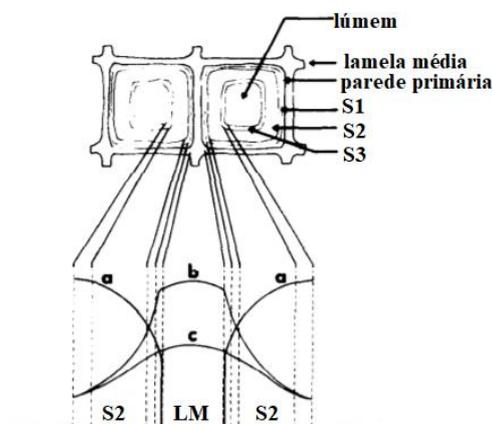


Figura 4.2. Representação dos componentes principais através da seção transversal da parede celular da madeira (a: celulose, b: lignina, c: hemicelulose). Modificada de Feist e Hon (1984).

A parede primária é delgada, com espessura entre 0,1 e 0,2 μm , o arranjo das fibrilas celulósicas, nesta porção, proporciona aspecto semelhante ao de redes (KLOCK et al., 2005).

A parede secundária é constituída por três camadas, denominadas de S1, S2 e S3, cujas espessuras e arranjos são distintos entre si. Na primeira camada (S1), as fibrilas de celulose se encontram dispostas em orientação helicoidal, cuja espessura total da camada varia de 0,2 a 0,3 μm (ROWELL et al., 2005). Essa camada é mais lignificada que as demais, assemelhando-se a parede primária, e apresenta maior resistência ao ataque fúngico que a camada S2 (KLOCK et al., 2005).

Na camada S2, mais espessa da parede celular, cujo espessamento pode variar entre 1,0 a 9,0 μm , as fibrilas estão dispostas próximas ao ângulo reto em relação ao eixo da célula, podendo variar de 10 a 30°, de acordo com o comprimento da célula (LEPAGE, 1986; KLOCK et al., 2005; ROWELL et al., 2005). Na camada S3, com espessamento médio de 0,1 μm , as fibrilas são arrançadas com inclinação suave, e a concentração de componentes não estruturais é maior, conseqüentemente confere a superfície do lume um aspecto mais liso (KLOCK et al., 2005).

4.3.1. Celulose

A celulose é um polissacarídeo de cadeia linear constituída basicamente por unidade de β -D-anidroglicopiranosose associadas entre si por ligações glicosídicas, as quais provocam a eliminação da molécula de água que envolve os grupos hidroxílicos dos carbonos (RAMOS, 2003;KLOCK et al., 2005). A unidade de repetição da celulose é a celubiose, unidade formada pela condensação de duas moléculas de glicose e perda de uma molécula de H_2O (ROWELL et al., 2005). A Figura 4.3 apresenta a formação da molécula de celulose via eliminação da água.

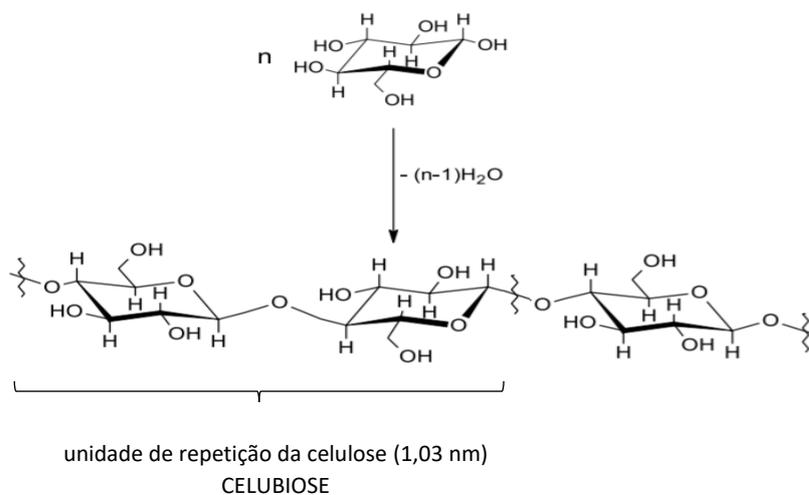


Figura 4.3. Formação da cadeia de celulose pela união de unidades de β -D-glicose, formando a celubiose, via eliminação de água. Modificada de Morais et al. (2005).

Segundo Rowell et al. (2005), o número de unidades de glicose presente na molécula de celulose, é chamado de grau de polimerização, variando em razão da espécie florestal e a disposição na parede celular. Na celulose da madeira há cerca de 10.000 unidades de glicose, que lhe confere as seguintes características: insolubilidade a solventes orgânicos, água, ácidos e álcalis diluídos à temperatura ambiente (KLOCK et al., 2005). Esse polissacarídeo constitui entre 40 a 50% da maioria das plantas, se concentrando, principalmente, na parede secundária das células vegetais.

As cadeias de celulose nas paredes celulares são arranjadas compactamente, devido ao número de ligações de hidrogênio em sua estrutura, o que confere coesão e rigidez à essas cadeias. As ligações de hidrogênio intermoleculares, ocorrem entre os grupos OH de moléculas de celulose adjacentes, e as intramoleculares, entre os grupos OH de unidades glicosídicas adjacentes da mesma molécula de celulose (KLOCK et al., 2005).

4.3.2. Hemiceluloses

As hemiceluloses ou polioses correspondem a uma classe de componentes poliméricos, sendo que cada componente possui propriedades peculiares. Assim, em sua constituição podem ocorrer porções variadas de diferentes unidades de açúcares, os quais se dividem em pentoses: α -L-arabinopiranosose (arabinose) e β -D-xilopiranosose (xilose), e hexoses: β -D-manopiranosose (manose), α -D-galactopiranosose (galactose) e β -D-glucopiranosose (glucose); além dos ácidos urônicos: α -D-galactourônico (ácido galactourônico), β -D-glucourônico (ácido glucourônico) e α -D-4-O-metilglucourônico (ácido metilglucourônico) e as desoxiexoses (α -L-fucose e α -L-ramnose) (KLOCK et al., 2005; ROWELL et al., 2005). Os açúcares que compõem as unidades de hemicelulose estão apresentados na Figura 4.4

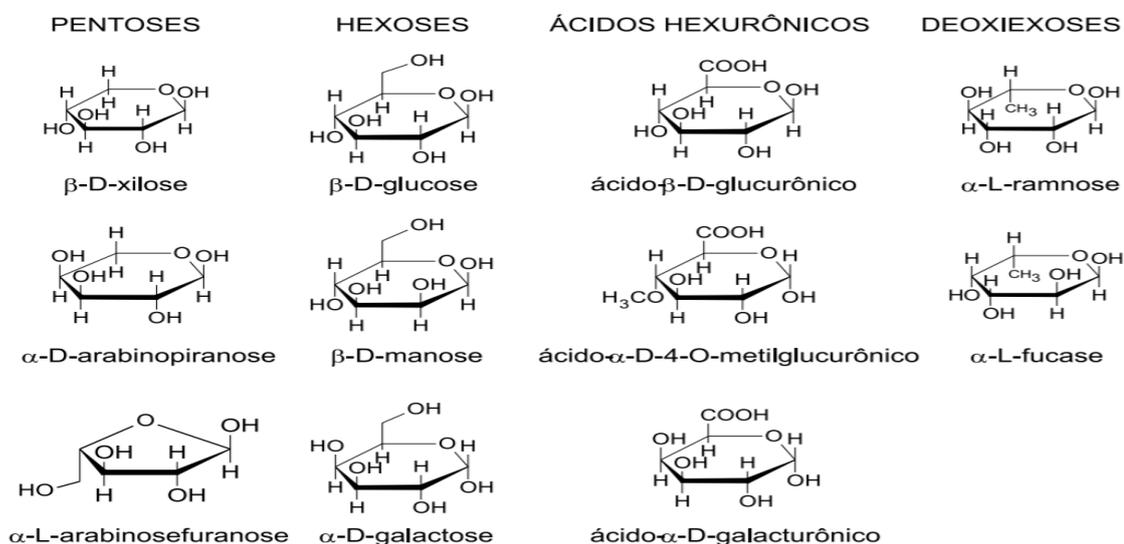


Figura 4.4. Açúcares que compõem as unidades de hemicelulose. Fonte: Morais et al. (2005)

Em sua formação podem participar ao menos duas unidades de açúcares, podendo ser constituídas de um único tipo de unidade, homopolímeros, como é o caso as xilana, ou de duas ou mais unidades diferentes de açúcares, heteropolímeros, como a glucomanana (KLOCK et al., 2005).

O teor e a proporção dos diferentes componentes encontrados nas hemiceluloses da madeira, variam de acordo com a espécie e, provavelmente, entre indivíduos. Segundo Colodette (2005), é quase impossível separar a hemicelulose da celulose, sem que haja danos à celulose, pois estas estão ligadas por meio de uma grande quantidade de ligações de hidrogênio além de acoplamentos físicos.

Devido a algumas características essenciais das polioses, como a ausência de cristalinidade, baixa massa molecular e sua configuração irregular e ramificada, elas absorvem água com facilidade. Esta absorção contribui para o intumescimento, a mobilidade interna e o aumento de flexibilidade das fibras, aumento da área específica e a ligação das fibras (KLOCK et al., 2005). Por fim, as hemiceluloses apresentam natureza amorfa, baixa estabilidade dos monômeros, ramificação de suas cadeias poliméricas e presença de grupos acetilados (KLOCK et al., 2005).

4.3.3. Lignina

A lignina é constituída de unidades de fenilpropano, formando polímeros amorfos altamente complexos, principalmente aromáticos, considerada como substância incrustante, e diferentes teores de grupos alcóolicos e metoxílicos, dependendo da madeira (ROWELL et al., 2005). Assim, as ligninas podem ser classificadas de acordo com os seus três elementos estruturais básicos: álcool coniferil, álcool sinapil e álcool p-coumaril (CHAKAR e RAGAUSKAS, 2004). As três estruturas estão representadas na Figura 4.5.

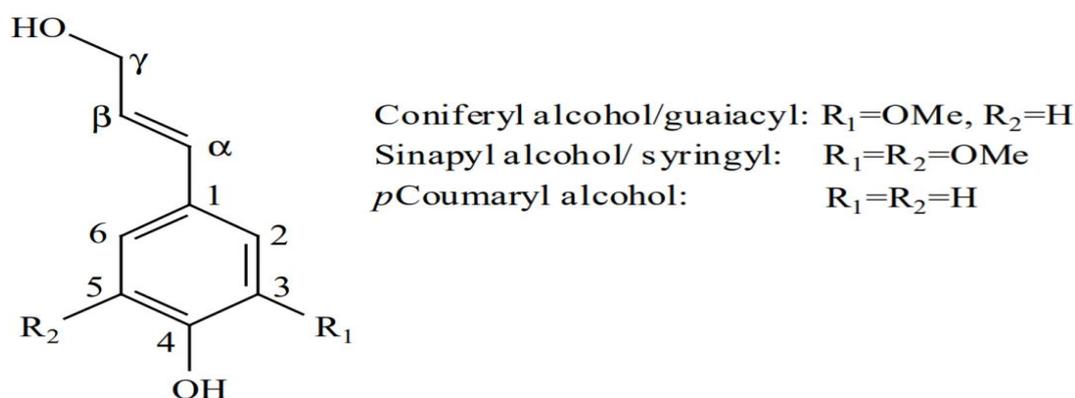


Figura 4.5. Principais estruturas básicas de construção das ligninas: coniferil, sinapil e p-coumaril. Fonte: Chakar e Ragauskas (2004).

Erro! Fonte de referência não encontrada. Trata-se de uma macromolécula amorfa localizada na lamela média e na parede celular secundária (KLOCK et al., 2005). A lignina fortalece as fibrilas, cujas características estruturais são extremamente resistente, mas com a capacidade de se flexionar e desenvolver como um cristal líquido, e conseqüentemente enrijece as paredes celulares, pois é o último componente a ser incorporado no desenvolvimento celular da madeira, interpenetrando as fibrilas (KLOCK et al., 2005).

4.3.4. Extrativos

Adicionalmente, a madeira é constituída de compostos de baixo peso molecular ou acidentais depositados no lume das células, divididos em extrativos e substâncias inorgânicas (LEPAGE, 1986;KLOCK et al., 2005). De modo geral, apesar da baixa percentagem, entre 1 a 10%, os compostos acidentais apresentam grande influência em diferentes propriedades da madeira, como: propriedades biológicas, organolépticas, físico-mecânicas e abrasivas. Segundo Klock et al. (2005), devido as proporções variadas encontradas nas diferentes espécies, determinadas madeiras podem ser caracterizadas pela natureza e quantidade de seus componentes de baixo peso molecular ou acidentais.

Os extrativos são compostos químicos formados a partir de graxas, ácidos graxos, álcoois graxos, fenóis, terpenos, esteroides, resinas ácidas, resinas, ceras e outros componentes orgânicos (ROWELL et al., 2005). Sua composição e quantidade relativa dependem de diversos fatores, como espécie, idade e região de origem e a estação da amostragem, além de outros (RODRIGUES, 2010;VALETTE et al., 2017).

Esses componentes são frequentemente associados como responsáveis por determinadas características, como cor, cheiro, resistência natural, gosto e propriedades abrasivas (LEPAGE, 1986). Os extrativos são de fundamental importância para indicação de uso final da madeira, incrementando valor estético ou possibilitando uma maior durabilidade natural da madeira.

Por não fazerem parte dos componentes estruturais da parede celular, estão localizados nas células do parênquima, nos canais secretores, na lamela média, nos espaços intercelulares e na parede celular. Portanto, podem ser extraídos da madeira por solubilização em solventes, sem causar danos as propriedades mecânicas da madeira(KLOCK et al., 2005;ROWELL et al., 2005).

4.4.Análise Química Gravimétrica

Os métodos de análise da madeira podem ser diferenciados no que se refere à precisão requerida e no objetivo específico da análise. No entanto, a principal dificuldade na análise geral está no fato de que as macromoléculas constituintes da parede celular, estão numa associação, com alto grau de intimidade, ultraestrutural e química (KLOCK et al., 2005). Devido ao alto grau de intimidade entre os componentes da madeira, na parede celular, a determinação da holocelulose, por exemplo, pode apresentar ligninas residuais, e assim elevam, mais comumente, a quantidade de holocelulose real e diminuem a quantidade real de lignina.

Os métodos clássicos de análise dos componentes da madeira, cuja a finalidade é a determinação do teor de holocelulose, celulose, alfa-celulose e lignina, baseiam-se em procedimentos empíricos, que raramente originam resultados que totalizem 100% (KLOCK et al., 2005). Em todos os casos, segundo Santana e Okino (2007), erros positivos e negativos estão em equilíbrio e os resultados na análise somativa podem ser considerados satisfatórios, em que a soma é aproximadamente 100% para os componentes determinados. Quanto maior o número de análises individuais a serem realizadas, mais complicado, pois lapsos ou sobrepondo resultados das análises são combinados com a adição de erros individuais. Assim, valores entre 98% e 102% são, normalmente, considerados aceitáveis (KLOCK et al., 2005).

4.5.Durabilidade Natural

A durabilidade natural ou resistência natural da madeira, é a capacidade das espécies madeireiras resistirem, por um período de tempo, à deterioração, em especial a causada por agentes biológicos. Como a madeira é um material de origem orgânica, dependendo das condições ambientais, e em sua forma natural, é susceptível ao ataque de agentes biodeterioradores, em maior ou menor grau de resistência.

A resistência natural pode ser atribuída a presença de certas substâncias que compõem o lenho, as quais podem ser tóxicas a agentes xilófagos, como sílicas, alcaloides, taninos, cuja ocorrência é mais acentuada no cerne (PAES et al., 2004, 2013;SINGH e SINGH, 2012). A durabilidade natural da madeira pode ser proveniente da presença de apenas um composto químico específico, enquanto que na maioria dos casos, vários componentes atuam de modo simultâneo acompanhadas das características intrínsecas de cada espécie.

Oliveira et al. (2005) afirmam que nenhuma espécie de madeira, nem mesmo aquelas de reconhecida durabilidade natural, são capazes de resistir, indefinidamente, às intempéries, variações das condições ambientais, ataque de microrganismos e ação do próprio homem.

A verificação e avaliação a adequação das espécies a um uso final específico é realizada tendo como base o grau de risco a que é submetida, logo a durabilidade natural das espécies em questão é um dos principais fatores considerados (SUNDARARAJ et al., 2015). Nesse contexto, o conhecimento da resistência natural da madeira é de suma importância para a recomendação de seu emprego mais adequado, evitando-se gastos desnecessários com a reposição de peças, reduzindo os impactos sobre as florestas remanescentes (PAES et al., 2004).

Os materiais lignocelulósicos, reconhecidamente, classificados como resistentes à deterioração por agentes biológicos apresentam uma ampla aceitação e espectro de utilização no mercado madeireiro, conseqüentemente, valorizando o produto (OLIVEIRA et al.,

2005;STANGERLIN et al., 2011). Entre os consumidores, devido ao aumento da conscientização ambiental, há uma preferência pela compra e utilização de madeiras com alta durabilidade, sendo que, outros fatores podem influenciar essa predileção, como o custo e a mão-de-obra com a troca de peças de madeira não duráveis (WONG et al., 2005).

4.6.Biodeterioração da Madeira

A biodeterioração corresponde a uma etapa essencial do ciclo de carbono na natureza, pode ser aplicada nos processos tecnológicos, como por exemplo no pré tratamento do processo de fabricação de celulose e papel, biopolpação e biobranqueamento, deterioração de compostos xenobióticos em solos contaminados ou efluentes industriais (ARANTES e MILAGRES, 2009;AGUIAR e FERRAZ, 2011).

A biodeterioração pode ser definida como sendo as alterações indesejáveis na madeira, que influenciam nas suas propriedades, provocadas por organismos vivos (SCHMIDT, 2006;MORESCHI, 2013). Esses organismos xilófagos são atraídos pelos componentes da madeira e os utilizam diretamente ou indiretamente como fonte de energia, bem como para abrigo.

Os fungos deterioram a matéria lignocelulósica através de um sistema bioquímico desenvolvido, utilizando enzimas em um processo digestivo de secreções enzimáticas extracelulares, capazes de decompor o complexo lignocelulósico e posteriormente converte-lo em fonte de energia para metabolização e mineralizar da madeira em dióxido de carbono e água, além de substâncias húmicas ligadas ao solo (PALA, 2007;FACKLER e SCHWANNINGER, 2012;CULLEN, 2014).

Neste processo complexo estão envolvidas múltiplas enzimas cooperativamente, sendo que algumas tem suas ações mediadas por compostos de baixa massa molar (CARVALHO et al., 2009). Entretanto, não há um completo conhecimento dos mecanismos químicos e bioquímicos utilizados pelos fungos no processo de biodeterioração (ARANTES e MILAGRES, 2009).

Os fungos filamentosos, possuem células alongadas e ramificadas, denominadas de hifas, sendo a massa ou conjunto das hifas, chamado de micélio, através do qual são absorvidos os nutrientes. A parede celular das hifas é constituída essencialmente por quitina, de grande resistência, as quais podem ser modificadas para fornecer estruturas especializadas, maximizando a interação com o substrato (PALA, 2007).

A deterioração biológica da celulose e polioses ocorre devido a uma hidrólise enzimática catalisada pelas hidrolases, que apresentam certa especificidade pelo substrato

(ARANTES e MILAGRES, 2009). Trata-se de um ataque localizado em virtude das moléculas da enzima serem de grande porte e não poderem se difundir prontamente na celulose. Essa mesma característica permite que apesar da perda de resistência da celulose, ao longo da deterioração, esta não é acompanhada por uma grande perda de massa e pela diminuição de polimerização da celulose (KLOCK et al., 2005). Por outro lado, as enzimas envolvidas na deterioração da lignina são as oxidases, as quais em geral, apresentam pouca especificidade (ARANTES e MILAGRES, 2009).

Para a deterioração enzimática das polioses, é necessário um conjunto enzimático hidrolítico bastante complexo, pois estes heteropolissacarídeos ramificados apresentam diferentes tipos de ligações e unidades monoméricas. Contudo, na deterioração da lignina as principais enzimas oxidativas são as peroxidases, destacando a lignina-peroxidase (LiP) e a peroxidase dependente de manganês (MnP), e as oxidases ou lacases (ROWELL et al., 2005). A LiP apresenta o potencial de oxidação elevado, capaz de abstrair elétrons de subestruturas fenólicas e não fenólicas, sendo considerada a principal ligninase, enquanto que a MnP, apresenta menor potencial de oxidação, conseguindo, somente, abstrair elétrons de subunidades fenólicas (ARANTES e MILAGRES, 2009).

O fenômeno de deterioração por fungos apodrecedores ocorre em estágios graduais ou contínuos, dependendo do tipo de microrganismo hospedado na madeira, geralmente, dividido em três estágios (ZABEL e MORRELL, 1992).

Todas as madeiras podem se tornar susceptíveis ao ataque de organismos xilófagos caso estejam sob condições favoráveis de umidade, temperatura e pH. A ausência ou presença de concentrações muito baixas de oxigênio podem impedir ou restringir o desenvolvimento deste agente deteriorante na madeira (SCHMIDT, 2006).

De acordo com suas preferências alimentares, os fungos apodrecedores podem ser divididos em grupos. Dentre esses grupos se destacam os causadores de podridão branca, que catalisam os polissacarídeos das paredes celulares, e os de podridão parda, que além dos polissacarídeos, destroem também a lignina (ZABEL e MORRELL, 1992;SCHMIDT, 2006). Dependendo do tipo de fungo, o ataque ocasionará diferentes mudanças químicas, físicas e morfológicas na madeira, tendo potencial para alterar o grau de deterioração durante o mesmo período de exposição aos fungos.

4.6.1. Podridão Branca

A podridão branca é um processo biológico resultante da ação enzimática do micélio dos fungos xilófagos, pertencentes à classe dos Basidiomicetos, e raramente, à classe dos

Ascomicetos, sobre as paredes celulares, deteriorando sem distinção os polissacarídeos e a lignina (ZABEL e MORRELL, 1992; ROWELL et al., 2005; SCHMIDT, 2006; ARANTES e MILAGRES, 2009). Entretanto, as velocidades relativas de deterioração da lignina e polissacarídeos variam significativamente em função da espécie do fungo (ARANTES e MILAGRES, 2009). Em virtude das suas enzimas serem capazes de deteriorar a maioria dos anéis aromáticos, estes organismos possuem a capacidade de realizar a reciclagem de compostos de difícil deterioração (SCHMIDT, 2006; ARANTES e MILAGRES, 2009; VALETTE et al., 2017).

