

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

**ESTUDOS DO EFEITO DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA EM
MADEIRAS POR ESPECTROSCOPIAS RAMAN (FT-RAMAN),
DE REFLETÂNCIA DIFUSA NO INFRAVERMELHO (DRIFT)
E NO VISÍVEL (CIE-L*a*b*)**

TEREZA CRISTINA MONTEIRO PASTORE

TEREZA CRISTINA MONTEIRO PASTORE

**ESTUDOS DO EFEITO DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA EM
MADEIRAS POR ESPECTROSCOPIAS RAMAN (FT-RAMAN),
DE REFLETÂNCIA DIFUSA NO INFRAVERMELHO (DRIFT)
E NO VISÍVEL (CIE-L*a*b*)**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação
em Química, Instituto de Química,
Universidade de Brasília, como requisito
parcial à obtenção do título de Doutora em
Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Joel Camargo Rubim

BRASÍLIA

2004

*Aos meus pais Jayme e Mafalda,
ao meu esposo Floriano e
aos meus filhos Paulo, Eduardo e Cristina.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Joel C. Rubim, por ter aceitado trabalhar com um tema complexo, como a madeira, pela orientação, amizade e compreensão durante o decorrer de todo o curso;

Aos chefes do Laboratório de Produtos Florestais – LPF/IBAMA, Dr. Mário Rabelo de Souza e Dr. Marcus Vinicius da Silva Alves, pela oportunidade em realizar o curso e pela confiança depositada na minha pessoa;

Ao Prof. Dr. Marçal de Oliveira Neto, diretor do Instituto de Química da UnB, pelo estímulo e amizade;

Ao Laboratório de Criminalística da Polícia Civil do Distrito Federal, por ter colocado o FTIR à disposição durante o primeiro ano de trabalho;

Ao Laboratório de Espectroscopia Molecular – LEM da USP, pelos espectros Raman convencionais e com microsonda FT-Raman;

À FINEP/CTPetro pelo uso do espectrômetro FT-IR/NIR/Raman, no qual a maioria dos espectros deste trabalho foi obtida;

Ao Dr. Marcos A. E. Santana, pelo apoio incondicional, discussões e empréstimos de material bibliográfico durante todo período do curso;

Às Engs. Químicas MSc. Esmeralda Y. A. Okino e Maria Eliete de Sousa e aos técnicos Sr. Francisco L. Araújo, Sr. Luiz D. Santana e Sra. Severina M. Saturnino, por estarem sempre dispostos a colaborar;

A Dra. Vera T. R. Coradin e ao MSc. José A. A. Camargos, pelo auxílio nas questões botânicas, cores e cortes da madeira;

À Eng. Florestal Maria Helena de Souza, pela ajuda com a língua francesa;

Ao Sr. Antonio de P. F. Lima, Sr. Fernando A. de Oliveira e Sr. Ricardo P. Santos, pela esmerada preparação das amostras;

Ao Sr. Hugulino A. Dias, Sr. Eudes A. Pereira e Sr. Jardinael F. da Silva, pelo apoio nas compras de material;

Ao Estatístico Júlio C. de Melo e ao Sr. Cláudio S. de Almeida, pela pronta assistência na área de informática,

À todos os colegas do LPF, pelo estímulo e cooperação;

A todos os professores e colegas do LMC/UnB, pela amizade e colaboração e um agradecimento especial à Mestranda Kelly O. Santos, pela dedicação e ajuda nos trabalhos experimentais, e à Doutoranda Ednéia Caliman, pelo apoio;

À Prof. Dra. Sonia M. de Freitas e à Prof. Dra. Sonia Bao, do Instituto de Biologia da UnB, por permitir a utilização do espectrofluorímetro e por recobrir as madeiras com ouro, respectivamente;

À Srta. Cristina M. Pastore por auxiliar com as figuras; à Srta. Liana C. Garcia, à Srta. Maria Aparecida Taboza e ao Prof. Roberto R. Bísvaro, pelas revisões de texto em português e em inglês;

Aos Dr. M. Schwanninger, Dr. N. Owen e Dr. L. Tolvaj, pelo envio de grande quantidade de publicações.

Meus agradecimentos especiais aos Prof. Jayme Monteiro, Prof. Dr. Clausius G. de Lima e à Enf. Myrian H. C. Garcia, pelas lições de vida e de química;

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xii
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
I. INTRODUÇÃO E GERAL.....	1
I.1 CONTEXTUALIZAÇÃO DO TRABALHO.....	1
I.2 OBJETIVOS.....	5
I.3 PRINCIPAIS COMPONENTES DA MADEIRA.....	5
I.3.1 Celulose.....	6
I.3.2 Hemiceluloses.....	7
I.3.3 Ligninas.....	9
I.3.4 Extrativos.....	12
I.4 DEGRADAÇÃO DA MADEIRA PELA LUZ.....	15
I.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	19
II. A COR DA MADEIRA.....	22
II.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
II.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	25
II.2.1 Análise química dos componentes principais.....	25
II.2.2 Espectrocolorimetria.....	26
II.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
II.3.1 A fotodegradação das madeiras.....	30
II.3.2 A fotodegradação dos componentes principais das madeiras.....	33
II.3.3 Quantificação da mudança de cores pelo sistema CIE-L*a*b*.....	38
II.3.4 Efeito do comprimento de onda da fonte de irradiação ultravioleta.....	43
II.4 CONCLUSÕES.....	46
II.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	47
III. A ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO DE REFLETÂNCIA DIFUSA – DRIFT – E A MADEIRA.....	50
III.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	50
III.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	56
III.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
III.3.1 Caracterização das madeiras por DRIFT.....	57
III.3.2 Taxonomia.....	64
III.3.3 Modificações qualitativas e quantitativas das superfícies de madeiras irradiadas por luz UV.....	66
III.3.4 A influência dos extrativos das madeiras no processo de fotodecomposição.....	73
III.3.5 O efeito da lixiviação na madeira irradiada.....	81
III.3.6 A participação dos polissacarídeos no processo de decomposição da madeira.....	82
III.3.7 Efeito do comprimento de onda da fonte de irradiação.....	84
III.3.8 Correlações entre as técnicas DRIFT e a espectrocolorimetria.....	86
III.4 CONCLUSÕES.....	89
III.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	90
IV. A ESPECTROSCOPIA RAMAN E A MADEIRA.....	93
IV.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	93
IV.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	98