A habilidade única de deteriorar completamente a lignina, própria dos fungos de podridão branca, é entendida como uma estratégia de utilização, como fonte de energia, dos polímeros de difícil acesso na parede celular. O acesso na parede celular é alcançado por meio da produção de enzimas carboidrato-ativo (“CAZY”) como as peroxidases, lacases e enzimas oxidativas que deterioram os oligo e polissacarídeos, e através de reações não enzimáticas, que resultam em radicais aromáticos oriundos da quebra das diversas ligações da lignina (CULLEN, 2014; VALETTE et al., 2017).

Apesar desses fungos serem conhecidos por deteriorarem todos os constituintes da parede celular, eles podem ser diferenciados em seletivos e não seletivos, ou pela forma de ataque, de forma erosiva ou não erosiva da parede celular. Os não seletivos, conhecidos pelo ataque erosivo, removem simultaneamente a lignina e a holocelulose em taxas semelhantes, resultando numa deterioração progressiva da parede celular, no sentido lúmen-lamela média, resultando, conseqüentemente, na diminuição progressiva e irregular da espessura da parede celular. A ação restrita do sistema enzimático proporciona a formação de fendas ou orifícios nos quais os fungos se assentam e vão se agrupando, provocando uma total erosão da parede celular (BLANCHETTE, 1991; KIRK e CULLEN, 1998; PANDEY e PITMAN, 2003; ARANTES e MILAGRES, 2009).

Os fungos seletivos, cujo ataque é classificado como não erosivo, deterioram, especialmente nos primeiros estágios, as hemiceluloses e a lignina, mantendo certos níveis de celulose, sem a simultânea erosão da parede celular, resultando na dissolução da lamela média, ou seja, a deterioração da lignina decorre em pontos distantes da hifa fúngica. Dado que não há despolimerização significativa da celulose, a parede celular, apesar de deteriorada, mantém sua forma original (BLANCHETTE, 1991; KIRK e CULLEN, 1998; PANDEY e PITMAN, 2003; ARANTES e MILAGRES, 2009; COSTA et al., 2011). No entanto, Blanchette (1984), verificou que independente da espécie de fungo e o tipo de madeira, a seletividade pela deslignificação persiste.

Em geral, esses fungos deterioram em maior grau madeiras de folhosas em comparação com coníferas (CURLING et al., 2000; ROWELL et al., 2005). Essa preferência pode ser propiciada pelo alto teor de lignina presente no espaço intercelular das angiospermas (TUOR et al., 1995).

Nos estágios tardios de deterioração, a madeira atacada por estes microrganismos perde o seu aspecto lustroso e sua cor natural, tornando-se esbranquiçada, como resultado da decomposição de seus pigmentos. Linhas escuras, podem ser observadas, demarcando o limite entre as áreas atacadas e as não atacadas, além da consistência esponjosa nas áreas atacadas (LELIS et al., 2001; MORESCHI, 2013).

4.6.1.1. *Trametes versicolor* (L) Lloyd

Apresenta ampla distribuição, especialmente em países temperados, sendo o fungo mais difundido e documentado, podendo ser observado durante todo o ano. O *Trametes versicolor* é foco de diversos estudos devido as suas diversas possibilidades de uso (TANAKA et al., 1999; SCHMIDT, 2006).

A sua forma e cor dependem do hospedeiro e do ambiente em que se encontram. Ocorrem em árvores mortas, ainda em pé, com maior ocorrência em madeiras de folhosas do que em coníferas (ZABEL e MORRELL, 1992).

Caracteriza-se por promover um ataque erosivo à parede celular, deteriorando simultaneamente a lignina e os polissacarídeos (TANAKA et al., 1999). Sendo encontrado, predominantemente, na madeira serrada de folhosas (ROWELL et al., 2005).

4.6.2. *Podridão parda*

Os fungos de podridão parda, pertencentes à classe dos Basidiomicetos, têm preferência pela deterioração da celulose e hemicelulose, transformando-as em substâncias solúveis de fácil assimilação, permitindo que a lignina, de coloração escura, permaneça intacta (MENDES e ALVES, 1988; PANDEY e NAGVENI, 2007; MORESCHI, 2013). Este fenômeno, segundo Moreschi (2013), proporciona à madeira atacada um aspecto de estar levemente queimada, assumindo, desta forma, uma coloração pardacenta, com pequena resistência residual.

Nos estágios mais avançados de decomposição, a madeira apresenta rachaduras profundas, longitudinais e transversais, tendendo ao colapso, devido ao encolhimento causado pela perda da holocelulose da parede celular, e com a lignina residual já não conseguindo suportar às forças às quais a célula está sujeita (LEPAGE, 1986; ZABEL e MORRELL, 1992). Assim, fica evidente que deterioração causada por fungos de podridão parda não se dá de forma

homogênea, mas sim, de forma mais acentuada nas áreas da lamela média e nos cantos das células (PANDEY e NAGVENI, 2007).

A destruição dos elementos estruturais da parede celular ocasiona rápida perda da resistência mecânica da madeira, e proporcional perda de massa, que acontece com maior velocidade quando comparada aos fungos de podridão branca (LEPAGE, 1986; MENDES e ALVES, 1988; MORESCHI, 2013).

Esses fungos não produzem enzimas para a digestão da lignina, mas possuem mecanismos que ocasionam modificação da lignina durante o processo de deterioração. A reação de Fenton se caracteriza pela despolimerização da parede celular, nos estágios iniciais, através de agentes de baixo peso molecular, produzidos pelos fungos, resultando na produção de radicais livres (GODELL, 2003).

A massa de lignina residual, permanece como um resíduo polimérico, que contribui para o *pool* de carbono nos solos húmicos, típicos das florestas (CULLEN, 2014). No entanto, estudos tem observado alteração na composição de lignina, conforme Arantes e Milagres (2009), que sugerem que a perda de lignina está relacionada com a liberação de metanol proveniente das reações de desmetoxilação e não com a deterioração da lignina propriamente.

4.6.2.1. *Gloeophyllum trabeum* (Pers.) Murrill

Ocorre em diversos países promovendo rápida deterioração, tanto em madeiras de folhosas, como de coníferas. Ataca a madeira em diversas situações, como árvores em pé, toras derrubadas, tocos, madeiras em contato com o solo, peças utilizadas em telhados, postes, dormentes, pontes, torres e barcos de madeira, até mesmo em madeiras armazenadas (ROWELL et al., 2005).

Wetzstein et al. (1999), a partir de seus resultados fortaleceram o postulado de que os fungos de podridão parda, assim como o *Gloeophyllum striatum*, são capazes de produzir radicais de hidroxila através da reação de Fenton.

4.7. Espectroscopia de Infravermelho

Segundo Skoog et al. (2014), a radiação eletromagnética pode ser descrita de duas formas, sendo que as duas formas são complementares. A radiação eletromagnética pode ser descrita como onda e também como partícula, utilizando pacotes discretos de energia denominados de fótons ou quanta. De forma resumida, Pasquini (2003) descreve a radiação eletromagnética como uma oscilação dos campos elétricos e magnéticos que se propagam, por meio do espaço, transportando energia na forma de ondas.

A radiação eletromagnética, sendo analisada como onda, possui algumas propriedades que são apresentadas na Figura 4.6. Como partícula, a radiação eletromagnética, transporta certa quantidade de energia, por um feixe de luz, dada pela Equação 01 de Planck.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad (01)$$

Em que:

E = energia da radiação (J);

h = constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s);

ν = frequência (Hz);

c = velocidade da luz,

λ = comprimento de onda (μm);

$\bar{\nu}$ = número de onda (cm^{-1}).

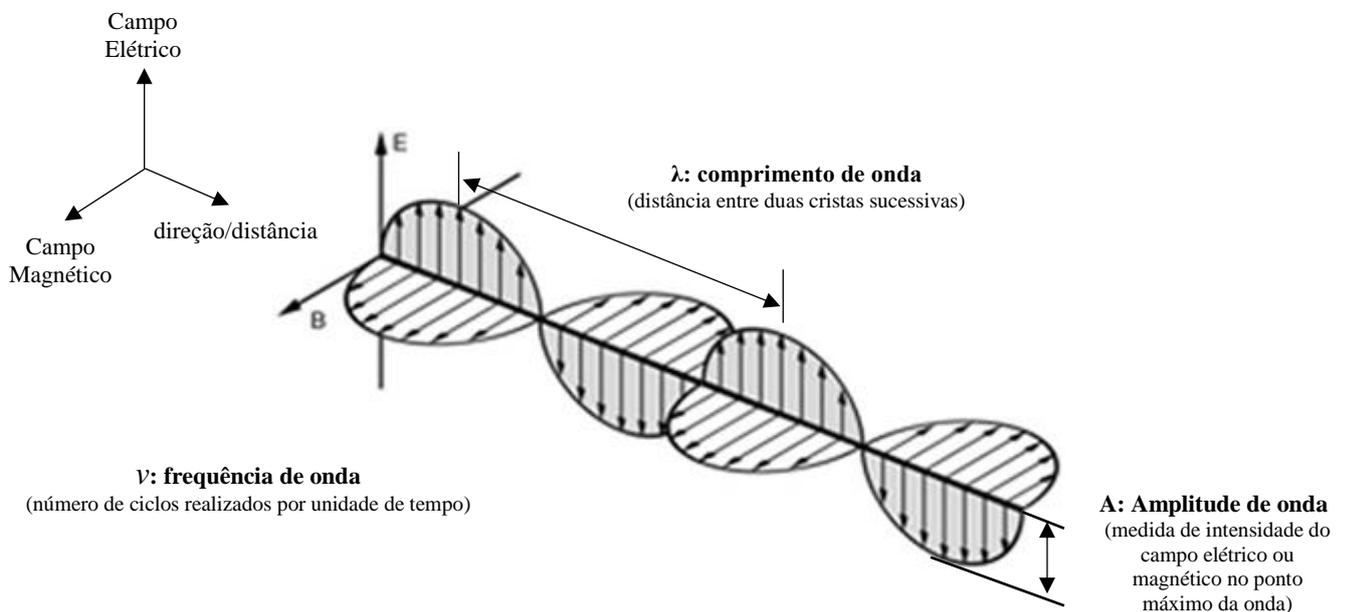


Figura 4.6. Transmissão da radiação eletromagnética na forma de onda, e suas respectivas propriedades. Baseada em Skoog et al. (2014).

É importante ressaltar que o número de onda corresponde a outra forma de descrever a radiação eletromagnética e é igual a $1/\lambda$. Assim, a partir da Equação 01, pode-se observar que o comprimento de onda (λ) é inversamente proporcional à energia do fóton (E), enquanto que

o número de onda ($\bar{\nu}$) e a frequência (ν) são diretamente proporcionais a energia da radiação do fóton (E) (PAVIA et al., 2015).

A Figura 4.7 apresenta o espectro eletromagnético. Pode-se observar que a região espectral do infravermelho é convenientemente dividida em três, nomeadas de acordo com a sua proximidade do espectro visível, a radiação no infravermelho próximo (NIR, do inglês, *Near Infrared Region*), com número de onda no intervalo de 12.800 cm^{-1} a 4.000 cm^{-1} (comprimento de onda no intervalo de $0,78\text{ }\mu\text{m}$ a $2,5\text{ }\mu\text{m}$), médio (MIR, do inglês, *Medium Infrared Region*), 4.000 cm^{-1} a 200 cm^{-1} ($2,5\text{ }\mu\text{m}$ a $5\text{ }\mu\text{m}$), e distante (FIR, do inglês, *Far Infrared Region*), 200 cm^{-1} a 10 cm^{-1} ($5\text{ }\mu\text{m}$ a 1 mm) (SKOOG et al., 2014;PAVIA et al., 2015). Segundo Pavia et al. (2015), a região do infravermelho vibracional, abrange o intervalo de 4.000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} em número de onda ($2,5\text{ }\mu\text{m}$ a $25\text{ }\mu\text{m}$).

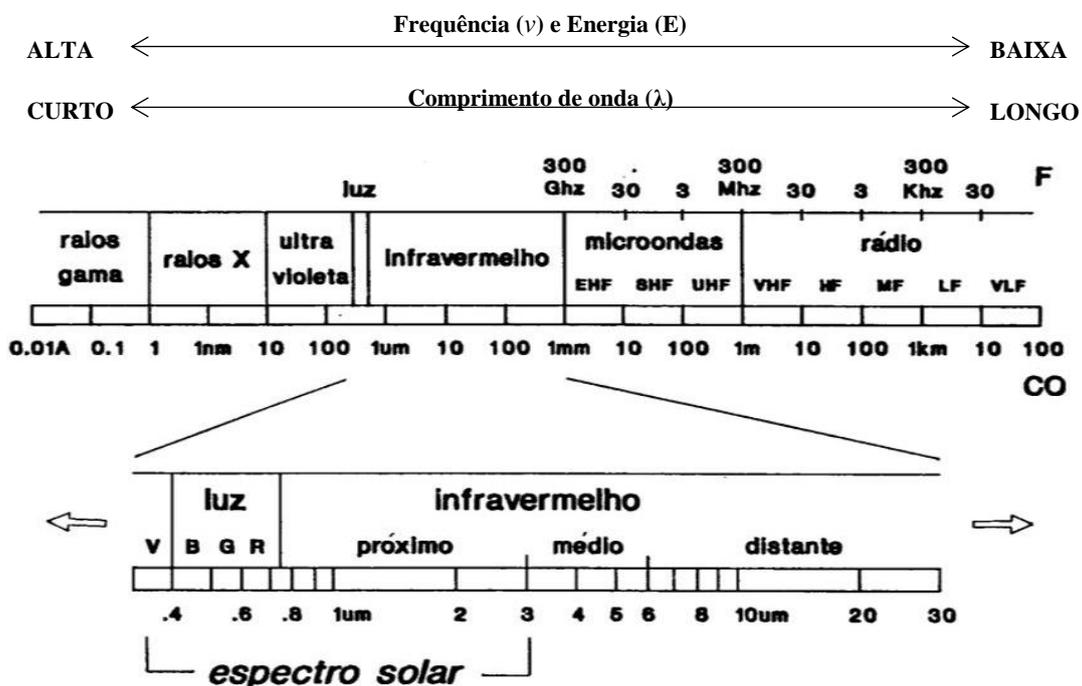


Figura 4.7. Espectro eletromagnético em termos de comprimento de onda, com a região do infravermelho.

A luz quando incide sobre a matéria provoca a denominada transição de estados energéticos, as quais podem ser divididas em eletrônicas, rotacionais, ou translacionais, dependendo da propriedade de comprimento de onda da radiação eletromagnética (OLIVEIRA, 2001). Porém, a radiação infravermelha não é energética o suficiente para causar transições

eletrônicas, estando restrita a espécies moleculares que têm diferenças de energia entre vários estados vibracionais e rotacionais (PAVIA et al., 2015). No caso da radiação infravermelha, uma molécula para absorver essa radiação sofre uma variação no momento dipolo, consequência do movimento ou excitação vibracional ou rotacional (SKOOG et al., 2014).

As vibrações moleculares podem ser classificadas como de estiramento ou de deformações (Figura 4.8). Uma vibração de estiramento é representada por uma variação na distância interatômica entre dois átomos, ao longo do eixo da ligação, podendo ser simétricas e assimétricas. As vibrações de deformação são caracterizadas por uma variação no ângulo entre duas ligações, podendo ser diferenciadas em quatro tipos: deformação simétrica no plano (*scissoring*), deformação assimétrica no plano (*rocking*), deformação simétrica fora do plano (*wagging*) e deformação assimétrica fora do plano (*twisting*) (SILVERSTEIN et al., 2006;SKOOG et al., 2014;PAVIA et al., 2015).

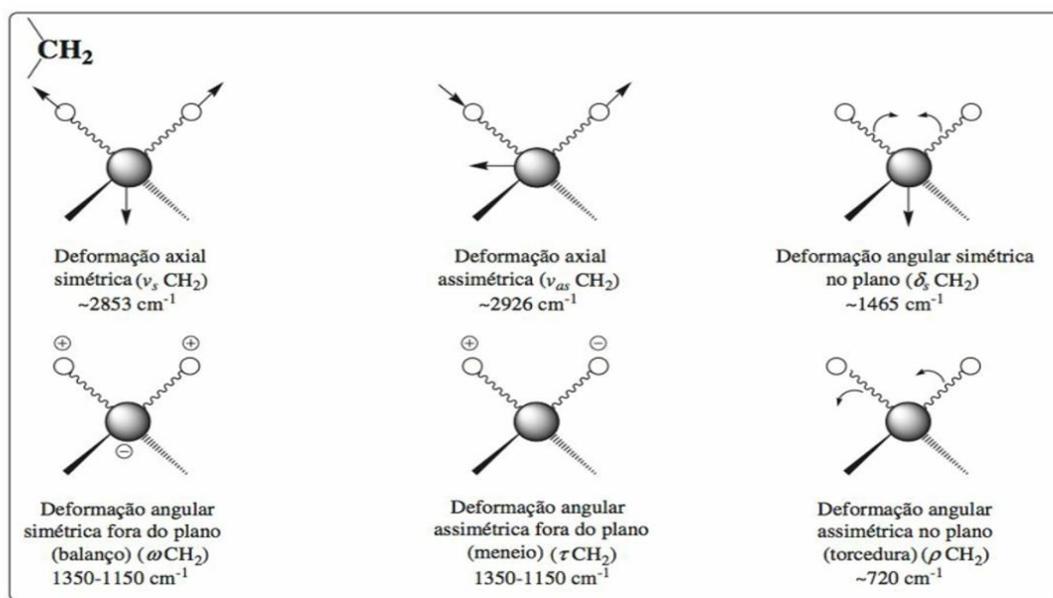


Figura 4.8. Tipos de vibrações moleculares: (a) vibrações de estiramento e (b) vibrações de deformação angular. Fonte: Silverstein et al. (2012).

Um dos principais objetivos da espectroscopia, é determinar as posições relativas dos níveis energéticos de átomos ou moléculas a partir das variações de energia observadas através de um espectro (OLIVEIRA, 2001). Ainda que o espectro de infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos funcionais se expressam por meio de bandas que ocorrem aproximadamente na mesma frequência, independente da sua posição na molécula, permitindo caracterizar diferentes amostras (SALIBA et al., 2001;SILVERSTEIN et al., 2006). Entretanto, pequenas diferenças na estrutura e na constituição de uma molécula resultam em

alterações significativas na distribuição dos máximos de absorção do espectro (SKOOG et al., 2014;PAVIA et al., 2015).

A representação gráfica do espectro corresponde a relação entre a frequência de absorção, característica de cada grupo funcional, e a intensidade de radiação absorvida, refletida ou transmitida (SILVERSTEIN et al., 2006;PAVIA et al., 2015). As bandas ou frequências de absorção geralmente são caracterizadas em unidades de números de ondas ($\bar{\nu}$), expressas em cm^{-1} . As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância ou absorbância (SILVERSTEIN et al., 2006).

A transformada de Fourier é o processo matemático em que o uso da interferometria acoplada ao desenvolvimento de microprocessadores dedicados transformam o interferograma (intensidade no domínio do tempo) no espectro (intensidade no domínio da frequência) (SKOOG et al., 2014;PAVIA et al., 2015). Mediante esses avanços, foi possível aumentar significativamente a sensibilidade da espectroscopia de absorção no infravermelho, provocando o ressurgimento das técnicas de reflexão, principalmente, as de refletância total atenuada (ATR – *Attenuated Total Reflectance*) e refletância difusa (DRIFT – *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform*), as quais são mais apropriadas para o estudo de superfícies.

A refletância difusa (DRIFT), é obtida com base numa superfície rugosa, apresentada na forma contínua ou pó. Especificamente, essa técnica não se refere a um fenômeno de superfície, pois requer a ocorrência de absorção através da interação entre a amostra e radiação no infravermelho incidente. Assim, o feixe de radiação penetra a superfície, interage com a amostra e é refletida de forma difusa (Figura 4.9) (FREDERICKS et al., 2004).

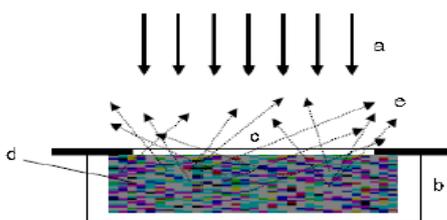


Figura 4.9. Representação esquemática da reflexão da radiação, de forma difusa, após interagir com a amostra. (a) feixe incidente, (b) cela amostrada, (c) janela de cela, (d) amostra sólida, (e) radiação refletida de forma difusa. Fonte: Braga (2004)

Dentre as técnicas de reflexão, a utilizada com maior frequência para análise de madeiras é a DRIFT, pois comparada a técnica ATR, não necessita do estabelecimento de um eficiente contato óptico entre a superfície do cristal e a amostra em estudo (PASTORE, 2004). No entanto, a espectroscopia DRIFT também apresenta anomalias e distorções quando os espectros são obtidos diretamente da superfície de um bloco de madeira em função dos desvios

ópticos (PASTORE, 2004). Entretanto, tais anomalias não inviabilizam a utilização da técnica em estudos onde não se deseja uma interferência na superfície da amostra, como no caso de amostras deterioradas por fungos (PANDEY e PITMAN, 2003; PANDEY e NAGVENI, 2007; FACKLER et al., 2010).

A espectroscopia de infravermelho é um método viável de identificação de abundância de grupos dos componentes químicos, monitoramento de mudanças, mesmo em matérias heterogêneas, como a madeira (PANDEY e PITMAN, 2003; FACKLER et al., 2007; RUDAKIYA e GUPTE, 2019).

5. MATERIAL E MÉTODOS

5.1. Seleção das Espécies de Madeiras

Para a realização deste estudo foram selecionadas quatro espécies de madeiras da Região Amazônica comercializadas no mercado do Distrito Federal. Para tanto, foram escolhidas duas espécies de madeiras de densidade baixa e outras duas de densidade média, sendo que em ambas as classes de densidade as madeiras apresentassem diferentes teores de extrativos, conforme apresentado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Densidade básica (g/cm³) e o teor de extrativos (%) das espécies de madeira.

Espécie de Madeira	Teor de Extrativo (%)	Densidade Básica (g/cm³)
<i>Simarouba amara</i> Aubl.	2,1 ²	0,44 ¹
<i>Ceiba pentandra</i> (L.) Gaertn.	12,32 ⁴	0,34 ¹
<i>Micropholis melinoniana</i> Pierre	2,85 ⁵	0,58 ⁶
<i>Amburana cearensis</i> A.C. Smith	27,04 ³	0,63 ³

¹SOUZA; CAMARGOS, (2014); ²CARNEIRO et al.,(2009); ³ALMEIDA et al.,(2015); ⁴MATOSKI; ROCHA, (2006); ⁵AMORIN, (2013)
⁶CORADIN et al. (2009)

5.2.Obtenção do Material e Confecção dos Corpos de Prova

Para cada espécie de madeira foram adquiridas três pranchas, nas dimensões de 250-300 x 15-20 x 6 cm (comprimento x largura x espessura) no comércio madeireiro do Distrito Federal, com o material se apresentando livre de defeitos e bem orientado.

Todas as quatro espécies de madeiras foram devidamente identificadas no setor de Anatomia da madeira do Laboratório de Produtos Florestais – LPF do Serviço Florestal Brasileiro - SFB. Em seguida as pranchas foram beneficiadas na marcenaria do LPF/SFB e confeccionados os corpos de prova para cada ensaio específico, como apresentado na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Dimensões e quantidades dos corpos de prova, para cada espécie, utilizados nos ensaios realizados.

Ensaio	Dimensões (cm)	Quantidade por espécie
Densidade básica	2,0 x 2,0 x 10,0	10 corpos de prova
Ensaio de apodrecimento acelerado	2,5 x 2,5 x 0,9	600 corpos de prova

Os corpos de prova para obtenção da densidade básica foram retirados 10 corpos de prova por espécie, confeccionados seguindo as dimensões nominais de 2,0 x 2,0 x 10,0 cm, sendo a maior dimensão no sentido axial.

Os corpos de prova utilizados no ensaio de apodrecimento acelerado foram confeccionados nas dimensões 2,50 x 2,50 x 0,90 cm, sendo a menor dimensão no sentido axial. Foram confeccionados 600 corpos de prova para cada espécie de madeira.

Logo após a confecção, todos os corpos de prova foram lixados com lixa de granulometria de 180-220, com objetivo de retirar as fibras soltas ou outros pedaços que possam ser perdidos e mascarar a pesagem. Em seguida, os corpos de prova foram levados a sala de climatização.

5.3.Determinação da Densidade Básica

Este ensaio foi realizado com o objetivo de caracterizar o material utilizado, considerando que esta propriedade pode variar entre espécies e entre indivíduos dentro de uma mesma espécie.

Mediante a relação entre a massa seca e o volume saturado foi obtida densidade básica (Equação 02), seguindo a metodologia da ASTM D2395-14. Para tanto os corpos de prova foram submetidos a condições de saturação em água, até massa constante. Em seguida, suas dimensões tangencial, radial e longitudinal foram mensuradas em diversos pontos com auxílio de um paquímetro digital, com sensibilidade de 0,01 mm.

Posteriormente os corpos de foram submetidos à secagem em estufa convencional de circulação forçada de ar e temperatura de $103 \pm 2^{\circ}\text{C}$, até a obtenção de massa constante, obtida por monitoramento periódico da massa em balança eletrônica digital com sensibilidade de 0,001g.

$$Db = \frac{Ms}{V_{sat}} \quad (02)$$

Em que:

Db = densidade básica ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$);

Ms = massa seca (g);

V_{sat} = volume saturado (cm^3).

5.4. Ensaio de Apodrecimento Acelerado em Laboratório

O ensaio de apodrecimento acelerado foi conduzido na Área de Biodegradação e Preservação da Madeira do LPF/SFB, teve como base a metodologia da norma ASTM D 2017 com modificações quanto a quantidade de repetições por tratamento, a utilização de um tratamento referência para cada espécie, utilização da própria espécie estudada como controle.

Os fungos xilófagos utilizados foram provenientes da micoteca do LPF/SFB, sendo estes: *Trametes versicolor* (L.) Lloyd (Mad 697), fungo causador de podridão branca, e *Gloeophyllum trabeum* (Pers.) Murrill (Mad 617), podridão parda.

Para cada espécie, os tratamentos realizados estão apresentados na Figura 5.1. Esquema demonstrativo dos tratamentos, no ensaio de apodrecimento acelerado, e suas respectivas repetições. Figura 5.1, em que diferentes repetições foram utilizadas.

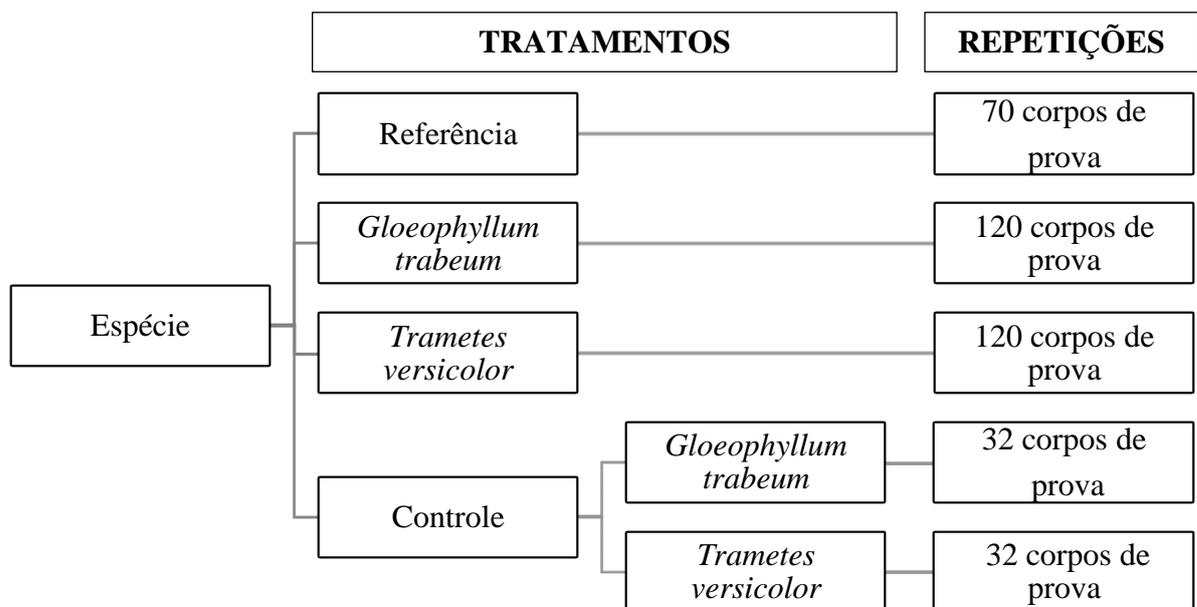


Figura 5.1. Esquema demonstrativo dos tratamentos, no ensaio de apodrecimento acelerado, e suas respectivas repetições.

Para cada combinação espécie de fungo e madeira foram utilizadas 120 repetições (corpos de prova), com o objetivo de obter material suficiente para as análises químicas. Além dessas, outras 70 repetições, por espécie de madeira, foram submetidas a todo o processo de ensaio de apodrecimento acelerado sem a utilização dos fungos. Essas últimas servirão como referência para comparação com o material deteriorado pelos fungos apodrecedores nas análises químicas.

Adicionalmente foram utilizadas 32 repetições para as combinações de espécies de madeira e fungos, as quais serviram apenas para avaliar a viabilidade dos fungos e do avanço

da deterioração, não sendo utilizados nas análises químicas posteriores. Para tanto, foram retirados dois corpos de prova, semanalmente. A conclusão do ensaio foi determinada ao final do período máximo de exposição determinado (16 semanas) ou até que fosse atingida uma perda de massa superior a 50%, do controle semanal em qualquer espécie estudada.

Previamente ao ensaio de apodrecimento acelerado, os corpos de prova foram acondicionados em estufa com circulação forçada de ar a temperatura de 50°C, objetivando estabilizar a massa das amostras de madeira, utilizando uma balança eletrônica com precisão de 0,001g.

5.4.1. Preparo dos frascos de vidro e inoculação dos fungos

Foram utilizados frascos de vidro com tampa rosqueável e capacidade de 150 mL, contendo 90g de solo, proveniente de horizonte B de latossolo vermelho, água destilada, e uma placa suporte, nas dimensões 0,3 x 2,8 x 3,5 cm, de alburno de *Cecropia* sp. para o fungo de podridão branca, e de *Pinus* sp. para o fungo de podridão parda, as quais serviram de substrato para o desenvolvimento inicial dos fungos.

Em seguida, os frascos contendo o solo e a placa suporte foram autoclavados à 120°C, e mantidos em uma incubadora com umidade relativa de 70±2% e temperatura de 25±1°C durante 10 dias, para avaliar eventuais contaminações.

Os fungos foram repicados em meio líquido utilizando frasco de vidro de Erlenmeyer e extrato de malte. Após o crescimento e desenvolvimento dos fungos sobre a superfície do extrato de malte, os mesmos foram homogeneizados em liquidificador e utilizados para inoculação dos frascos com solo e placa suporte. Com o auxílio de um pipetador foram depositados 3 mL da mistura de fungo em cada frasco.

Depois de inoculados, os frascos voltaram à incubadora, por um período de quatro semanas, objetivando o crescimento e desenvolvimento adequado dos fungos sobre a placa suporte necessário para o início do experimento.

5.4.2. Período de ataque dos fungos

Na câmara de fluxo laminar, com o auxílio de uma pinça, os corpos de prova foram colocados sobre a placa suporte colonizada pelo fungo, no interior dos frascos de vidro.

Em seguida, esses frascos retornaram para a incubadora, à temperatura de 25±1°C e umidade relativa de 70±2%, onde permaneceram por um período de 12 semanas. Durante esse período, as amostras controles foram sendo retiradas semanalmente, acompanhando o avanço

do ensaio de apodrecimento. Quando a perda de massa das amostras controles chegou a 50% o experimento foi finalizado.

Após o período de ataque dos fungos, os corpos de prova foram retirados dos frascos com o auxílio de uma pinça e cuidadosamente limpos, removendo do excesso de micélios espalhados sobre a superfície da amostra de madeira. Posteriormente, os corpos de prova retornaram para a estufa com circulação forçada de ar à 50°C e monitorados até a estabilização da sua massa através de pesagens periódicas.

5.4.3. Perda de massa e classificação da resistência natural

A perda de massa decorrente do ataque dos fungos apodrecedores foi determinada através da Equação 03. A resistência natural das espécies de madeiras foi determinada segundo os critérios estabelecidos pela ASTM D 2017 – 05 e apresentados na Tabela 5.3

$$PM = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (03)$$

Em que:

PM = perda de massa (%);

m_i = massa inicial (g);

m_f = massa final (g).

Tabela 5.3. Classificação da resistência natural da madeira, em função da perda de massa.

Perda de Massa (%)	Massa Residual (%)	Classe de Resistência
0 a 10	90 a 100	Altamente Resistente
11 a 24	76 a 89	Resistente
25 a 44	56 a 75	Moderadamente Resistente
45 ou mais	55 ou menos	Pouco ou Não Resistente

Fonte: ASTM D 2017 (2005)

5.5. Espectroscopia de Infravermelho Médio

O ensaio de espectroscopia na região do infravermelho médio, como instrumento auxiliar na determinação das alterações químicas dos corpos de prova, foi realizado na Área de Química, Adesivos e Borracha Natural do LPF/SFB.

Em sala climatizada, os espectros de absorvância foram obtidos utilizando o aparelho espectrofotômetro com transformada de Fourier e dispositivo de reflectância difusa (DRIFT), apresentados na Figura 5.2e Figura 5.3.



Figura 5.2. Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier, marca Bruker, modelo Tensor 37.

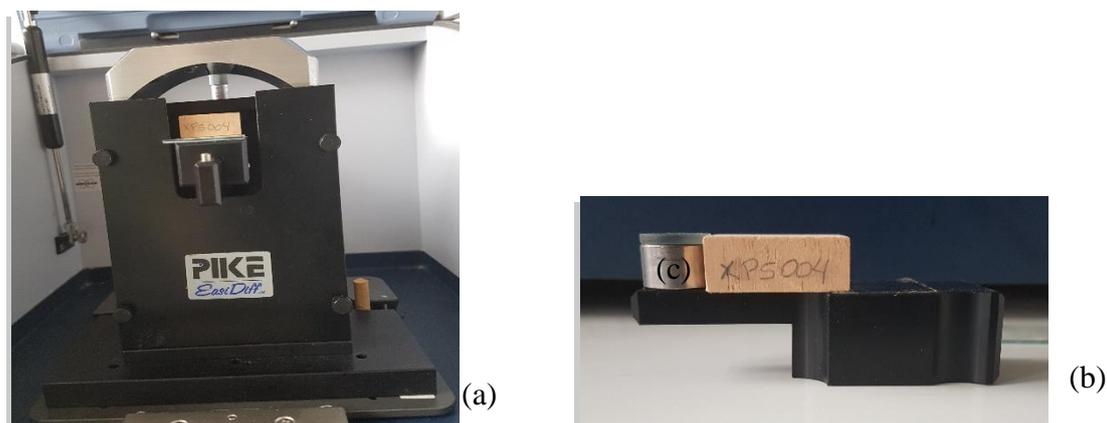


Figura 5.3. (a) Dispositivo de reflectância difusa marca Pike, modelo *EasyDiff*, (b) detalhamento do posicionamento do corpo de prova no dispositivo, (c) estrutura de superfície espelhada.

Com a finalidade de eliminar a interferência do gás carbônico e umidade do meio ambiente, foi obtido o espectro de fundo entre as varreduras de 6 corpos de prova. O espectro de fundo (*background*) corresponde a reflexão total da radiação infravermelha médio, utilizando uma pequena estrutura de superfície espelhada (mostrado na Figura 5.3 c) fornecida pelo próprio fabricante do dispositivo DRIFT, esta compensa as variações de fatores externos do ar ambiente.

Para cada corpo de prova foram obtidos 3 espectros, na face transversal, com resolução de 4 cm^{-1} e faixa espectral entre 4000 e 850 cm^{-1} , sendo feitas 64 varreduras (scans) por espectro. Logo, para cada corpo de prova foram obtidas 192 varreduras, destes foram excluídos os que apresentaram grande quantidade de ruídos eletrônicos. Em seguida, a média dos espectros após a seleção foi correspondente ao espectro da amostra a ser analisada.

É importante evidenciar que os corpos de prova foram primeiramente acondicionados em estufas de circulação forçada de ar e temperatura controlada de 50°C, até atingirem massa constante, e assim foram mantidos nessas condições até a obtenção dos espectros. Esse procedimento, visa reduzir as interferências da umidade no corpo de prova.

Afim de subsidiar o monitoramento quantitativo das alterações químicas, os espectros foram manipulados e analisados empregando o *software* OPUS 6.5, mediante os seguintes procedimentos:

- i. Obtenção do espectro médio por tratamento;
- ii. Definição do *fingerprint* entre 1900 e 800 cm^{-1} ;
- iii. Correção da linha de base em múltiplos pontos;
- iv. Aplicação da ferramenta de *smooth* nos espectros da madeira deteriorada, quando necessário;
- v. Individualização das bandas de interesse, tendo como base os pontos mínimos dos vales adjacentes;
- vi. Medição da integral das bandas de interesse.

Foram consideradas apenas como bandas de interesses as que o comprimento de onda médio está descrito na Tabela 5.4 e exemplificados Figura 5.4, em que os limites foram delimitados pelos pontos mínimos dos vales adjacentes. Para cada espécie foi verificada o comprimento de onda do pico da banda de interesse, e os limites para a mesma.

Tabela 5.4. Posição das bandas de interesse e as atribuições dos espectros de infravermelho médio.

λ (cm^{-1})	Atribuição	Componente químico
1510	vs(C=C) [anel aromático]	Lignina ^{1,2,3,4,5,6}
1375	δ_{as} (C-H)	Celulose e hemicelulose ^{2,5}
1160	vas(C-O-C)	Celulose e hemicelulose ^{2,3,5}
1135	vs(C-O-C)	Hemicelulose ^{2,5}
899	δ_{as} (CH)	Celulose ^{2,5,6}

λ : comprimento de onda, v: estiramento, δ : deformação, as: assimétrico(a), s:simétrico(a). ¹Duca et al. (2016), ²Fackler et al. (2010), ³González-Peña e Hale (2011), ⁴Gupta et al. (2015), ⁵Varga et al. (2017), ⁶Rudakiya e Gupte (2019)

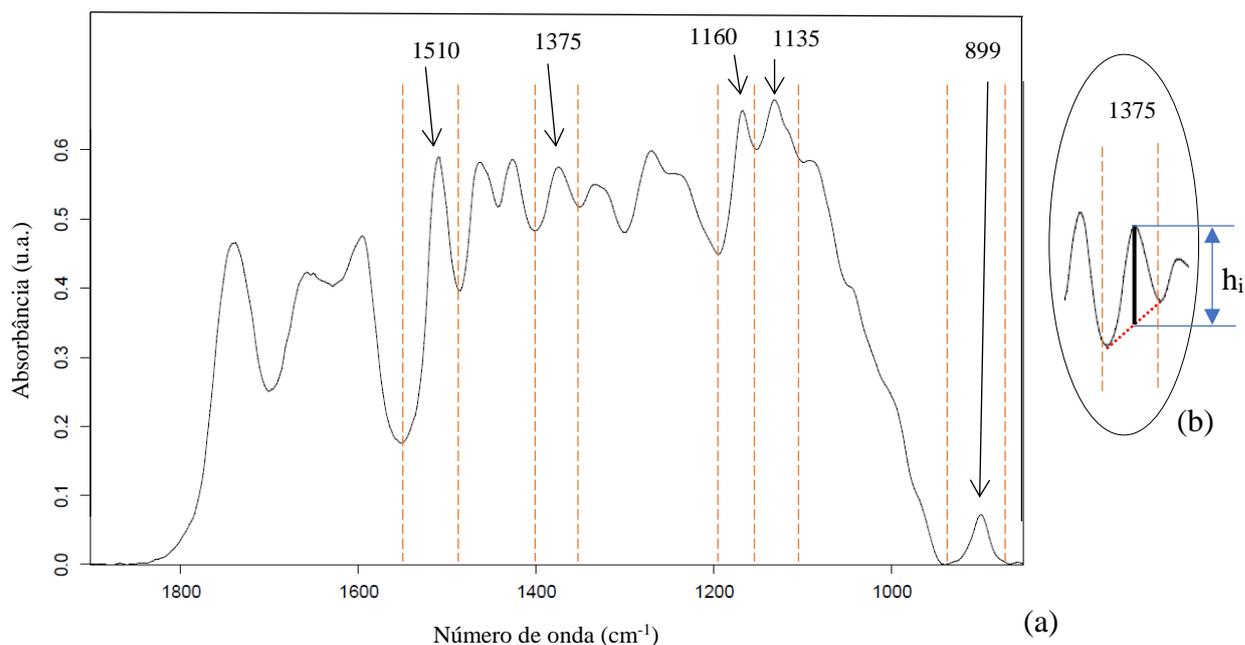


Figura 5.4. (a) Espectro no infravermelho médio exemplificando as bandas de interesse. Linha tracejada corresponde ao limite e a seta indica o número de onda do pico da banda, (b) destaque da banda 1375 cm^{-1} , indicando a (h_i).altura relativa aos vales adjacentes, referente a integral calculada

O valor da integral (h_i) correspondeu a altura entre o pico da banda de interesse até a reta traçada entre os vales adjacentes a banda de interesse, apresentada na Figura 5.4 (b), tal valor foi tratado no trabalho como intensidade da banda. Tal procedimento permitiu que as variações na intensidade de absorvância dos vales adjacentes a banda de interesse, causadas pela ação dos fungos, fossem consideradas.

5.6. Análise química gravimétrica

5.6.1. Preparo do material

Após a conclusão do ensaio acelerado de ataque dos fungos e a obtenção dos espectros através do infravermelho médio, os corpos de prova foram preparados para determinação dos teores dos principais constituintes químicos da madeira.

Inicialmente os corpos de prova foram reduzidos em pequenas fatias e submetidos a moagem em moinho de facas do tipo Willey (Figura 5.5). Entre os tratamentos, as facas e a peneira do moinho eram limpas com compressor de ar e em seguida com álcool, para que não houvesse contaminação entre o material de cada tratamento.

Em seguida, o material moído foi dividido em três frações granulométricas, através de peneiras granulométricas, acima de 40 mesh, entre 40 - 60 mesh e abaixo de 60 mesh. Para esse tipo de análise foi utilizada a fração que passou pela malha 40 mesh e ficou retida na de 60 mesh. A limitação da granulometria do material está relacionada com a homogeneização do

material objetivando um controle da cinética das reações a que o mesmo foi sequencialmente submetido.

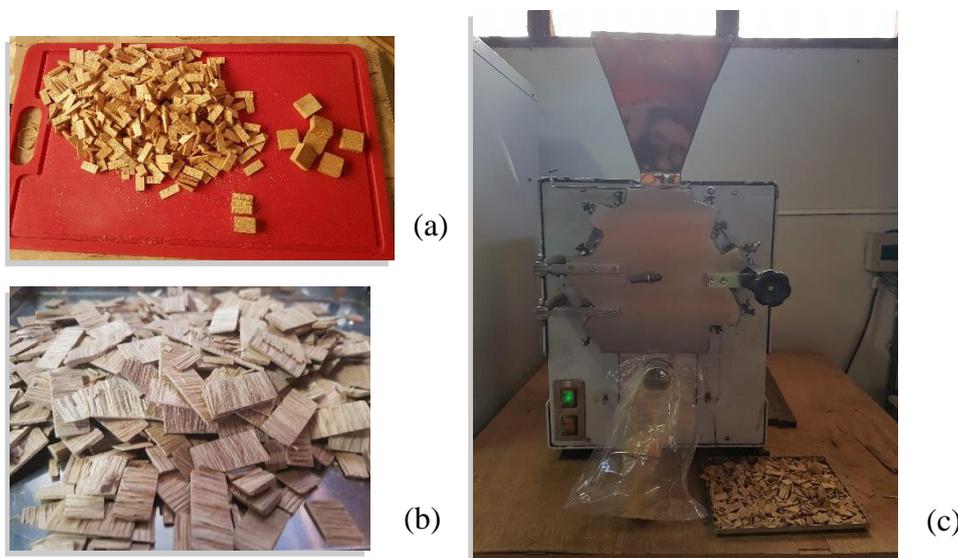


Figura 5.5. Etapas de preparação da amostra. (a) redução dos corpos de prova a fatias, (b) material reduzido a finas fatias, (c) passagem do material pelo moinho de facas tipo willey.