IV.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	100
IV.3.1 Caracterização das madeiras por FT-Raman.....	100
IV.3.2 Tentativas para observar as modificações das superfícies das madeiras irradiadas por luz UV.....	105
IV.3.3 Os extrativos da madeira.....	108
IV.4 CONCLUSÕES.....	110
IV.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	110
V. CONCLUSÕES FINAIS.....	113
V.1 CONCLUSÕES.....	113
ANEXO 1. TRABALHOS APRESENTADOS.....	117

LISTA DE FIGURAS

Figura I.1	Estrutura parcial da celulose e da unidade repetidora celobiose.....	7
Figura I.2	Componentes monoméricos das hemiceluloses.....	8
Figura I.3	Estrutura molecular parcial da hemicelulose O-acetil-4-O-metilglucuroxilana.....	09
Figura I.4	Principais compostos básicos dos blocos de construção das ligninas.....	10
Figura I.5	Esquema estrutural da lignina da angiosperma <i>Fagus sylvatica</i> proposto por Nimz (Lewin e Goldstein, 1991).....	11
Figura I.6	Estruturas de (1) uma quinona, a tectoquinona; (2) uma flavona, a quercetina; (3) uma lignana; o ácido guaiarético.....	13
Figura I.7	Exemplo de uma estrutura de proantocianidina, um tanino condensado.....	14
Figura I.8	Estruturas de dois pigmentos encontrados na madeira do pau-brasil.....	15
Figura I.9	Grupos cromóforos das ligninas (1) OH fenólico, (2) α -carbonil, (3) quinona, (4) dupla ligação conjugada, (5) bifênil e (6) radical fenóxi (Fengel e Wegener, 1984).....	16
Figura I.10	Mecanismo para a fotodegradação da lignina e o fotoamarelecimento proposto por Leary, citado por Johansson (2000).....	18
Figura I.11	Mecanismo de produção do radical peróxido e de formação do hidroperóxido na superfície da madeira.....	18
Figura II.1	Curva de calibração do azul de metileno embebido em papel expressa em unidades (A) logaritmo do inverso da Refletância (R) e (B) Kubelka Munk.....	28
Figura II.2	(A) Espectro de refletância do marupá, antes e após 100 h de irradiação UV, e (B) espectros KM de diferença das quatro madeiras, após 100 h de irradiação UV ($\lambda_{irr} = 350$ nm).....	29
Figura II.3	Evolução dos espectros KM de diferença das madeiras estudadas com o tempo de irradiação UV ($\lambda_{irr} = 350$ nm).....	31
Figura II.4	Variação da intensidade máxima da banda em 420 nm nos espectros KM de diferença ($\lambda_{irr} = 350$ nm).....	32
Figura II.5	Espectros KM de diferença entre a madeira com e sem extrativos, após serem irradiadas com luz ultravioleta ($\lambda_{irr} = 253,7; 300$ e 350 nm) por 200 h.....	34
Figura II.6	Efeito da lixiviação nas madeiras do (A) angelim vermelho e do (B) marupá, ambas sem tratamento com UV.....	36
Figura II.7	Efeito da irradiação UV na (A) holocelulose ($\lambda_{irr} = 253,7; 300$ e 350 nm) e (B) lignina ácida insolúvel ($\lambda_{irr} = 350$ nm).....	37
Figura II.8	Evolução da perda de luminosidade (ΔL^*) das madeiras com o tempo de irradiação UV ($\lambda_{irr} = 350$ nm).....	38
Figura II.9	Evolução das coordenadas da cor: Δb^* (amarelecimento) <i>versus</i> Δa^* (avermelhamento), após o tempo de exposição de 0, 1, 2, 4, 6, 10, 50 e 100 h de exposição à radiação UV ($\lambda_{irr} = 350$ nm).....	40
Figura II.10	Variação total da cor (ΔE^*) das madeiras expostas à radiação UV ($\lambda_{irr} = 350$ nm).....	41

Figura II.11	Efeito da variação do comprimento de onda da fonte de irradiação UV sobre as madeiras estudadas.....	43
Figura III.1	Espectros DRIFT das madeiras estudadas.....	58
Figura III.2	Contribuições de cada um dos principais constituintes da madeira ao espectro DRIFT do angelim vermelho.....	61
Figura III.3.	Espectros DRIFT das holoceluloses obtidas em laboratório das madeiras estudadas.....	63
Figura III.4	Espectros DRIFT das ligninas isoladas por metodologias diferentes.....	64
Figura III.5	Evolução dos espectros DRIFT das madeiras com o tempo de irradiação UV ($\lambda_{\text{irr}} = 350 \text{ nm}$).....	66
Figura III.6	Modificação dos espectros DRIFT antes e após 200 h de irradiação da (A) garapeira e do (B) jatobá UV ($\lambda_{\text{irr}} = 350 \text{ nm}$)...	67
Figura III.7	Evolução das variações de intensidades das bandas com o tempo de irradiação UV ($\lambda_{\text{irr}} = 350 \text{ nm}$) do (A) marupá durante 200 h e do (B) angelim vermelho, do jatobá, da garapeira e do marupá nas primeiras dez horas ($\nu = 1736 \text{ cm}^{-1}$).....	69
Figura III.8	Espectros da garapeira irradiada por 200 h com luz UV ($\lambda = 350 \text{ nm}$), da amostra não irradiada (0 h) e da diferença entre ambas as superfícies (200-0 h).....	71
Figura III.9	Espectros das diferenças entre madeiras irradiadas por 200 h com radiação UV ($\lambda = 350 \text{ nm}$) e as madeiras não-irradiadas.....	72
Figura III.10	Comparação entre os espectros DRIFT de (A) blocos de madeira e de (B) pastilhas prensadas de serragem.....	73
Figura III.11	Efeito da retirada dos extrativos nas pastilhas de serragem do angelim, do jatobá e do marupá nos espectros DRIFT.....	74
Figura III.12	Variação da intensidade das bandas do angelim com extrativos (pontos cheios) e livre de extrativos (pontos vazados) após 200 h de irradiação UV ($\lambda_{\text{irr}} = 253,7; 300 \text{ e } 350 \text{ nm}$)	77
Figura III.13	Variação da intensidade da banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ em 1736 cm^{-1} com o tempo de irradiação UV ($\lambda_{\text{irr}} = 253,7; 300 \text{ e } 350 \text{ nm}$) para as madeiras com e sem extrativos.....	78
Figura III 14	Espectros das pastilhas de angelim vermelho com e sem extrativos (extraídos seqüencialmente com EtOH; benzeno: EtOH e água) e o espectro resultante.....	79
Figura III.15	Amostras de blocos de angelim vermelho (A) não-lixiviado, (B) lixiviado e (A-B) a curva resultante da diferença dos dois espectros.....	80
Figura III.16	Espectro da diferença (A-B) do angelim vermelho entre (A) amostra irradiada por 200 h e lixiviada e (B) amostra irradiada por 200 h ($\lambda_{\text{irr}}=350 \text{ nm}$).....	81
Figura III.17	Espectro da diferença (A-B) do marupá entre (A) amostra irradiada por 200 h e lixiviada e (B) amostra irradiada por 200 h ($\lambda_{\text{irr}}=350 \text{ nm}$).....	82
Figura III.18	Efeito de 200 h de irradiação UV ($\lambda_{\text{irr}} = 253,7; 300 \text{ e } 350 \text{ nm}$), na celulose pura microcristalina.....	83