5.6.2. *Constituintes químicos*

As análises químicas foram realizadas na Área de Química, Adesivos e Borracha Natural do LPF/SFB. Foram determinados o teor de extrativos solúveis em etanol: tolueno, lignina ácida solúvel e insolúvel, teor de cinzas e holocelulose, seguindo as orientações das respectivas normas apresentadas na Tabela 5.5. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Tabela 5.5. Análises químicas realizadas e suas respectivas normas, com adaptações.

Análises	Normas
Teor de extrativos totais	TAPPI - T 204 om-88
Teor de Cinzas livre de extrativos	TAPPI - T 211 om-93
Teor de lignina solúvel	LAP – 003 ¹
Teor de lignina insolúvel	LAP – 004 ¹
Teor de holocelulose	Obtido por diferença

¹Templeton e Ehrman (1995)

5.6.2.1. *Extrativos totais*

Para a determinação do teor de extrativos, inicialmente foram depositados 5g da amostra em cada tubo de celulose ou casulo. Na sequência, foi separada a quantidade necessária de

balões de extração, os quais foram secos em estufa à 115°C por duas horas, esfriados em dessecadores, e determinadas suas massas.

A determinação dos extrativos foi realizada através da extração com solvente de etanol:tolueno na proporção 1:2 (v/v), preparada em capela de exaustão e adicionada uma alíquota de 210 mL da mistura em cada balão.

O tubo de celulose contendo as amostras de madeira foi colocado na coluna de extração do soxhlet, o balão de vidro preenchido com a solução etanol: tolueno foi encaixado nos extratores e assentado sobre a placa aquecedora, conforme a Figura 5.6. O processo de extração seguiu até que o solvente apresentasse aspecto translúcido no sifão do soxhlet, indicando que o extrativo solúvel a este solvente já havia sido retirado da amostra.

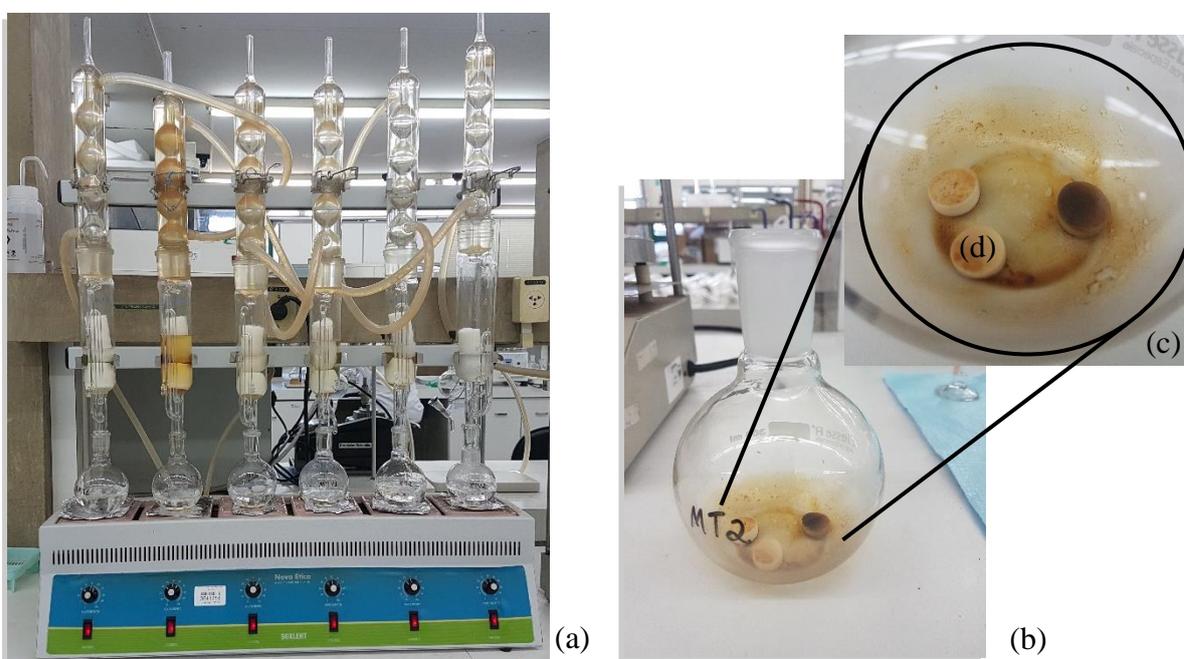


Figura 5.6. (a) Extrator soxhlet com solvente etanol: tolueno; (b) Balão volumétrico, após estufa à 115°C, com extrativo da espécie *Simarouba amara* (Marupá) depositado no fundo; (c) destaque do extrativo depositado no balão; (d) pedras de ebulição.

Após o período de extração em soxhlet, o solvente sem extrativos foi retirado, gradativamente dos balões, até restar aproximadamente 2 mL da solução com extrativo em cada balão de extração. Os balões foram levados a estufa com circulação forçada de ar à 115°C, por duas horas, permanecendo depositado nos balões apenas o extrativo seco.

Desta forma, o cálculo do teor de extrativos foi obtido através da diferença entre a massa inicial dos balões e a massa dos mesmos após a extração, considerando a massa do material depositado nos tubos de celulose, descontada a umidade da mesma, conforme a Equação 04.

$$te = \frac{m_f - m_i}{m} \times 100 \quad (04)$$

Em que:

te = teor de extrativos, em etanol: tolueno (%);

m = massa da amostra descontada a umidade (g);

m_i = massa do balão de extração (g);

m_f = massa do balão de extração, com os extratos após a secagem a 115°C em estufa (g).

Na sequência foram realizadas outras duas extrações, sem a quantificação dos extrativos, com a finalidade de obter um material livre de extrativos para as análises seguintes. Inicialmente o material passou pela extração em etanol, em extrator soxhlet, e posteriormente pela extração em água quente.

Nas duas primeiras extrações o material permaneceu depositado em tubos de celulose, e após a conclusão dessa etapa, o mesmo foi retirado destes tubos e seco em condições ambientais.

Posteriormente, o material foi submetido a extração em banho-maria com água quente, em balões de Erlenmeyer a temperatura de 100°C. Após a extração completa, o extrativo residual e a água foram removidos, com o auxílio de uma bomba à vácuo, com o material permanecendo em repouso até secagem completa.

5.6.2.2. *Cinzas livre de extrativos*

Para a obtenção do teor de cinzas livres de extrativos foi utilizada a norma TAPPI – 211 om-93 através do método gravimétrico com pesagem do material antes e após a incineração.

Foram utilizados cadinhos cerâmicos calcinados à 1000°C, por uma hora, resfriados em dessecadores e posteriormente determinada sua massa. Em seguida, foi colocada 2,00 g da amostra de madeira no cadinho e o material submetido à incineração em forno mufla a temperatura de 525±25°C por pelo menos quatro horas (Figura 5.7). A Equação 05 foi utilizada para a determinação do teor de cinzas livre de extrativos.

$$C_{525^{\circ}\text{C}} = \frac{m_{in} - m_c}{m} \times 100 \quad (05)$$

Em que:

$C_{525^{\circ}\text{C}}$ = teor de cinzas, à 525°C, sem extrativos (%);

m = massa da amostra descontada a umidade (g);

m_c = massa do cadinho cerâmico (g);

m_{in} = massa do cadinho, com amostra incinerada à 525°C (g).

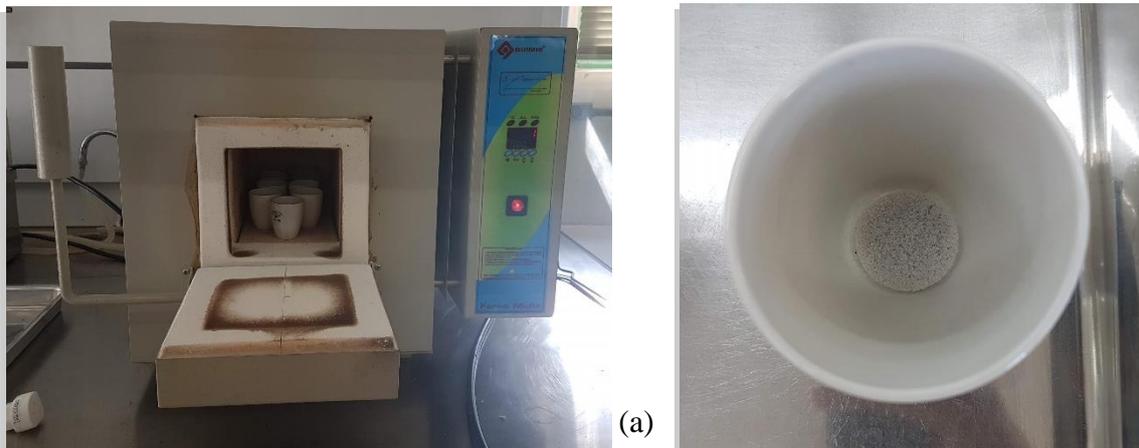


Figura 5.7. (a) Forno mufla, com os cadinhos cerâmicos em seu interior; (b) cadinho cerâmico com a cinza após o processo de incineração à 525°C

5.6.2.3. Lignina solúvel e insolúvel

Os teores de lignina insolúvel e solúvel foram determinados de acordo com a metodologia descrita nas normas NREL LAP 003 e NREL LAP 004, respectivamente.

Para tanto, foi depositado em tubo de ensaio, aproximadamente $3,000 \pm 0,0001$ g da amostra de madeira, e acrescidos $3,00 \pm 0,01$ mL de solução de ácido sulfúrico 72%. Em seguida, esse material foi mantido em banho-maria a temperatura de $30 \pm 1^{\circ}\text{C}$ por 1 hora, agitando a solução de 5 em 5 minutos com auxílio de um bastão de vidro.

Após o banho-maria, o conteúdo dos tubos foi transferido para frascos de penicilina e acrescentados 84 mL de água deionizada objetivando reduzir a concentração de ácido sulfúrico para 4%. Na sequência, os frascos foram lacrados e vedados e levados a autoclave, à temperatura de $120 \pm 1^{\circ}\text{C}$ por uma hora para continuação da hidrólise.

Posteriormente, o material foi transferido para cadinhos de filtragem de porosidade fina para a filtração à vácuo com água deionizada quente. O material retido nos cadinhos, pesado

anteriormente, foi levado a estufa a 105°C e mantido até atingir massa constante. A partir dessa diferença de massa o teor de lignina insolúvel foi determinado de acordo com a Equação 06.

$$Lins = \frac{m_f - m_i}{m} \times 100 \quad (06)$$

Em que:

Lins = teor de lignina insolúvel (%);

m = massa da amostra descontada a umidade (g);

m_i = massa do cadinho filtrante (g);

m_f = massa do cadinho filtrante com a lignina insolúvel descontada as cinzas livres de extrativos (g).

A lignina solúvel foi obtida a partir do líquido remanescente da filtração e analisado em espectrofotômetro UV. Este filtrado foi diluído com água deionizada, em proporções diferentes para os tratamentos, de acordo com suas características. As leituras realizadas no espectrofotômetro, cuja absorvância obtida foi medida com o comprimento de onda de 205 nm, foram reguladas com a amostra de referência (branco), que passou por todas as etapas de determinação da lignina, sem que fosse adicionado nenhum analito. Desta forma, a cubeta de referência, contendo a solução de referência (branco) foi diluída em água deionizada, na mesma proporção da solução dos analitos, calibrou o aparelho, de modo que a leitura da mesma, resultasse em absorvância igual a zero (0,00). Desta forma, após o espectrofotômetro ser calibrado, foram feitas as leituras das soluções com analito e determinado o teor de lignina ácida solúvel a partir da Equação 07.

$$Lsol = \frac{\frac{A}{110} \times F \times \frac{87}{1000}}{m} \times 100 \quad (07)$$

Em que:

Lsol = teor de lignina ácida solúvel (%);

m = massa da amostra descontada a umidade (g);

A= absorvância lida no espectrofotômetro;

F = fator de diluição.

A Figura 5.8 apresenta as etapas do processo de determinação do teor de lignina.

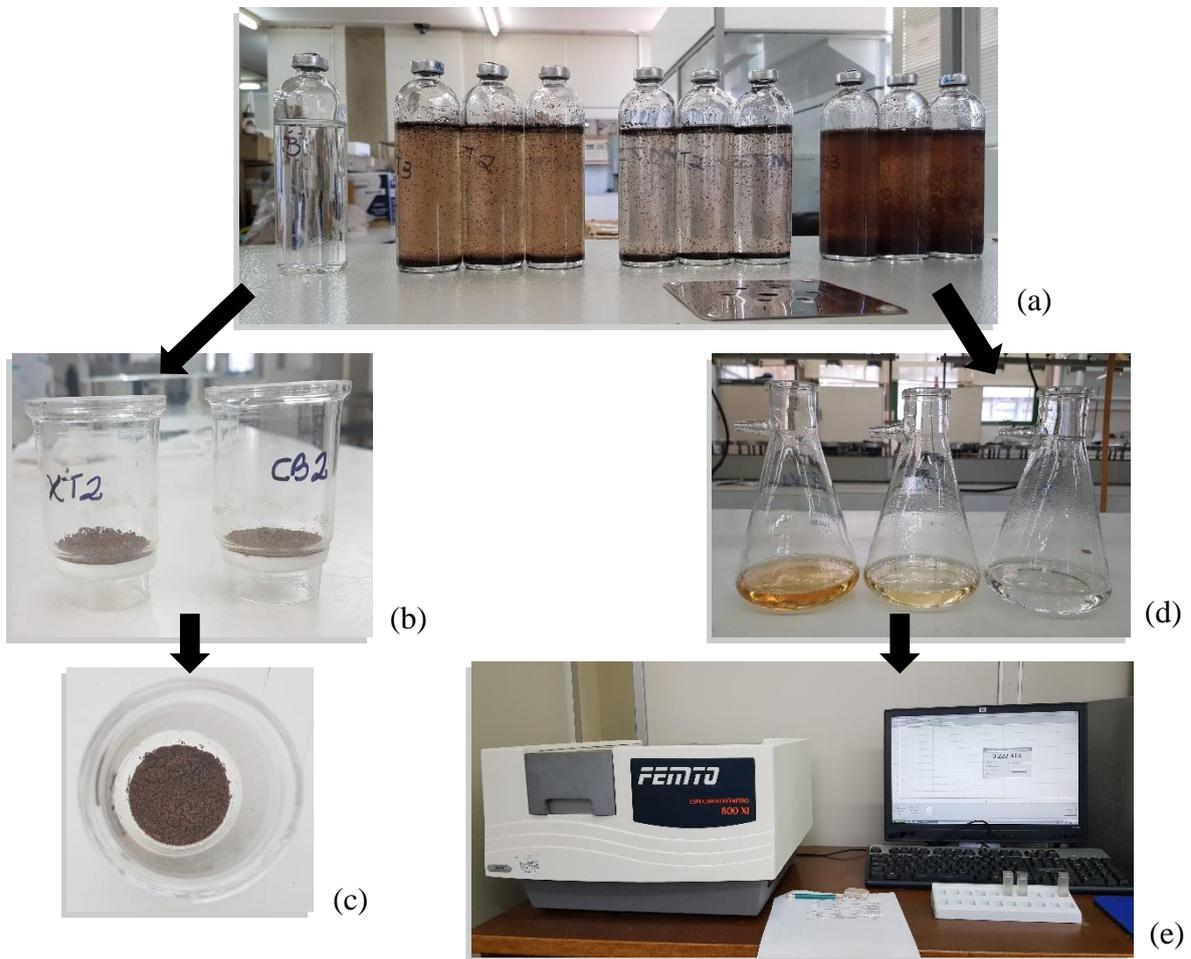


Figura 5.8. Processo de quantificação da lignina (a) após a hidrólise na autoclave, (b) material filtrado retido nos cadinhos filtrantes; (c) destaque da lignina insolúvel em ácido; (d) porção líquida que não ficou retida nos cadinhos na filtragem, (e) quantificação da lignina solúvel em ácido através do espectrofotometro.

A fração total de lignina constitui a soma dos teores de lignina ácida solúvel e insolúvel, de acordo com a Equação 08.

$$L_{total} = L_{ins} + L_{sol} \quad (08)$$

Em que:

L_{total} = teor de lignina total (%);

L_{ins} = teor de lignina insolúvel (%);

L_{sol} = teor de lignina ácida solúvel (%).

5.6.2.4. Holocelulose

O teor de polissacarídeos, também denominado de holocelulose, composto pela celulose e hemicelulose, livre de extrativos, foi determinado de forma indireta através da subtração dos valores percentuais obtidos a partir das cinzas livres de extrativos e da lignina total, considerando o total de 100% de acordo com a Equação 09.

$$Hol = 100\% - L_{total} - C_{525^{\circ}C} \quad (09)$$

Em que:

Hol = teor de holocelulose (%);

Ltotal = teor de lignina total (%);

C_{525°C} = teor de cinzas (%)

5.7. Análise Estatística

A análise estatística foi realizada em arranjo fatorial para as quatro espécies florestais e os dois fungos utilizados no ataque acelerado em laboratório, para os dados de perda de massa e composição química

Para análise dos resultados de perda de massa empregou-se a análise de variância, após verificação de distribuição normal dos dados, e ao teste de média de Tukey a 5% de significância, objetivando avaliar diferenças na perda de massa entre as espécies de madeiras.

Foram realizadas as análises de componentes principais – PCA, para os espectros e os dados de composição química.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Densidade Básica

Os valores médios de densidade básica e seus respectivos desvio padrão e coeficiente de variação para as espécies estudadas e os valores de referência obtidos pela literatura, estão apresentados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1- Valores médios de densidade básica das quatro espécies e os respectivos valores de referência.

Espécie madeireira	Densidade Básica (g/cm ³)	Desvio Padrão (g/cm ³)	Densidade Básica Referência (g/cm ³)
<i>Simarouba amara</i> (marupá)	0,349	0,007	0,44 ¹
<i>Ceiba pentandra</i> (sumaúma)	0,455	0,013	0,34 ¹
<i>Micropholis melinoniana</i> (curupixá)	0,588	0,015	0,58 ²
<i>Amburana cearensis</i> (cerejeira)	0,604	0,038	0,63 ³

¹SOUZA; CAMARGOS, (2014); ²CORADIN et al. (2009); ³ALMEIDA et al.,(2015).

Os valores de densidade básica das espécies curupixá e cerejeira são próximos aos encontrados na literatura (Tabela 6.1).

Segundo Bodig e Jayne (1993) destaca que variações na composição química, física e anatômica com efeitos expressivos sobre a densidade do material, dentro das espécies, ocorrem em função das interações entre os fatores genéticos e ambientes, além do fator idade. Isto pode explicar as diferenças entre os dados do marupá e da sumaúma.

Apesar das diferenças observadas entre os valores de densidade, as espécies selecionadas para o presente estudo mantiveram-se dentro da classificação sugerida por esses autores. Sendo o marupá e a sumaúma, classificadas como madeiras leves ($\leq 0,50$ g/cm³) e o curupixá e a cerejeira como madeiras médias, (0,51 – 0,72 g/cm³) (MELO et al., 1990).

Segundo Panshin e De Zeeuw (1980) *apud* CARVALHO et al. (2015), a densidade pode ser utilizada como indicativo da durabilidade natural, assim, as madeiras mais densas, e conseqüentemente, menos porosas, oferecem maior estabilidade e, assim, menor deterioração por fungos apodrecedores.

6.2. Ensaio Acelerado de Ataque dos Fungos

Após 12 semanas de ensaio, os corpos de prova controle da espécie sumaúma e marupá atingiram perda de massa igual ou superior a 50%, sendo assim o ensaio foi concluído para

todas as espécies. A Tabela 6.2 apresenta a classificação da resistência natural das quatro espécies de madeiras após o ensaio acelerado de ataque dos fungos apodrecedores.

Tabela 6.2 - Perda de massa das quatro espécies de madeiras e respectiva classificação da resistência natural de acordo com a norma ASTM D 2017.

Fungos	<i>Gloeophyllum trabeum</i> Podridão parda		<i>Trametes versicolor</i> Podridão branca	
	Espécies	Perda de massa (%)	Classificação	Perda de massa (%)
Marupá	47,18 (6,49) Aa	PNR	46,97 (6,54) Ab	PNR
Sumaúma	46,63 (6,54) Ba	PNR	60,97 (4,30) Aa	PNR
Curupixá	37,79 (6,08) Ab	MR	31,68 (3,77) Bc	MR
Cerejeira	15,15 (2,05) Ac	R	14,32 (4,41) Ad	R

PNR: pouco ou não resistente, MR: moderadamente resistente; R: resistente. Números entre parênteses referem-se ao desvio padrão. As médias seguidas pela mesma letra maiúscula na linha (horizontalmente) e mesma letra minúscula na coluna (verticalmente) não diferem estatisticamente.

Os resultados apresentados na Tabela 6.2 mostram que o marupá e a sumaúma, madeiras de baixa densidade básica, foram classificadas como pouco ou não resistentes após o ataque de ambos os fungos apodrecedores, com perda de massa superior a 45%, e a sumaúma apresentando a maior perda de massa (61%) após o ataque do fungo *Trametes versicolor*.

As duas espécies de madeiras classificadas como de densidade básica média, apresentaram diferentes resistências naturais frente ao ataque dos fungos apodrecedores. O curupixá foi classificado como moderadamente resistente e a cerejeira como resistente frente ao ataque de ambos os fungos apodrecedores.

A análise de variância fatorial para a perda de massa, mostrou uma interação significativa entre o fator fungo apodrecedor e a espécie de madeira (Apêndice 1).

Entre as espécies de baixa densidade básica, a sumaúma apresentou uma perda de massa significativamente maior (61%) em relação ao marupá para o *Trametes versicolor*. Para as espécies de densidade média a perda de massa do curupixá foi maior do que a observada para cerejeira.

Zabel e Morrell (1992) comentam que fungos de diferentes classes de podridão podem ocasionar intensa perda de massa, proporcionando semelhantes classes de resistência natural, como o observado no presente estudo. No entanto, a sumaúma e o curupixá, apesar de após o receberem a mesma classificação de resistência, para os dois fungos apodrecedores, estatisticamente estas apresentaram diferenças entre as classe de podridão.

Costa et al. (2011) classificaram o marupá como pouco ou não resistente a ação dos fungos *Trametes versicolor* e *Gloeophyllum trabeum*, semelhante aos resultados encontrados no presente estudo.

6.3. Espectroscopia de Infravermelho Médio

Os espectros no infravermelho médio das quatro espécies de madeiras, antes do ataque dos fungos apodrecedores, dentro do intervalo de bandas entre 1900-800 cm^{-1} , são apresentados na Figura 6.1.

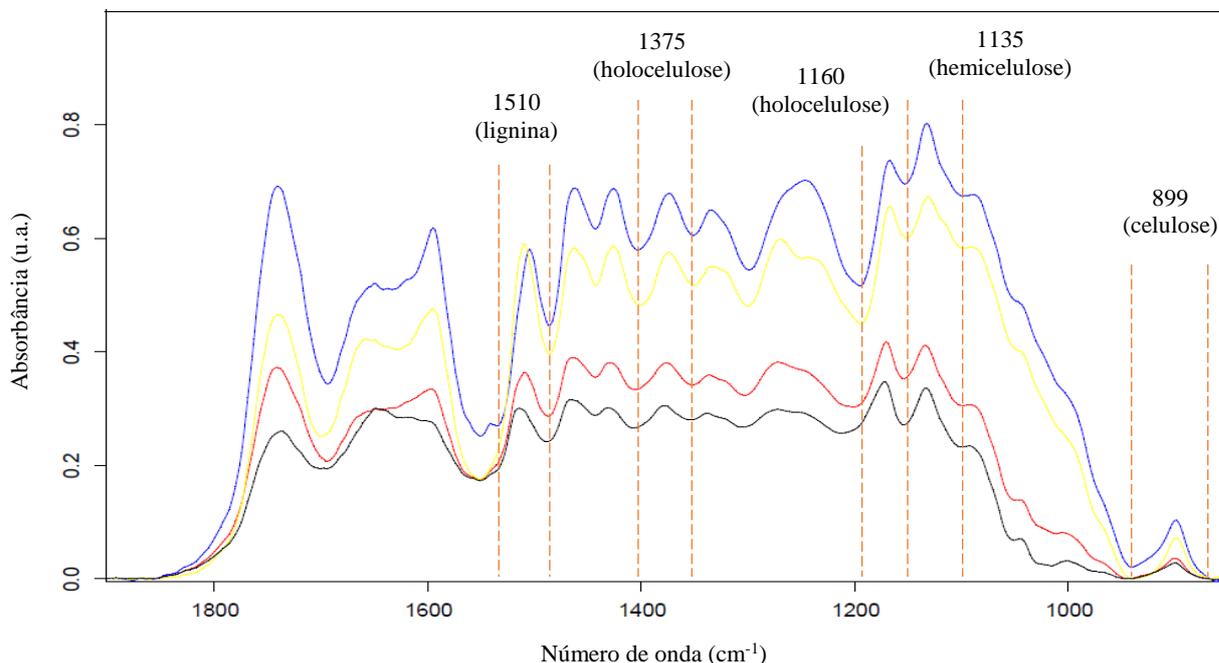


Figura 6.1. Espectros no infravermelho médio das madeiras estudadas antes do ataque dos fungos apodrecedores (azul: sumaúma, amarelo: marupá, vermelho: curupixá e preto: cerejeira).

Apesar da aparente semelhança entre os espectros apresentados na Figura 6.1, é possível observar variações relacionadas a intensidade das bandas e as posições das regiões de interesse, em função da natureza biológica do material, formada por compostos de alto peso molecular (celulose, hemicelulose, lignina), e seus arranjos.

As Figuras 6.2 a 6.5 apresentam as variações na intensidade das bandas dos espectros obtidos a partir dos corpos de prova antes e após o ataque dos fungos *Trametes versicolor* e *Gloeophyllum trabeum*, indicando as bandas selecionadas de acordo com o grupamento específico relacionado para cada espécie florestal estudada.

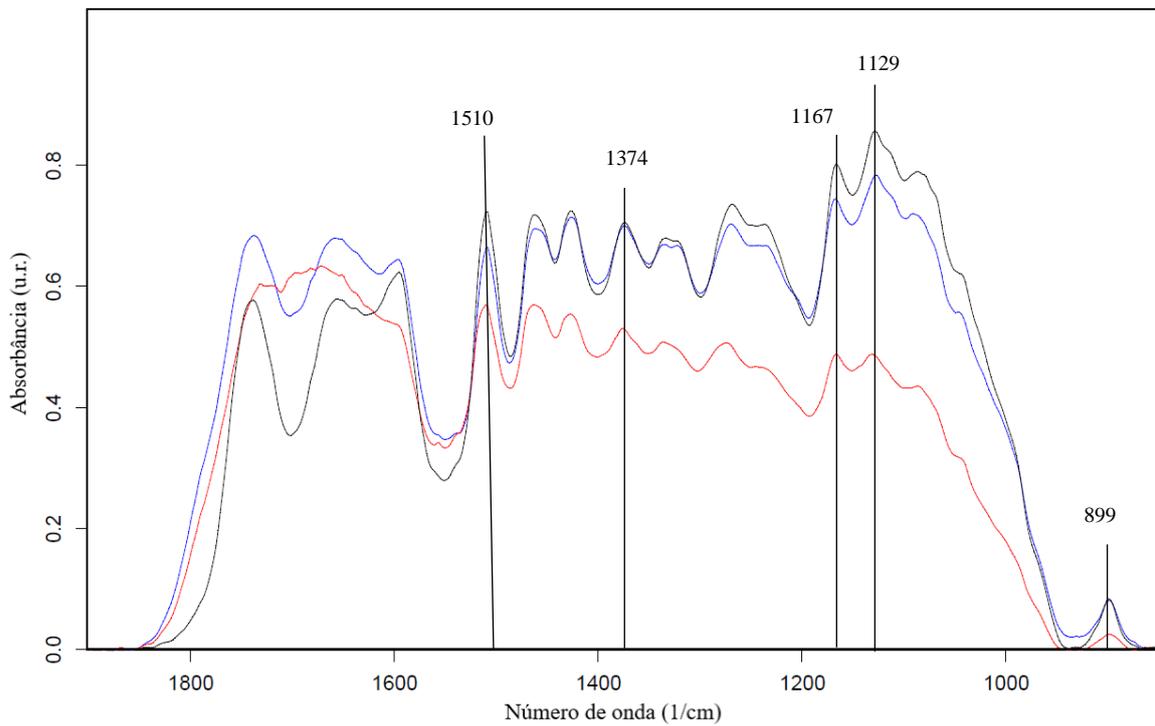


Figura 6.2. Comportamento das vibrações das ligações químicas representantes dos constituintes químicos presentes na madeira de marupá após o ataque dos fungos *G. trabeum* (vermelho) e *T. versicolor* (azul) em comparação com a madeira antes do ataque dos fungos (preto).

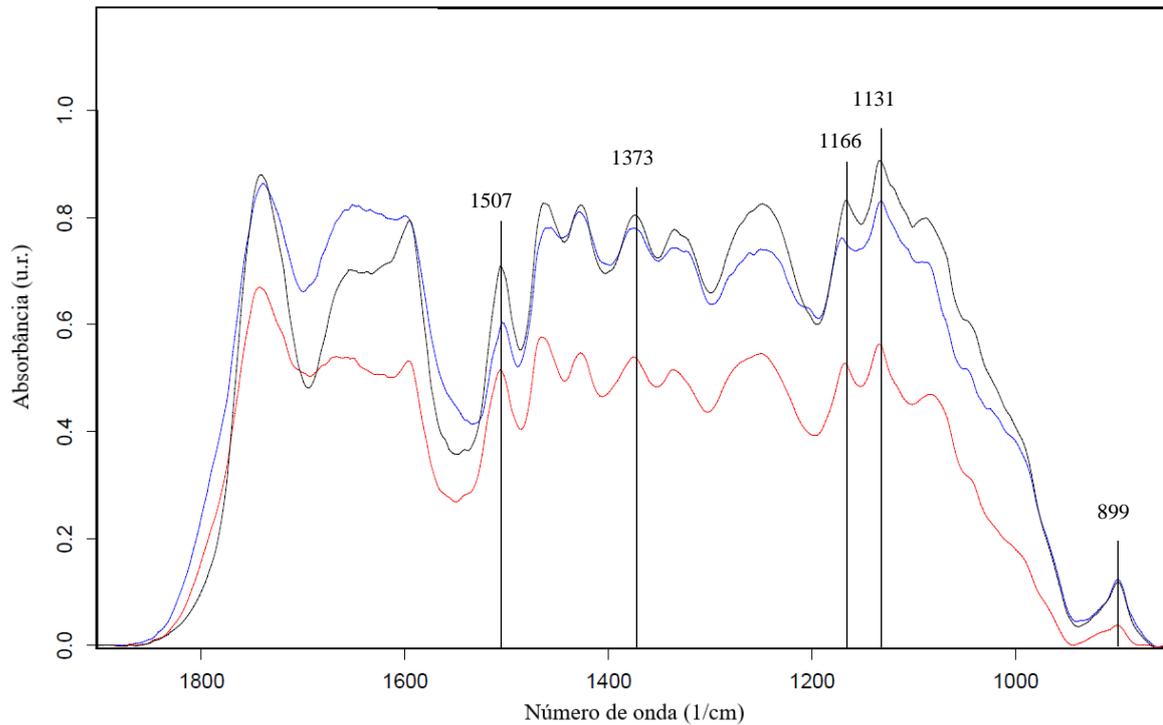


Figura 6.3 Comportamento das vibrações das ligações químicas representantes dos constituintes químicos presentes na madeira de sumaúma após o ataque dos fungos *G. trabeum* (vermelho) e *T. versicolor* (azul) em comparação com a madeira antes do ataque dos fungos (preto).

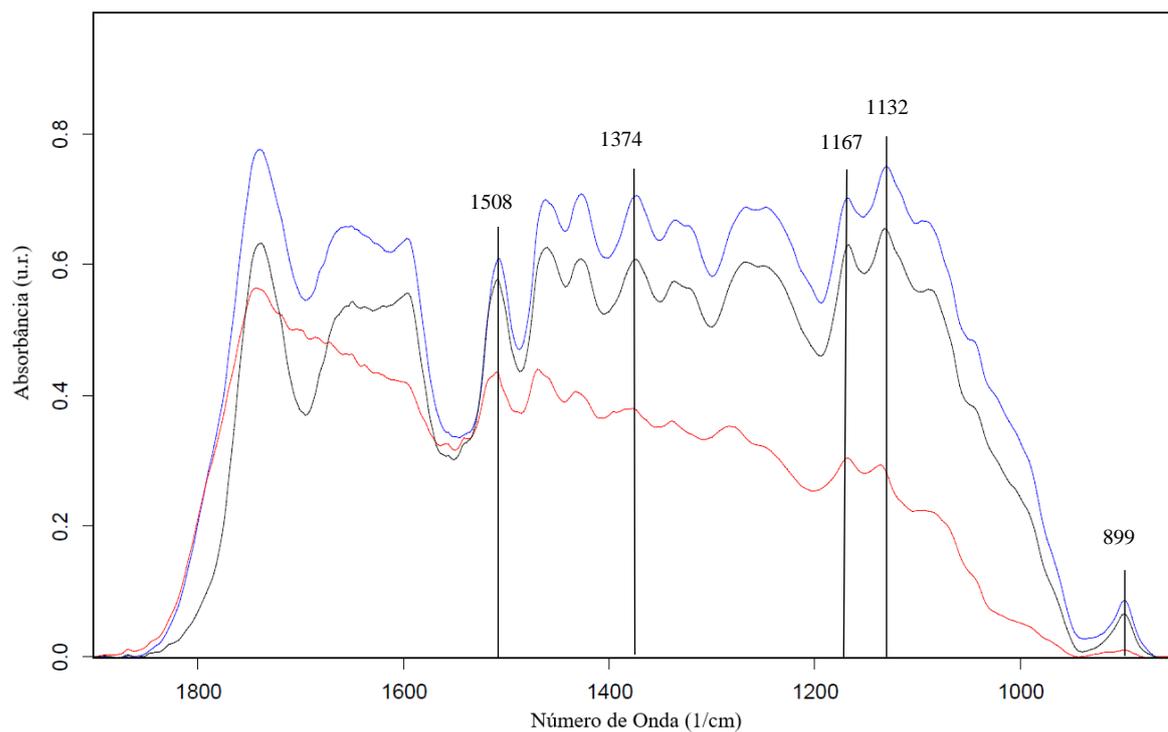


Figura 6.4. Comportamento das vibrações das ligações químicas representantes dos constituintes químicos presentes na madeira de curupixá após o ataque dos fungos *G. trabeum* (vermelho) e *T. versicolor* (azul) em comparação com a madeira antes do ataque dos fungos (preto).

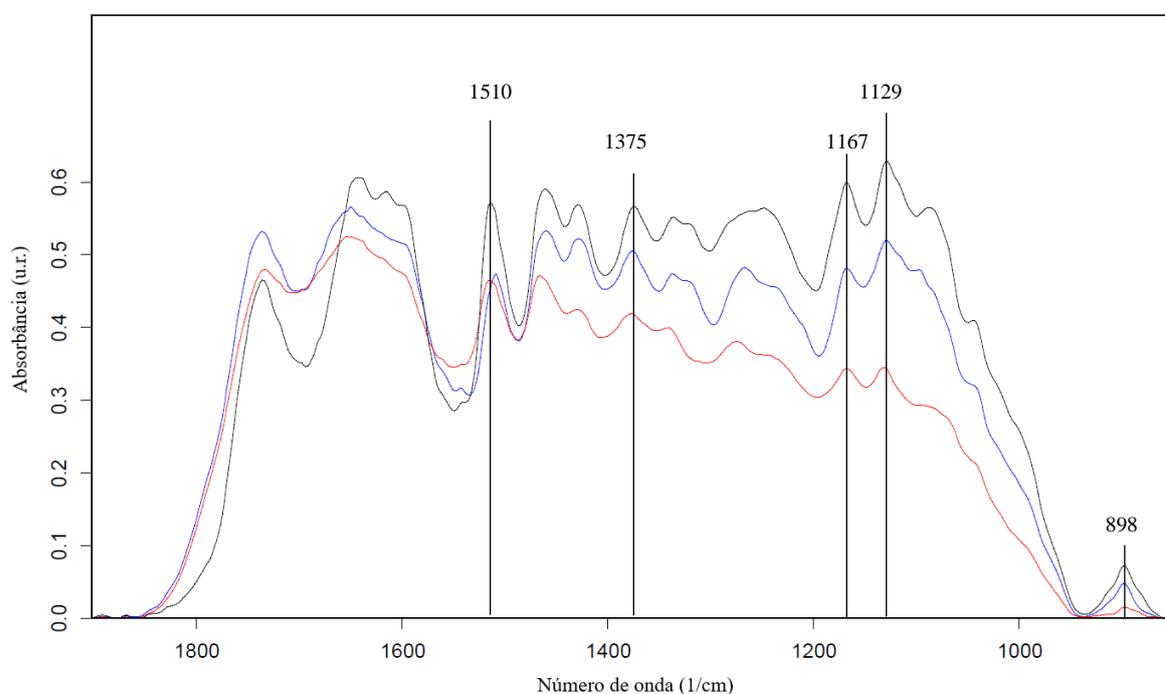


Figura 6.5. Comportamento das vibrações das ligações químicas representantes dos constituintes químicos presentes na madeira de cerejeira após o ataque dos fungos *G. trabeum* (vermelho) e *T. versicolor* (azul) em comparação com a madeira antes do ataque dos fungos (preto).

De um modo geral, foi observado um comportamento semelhante na variação da intensidade das bandas de celulose (899 cm^{-1}), holocelulose (1130 cm^{-1} e 1160 cm^{-1}), hemicelulose (1375 cm^{-1}) e lignina (1510 cm^{-1}) nos corpos de prova das madeiras de marupá (Figura 6.2), sumaúma (Figura 6.3) e cerejeira (Figura 6.5) após o ataque de ambos os fungos apodrecedores. Resultados semelhantes foram observados por Costa (2009), Oliveira (2016) e Stangerlin (2012) ao empregar a mesma técnica de espectroscopia e os mesmos fungos para madeira de marupá.

Os resultados até aqui apresentados mostraram variações nas bandas analisadas, em que o espectro da espécie antes do ataque dos fungos apresentou maior intensidade, seguido pelo espectro do material após ataque do fungo *Trametes versicolor* e por fim, do *Gloeophyllum trabeum*.

Os corpos de prova da madeira de curupixá apresentaram um comportamento distinto em relação às outras espécies de madeiras (Figura 6.4). Foi observada uma diminuição na intensidade das bandas após o ataque do fungo *Gloeophyllum trabeum* e um aumento na intensidade das mesmas após o ataque do fungo *Trametes versicolor*, em relação ao material antes do ataque dos fungos.

Ferraz et al. (2000) e Mohebbi (2005) comentam que as diferenças entre os espectros de madeiras atacadas por fungos apodrecedores, está relacionado com os distintos mecanismos enzimáticos apresentados pelos fungos, para assimilação dos compostos químicos deteriorados.

Fackler et al. (2007), trabalhando com o fungo *Trametes versicolor*, observaram que apesar da alta perda de massa da madeira, pequenas alterações foram observadas nos espectros de infravermelho médio, comparadas com a madeira não atacada pelo fungo. Assim, como verificado neste estudo.

Uma maior alteração na intensidade das bandas, em relação aos corpos de prova não atacados pelos fungos, foi observada nas amostras atacadas pelo fungo *Gloeophyllum trabeum* nas quatro espécies de madeiras. Fackler et al. (2007), trabalhando com o mesmo fungo apodrecedor, observaram alterações nos espectros de infravermelho médio, com alterações na banda da lignina e de bandas derivadas da lignina (vales adjacentes as bandas).

Na superfície da madeira atacada por fungos apodrecedores ocorrem modificações em todas as bandas, fato este que dificulta a quantificação da concentração dos componentes químicos. Desta forma, como não há banda que possa se manter inalterada, para ser utilizada como referência, os valores de intensidade das bandas foram normalizados em relação aos corpos de prova não atacados, ou seja, o valor de intensidade de cada banda foi dividido pela intensidade das bandas do material não atacados pelos fungos, igualando o valor da banda a 1.

As alterações dos valores médios de intensidade das bandas de celulose (899 cm^{-1}), de holocelulose (1130 cm^{-1} e 1160 cm^{-1}), hemicelulose (1375 cm^{-1}) e lignina (1510 cm^{-1}) referentes as quatro espécies estudadas são apresentados na Tabela 6.3.

Tabela 6.3. Alterações da intensidade das bandas referentes aos componentes químicos das quatro espécies de madeiras, antes do ataque dos fungos (testemunhas) e após o ataque dos fungos *G. trabeum* e *T. versicolor*.

Espécies	Tratamentos	Bandas(cm^{-1})				
		1510 (Lig.)	1375 (Hem.)	1160 (Hol.)	1130 (Hol.)	899 (Cel.)
Marupá	Testemunha	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	<i>G. trabeum</i>	0,56	0,43	0,44	0,40	0,32
	<i>T. versicolor</i>	0,76	0,81	0,74	0,76	0,85
Sumaúma	Testemunha	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	<i>G. trabeum</i>	0,46	0,74	0,76	0,76	0,37
	<i>T. versicolor</i>	0,50	0,75	0,68	0,87	0,94
Curupixá	Testemunha	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	<i>G. trabeum</i>	0,43	0,32	0,27	0,44	0,17
	<i>T. versicolor</i>	1,00	1,04	0,82	1,03	1,13
Cerejeira	Testemunha	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	<i>G. trabeum</i>	0,44	0,41	0,34	0,44	0,20
	<i>T. versicolor</i>	0,56	0,78	0,70	0,65	0,67

Lig: lignina, Hem: hemicelulose, Hol: holocelulose, Cel: celulose.

É sabido que os fungos de podridão parda metabolizam, preferencialmente, a holocelulose (PANDEY e PITMAN, 2003). Esse comportamento foi observado pela redução na intensidade da banda relacionada a celulose (899 cm^{-1}) após o ataque do fungo *Gloeophyllum trabeum*. Quanto as bandas correspondentes a hemicelulose e celulose (1130 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} e 1460 cm^{-1}), também foi observada uma redução na intensidade das mesmas, porém em menor proporção, quando comparada a celulose (899 cm^{-1}).

A intensidade da banda de lignina (1510 cm^{-1}), também apresentou redução. Em razão do modelo de estruturação da madeira, onde a celulose se encontra numa matriz constituída de hemiceluloses e ligninas, os fungos apodrecedores, modificam de alguma maneira a lignina (FACKLER et al., 2007; STANGERLIN, 2012). Observou-se que a redução da banda de lignina (1510 cm^{-1}) está relacionada ao aumento da região adjacente a banda, que representa as bandas derivadas da lignina, indicando modificações na lignina, comportamento semelhante foi observado por Fackler et al. (2007) para o mesmo fungo.

Em relação ao fungo *Trametes versicolor*, foram observadas variações suaves na intensidade das bandas dos componentes químicos, comparadas ao ataque do fungo *Gloeophyllum trabeum*, como verificado por Stangerlin (2012).

Foi observado que para as espécies estudadas, o fungo de podridão branca apresentou uma leve preferência pela deslignificação, causando maior alteração na banda 1510 cm^{-1} , quando comparada as demais bandas referentes aos outros componentes, com exceção para o marupá e curupixá (FACKLER et al., 2007).

Mohebbi (2005) aponta o fungo *Trametes versicolor* como não seletivo; no entanto, outros estudos (PANDEY e NAGVENI, 2007; COSTA, 2009) o descrevem como seletivo a lignina. Esses resultados, segundo Mahajan et al. (2012) e Rudakiya e Gupte (2019), estão relacionados ao fato de que, dependendo da espécie, um mesmo fungo pode apresentar padrões de ataques diferenciados em relação a constituição química e a espécie de madeira.

O curupixá, submetido ao fungo *Trametes versicolor*, apresentou comportamento distinto, onde independente das bandas, foi observada uma constância ou um pequeno acréscimo nas intensidades, exceção para a banda 1160 cm^{-1} (holocelulose), provavelmente devido à sensibilidade desta a mudanças na cristalinidade da celulose, conforme Fackler et al. (2007).

O aumento na intensidade da banda, não se deve ao fato do constituinte químico estar sofrendo um aumento em seu teor, mas pela metabolização e modificações que alteram as ligações químicas na madeira, assim como observado por Costa (2009) e Pandey e Pitman (2003) em outras espécies de madeiras.

De maneira geral foi observado que o fungo de podridão parda, *Gloeophyllum trabeum*, metabolizou mais intensamente as cadeias de celulose (899 cm^{-1}), enquanto que o de podridão branca, *Trametes versicolor*, apresentou uma pequena preferência pela lignina (1510 cm^{-1}), para sumaúma e cerejeira, enquanto que para o marupá e curupixá não foram observadas preferências.