Figura III.19	Efeito de 200 h de irradiação UV ($\lambda_{irr} = 253,7; 300$ e 350 nm) na holocelulose (celulose + hemicelulose) do angelim vermelho...	83
Figura III.20	Efeito da mudança do comprimento de onda da radiação UV no marupá.....	84
Figura III.21	Efeito da mudança do comprimento da radiação UV no angelim..	85
Figura III.22	Varição da intensidade máxima das bandas (A) 1736 cm^{-1} e (B) 1508 cm^{-1} , em função da variação total de cor ΔE^* para o marupá irradiado com luz UV em 350 nm	87
Figura III.23	Varição da intensidade máxima das bandas (A) 1600 cm^{-1} e (B) 1200 cm^{-1} , em função da variação total de cor ΔE^* para o marupá irradiado com luz UV em 300 nm	87
Figura IV.1	Espectros Raman obtidos com (A) instrumento convencional e <i>laser</i> HeNe ($\lambda = 632,8\text{ nm}$) e (B) instrumento FT-Raman e <i>laser</i> Nd:YAG ($\lambda = 1064\text{ nm}$).....	100
Figura IV.2	Espectro do marupá obtido com (A) FT-Raman e (B) DRIFT.....	101
Figura IV.3	Espectros FT-Raman das madeiras tropicais estudadas.....	102
Figura IV.4	Espectros FT-Raman do marupá e do jatobá, indicando o ruído, e o espectro NIR, indicando o primeiro harmônico do vapor de água.....	103
Figura IV.5	Espectros FT-Raman do marupá, da holocelulose e da celulose pura.....	104
Figura IV.6	Espectros FT-Raman de amostras de angelim (A) sem tratamento; (B) sem tratamento e recoberta com Au; (C) irradiada com UV por 200 h e (D) irradiada com UV por 200 h e recoberta com Au.....	105
Figura IV.7	Espectros FT-Raman do marupá (A), após 200 h de radiação UV ($\lambda = 350\text{ nm}$) e 14 dias de lixiviação em água, (B) madeira sem tratamento e (A-B) resultado da diferença entre os espectros.....	106
Figura IV.8	Espectros NIR das madeiras, ilustrando a ausência de banda de absorção em 9400 cm^{-1} (1064 nm) equivalente ao $\lambda_{emissão}$ do <i>laser</i> usado no FT-Raman.....	107
Figura IV.9	Espectros FT-Raman do angelim vermelho, (A) antes e após (B) ser lixiviado com água durante 14 dias e o espectro resultante (A-B), relativo aos extrativos solúveis em água.....	108
Figura IV.10	Espectros Raman convencionais das regiões (A) escuras e (B) claras e o espectro resultante (A-B) do angelim vermelho.....	109

LISTA DE TABELAS

Tabela II.1	Teores dos componentes principais das madeiras estudadas.....	33
Tabela II.2	Variações dos componentes da cora e teor de extrativos das quatro madeiras estudadas.....	39
Tabela III.1	Posições das bandas e atribuições dos espectros DRIFT das madeiras estudadas.....	59
Tabela III.2	Bandas do espectro DRIFT do angelim e dos seus componentes majoritários.....	62
Tabela III.3	Números de onda das bandas de absorção da lignina e da holocelulose.....	65
Tabela III.4	Variação na intensidade das bandas selecionadas dos espectros de lâminas de madeiras.....	68
Tabela III.5	Variação da intensidade das bandas selecionadas (em relação a 899 cm ⁻¹) para as três madeiras estudadas.....	75
Tabela III.6	Efeito do comprimento de onda (λ) da fonte de UV para 100 h de irradiação (intensidades normalizadas em relação à banda em 899 cm ⁻¹).....	85
Tabela IV.1	Posições das bandas e atribuições dos espectros Raman das madeiras estudadas.....	104

LISTA DE ABREVIATURAS

Δa^* -Variação da coordenada vermelha - verde

Δb^* -Variação da coordenada amarela - azul

ΔL^* - Variação da luminosidade ou claridade

δ - Deformação angular no plano

v_{as} - Estiramento assimétrico

v_s - Estiramento simétrico

λ_{em} - Comprimento de onda do laser

λ_{irr} - Comprimento de onda da fonte de irradiação

λ_{max} - Comprimento de onda de absorção máximo

ATR -Espectroscopia de refletância atenuada

CIE -*Comission International d'Eclairage*

DRIFT - Espectroscopia de refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier

FTIR - Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier

FT-Raman - Espectroscopia Raman com transformada de Fourier

I - Intensidade máxima do sinal

KM -Kubelka Munk

SERS -Espectroscopia Raman intensificada por superfície

UV -Ultravioleta

RESUMO

Dois técnicas espectroscópicas de refletância foram usadas para monitorar as modificações causadas por 200 h de irradiação ultravioleta (UV) sobre a superfície das madeiras tropicais: angelim vermelho (*Dinizia excelsa* Ducke), jatobá (*Hymenaea courbaril* L. var. *courbaril*), garapeira (*Apuleia molaris* Spruce ex Benth) e marupá (*Simarouba amara* Aubl.). As variações de cor foram mensuradas por espectrocolorimetria (segundo o sistema CIE-L*a*b*) e as modificações estruturais dos componentes principais da madeira – celulose, holocelulose e lignina – foram detectadas por espectrometria de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFT). Na região do visível, por meio do resultado da diferença entre os espectros Kubelka Munk (KM) da madeira (não-irradiada-irradiada), pode-se observar em todas as espécies investigadas o aparecimento de banda forte próxima a 410 nm. Além desta banda, as madeiras de cor escura apresentaram absorções adicionais em outros comprimentos de onda. Pelos parâmetros CIE-L*a*b*, verificou-se que o jatobá deslocou a cor para o vermelho e as outras três espécies para o amarelo. O marupá foi a espécie que sofreu a maior variação de cor e o angelim vermelho foi o menos afetado. Os espectros de diferença KM (DRIFT) mostraram que as bandas associadas à lignina (1600 cm⁻¹ e 1508 cm⁻¹) diminuíram em intensidade, enquanto que a banda associada ao grupo carbonílico (1736 cm⁻¹) aumentou de intensidade com o tratamento UV. Os resultados sugerem que os extrativos interferem no processo de fotodegradação, aumentando a tendência ao amarelecimento e contribuindo com o aumento de intensidade da banda do grupo carbonila. Na região do IR, verificou-se que a celulose também foi degradada pela radiação UV. A holocelulose apresentou tendência muito grande a formar compostos carbonílicos não-conjugados e a celulose mostrou variação na intensidade da absorção. As quatro madeiras tropicais estudadas não puderam ser classificadas taxonomicamente via DRIFT, adotando-se os critérios de espécies de clima temperado. As duas técnicas de refletância correlacionaram-se significativamente, indicando que a radiação UV formou produtos cromóforos resultantes da fotodecomposição da lignina, que continham o grupo carbonílico não-conjugado. A presença dos extrativos da madeira pode ser detectada pela espectroscopia FT-Raman, porém esta técnica não se mostrou adequada para monitorar a fotodecomposição.

Palavras-chave: madeira tropical, fotodecomposição, radiação ultravioleta, DRIFT, espectrocolorimetria, FT-Raman.

ABSTRACT

Two reflectance spectroscopic techniques were used to monitor modifications caused by 200 h of ultraviolet (UV) irradiation on the surface of tropical hardwoods species: angelim vermelho (*Dinizia excelsa* Ducke), jatobá (*Hymenaea courbaril* L. var. *courbaril*), garapeira (*Apuleia molaris* Spruce ex Benth), and marupá (*Simarouba amara* Aubl.). Colour variations have been evaluated by spectrophotometry (according to the CIE-L*a*b* system). Chemical changes of the wood main components – cellulose, lignin and holocellulose – have been detected by Diffuse Reflectance Fourier Transform (DRIFT) spectroscopy in the infrared. The Kubelka Munk (KM) difference spectra (non-irradiated-irradiated) in the visible region, from the woods have shown that all investigated species developed a strong absorption band near 410 nm. Besides this band, darker woods showed additional absorptions at other wavelengths. The CIE-L*a*b* parameters (ΔL , Δa , and Δb) have shown that jatobá shifted its color to reddish while the other three species have a tendency to become yellowish. Marupá was the species that suffered major color changes and angelim vermelho was the least affected. In the IR region, the KM difference spectra have shown that bands associated to lignin (1600 and 1508 cm^{-1}) decreased in intensity, while those associated to carbonyl group (1736 cm^{-1}) have increased under UV exposure. The results suggest that the extractives interfere in the photodegradation process, increasing the tendency to yellowing and contributing to the increase of carbonyl band intensity. In the IR region, it was observed that cellulose was also degraded by UV radiation. Holocellulose presented a very high tendency to produce non-conjugated carbonyl groups, while cellulose showed variation only in the absorption intensity. The four tropical wood species studied did not match the taxonomic classification by DRIFT, adopting the rules developed for temperated wood species. The two reflectance techniques were significantly correlated, indicating that the UV radiation has formed chromophores products resulting of lignin photodecomposition and that these products contain non-conjugated carbonyl group. The presence of wood extractives was detected by FT-Raman spectroscopy, although this technique has not shown to be appropriated to monitor the photodegradation process.

Key words: tropical wood, photodegradation, ultraviolet radiation, spectrophotometry, DRIFT, FT-Raman.

I. INTRODUÇÃO GERAL

I.1 Contextualização do trabalho

Nas primeiras estruturas construídas pelo homem, certamente, a madeira foi utilizada como matéria-prima e, hoje, apesar de terem surgido inúmeros outros materiais, continua sendo um dos mais usados em incontáveis finalidades. Atualmente, são produzidos 1,58 bilhões metros cúbicos de madeira bruta industrial⁵ (FAO, 2004) por ano no globo terrestre, o que equivale, em volume, à produção anual de cimento e é muito maior do que a soma total dos volumes de aço, plástico e alumínio, da ordem de 0,247 bilhões metros cúbicos.

A madeira possui muitas propriedades desejáveis no setor de construções, tais como densidade e expansão térmica baixas, resistência mecânica adequada ao uso final, além de ser isolante, durável e agradável esteticamente (Haygreen e Bowyer, 1996). Possui um amplo leque de processamento, podendo ser serrada, laminada, picada, moída, separada em fibras ou em seus constituintes básicos e reconstituída em várias maneiras. Além de todos estes aspectos, a madeira é ainda mais notável por ser um recurso natural renovável

⁵ A madeira bruta para fins energéticos, como lenha e carvão vegetal, está excluída deste valor (FAO, 2004).

indefinidamente, se explorado com racionalidade, seja de origem nativa, seja de reflorestamento.