Variações relativas na intensidade da lignina comparada a intensidade da holocelulose (celulose e hemicelulose) são apresentadas na Figura 6.6. Utilizou-se a intensidade da banda da lignina (I1510), que segundo Rudakiya e Gupte (2019), não tem contribuição significativa da holocelulose, comparadas a intensidade das bandas correspondentes a hemicelulose (I1375) holocelulose (I1160 e I1130) e celulose (I899).

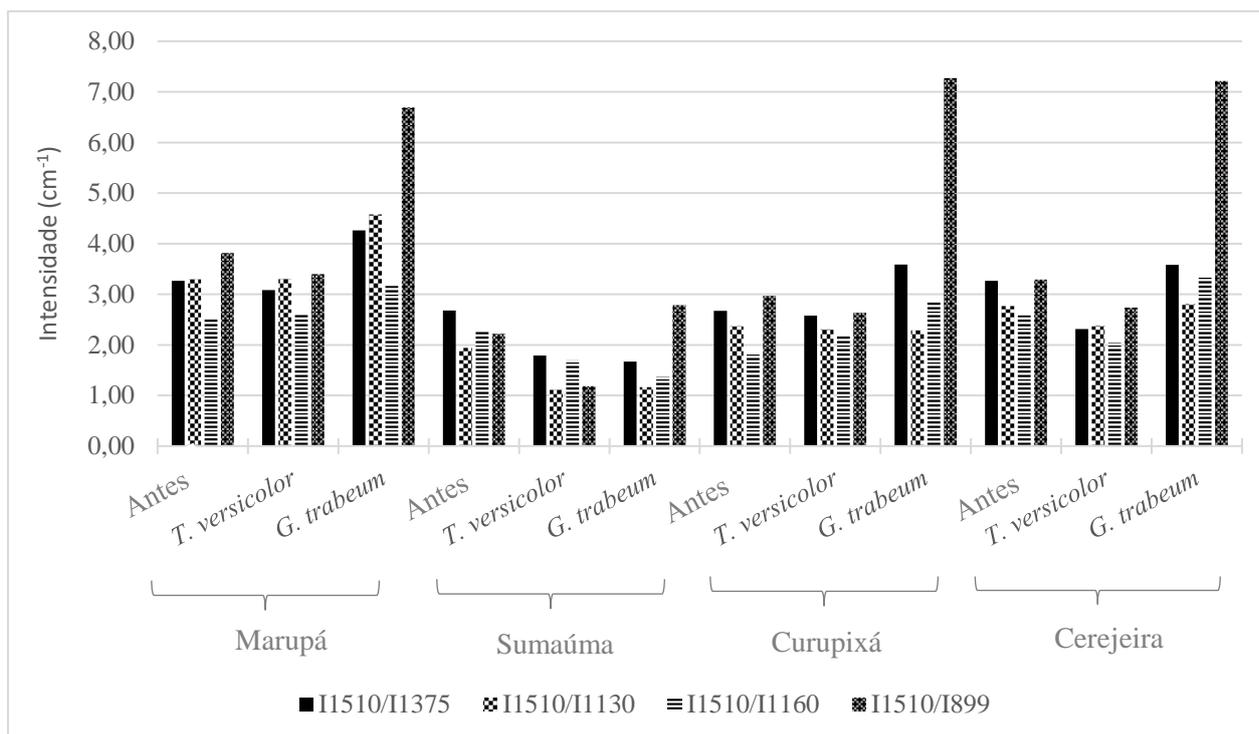


Figura 6.6. Variação na intensidade relativa das bandas da lignina (I1510) em relação a hemicelulose (I1375), holocelulose (I1130 e I1160) e celulose (I899), antes e após a ação deteriorante de fungos apodrecedores das espécies estudadas.

De um modo geral, para o marupá e o curupixá, foi possível perceber que o comportamento da variação de intensidade relativa lignina/holocelulose do material submetido ao *Trametes versicolor* apresentaram proporções semelhantes às do material antes do ataque fúngico. Fackler et al. (2007), estudando o mesmo fungo, constataram o mesmo comportamento. O que advém da capacidade de degradar simultaneamente a lignina em relação a celulose e hemicelulose, distribuindo seus processos de degradação uniformemente nas células vegetais, aspecto característico da podridão branca (FACKLER e SCHWANNINGER, 2012; RUDAKIYA e GUPTE, 2019).

As variações nas razões lignina/holocelulose na sumaúma (I1510/I1130; I1510/I899) e na cerejeira (I1510/I1375; I1510/I899), diminuíram de modo a diferenciar das proporções de intensidade relativa da madeira antes do ataque do fungo, indicando que a redução na lignina foi superior ao dos demais constituintes, sugerindo uma seletividade do *Trametes versicolor* à lignina, como discutido anteriormente.

O aumento das intensidades relativas após o ataque do *Gloeophyllum trabeum* pode ser atribuído a preferência deste tipo de fungo pelas polioses (I1375, I1130, I1170, I899) em relação a lignina (I1510), causando aumento na intensidade da banda relativa a lignina. Alguns autores também relatam tendências de mudança da proporção de lignina e holocelulose (FACKLER et al., 2007; FACKLER e SCHWANNINGER, 2012).

Observou-se que a variação da intensidade da banda de celulose (I899) foi mais acentuada, demonstrando uma maior alteração neste componente. Fackler et al. (2007) observaram para o fungo de podridão parda, uma redução da cristalinidade da celulose preferencial aos demais constituintes da holocelulose mais acessíveis, através do aumento das intensidades relativas de I1510/I1160 (1160 cm⁻¹, sensível a mudanças na cristalinidade da celulose) e I1510/I899.

6.4. Análise Química Gravimétrica

Na Tabela 6.4 são apresentados os valores dos principais constituintes químicos (holocelulose, lignina, extrativos e cinzas) para as quatro espécies de madeiras antes do ataque dos fungos apodrecedores.

Tabela 6.4. Valores dos principais constituintes químicos das quatro espécies de madeiras estudadas.

Espécies	Teor de Extrativos etanol: tolueno (%)	Teor de Lignina Insolúvel (%)	Teor de Lignina Solúvel (%)	Teor de Lignina Total (%)	Teor de Cinzas 525 °C (%)	Teor de Holocelulose (%)
Marupá (0,35)	2,89 b	27,39 a	1,24 d	28,63 b	0,34 d	71,03 b
Sumaúma (0,46)	1,37 c	21,10 c	4,48 a	25,58 d	0,50 c	73,92 a
Curupixá (0,59)	3,75 b	28,00 a	1,84 c	29,84 a	0,77 b	69,40 c
Cerejeira (0,60)	13,82 a	25,07 b	2,14 b	27,21 c	1,94 a	70,84 b

Os valores entre parênteses são referentes a densidade (g/cm³) de cada espécie de madeira. As médias seguidas pela mesma letra na coluna não se diferem entre si ao nível de 5% de significância.

Santana e Okino (2007), encontraram para a madeira de marupá 68% de holocelulose, 32% de lignina, 2,1% de extrativos (etanol:tolueno) e 0,3% de cinzas, valores próximos aos encontrados neste estudo.

Para a madeira de sumaúma Matoski e Rocha (2006) encontraram um teor de extrativo de 12% diferente do encontrado para essa espécie no presente estudo. Essa divergência pode ser atribuída ao local de origem do material, idade da árvore e posição no tronco onde o material foi coletado, dentre outros.

A cerejeira apresentou o maior teor de extrativos (13,82%), em relação as demais espécies. Carneiro et al. (2009) concluíram que espécies de madeiras da Amazônia com teor de extrativos superior a 7% apresentavam boa resistência natural ao ataque de fungos, observando uma relação direta entre o teor de extrativos e potencial de resistência natural da madeira. No presente estudo esse comportamento pode ser observado para a madeira de cerejeira, a qual foi classificada como resistente, para ambos os fungos apodrecedores.

O teor de extrativos do marupá (2,89%) e do curupixá (3,75%) não diferiram estatisticamente entre si. No entanto, essas espécies apresentaram diferentes perdas de massa. Evidenciando que o teor de extrativos não é a única variável determinante na resistência natural.

Nas Tabela 6.5 a Tabela 6.8 estão descritos os teores dos principais componentes das quatro espécies de madeiras antes e após o ataque dos fungos apodrecedores.

Tabela 6.5. Perda de massa e teores dos principais constituintes químicos para o marupá, antes (testemunha) e após o ataque dos fungos *Gloeophyllum trabeum* e *Trametes versicolor*.

Marupá	Perda de Massa (%)	Teor de Extrativos (%)	Teor de Lignina Insolúvel (%)	Teor de Lignina Solúvel (%)	Teor de Lignina Total (%)	Teor de Cinzas (%)	Teor de Holocelulose (%)
Testemunha	-	2,07 b	30,01 c	1,46 c	31,46 c	0,30 a	68,24 a
<i>G. trabeum</i>	47,18 a	↑10,59 a	↑41,88 a	↑1,96 b	↑43,84 a	↑0,43 a	↓55,73 c
<i>T. versicolor</i>	46,97 a	↑2,79 b	↑35,65 b	↑2,23 a	↑37,87 b	↑0,35 a	↓61,78 b

↑↓: Indicam a variação dos valores em a testemunha. As médias seguidas pela mesma letra não se diferem entre si na coluna, a nível de 5% de significância.

Tabela 6.6. Perda de massa e teores dos principais constituintes químicos para a sumaúma, antes (testemunha) e após o ataque dos fungos *Gloeophyllum trabeum* e *Trametes versicolor*.

Sumaúma	Perda de Massa (%)	Teor de Extrativos (%)	Teor de Lignina Insolúvel (%)	Teor de Lignina Solúvel (%)	Teor de Lignina Total (%)	Teor de Cinzas (%)	Teor de Holocelulose (%)
Testemunha	-	1,71 c	17,91 b	4,57 a	22,48 b	0,66 c	76,87 b
<i>G. trabeum</i>	46,63 b	↑9,11 a	↑26,90 a	↑4,95 a	↑31,85 a	↑1,16 a	↓66,99 c
<i>T. versicolor</i>	60,97 a	↑2,81 b	↓14,51 c	↑5,03 a	↓19,54 c	↑0,91 b	↑79,55 a

↑↓: Indicam a variação dos valores em relação a testemunha. As médias seguidas pela mesma letra não se diferem entre si na coluna, a nível de 5% de significância.

Tabela 6.7. Perda de massa e teores dos principais constituintes químicos para o curupixá, antes (testemunha) e após o ataque dos fungos *Gloeophyllum trabeum* e *Trametes versicolor*.

Curupixá	Perda de Massa (%)	Teor de Extrativos (%)	Teor de Lignina Insolúvel (%)	Teor de Lignina Solúvel (%)	Teor de Lignina Total (%)	Teor de Cinzas (%)	Teor de Holocelulose (%)
Testemunha	-	2,61 b	28,17 b	1,76 b	29,94 b	0,70 b	69,36 b
<i>G. trabeum</i>	37,79 a	↑6,33 a	↑34,13 a	↑2,44 a	↑36,57 a	↑1,00 a	↓62,44 c
<i>T. versicolor</i>	31,68 b	↓2,33 b	↓25,96 c	↑1,85 b	↓27,81 c	↑0,71 b	↑71,48 a

↑↓: Indicam a variação dos valores em relação a testemunha. As médias seguidas pela mesma letra não se diferem entre si na coluna, a nível de 5% de significância.

Tabela 6.8. Perda de massa e teores dos principais constituintes químicos para a cerejeira, antes (testemunha) e após o ataque dos fungos *Gloeophyllum trabeum* e *Trametes versicolor*.

Cerejeira	Perda de Massa (%)	Teor de Extrativos (%)	Teor de Lignina Insolúvel (%)	Teor de Lignina Solúvel (%)	Teor de Lignina Total (%)	Teor de Cinzas (%)	Teor de Holocelulose (%)
Testemunha	-	12,25 b	30,13 a	1,48 c	31,61 a	1,53 a	66,87 b
<i>G. trabeum</i>	15,15 a	↑13,54 a	↓26,49 b	↑1,88 b	↓28,36 b	↓1,50 a	↑70,14 a
<i>T. versicolor</i>	14,32 a	↓8,25 c	↓29,23 a	↑2,09 a	↑31,32 a	↓1,20 b	↑67,48 b

↑↓: Indicam a variação dos valores em relação a testemunha. As médias seguidas pela mesma letra não se diferem entre si na coluna, a nível de 5% de significância.

Vale ressaltar que os aumentos observados nos teores dos componentes, não indicam que o mesmo aumentou, mas sim que devido a deterioração dos demais componentes, proporcionalmente em relação a esses, ocorreu um aumento no teor residual, em função da redução da massa geral.

As espécies de madeira, após o ataque do fungo *Gloeophyllum trabeum*, apresentaram redução do teor de holocelulose, com exceção da cerejeira. Tal comportamento demonstra a preferência desse tipo de podridão por este componente químico, causando um aumento proporcional no teor de lignina, extrativo e cinzas através do enriquecimento residual (PANDEY e PITMAN, 2003; LI et al., 2011).

A cerejeira, com perda de massa em torno de 15%, apresentou comportamento diferenciado, tendo sido observado um aumento nos teores de holocelulose, e uma conseqüente redução nos teores de cinzas e lignina. Devido a pequena perda de massa, esta distinção pode ser explicada como uma possível estratégia do fungo apodrecedor de acessar os componentes nutritivos preferenciais causando a deterioração parcial, não usual, dos outros constituintes.

Segundo alguns autores, os fungos causadores de podridão branca podem variar o padrão de deterioração, seletivo ou indistinto, em função das características das espécies de madeiras (MAHAJAN et al., 2012; RUDAKIYA e GUPTE, 2019). Para a sumaúma e curupixá foi observada uma diminuição dos teores de lignina total e aumento no teor de holocelulose após o ataque do fungo *Trametes versicolor*. No entanto, para o marupá e a cerejeira, esse fungo não demonstrou preferência pela lignina em relação aos demais componentes.

Guerra et al. (2004) ao estudarem as perdas dos constituintes químicos da madeira ao longo da deterioração por fungo de podridão branca, verificaram que após 2 meses, ocorreu a perda de hemicelulose, em maior grau, devido ao aumento da acessibilidade da madeira após a remoção da lignina. Essa mudança de metabolismo no estágio avançado de deterioração pode explicar a redução no teor de holocelulose na madeira marupá.

Para as quatro espécies de madeiras estudadas, foi observado um aumento do teor de extrativos após o ataque do fungo *Gloeophyllum trabeum*. Ao mesmo tempo, foi observado uma diminuição desse componente após o ataque do *Trametes versicolor*. Esses resultados não permitem afirmar que os extrativos atuaram como uma barreira a deterioração. Mounquengui et al. (2016) observaram que independente da natureza fotoquímica dos extrativos, a proporção destes na madeira influenciava diretamente a colonização pelos fungos, mas não foi observada relação quanto a deterioração após a fixação do fungo.

Assim, no presente estudo, também, não foi possível definir o comportamento dos fungos em relação aos extrativos presentes na madeira. Uma das razões pode ser atribuída à falta de informações quanto à composição química dos extrativos (metabólitos secundários), bem como ao comportamento enzimático destes em relação à deterioração causada pelos fungos.

A Tabela 6.9 apresenta os valores da correlação de Pearson obtida entre as alterações nos teores dos constituintes químicos e a perda de massa sofrida pelas espécies estudadas após o ataque dos fungos apodrecedores.

Tabela 6.9. Correlação de Pearson entre as variações nos teores dos constituintes químicos e a perda de massa após o ataque dos fungos apodrecedores para as espécies estudadas.

		Ext		LIns		LSol		LT		Cz		Hol	
M	PM - GT	0,978	**	0,978	**	0,869	*	0,9754	**	0,909	*	-0,975	**
	PM - TV	0,567	ns	0,98	**	0,981	**	0,982	**	0,159	ns	-0,979	**
S	PM - GT	0,918	*	0,996	**	0,872	*	0,997	**	0,992	**	-0,997	**
	PM - TV	0,997	**	-0,974	**	0,764	ns	-0,933	**	0,977	**	0,921	*
X	PM - GT	0,9934	**	0,99	**	0,993	**	0,992	**	0,98	**	-0,993	**
	PM - TV	-0,695	ns	-0,934	**	0,761	ns	-0,929	**	0,322	ns	0,928	**
C	PM - GT	0,851	*	-0,985	**	0,966	**	-0,978	**	-0,444	ns	0,977	**
	PM - TV	-0,966	**	-0,737	ns	0,954	**	-0,457	ns	-0,985	**	0,619	ns

M:marupá, S: sumaúma, X: curupixá, C: cerejeira, PM-GT: perda de massa após o ataque do *Gloeophyllum trabeum*, PM-TV: perda de massa após o ataque do *Trametes versicolor*, EXT: teor de extrativos, Lins: teor de lignina ácida insolúvel, LSol: teor de lignina ácida solúvel, LT: teor de lignina total, Cz: teor de cinzas livre de extrativos, Hol: teor de holocelulose, **: significativo a 1%, *:significativo a 5%, ns: não significativo.

A partir da análise de correlação de Pearson, verificou-se que todos os teores dos constituintes químicos se apresentam correlacionados com a perda de massa após o ataque do *Gloeophyllum trabeum*, para todas as espécies, com exceção para o teor de cinzas da cerejeira.

Sendo que para a holocelulose a correlação foi negativa, exceto para a cerejeira, reafirmando a preferência da podridão parda pela degradação da holocelulose.

Em relação a perda de massa após o ataque do *Trametes versicolor* houveram peculiaridades entre as espécies. Em que para o marupá, sumaúma e curupixá, o teor de lignina total e holocelulose apresentaram correlação significativa com a perda de massa, em quanto que para a cerejeira, o teor de extrativos e cinzas apresentaram correlação significativa. Vale ressaltar que nas espécies de sumaúma e curupixá, a correlação da lignina total foi negativa, evidenciando mais uma vez, a preferência do *Trametes versicolor* pela deslignificação para essas duas espécies.

6.5.Comparação das análises químicas

As diferentes técnicas de análises químicas possuem suas peculiaridades. A análise química através da técnica de infravermelho permite observar alterações (vibrações ou estiramentos) que ocorrem nas ligações químicas, que podem ser associadas a determinados componentes (celulose, hemicelulose e lignina). Já a análise gravimétrica permite a quantificação do teor dos componentes principais (holocelulose, lignina, extrativos e cinzas).

Os resultados da análise feita através do MIR, mostraram reduções nas intensidades das bandas de holocelulose (1375 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} , 1130 cm^{-1} e 899 cm^{-1}) após ataque do *Gloeophyllum trabeum*, como resultado da redução do teor de holocelulose do material, comportamento característico do fungo de podridão parda, com exceção da cerejeira.

Li et al. (2011) verificaram que os fungos de podridão parda utilizam a porção de holocelulose e conseqüentemente elevam o teor de lignina residual, tendendo a alterar a proporção de lignina/holocelulose. Todos esses pontos foram observados nas duas análises químicas realizadas no presente estudo.

A cerejeira, após a ação do *Gloeophyllum trabeum*, apresentou elevada redução na intensidade das bandas de holocelulose, mas a análise gravimétrica indicou aumento da holocelulose. Possivelmente esta diferenciação de resultado tenha relação com o processo de aquisição de dados em cada uma das análises realizadas. O espectro obtido através do MIR avaliou a deterioração na superfície do corpo de prova provocada pelo fungo e refletida na alteração da intensidade das bandas. Por outro lado, os resultados da análise gravimétrica, mostram a deterioração no material como um todo, que pode ser refletido pela perda de massa apresentada pela espécie.

Após a ação do fungo *Trametes versicolor*, para todas as espécies de madeira foi observada redução na banda representativa da lignina (1510 cm^{-1}), exceto para o curupixá. Para a sumaúma

e curupixá, este comportamento foi expressivo no aumento do teor residual de holocelulose, em detrimento a redução da lignina.

Observou-se que para o marupá, as reduções nas intensidades das bandas foram homogêneas, contudo a análise química gravimétrica revelou redução no teor de holocelulose e aumento do teor de lignina. Tal comportamento é comum em estágios mais avançados da deterioração de fungos de podridão branca, causando uma mudança no metabolismo do fungo (GUERRA et al., 2004; FACKLER et al., 2006).

As duas técnicas analisadas foram viáveis em explicar os comportamentos característicos das classes de podridão. Todavia, apesar de ser utilizado o mesmo material nas duas análises químicas realizadas (infravermelho e gravimétrica) houve diferença no comportamento dos componentes químicos. Tais resultados podem ser explicados por dois fatores. O primeiro é a limitação do infravermelho em coletar dados da superfície do corpo de prova. Outro é que no presente estudo apenas foram selecionadas algumas bandas para análise, e não o espectro como um todo.

Apesar disso, vale ressaltar algumas vantagens observadas da utilização de métodos não destrutivos, como pequeno período necessário para aquisição dos dados, e a conservação do material para outras análises e utilização futura.

6.6. Análise Multivariada

Os métodos estatísticos multivariados em conjunto com os espectros de infravermelho são comumente usados por permitir porções espectrais maiores para a análise ao invés de bandas ou proporções entre bandas.

Assim, na análise de componentes principais para os espectros foram usados os valores de intensidade de cada ponto, após o pré-processamento por padronização normal de sinal (SNV – *Standard normal variate*), apropriada para minimizar o espalhamento dos espectros (FERREIRA, 2015), reduzindo assim, os efeitos das variações de intensidade causadas pelas espécies, e facilitando a análise das variações causadas pelos fungos apodrecedores.

Os dois primeiros componentes foram responsáveis por explicar, respectivamente 80,12% e 9,41% das variações dos tratamentos. As Figura 6.7 e Figura 6.8 apresentam os gráficos de escores e peso dos componentes principais realizados com os valores de intensidade dos espectros de infravermelho médio.

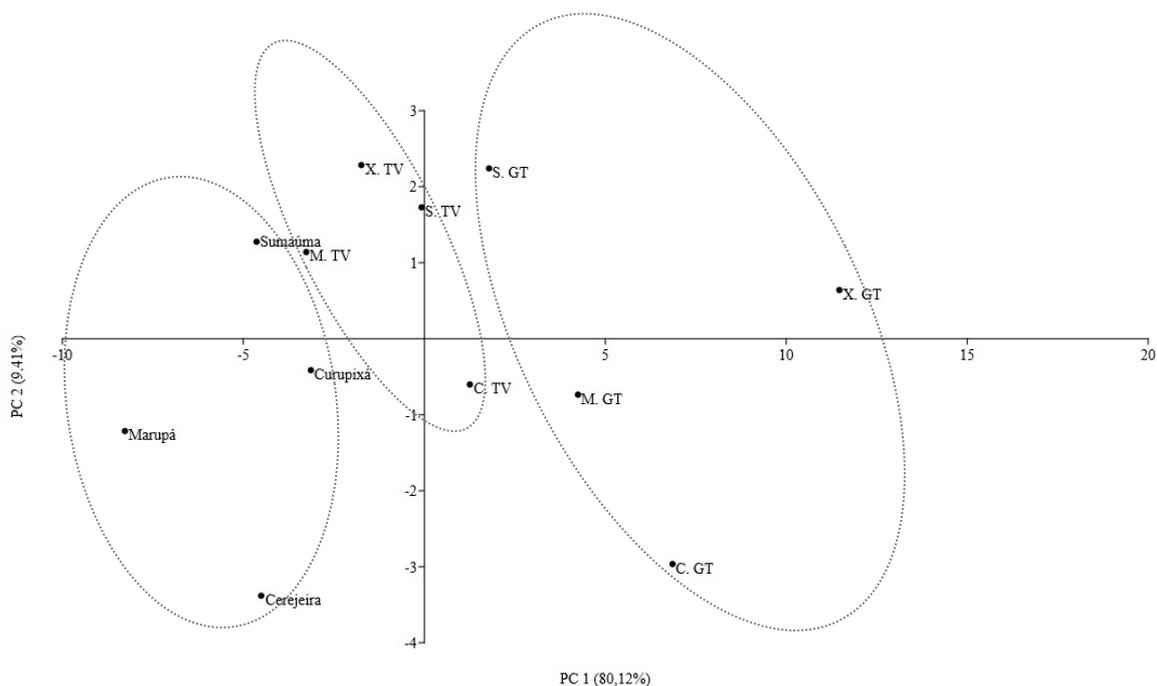


Figura 6.7. Gráfico de escores dos componentes principais 1 e 2, que explicam 89,53% das variações dos tratamentos: antes e após a exposição aos fungos apodrecedores. M: marupá, S: sumaúma, X: curupixá, C: cerejeira, TV: *Trametes versicolor*, GT: *Gloeophyllum trabeum*.

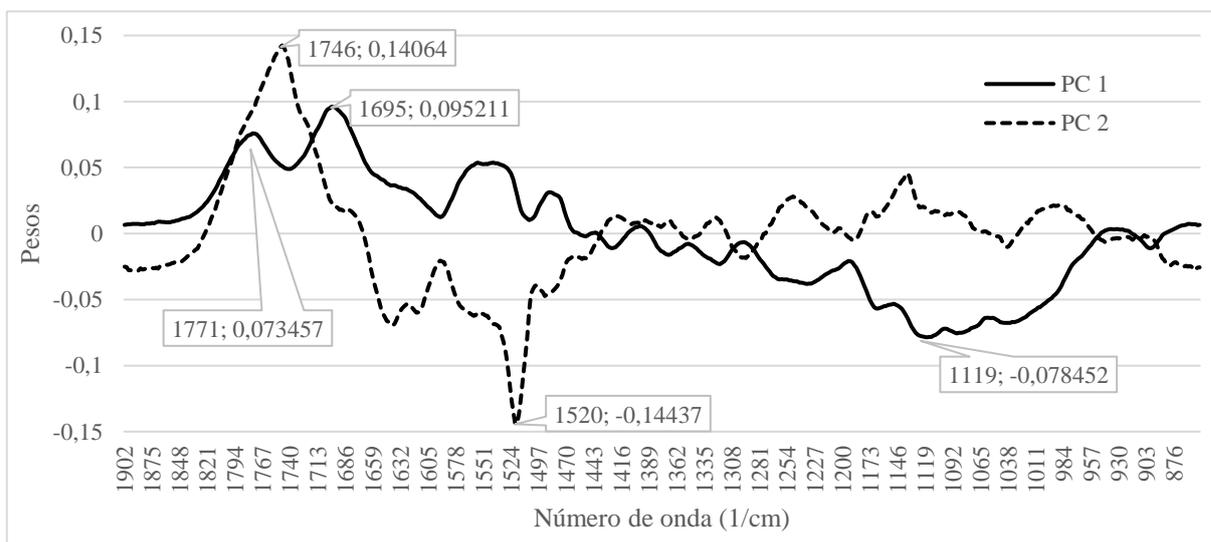


Figura 6.8. Gráfico de pesos do componente principal 1 (PC 1) e componente principal 2 (PC2), que explicam 89,53% das variações dos tratamentos.

A Figura 6.7 apresenta uma tendência de agrupamento de acordo com os tratamentos (antes e após o ataque dos fungos apodrecedores), evidenciados pelas linhas tracejadas. Por meio da Figura 6.8 é possível observar quais as bandas que exerceram maior influência na disposição dos tratamentos (Figura 6.7).

Na análise de componente principal os comprimentos de onda responsáveis pela discriminação e conseqüentemente a distribuição dos tratamentos (escores), são os que apresentam os maiores pesos positivos e negativos. No primeiro componente principal (PC1), as bandas com maiores pesos positivos foram 1695 cm^{-1} e 1771 cm^{-1} (respectivamente 0,095 e 0,073), e com maior peso negativo a 1119 cm^{-1} (-0,078). Já no segundo componente (PC2), a banda que exerce maior influência positiva foi a 1746 cm^{-1} (0,141), e negativa, a 1520 cm^{-1} (-0,144).

Importante salientar que as bandas 1695 cm^{-1} , 1746 cm^{-1} , 1771 cm^{-1} estão dentro do intervalo de número de onda referente a vibração de estiramento da ligação C=O, que pode representar a carbonila das hemiceluloses, como também, a lignina (GONZÁLEZ-PEÑA e HALE, 2011;VARGA et al., 2017). Já a banda 1520 cm^{-1} , está bem próxima a região representativa do esqueleto aromático da lignina (FACKLER et al., 2007;GONZÁLEZ-PEÑA e HALE, 2011;DUCA et al., 2016;VARGA et al., 2017;RUDAKIYA e GUPTE, 2019). A banda 1119 cm^{-1} está próxima a região da banda representativa da vibração de C-H na lignina e estiramento do C-O na celulose (1122 cm^{-1}), assim representando de certa forma a proporção lignina/celulose (TRAORÉ et al., 2016).

Para os dados da análise química gravimétrica (teor de extrativos, teor de lignina ácida insolúvel e solúvel, teor de cinzas e teor de holocelulose) e perda de massa, também foi realizada a análise de componentes principais, após o pré-processamento por auto escalonamento.

Os dois primeiros componentes explicam 72,72% das variações dos tratamentos que podem ser explicadas através da análise destes dois componentes principais. As Figura 6.9 e Figura 6.10 apresentam os gráficos de escores e pesos das combinações dos componentes principais.

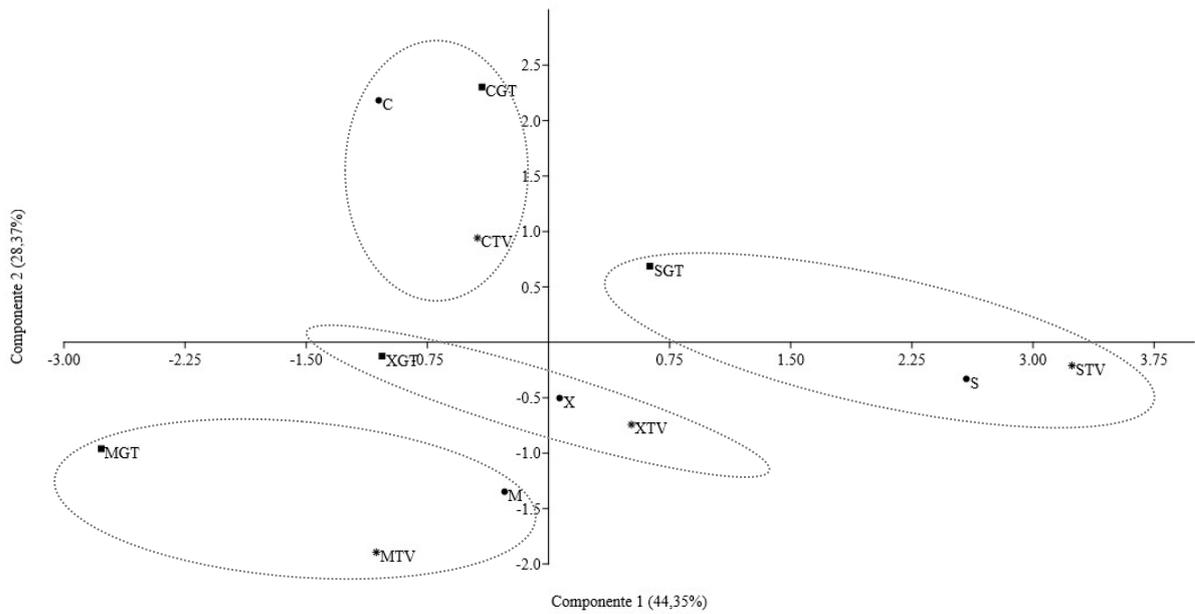


Figura 6.9. Gráfico de escores dos componentes principais 1 e 2, que explicam 72,72% das variações dos tratamentos: antes e após a exposição aos fungos apodrecedores. M: marupá, S: sumaúma, X: curupixá, C: cerejeira, TV: *Trametes versicolor*, GT: *Gloeophyllum trabeum*.

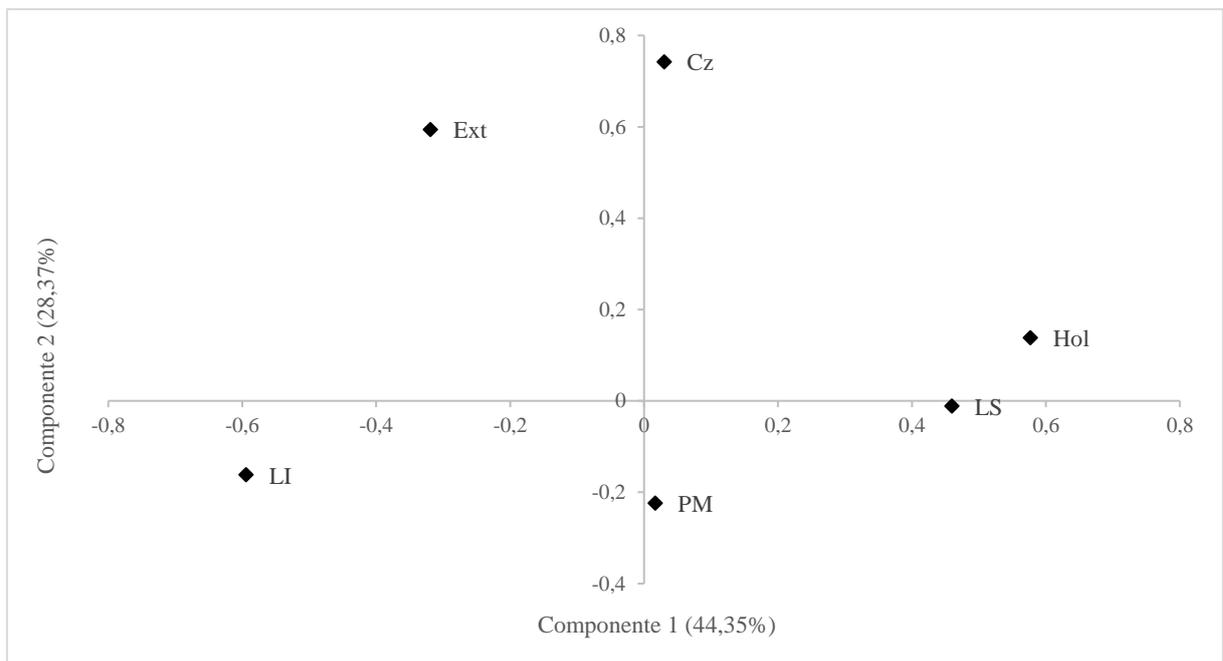


Figura 6.10. Gráfico de pesos dos componentes principais 1 e 2, que explicam 72,72% das variações dos tratamentos. Ext: teor de extrativos, LS: teor de lignina ácida solúvel, LI: teor de lignina ácida insolúvel, Cz: teor de cinzas à 525°C, Hol: teor de holocelulose, PM: perda de massa.

A Figura 6.9 apresenta uma tendência de agrupamento dos tratamentos, reunidos de acordo com as espécies de madeira, evidenciados pelas figuras de linhas tracejadas. A Figura 6.10

mostra quais as variáveis que exerceram influência na disposição dos tratamentos, conforme exposto na Figura 6.9.

No primeiro componente (PC1) as variáveis com maiores pesos foram: teor de holocelulose (0,58), teor de lignina ácida solúvel (0,46) e lignina insolúvel (-0,59). No segundo componente (PC2), as variáveis mais significativas foram o teor de cinzas (0,74), e o teor de extrativos, com relação negativa (-0,59).

Assim, foi possível observar que o teor de extrativos teve maior ação no deslocamento dos tratamentos da espécie cerejeira para o segundo quadrante. A mesma variável exerceu influência juntamente com o teor de cinzas para que os demais tratamentos fossem posicionados abaixo do eixo x (PC 1), com exceção da somaúma após ação do fungo *Gloeophyllum trabeum*, que apresentou elevado teor de extrativos.

Para o posicionamento dos tratamentos do marupá, a lignina insolúvel e a holocelulose deslocaram esses tratamentos para o terceiro quadrante. Já a somaúma teve influência do teor de lignina solúvel e holocelulose.

Quanto ao material após a ação do fungo *Trametes versicolor*, em relação a ação após o fungo *Gloeophyllum trabeum*, sempre a sua direita, com exceção da cerejeira, a mesma pode ser explicada pelo teor de holocelulose, que foi superior, pois o fungo de podridão parda tem preferência pela deterioração da holocelulose. A cerejeira não apresentou tal comportamento pois sua perda de massa foi menor, classificando-a como resistente aos dois fungos.

Através dos dados do espectro de infravermelho o agrupamento ocorreu pelas espécies sem ataque dos fungos e do material após o ataque; enquanto que pela análise gravimétrica foi possível agrupar por espécies. Essa diferenciação se deve ao fato de que a análise gravimétrica apresenta alterações de teores em relação a massa residual devido à ação dos fungos, enquanto que os espectros apresentam de forma mais detalhada as modificações, indicando as ligações que sofreram alteração.

7. CONCLUSÕES

Após o período de exposição aos fungos apodrecedores, *Trametes versicolor* e *Gloeophyllum trabeum*, as espécies de madeira marupá e sumaúma foram consideradas pouco ou não resistentes. A madeira curupixá foi considerada moderadamente resistente e a cerejeira foi classificada como resistente a ambos os fungos apodrecedores.

As análises químicas (espectroscopia de infravermelho médio e gravimétrica) permitiram distinguir os mecanismos de ação dos fungos *Trametes versicolor* e *Gloeophyllum trabeum*, em relação aos componentes da madeira (holocelulose e lignina).

Em geral, para o fungo *Gloeophyllum trabeum*, a principal característica da podridão parda foi a redução na banda relacionada a celulose e redução no teor de holocelulose. O ataque do fungo *Trametes versicolor* apresentou diferentes comportamentos, para a sumaúma e o curupixá o fungo demonstrou preferência pela deterioração da lignina, segundo a variação nos teores residuais de lignina, enquanto que para marupá e cerejeira não foi observada essa preferência.

A análise dos componentes principais, utilizando as intensidades do espectro, permitiu a distinção de grupos de acordo com os fungos apodrecedores, já a mesma análise utilizando os dados de perda de massa e os teores dos principais componentes da madeira, possibilitou a separação por espécies.

8. RECOMENDAÇÕES

Para trabalhos futuros recomenda-se que as análises sejam repetidas ao longo do período de exposição da madeira aos fungos apodrecedores, permitindo um acompanhamento mais detalhado e verificando as tendências de colonização e metabolização desses microrganismos.

Para que o espectro do infravermelho possa refletir a deterioração que ocorre em todo o material, sugere-se a realização de análises nas porções mais interna dos corpos de prova, através do fatiamento do mesmo.

É recomendável ainda o estabelecimento de novos ensaios com distintas espécies brasileiras, antes e após o ataque de fungos, objetivando formar uma base de dados. E através desses dados verificar se o comportamento de agrupamento através das análises multivariadas permanece. Para implementar a utilização da espectroscopia na identificação de classes de podridões na madeira em uso.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, A.; FERRAZ, A. Mecanismos envolvidos na Biodegradação de materiais lignocelulósicos e aplicações tecnológicas correlatas. **Química Nova**, v. 34, n. 10, p. 1729–1738, 2011.

ALMEIDA, A. M. C.; OLIVEIRA, E.; CALEGARI, L.; NETO, P. N. M.; S, P. A. Avaliação físico-química e energética da madeira das espécies *Piptadeni stipulacea* (Benth.) Ducke e *Amburana cearensis* (Allemao) A. C. Smith de ocorrência no semiárido nordestino brasileiro. **Ciência Florestal**, v. 25, n. 1, p. 165–173, 2015.

AMORIN, M. R. S. Agrupamento de espécies madeireiras amazônicas para a produção de painéis de lâminas paralelas (LVL). 2013. 103f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais), Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

ARANTES, V.; MILAGRES, A. M. F. Relevância de compostos de baixa massa molar produzidos por fungos e envolvidos na biodegradação da madeira. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1586–1595, 2009.

American Society for Testing Materials – ASTM. **ASTM D2395**: Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Wood and Wood-based Materials. West Conshohocken, 2014.

American Society for Testing Materials – ASTM. **ASTM D2017**: Standard Test Method of Accelerated Laboratory Test of Natural Decay Resistance of Woods. West Conshohocken, 2005.

BERG, M. E. Formas atuais e potenciais de aproveitamento das espécies nativas e exóticas do Pantanal Mato-Grossense. In Anais do I Simpósio sobre recursos naturais e Socioeconômicos do Pantanal, 1986. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Brasília, p. 131-136.

BLANCHETTE, R. A. Screening wood decayed by white rot fungi for preferential lignin degradation. **Applied and environmental microbiology**, v. 48, n. 3, p. 647–53, 1984.

BLANCHETTE, R. A. Delignification by Wood-Decay Fungi. **Annual Review of Phytopathology**, v. 29, n. 1, p. 381–403, 1991.

BODIG, J.; JAYNE, B. A. **Mechanics of wood and wood composites**. 2ª Ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 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. 2004. 153f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

CAIXETA, R. P.; TRUGILHO, P. F.; ROSADO, S. C. S. Propriedades e Classificação da Madeira Aplicadas à Seleção de Genótipos de *Eucalyptus*. **Revista Árvore**, v. 27, n. 1, p. 43–51, 2003.

CANUTO, K. M.; SILVEIRA, E. R. Constituintes químicos da casca do caule de *Amburana cearensis* A.C. Smith. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1241–1243, 2006.

CARNEIRO, J. S.; EMMERT, L.; STERNADT, G. H.; MENDES, J. C.; ALMEIDA, G. F. Decay susceptibility of Amazon wood species from Brazil against white rot and brown rot decay fungi In: 10th EWLP, Stockholm, Sweden, 2008. *Holzforschung*, v. 63, n. 6, 1 jan. 2009.

CARVALHO, D. E.; SANTINI, E. J.; GOUVEIA, F. N.; DA ROCHA, M. P. Resistência natural de quatro espécies florestais submetidas a ensaio com fungos apodrecedores. **Floresta e Ambiente**, v. 22, n. 2, p. 271–276, 2015.

CARVALHO, W.; CARRILHA, L.; FERRAZ, A. A.; MILAGRES, A. M. F. Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2191–2195, 2009.

CHAKAR, F. S.; RAGAUSKAS, A. J. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. **Industrial Crops and Products**, v. 20, p. 131–141, 2004.

COLODETTE, J. L. **Wood chemistry course** (apostila). Viçosa: UFV, 2005. 230p.

CORADIN, V. T. R.; CAMARGOS, J. A. A.; MARQUES, L. F.; SILVA JR., E. R. Madeiras similares ao mogno (*Swietenia macrophylla* King): chave ilustrada para identificação anatômica em campo. Brasília: Serviço Florestal Brasileiro, 2009.

CORASSA, J. N.; CASTELO, P. A. R.; STANGERLIN, D. M.; MAGISTRALI, I. C. Durabilidade Natural da Madeira de Quatro Espécies Florestais em Ensaios de Deterioração em Campo. **Revista Ciência da Madeira**, v. 4, n. 1, p. 108–117, 2013.

COSTA, M. de A. Avaliação de Metodologias Alternativas para Caracterização do Ataque de Fungos Apodrecedores de Madeiras. 2009.70f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais), Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

COSTA, M. de A.; DA COSTA, A. F.; PASTORE, T. C. M.; BRAGA, J. W. B.; GONÇALEZ, J. C. Caracterização Do Ataque De Fungos Apodrecedores De Madeiras Através Da Colorimetria E Da Espectroscopia De Infravermelho. **Ciência Florestal**, v. 21, n. 3, p. 565–575, 2011.

CULLEN, D. Wood decay. In: MARTIN, F. (Ed.). *The Ecological Genomics of Fungi*. 1st ed. John Wiley & Sons, 2014. p. 41–62.

CURLING, S.; WINANDY, J. E.; CLAUSEN, C. A. An experimental method to simulate incipient decay of wood by basidiomycete fungi. IRG/WP 00-20200. In: The International Research Group on Wood Preservation, Kona, USA; Section 2, Test methodology and assessment, 2000.

DUCA, D.; PIZZI, A.; ROSSINI, G.; MENGARELLI, C.; FOPPA PEDRETTI, E.; MANCINI, M. Prediction of Hardwood and Softwood Contents in Blends of Wood Powders Using Mid-Infrared Spectroscopy. **Energy and Fuels**, v. 30, n. 4, p. 3038–3044, 2016.

ELEOTÉRIO, J. R.; SILVA, C. M. K. DA. Programas de secagem para marupá (*Simarouba amara*), pará-pará (*Jacaranda copaia*) e virola (*Virola surinamensis*). **Floresta**, v. 44, n. 2, p. 313–322, 2014.

FACKLER, K.; GRADINGER, C.; HINTERSTOISSER, B.; MESSNER, K.; SCHWANNINGER, M. 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**, v. 39, n. 7, p. 1476–1483, 2006.