A Floresta Amazônica é a maior floresta tropical remanescente do planeta e abriga grande diversidade de espécies vegetais e animais. Da área total de 5,50 milhões km² ocupada pela floresta, 60% localizam-se no Brasil, ocupando próximo a 40% da dimensão do território nacional (MMA, 2002). A floresta possui cerca de 2.500 espécies de árvores e um volume que representa um terço da madeira tropical do mundo. Atualmente, sabe-se que é um ecossistema frágil, mas que pode e deve ser explorado por meio de manejo sustentado, para que a floresta tenha valor, pois do contrário poderá ser substituída para uso agropecuário. Neste contexto, insere-se com muita importância a agregação de conhecimento das propriedades tecnológicas das madeiras tropicais, o que reverterá em valorização, ampliação de usos potenciais e utilização correta desse material, aumentando ainda mais as chances do manejo florestal sustentado.

As árvores, como todos os materiais de origem biológica, apesar de possuírem a mesma composição básica, apresentam variações das características químicas, físicas e mecânicas. Essas variações ocorrem entre espécies, de árvore para árvore de uma mesma espécie e mesmo nas diferentes partes de um único indivíduo, como por exemplo, galhos e tronco (Moore e Owen, 2001). Os polímeros constituintes da madeira são responsáveis pela maioria das propriedades físicas e químicas exibidas por ela e por seus produtos. Devido ao seu alto grau de polimerização e cristalinidade, a celulose provê força à fibra da madeira. A hemicelulose age como uma espécie de matriz para a celulose, enquanto a lignina atua como um cimento entre a celulose e a hemicelulose (Biermann, 1996).

A madeira exposta ao intemperismo sofre decomposição de todos os seus componentes químicos majoritários: celulose, lignina, hemicelulose e extrativos (Hon, 2001). Entre os fatores de intemperismo, a ação dos raios ultravioletas da radiação solar é mais

prejudicial do que o efeito da umidade, da erosão dos ventos, dos gases atmosféricos poluentes etc. No início do processo, há somente uma variação na coloração da superfície, porém, com o passar do tempo e dependendo da madeira, as propriedades mecânicas podem ficar comprometidas e levar o material ao colapso (Owen et al., 1993). Assim, esse processo é de interesse de engenheiros civis, arquitetos, marceneiros e artistas que utilizam a madeira em situações estruturais.

A aplicação de métodos de ensaios não-destrutivos no estudo de estruturas e materiais teve grande avanço na segunda metade do século XX. No entanto, o desenvolvimento de técnicas que permitem correlacionar propriedades e características das madeiras com seus constituintes químicos pode ser considerado no seu início. O estudo desenvolvido neste trabalho deve ser considerado neste contexto.

O mecanismo de decomposição da madeira pela radiação solar é bastante complexo e as técnicas espectroscópicas recentes têm-se mostrado ferramentas valiosas na obtenção de informações, tanto para compreender melhor esse processo, como para propor tratamentos preventivos. Dentre elas, destacam-se as técnicas de reflexão difusa, que requerem tempo mínimo para preparo da amostra, mantêm a amostra intacta, permitem que a análise seja feita diretamente sobre a superfície tratada e viabilizam o monitoramento do processo de mudança dos componentes sem qualquer tipo de interferência (Hon, 2001; Mitsui, 2004; Sudyani et al., 2003).

Também é interessante ressaltar que essas técnicas espectroscópicas vêm substituindo crescentemente os métodos convencionais de análise (via úmida), devido à rapidez com que os resultados são obtidos (Skoog et al, 2002). No caso das madeiras tropicais, geralmente de cores fortes, o tempo gasto de preparo da amostra para remoção dos extrativos, algumas vezes, chega a uma semana. Portanto, introduzir e adequar métodos espectroscópicos para madeiras é bastante oportuno e, quando se considera a diversidade de espécies florestais

brasileiras, torna-se uma necessidade. Além disso, um destes métodos vem sendo usado em materiais de silvicultura, para avaliar outras propriedades da madeira, que se correlacionam positivamente com o teor de algum componente químico, como por exemplo, a espessura da parede da fibra (Magalhães, 2003).

Nesta pesquisa, a técnica de refletância difusa foi utilizada em duas regiões distintas do espectro eletromagnético: no visível, por espectrocolorimetria, para acompanhar as mudanças de cor, e no infravermelho, por espectroscopia de refletância difusa (DRIFT), para verificar as variações estruturais dos componentes. Um terceiro método, a espectroscopia Raman por transformada de Fourier (FT-Raman), foi empregado para complementar os dados espectrais do DRIFT na caracterização das madeiras.

Os tratamentos das madeiras por radiação ultravioleta (UV) foram focados nos comprimentos de onda em 256,7 nm (UV-C), 300 nm (UV-B) e 350 nm (UV-A), separadamente ou em conjunto, pois são as principais categorias dessa região espectral responsável pela decomposição de polímeros naturais (Tolvaj et al, 2003; Davidson, 1996).

Quatro madeiras de espécies folhosas brasileiras: marupá (*Simarouba amara* Aubl.), jatobá (*Hymenaea courbaril* L. var. *courbaril*), angelim vermelho (*Dinizia excelsa* Ducke) e garapeira (*Apuleia molaris* Spruce ex Benth) foram caracterizadas quimicamente e tiveram as suas superfícies monitoradas, após serem expostas à irradiação ultravioleta (UV) por determinados períodos de tempo. O marupá representa o comportamento das madeiras claras, mais susceptíveis à ação do intemperismo, enquanto que as madeiras escuras são descritas como mais resistentes à degradação natural. Todas as espécies são tradicionais no mercado nacional. Com exceção do marupá, que é indicado principalmente para pequenos artefatos e produção de lâminas, as outras três madeiras possuem ampla faixa de utilização, abrangendo estruturas internas e, principalmente, externas na construção civil (Loureiro et al. 1979; IBDF, 1988).

I.2 Objetivos

Esse trabalho tem como objetivo principal estudar a fotodecomposição causada pela radiação ultravioleta nas madeiras: marupá (*Simarouba amara* Aubl.), jatobá (*Hymenaea courbaril* L. var. *courbaril*), angelim vermelho (*Dinizia excelsa* Ducke) e garapeira (*Apuleia molaris* Spruce ex Benth).