FACKLER, K.; SCHWANNINGER, M.; GRADINGER, C.; HINTERSTOISSER, B.; MESSNER, K. Qualitative and quantitative changes of beech wood degraded by wood-rotting

basidiomycetes monitored by Fourier transform infrared spectroscopic methods and multivariate data analysis. **FEMS Microbiology Letters**, v. 271, n. 2, p. 162–169, 2007.

FACKLER, K.; STEVANIC, J. S.; TERS, T.; HINTERSTOISSER, B.; SCHWANNINGER, M.; SALMÉN, L. Localization and characterization of incipient brown-rot decay within spruce wood cell walls using FT-IR imaging microscopy. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 47, p. 257–267, 2010.

FACKLER, K.; SCHWANNINGER, M. How spectroscopy and micro spectroscopy of degraded wood contribute to understand fungal wood decay. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 96, n. 3, p. 587–599, 2012.

FERRAZ, A.; BAEZA, J.; RODRIGUEZ, J.; FREER, J. Estimating the chemical composition of biodegraded pine and eucalyptus wood by DRIFT spectroscopy and multivariate analysis. **Bioresource Technology**, v. 74, n. 3, p. 201–212, 2000.

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

FREDERICKS, P.; RINTOUL, L.; COATES, J. Vibrational Spectroscopy: Instrumentation for Infrared and Raman Spectroscopy. In: CAZES, J. (Ed.). *Applied Spectroscopy Reviews*. 3rd ed. New York: Marcel Dekker, 2004. p. 267–425.

GODELL, B. Brown-rot fungal degradation of wood: our evolving view. In: GODELL, B.; NICHOLAS, D. D.; SCHULTZ, T. P. (Eds.). *Wood Deterioration and Preservation: advances in our changing world*. Washington: American Chemistry Society Symposium Series, 2003. p. 97–118.

GONZÁLEZ-PEÑA, M. M.; HALE, M. D. C. Rapid assessment of physical properties and chemical composition of thermally modified wood by mid-infrared spectroscopy. **Wood Science and Technology**, v. 45, n. 1, p. 83–102, 2011.

GUERRA, A.; MENDONCA, R.; FERRAZ, A.; LU, F.; RALPH, J. Structural Characterization of Lignin during Pinus taeda Wood Treatment with *Ceriporiopsis subvermispora*. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 70, n. 7, p. 4073–4078, 2004.

GUPTA, B. S.; SHANKAR GUPTA, B.; JELLE, B. P.; GAO, T. Application of ATR-FTIR Spectroscopy to Compare the Cell Materials of Wood Decay Fungi with Wood Mould Fungi. **Article in International Journal of Spectroscopy**, v. 2015, 7f., 2015.

HUMAR, M.; LESAR, B. Efficacy of linseed- and tung-oil-treated wood against wood-decay fungi and water uptake. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 85, p. 223–227, 2013.

JANKOWSKY, I. P.; CHIMELO, J. P.; CAVALCANTE, A. A.; GALINA, I. C.; NAGAMURA, J. C. S. *Madeiras brasileiras*. Caxias do Sul: Spectrum, 1990.

JBRJ. Flora do Brasil 2020 em construção. Disponível em: <<http://reflora.jbrj.gov.br/reflora/listaBrasil>>. Acesso em: 17 out. 2018.

KIRK, T. K.; CULLEN, D. A. N. Enzymology and Molecular Genetics of Wood Degradation by White-Rot Fungi. In: YOUNG, R. A.; AKHTAR, M. (Eds.). *Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry*. John Wiley & Sons, 1998. p. 273–307.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; ANZALDO, J. H.; ANDRADE, A. *Manual Didático: Química da Madeira*. Curitiba, 2005.

LAZZARI, E.; SCHENA, T.; MARCELO, M. C. A.; PRIMAZ, C. T.; SILVA, A. N.; FERRÃO, M. F.; BJERK, T.; CARAMÃO, E. B. Classification of biomass through their pyrolytic bio-oil composition using FTIR and PCA analysis. **Industrial Crops and Products**, v. 111, p. 856–864, 2018.

LELIS, A. T.; BRAZOLIN, S.; FERNANDES, J. L. G.; LOPEZ, G. A. G.; MONTEIRO, M. B. B.; ZENID, G. J. Biodeterioração de madeiras em edificações. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 2001.

LEPAGE, E. S. Química da madeira. In: LEPAGE, E. S. (Ed.). *Manual de preservação de madeiras Vol.1*. São Paulo: IPT, 1986. p. 69–97.

LI, G. Y.; HUANG, L. H.; HSE, C. Y.; QIN, T. F. Chemical compositions, infrared spectroscopy, and X-ray diffractometry study on brown-rotted woods. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, n. 3, p. 560–564, 2011.

LORENZI, H. *Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil*. 1ª ed. Nova Odessa: I. Plantarum. 2002, 368p.

MAHAJAN, S.; JEREMIC, D.; GOACHER, R. E.; MASTER, E. R. Mode of coniferous wood decay by the white rot fungus *Phanerochaete carnosus* as elucidated by FTIR and ToF-SIMS. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 94, n. 5, p. 1303–1311, 2012.

MARANHO, A. S.; PAIVA, A. V. DE; PRADO DE PAULA, S. R. Crescimento inicial de espécies nativas com potencial madeireiro na Amazônia, Brasil. **Revista Árvore**, v. 37, n. 5, p. 913–921, 2013.

MATOSKI, S. L. S.; ROCHA, M. P. da. Influência do fotoperíodo no ataque de *Dinoderus minutus* Fabricius (*Coleoptera: Bostrichidae*) em lâminas torneadas de espécies tropicais. **Floresta**, v. 36, n. 3, p. 385–396, 2006.

MELO, J. E.; CORADIN, V. T. R.; MENDES, J. C. Classes de densidade para madeiras da Amazônia brasileira. In Congresso Florestal Brasileiro, 6, Campos do Jordão, 1990. **Anais ... São Paulo: SBS/SBSF**, 1990. V.3, p.695-699.

MENDES, A.de S.; ALVES, M. V. da S. **A degradação da madeira e sua preservação**. Brasília: IBDF/DPq-LPF, 1988.

MOHEBBY, B. Attenuated total reflection infrared spectroscopy of white-rot decayed beech wood. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 55, p. 247–251, 2005.

MORESCHI, J. C. **Biodegradação e preservação da madeira: Biodegradação da Madeira**. Curitiba: Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal – UFPR 2013.

MOUNGUENGUI, S.; SAHA TCHINDA, J. B.; NDIKONTAR, M. K.; DUMARÇAY, S.; ATTÉKÉ, C.; PERRIN, D.; GELHAYE, E.; GÉRARDIN, P. Total phenolic and lignin contents, phytochemical screening, antioxidant and fungal inhibition properties of the heartwood extractives of ten Congo Basin tree species. **Annals of Forest Science**, v. 73, n. 2, p. 287–296, 2016.

OLIVEIRA, L. F. C. de. Espectroscopia molecular. In: *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*. v. 4p. 24–30, 2001

OLIVEIRA, E. M. Avaliações não destrutivas para o monitoramento de madeiras submetidas a fungos apodrecedores. 2016. 141f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais). Universidade de Brasília, Brasília, 2016.

OLIVEIRA, J. T. D. S.; SOUZA, L. C.; LUCIA, R. M. DELLA; SOUZA JÚNIOR, W. P. Influência dos extrativos na resistência ao apodrecimento de seis espécies de madeira. **Revista Árvore**, v. 29, n. 5, p. 819--826, 2005.

OLIVEIRA, J. T. D. S.; SILVA, J. de C. Variação Radial da Retratilidade densidade básica da madeira de *Eucalyptus saligna* Sm. **Revista Árvore**, v. 27, n. 3, p. 381–385, 2003.

PAES, J. B.; MEDEIROS NETO, P. N. de; DE LIMA, C. R.; DE FREITAS, M. de F.; DINIZ, C. E. F. Efeitos dos extrativos e cinzas na resistência natural de quatro madeiras a cupins xilófagos. **Cerne**, v. 19, n. 3, p. 399–405, 2013.

PAES, J. B.; MELO, R. R. de; DE LIMA, C. R. Resistência natural de sete madeiras a fungos e cupins xilófagos em condições de laboratório. **Cerne**, v. 13, n. 2, 2007.

PAES, J. B.; MORAIS, V. de M.; LIMA, C. R. de. Natural Resistance of Nine Woods of Brazilian Semi-Arid Region to Wood-Destroying Fungi Under Laboratory Conditions. **Revista Árvore**, v. 28, p. 275–282, 2004.

PALA, H. Constituição e mecanismos de degradação biológica de um material orgânico: a madeira. **Construção Magazine**, p. 54–63, 2007.

PANDEY, K. K.; NAGVENI, H. C. Rapid characterization of brown and white rot degraded chir pine and rubberwood by FTIR spectroscopy. **Holz als Roh und Werkstoff**, v. 65, n. 6, 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, n. 3, p. 151–160, 2003.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: Fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 198–219, 2003.

PASTORE, T. C. M. Estudo do efeito da radiação ultravioleta em madeira por espectroscopia Raman (FT-RAMAN) de reflectância difusa no infravermelho (DRIFT) e no visível (CIE-

L*a*b*).2004. 117f. Tese (Doutorado em Química Analítica) Universidade de Brasília, Brasília, 2004.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. *Introdução à Espectroscopia*. 4ª ed. Cengage Learning, 2010.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. *Introdução à espectroscopia*. 2ª ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

RAMOS, K. M. O.; FELFILI, J. M.; FAGG, C. W.; SOUSA-SILVA, J. C.; FRANCO, A. C. Desenvolvimento inicial e repartição de biomassa de *Amburana cearensis* (Allemão) A.C. Smith, em diferentes condições de sombreamento. **Acta Botanica Brasilica**, v. 18, n. 2, p. 351–358, 2004.

RAMOS, L. P. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 863–871, 2003.

RODRIGUES, A. M. de S. Análise e valorização bioinspirada dos metabólitos secundários responsáveis pela durabilidade natural de madeiras exploradas na Guiana Francesa. 2010. 266f. Tese (Doutorado em Ciências Médicas). Universidade de Brasília, Brasília, 2010.

ROWELL, R.; PETTERSEN, R.; HAN, J. S.; ROWELL, J. S.; TSHABALALA, M. A. Cell Wall Chemistry. In: ROWELL, R. M. (Ed.). *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. 2. ed. Florida: CRC Press Web, 2005. p. 35–74.

RUDAKIYA, D. M.; GUPTA, A. Assessment of white rot fungus mediated hardwood degradation by FTIR spectroscopy and multivariate analysis. **Journal of Microbiological Methods**, v. 157, n. July 2018, p. 123–130, 2019.

SALIBA, E. de O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D. Ligninas - métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 917–928, 2001.

SANTANA, M. A. E.; OKINO, E. Y. A. Chemical composition of 36 Brazilian Amazon forest wood species. **Holzforschung**, v. 61, n. 5, p. 469–477, 2007.

SCHMIDT, O. *Wood and Tree fungi - Biology, Damage, Protection and Use*. Heidelberg, Germany: Springer Berlin Heidelberg, 2006.

SILVA, C. J. DA; VALE, A. T. DO; MIGUEL, E. P. Densidade básica da madeira de espécies arbóreas de Cerradão no estado de Tocantins. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 35, n. 82, p. 63–75, 2015.

SILVA, P. P.; CONTIM, L. A. S.; FREITAS, D. V. DE; ARIDE, P. H. R.; SANTOS, A. L. W. Estabelecimento in vitro de ápices caulinares de sumaúma (*Ceiba pentandra* L Gaertn). **Scientia A**, v. 11, n. 6, p. 437–443, 2010.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 7ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

SINGH, T.; SINGH, A. P. A review on natural products as wood protectant. **Wood Science and Technology**, v. 46, n. 5, p. 851–870, 2012.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de química analítica. 9ª ed. São Paulo: Cengage Learning, 2014.

SNIF. Espécies Florestais. Disponível em: <<http://snif.florestal.gov.br/pt-br/especies-florestais>>. Acesso em: 15 nov. 2018.

SOARES, L. F.; SILVA, D. C.; BERGO, M. C. J.; CORADIN, V. T. R.; BRAGA, J. W. B.; PASTORE, T. C. M. Avaliação de espectrômetro NIR portátil ePLS-DA para a discriminação de seis espécies similares de madeiras amazônicas. **Química Nova**, v. 40, p. 418–426, 2017.

SOUSA, M. P.; BRAGA, L. F.; BRAGA, J. F.; SÁ, M. E.; MORAES, M. L. T. Influência da temperatura na germinação de sementes de sumaúma (*Ceiba pentandra* (Linn.) Gaerth. – Bombacaceae). **Revista Brasileira de Sementes**, v. 22, n. 1, p. 110–119, 2000.

SOUZA, M. H. de; CAMARGOS, J. A. A. *Madeiras Tropicais Brasileiras*. Volume 2. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, Serviço Florestal Brasileiro, Diretoria de Pesquisa e Informação, Laboratório de Produtos Florestais, 2014.

STANGERLIN, D. M.; MELO, R. R. de; GARLET, A.; GATTO, D. A. Durabilidade natural de painéis aglomerados confeccionados com *Eucalyptus grandis* e *Bambusa vulgaris* em ensaio de apodrecimento acelerado. **Ciência Rural**, v. 41, n. 8, p. 1369–1374, 2011.

STANGERLIN, D. M. Monitoramento de propriedades de madeiras da Amazônia submetidas ao ataque de fungos apodrecedores. 2012. 259f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) Universidade de Brasília, Brasília, 2012.

SUNDARARAJ, R.; SHANBHAG, R. R.; NAGAVENI, H. C.; VIJAYALAKSHMI, G. Natural durability of timbers under Indian environmental conditions – An overview. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 103, p. 196–214, 2015.

TANAKA, H.; ITAKURA, S.; ENOKI, A. Hydroxyl radical generation by an extracellular low-molecular-weight substance and phenol oxidase activity during wood degradation by the white-rot basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium*. **Journal of Biotechnology**, v. 75, p. 57–70, 1999.

TAPPI. T 204 om-88: *Solvent extractives of wood and pulp*. Atlanta, GA: Technical Association of the Pulp and Paper Industry - TAPPI. [s.d.]

TAPPI. T 211 om-93: *Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C*. Atlanta, GA: Technical Association of the Pulp and Paper Industry - TAPPI. [s.d.]

TEMPLETON, D., EHRMAN, T. LAP – 003: *Determination of Acid-insoluble Lignin in Biomass*. National Renewable Energy Laboratory – NREL 1995.

TEMPLETON, D., EHRMAN, T. LAP – 004: *Determination of Acid-soluble Lignin in Biomass*. National Renewable Energy Laboratory - NREL

TRAORÉ, M.; KAAL, J.; MARTÍNEZ CORTIZAS, A. Application of FTIR spectroscopy to the characterization of archeological wood. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 153, p. 63–70, 2016.

TUOR, U.; WINTERHALTER, K.; FIECHTER, A. Enzymes of white-rot fungi involved in lignin degradation and ecological determinants for wood decay. **Journal of Biotechnology**, v.41, n. 1, p. 1–17, 1995.

VALETTE, N.; PERROT, T.; SORMANI, R.; GELHAYE, E.; MOREL-ROUHIER, M. Antifungal activities of wood extractives. **Fungal Biology Reviews**, v. 31, n. 3, p. 113–123, 2017.

VARGA, D.; TOLVAJ, L.; TSUCHIKAWA, S.; BEJO, L.; PREKLET, E. Temperature dependence of wood photodegradation monitored by infrared spectroscopy. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 348, p. 219–225, 2017.

WETZSTEIN, H. G.; STADLER, M.; TICHY, H. V.; DALHOFF, A.; KARL, W. 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, 1999.

WONG, A. H. H.; KIM, Y. S.; SINGH, A. P.; LING, W. C. Natural durability of tropical species with emphasis on Malaysian hardwoods—variations and prospects. In The international research group on wood preservation, 36th annual meeting, Bangalore, India (pp. 1-33). International Research Group on Wood Protection, p. 32, 2005.

ZABEL, R. A.; MORRELL, J. J. *Wood microbiology: decay and its prevention*. California: Academic Press, 1992.

APÊNDICE

Apêndice 1. Análise de variância fatorial da perda de massa entre as espécies de madeira e os fungos apodrecedores.

Fonte de variação	gl	Soma de Quadrados	Quadro Médio	F
Espécies de madeira	3	187651,89	62550,63	15,63 *
Fungos apodrecedores	1	862,84	862,84	0,22 ns
Espécies x Fungos	3	12003,63	4001,21	112,41 **
Resíduo	856	30467,99	35,59	
TOTAL	863	230986,35		

gl: grau de liberdade.

Apêndice 2. Resultado do teste de Tukey para dois fatores (espécie x fungo apodrecedor) para o parâmetro perda de massa.

Fungos	<i>Gloeophyllum trabeum</i>	<i>Trametes versicolor</i>
	Podridão parda	Podridão branca
Espécies	Perda de massa (%)	Perda de massa (%)
Marupá	47,18 Aa	46,97 Ab
Sumaúma	46,63 Ba	60,97 Aa
Curupixá	37,79 Ab	31,68 Bc
Cerejeira	15,15 Ac	14,32 Ad

As médias seguidas pela mesma letra MAIÚSCULA na linha (horizontalmente - q: 2,77, DMS: 1,5769) e a mesma letra minúscula na coluna (verticalmente - q:3,63, DMS: 2,0665) não diferem estatisticamente entre si. q: amplitude estudentizada, DMS: diferença mínima significativa.

Apêndice 3. Resultado do teste de Tukey para os teores dos constituintes químicos para as espécies sem tratamento, com 5% de significância.

Espécies	Teor de Extrativos (%)	Teor de Lignina Insolúvel (%)	Teor de Lignina Solúvel (%)	Teor de Lignina Total (%)	Teor de Cinzas (%)	Teor de Holocelulose (%)
Marupá	2,89 b	27,39 a	1,24 d	28,63 b	0,34 d	71,03 b
Sumaúma	1,37 c	21,10 c	4,48 a	25,58 d	0,50 c	73,92 a
Curupixá	3,75 b	28,00 a	1,84 c	29,84 a	0,77 b	69,40 c
Cerejeira	13,82 a	25,07 b	2,14 b	27,21 c	1,94 a	70,84 b
QMR	0,1119	0,1752	0,0091	0,1899	0,0008	0,2077
DMS	0,8749	1,0946	0,2497	1,1397	0,0716	1,1918

QMR: quadrado médio do resíduo, DMS: diferença mínima significativa.

Apêndice 4. Resultado do teste de Tukey para os teores dos constituintes químicos para a espécie marupá antes e após o ataque dos fungos apodrecedores, com 5% de significância.

Marupá	Teor de Extrativos (%)	Teor de Lignina Insolúvel (%)	Teor de Lignina Solúvel (%)	Teor de Lignina Total (%)	Teor de Cinzas (%)	Teor de Holocelulose (%)
Testemunha	2,07 b	30,01 c	1,46 c	31,46 c	0,30 a	68,24 a
<i>G. trabeum</i>	10,59 a	41,88 a	1,96 b	43,84 a	0,43 a	55,73 c
<i>T. versicolor</i>	2,79 b	35,65 b	2,23 a	37,87 b	0,35 a	61,78 b
QMR	0,1563	0,0873	0,0073	0,0999	0,0107	0,1333
DMS	1,0340	0,7729	0,2238	0,8270	0,2705	0,9550

QMR: quadrado médio do resíduo, DMS: diferença mínima significativa.

Apêndice 5. Resultado do teste de Tukey para os teores dos constituintes químicos para a espécie sumaúma antes e após o ataque dos fungos apodrecedores, com 5% de significância.

Sumaúma	Teor de Extrativos (%)	Teor de Lignina Insolúvel (%)	Teor de Lignina Solúvel (%)	Teor de Lignina Total (%)	Teor de Cinzas (%)	Teor de Holocelulose (%)
Testemunha	1,71 c	17,91 b	4,57 a	22,48 b	0,66 c	76,87 b
<i>G. trabeum</i>	9,11 a	26,90 a	4,95 a	31,85 a	1,16 a	66,99 c
<i>T. versicolor</i>	2,81 b	14,51 c	5,03 a	19,54 c	0,91 b	79,55 a
QMR	0,0364	0,2383	0,0481	0,3499	0,0006	0,3584
DMS	0,4991	1,2766	0,5733	1,5470	0,0660	1,5658

QMR: quadrado médio do resíduo, DMS: diferença mínima significativa.

Apêndice 6. Resultado do teste de Tukey para os teores dos constituintes químicos para a espécie curupixá antes e após o ataque dos fungos apodrecedores, com 5% de significância.

Curupixá	Teor de Extrativos (%)	Teor de Lignina Insolúvel (%)	Teor de Lignina Solúvel (%)	Teor de Lignina Total (%)	Teor de Cinzas (%)	Teor de Holocelulose (%)
Testemunha	2,61 b	28,17 b	1,76 b	29,94 b	0,70 b	69,36 b
<i>G. trabeum</i>	6,33 a	34,13 a	2,44 a	36,57 a	1,00 a	62,44 c
<i>T. versicolor</i>	2,33 b	25,96 c	1,85 b	27,81 c	0,71 b	71,48 a
QMR	0,1135	0,1225	0,0024	0,1292	0,0013	0,1329
DMS	0,8809	0,9153	0,1285	0,9399	0,0925	0,9535

QMR: quadrado médio do resíduo, DMS: diferença mínima significativa.

Apêndice 7. Resultado do teste de Tukey para os teores dos constituintes químicos para a espécie cerejeira antes e após o ataque dos fungos apodrecedores, com 5% de significância.

Cerejeira	Teor de Extrativos (%)	Teor de Lignina Insolúvel (%)	Teor de Lignina Solúvel (%)	Teor de Lignina Total (%)	Teor de Cinzas (%)	Teor de Holocelulose (%)
Testemunha	12,25 b	30,13 a	1,48 c	31,61 a	1,53 a	66,87 b
<i>G. trabeum</i>	13,54 a	26,49 b	1,88 b	28,36 b	1,50 a	70,14 a
<i>T. versicolor</i>	8,25 c	29,23 a	2,09 a	31,32 a	1,20 b	67,48 b
QMR	0,1480	0,2169	0,0022	0,2119	0,0012	0,2295
DMS	1,0062	1,2180	0,1213	1,2038	0,0887	1,2529

QMR: quadrado médio do resíduo, DMS: diferença mínima significativa.