São objetivos secundários:

- Quantificar as modificações de cores e dos grupos químicos funcionais dos componentes das madeiras;
- Caracterizar quimicamente as bandas dos principais componentes das madeiras, utilizando duas técnicas espectroscópicas não-destrutivas e rápidas – DRIFT e FT-Raman;
- Verificar a influência dos extrativos no processo de fotodegradação;
- Correlacionar as técnicas de monitoramento de fotodegradação; e
- Classificar a espécie mais resistente à radiação UV nas condições experimentais usadas.

I.3 Principais componentes da madeira

Todas as madeiras são derivadas de duas amplas categorias de plantas, as gimnospermas (sementes não-envolvidas pelo ovário da flor) e as angiospermas (sementes envolvidas pelo ovário da flor). No primeiro grupo, incluem-se as árvores que fornecem madeiras *softwoods* ou madeiras brancas, enquanto no segundo grupo, as árvores que fornecem madeiras duras ou *hardwoods* (Hoadley, 1980). Conforme a sugestão de Francis (1994), nesse trabalho serão utilizados os termos *conífera* ou *gimnosperma* para as madeiras *softwoods* e *angiosperma* ou *folhosa* para as madeiras *hardwoods*, para expressar as diferenças de composição química.

A madeira é composta basicamente por três polímeros: a celulose, a hemicelulose e a lignina, em uma proporção aproximada de 50:25:25, distribuídas na parede celular. O conjunto dos carboidratos, ou seja, da celulose e da hemicelulose, é denominado holocelulose. Além dos componentes principais, a madeira também possui os compostos de baixo peso molecular que são formados pelos extrativos e pelas substâncias minerais.

I.3.1 Celulose

A celulose é a base estrutural das células das plantas e, portanto, o polímero mais abundante do planeta, sendo estimada uma quantidade total de $26,5 \times 10^{10}$ toneladas (Lewin e Goldstein, 1991). Em termos socioeconômicos, é o componente mais importante da madeira, sendo matéria-prima para produzir polpa para papel e fibras naturais e derivados, como algodão, rayon, viscose e tencel (Schuchardt et al, 2001). Fisicamente, a celulose é um material sólido encontrado na forma cristalina ou amorfa. A madeira possui cerca de 50 a 70 % de regiões cristalinas que formam a estrutura da fibra da madeira (Biermann, 1996). Quimicamente, a celulose é um carboidrato, insolúvel em água, sem sabor, dificilmente isolado da madeira na forma pura, por estar associado com a lignina e com a hemicelulose (Pettersen, 1984). A forma cristalina da celulose é particularmente resistente ao ataque químico e à degradação (Biermann, 1996). Estas propriedades devem-se, em parte, ao fato de seu peso molecular ser extremamente elevado. As cadeias longas, lineares e uniformes, estão dispostas lado a lado, em feixes, e são mantidas fixas, por meio de ligações de hidrogênio com os grupos OH adjacentes. Estes feixes encontram-se enrolados sobre si mesmos em forma de estruturas entrelaçadas, as quais, por sua vez, estão agrupadas umas às outras, formando as fibrilas, que podem ser vistas a olho nu (Morrisson e Boyd, 1970).

A celulose possui fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$ e é um composto de unidades anidras de D-glucanopiranosose unidas por ligações β -(1-4)-glucosídicas. Na realidade, a unidade de

repetição da celulose é a celobiose, que contém dois açúcares, como é mostrado na Figura I.1. O número de unidades de glicose é reportado como grau de polimerização e varia de 50, nas plantas, a 600 nas polpas para papel. O peso molecular da celulose depende da origem da amostra e situa-se entre 50.000 - 2.500.000 (Fengel e Weneger, 1984).

Com base no peso seco, a maioria das plantas é constituída de 45-50% de celulose, porém, encontram-se teores variando de 30% em talos a 90% no algodão (Han e Jeffrey, 1997). As madeiras de coníferas são compostas de, aproximadamente, 45-50% de celulose e as folhosas de cerca de 40-50% (Biermann, 1996).

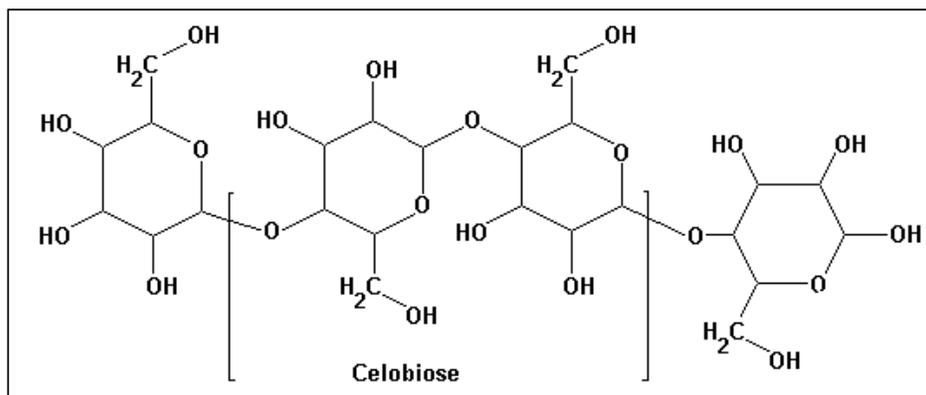


Figura I.1 Estrutura parcial da celulose e da unidade repetidora celobiose.

I.3.2 Hemiceluloses

As hemiceluloses formam, na realidade, uma classe de materiais e, por isso, Biermann (1996) sugere utilizar a palavra no plural para as denominações genéricas. Fisicamente, são materiais sólidos brancos, raramente cristalinos ou fibrosos; elas formam um tipo de preenchimento da fibra que aumenta a resistência do papel e o rendimento da polpa (Biermann, 1996).

Quimicamente, as hemiceluloses ou polioses são a fração polimérica de polissacarídeos, constituída de unidades de vários açúcares sintetizados na madeira e em outros tecidos das plantas. Incluem-se os açúcares com seis carbonos, D-manopiranoose,

D-galactopiranoose, D-glucopiranoose, o ácido 4-O-metilglucopirano-silurônico e os açúcares com cinco carbonos, L-arabinofuranose e D-xilopiranoose. Diferem da composição da celulose pelas cadeias moleculares mais curtas, grau de polimerização, variando de 50 a 300, e pelas ramificações da cadeia principal. As hemiceluloses possuem alta reatividade, sendo solúveis em álcalis e são facilmente hidrolisáveis por ácidos diluídos para formarem açúcares. Constituem cerca de 27% das plantas gimnospermas e 30% das angiospermas, porém, estas diferenças não se restringem somente aos teores de poliooses totais, mas também às porcentagens e composições das poliooses individuais. As coníferas possuem proporções de glucomanas (10-15%) e galactoglucomanas (6%) mais altas do que as folhosas, enquanto que as folhosas têm maior proporção de glucoronoxilanas (15-30%) e de grupos acetílicos (Lewin e Goldstein, 1991; Pettersen, 1984; Biermann, 1996).

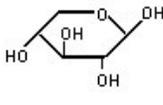
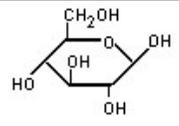
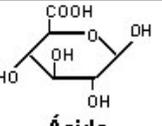
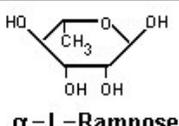
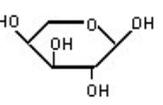
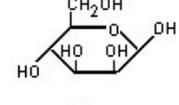
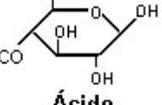
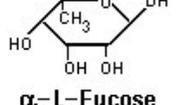
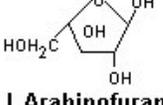
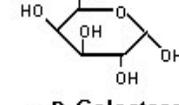
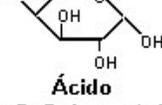
Pentoses	Hexoses	Ácidos Hexurônicos	Deoxi-hexoses
 <p>β-D-Xilose</p>	 <p>β-D-Glicose</p>	 <p>Ácido β-D-Glicurônico</p>	 <p>α-L-Ramnose</p>
 <p>α-L-Arabinopiranoose</p>	 <p>β-D-Manose</p>	 <p>Ácido α.D.O Metilglicurônico</p>	 <p>α-L-Fucose</p>
 <p>α.L.Arabinofuranose</p>	 <p>α.D. Galactose</p>	 <p>Ácido α.D. Galacturônico</p>	

Figura I.2 Componentes monoméricos das hemiceluloses.

As estruturas das hemiceluloses são melhores compreendidas considerando-se a conformação das unidades monoméricas, como as ilustradas na Figura I.2, que podem ser

subdivididas em grupos como pentoses, hexoses, ácidos hexurônicos e deoxi-hexoses (Lewin e Goldstein, 1991).

A cadeia principal de uma poliose pode-se consistir de uma só unidade (homopolímero), como a xilana, ou de duas ou mais unidades (heteropolímero), como a glucomanana. Algumas destas unidades podem ser ramificações da cadeia principal. A Figura I.3 mostra a estrutura parcial de uma hemicelulose comum nas angiospermas, denominada O-acetil-4-O-metilglucuronoxilana. A molécula inteira consiste em cerca de 200 unidades de β -D-xilopiranosose unidas em cadeia linear por ligações 1-4 glucosídicas. Aproximadamente, uma em cada dez unidades de xilose possui uma unidade de ácido 4-O-metilglucurônico ligado a ela por meio da hidroxila da posição C2 do anel e cerca de sete em cada dez unidades de xilose possuem grupos acetato unidos na posição C2 ou C3 do anel. Nas angiospermas, cada macromolécula de xilana contém, em média, duas ramificações, também xilanas, porém menores.

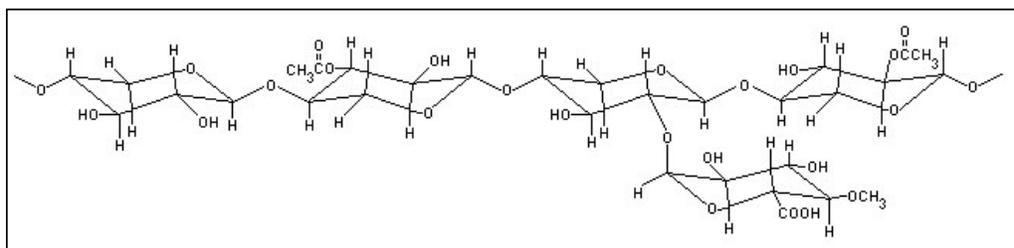


Figura I.3 Estrutura molecular parcial da O-acetil-4-O-metilglucuronoxilana.

I.3.3 Ligninas

Ligninas são polímeros formados de unidades fenilpropano, em estruturas tridimensionais, amorfos, altamente complexos e, essencialmente, aromáticos na madeira. O seu peso molecular é muito alto e não é facilmente mensurável (Biermann, 1996).

As ligninas podem ser classificadas de acordo com os seus três elementos estruturais básicos: álcool p-coumaril, álcool coniferil e álcool sinapil, ilustrados na Figura I.4. As

madeiras de folhosas contêm dois deles, o álcool coniferil (50-75%) e o álcool sinapil (25-50%), e as coníferas contêm somente o álcool coniferil. A polimerização do álcool coniferil produz ligninas guaiacil, enquanto que a polimerização dos álcoois coumaril e sinapil produzem as ligninas siringil-guaiacil das folhosas.

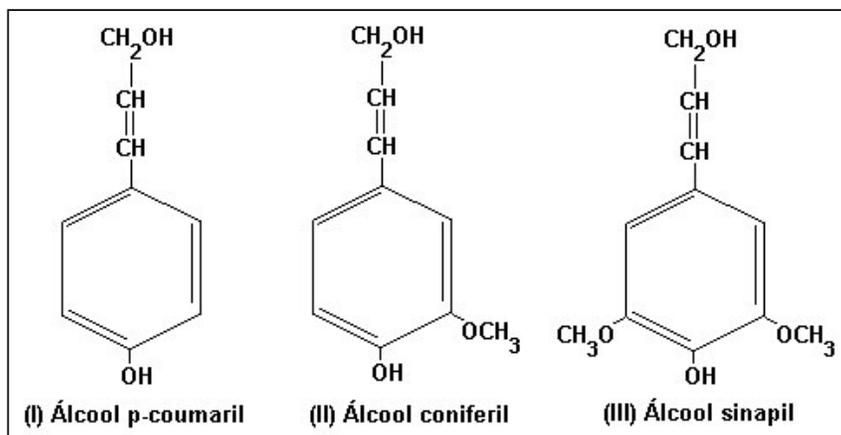


Figura I.4 Principais compostos básicos dos blocos de construção das ligninas.

A variação de estruturas nas diferentes espécies de plantas ocorre devido ao fenilpropano, que pode ser substituído nas posições α , β e γ em várias combinações, unidas por ligações éter-carbono e carbono-carbono (Lewin e Goldstein, 1991). Conseqüentemente, as macromoléculas das ligninas não podem ser descritas por uma combinação simples de unidades monoméricas e por um ou poucos tipos de ligações, como no caso da celulose e das poliozes, e as suas estruturas ainda são restritas a modelos.

Acredita-se que, provavelmente, ligninas produzidas por espécies diferentes variem em sua estrutura, assim como as madeiras de folhosas e de coníferas diferem nos seus conteúdos do grupo metoxílico (Davidson, 1996). A estrutura proposta por Nimz para a lignina de uma madeira de folhosa (ilustrada na Figura I.5) consiste em 25 unidades de fenilpropano e tem composição $C_9H_{7,16}O_{2,44}(OCH_3)_{1,36}$ (Lewin e Goldstein, 1991). Essa estrutura foi feita a partir de compostos modelos.

Nas madeiras, a quantidade de ligninas pode variar de 20 a 40% entre as espécies, ocorrendo, principalmente, em tecidos vasculares, porém a distribuição das ligninas não é uniforme nas diferentes partes da árvore. As ligninas estão também associadas às hemiceluloses e, em alguns casos, formam complexos lignina-carbohidrato, resistentes à hidrólise (Pettersen, 1984). Existem fortes evidências de que as ligninas estejam ligadas covalentemente às hemiceluloses, porém as investigações ainda permanecem não conclusivas quanto a este aspecto (Lewin e Goldstein, 1991).

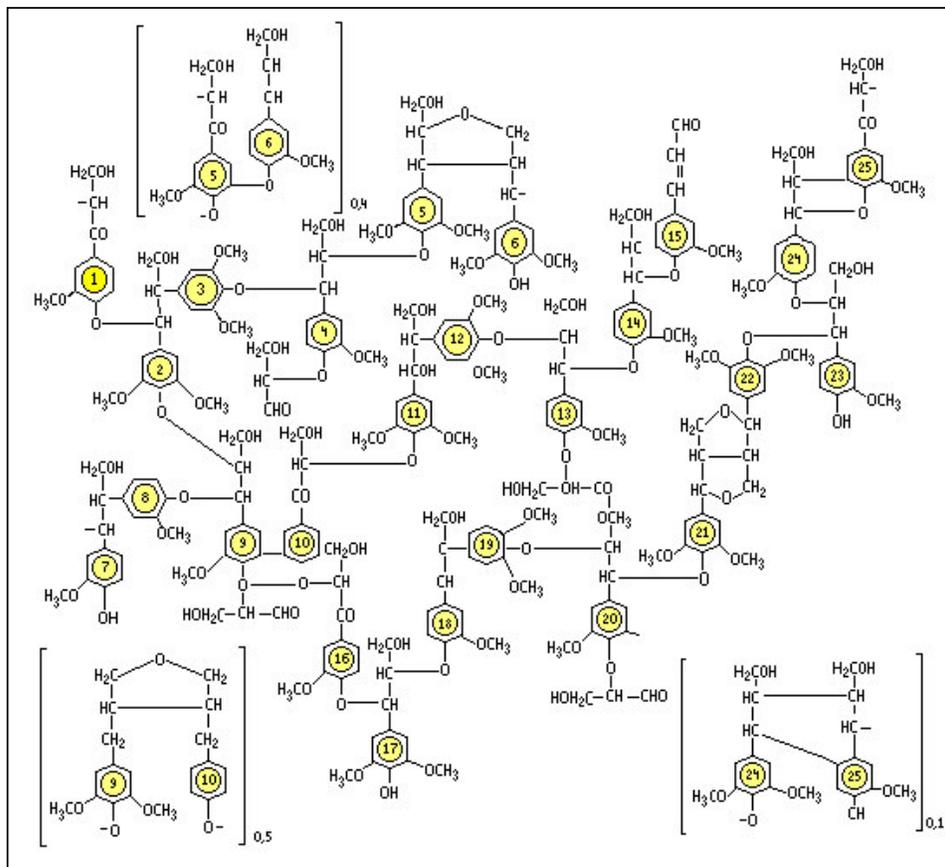


Figura I.5 Esquema estrutural da lignina da angiosperma *Fagus sylvatica* proposto por Nimz (Lewin e Goldstein, 1991).

Para expressar as diferenças de sua composição, utiliza-se a razão entre o conteúdo de guaiacil (G), siringil (S) e unidades de p-hidroxifenil (H), como por exemplo, para o modelo

de faveira ilustrado na Figura I.5, Nimz encontrou valores de G:S:H = 56:40:4 (Lewin e Goldstein, 1991).

I.3.4 Extrativos

Os compostos orgânicos extraíveis da madeira são genericamente chamados de extrativos. São separados dos compostos estruturais por meio de extração com solventes orgânicos neutros (etanol, acetona ou diclorometano) e água. Esta definição possui algumas restrições, pois as ligninas são parcialmente solúveis em solventes orgânicos polares e, nas madeiras ricas em materiais fenólicos, alguns extrativos altamente polimerizados são insolúveis tanto em água, como em solventes orgânicos neutros (Lewin e Goldstein, 1991).

Os extrativos incluem um número muito grande de substâncias químicas radicalmente diferentes (Hillis, 1962). Devido a esta diversidade, é necessário tratá-las em subgrupos, por exemplo, os terpenóides, os compostos alifáticos e os fenólicos, conforme classificação sugerida por Sjöström (1981).

Estima-se que a quantidade de extrativos que ocorre em madeiras de clima temperado varie de 4 a 10% do seu peso seco. Já as espécies tropicais podem alcançar valores maiores que 20% (Pettersen, 1984).

Os extrativos contribuem com algumas propriedades da madeira, tais como cor, odor e resistência à decomposição (Biermann, 1996). Do ponto de vista químico, a cor da madeira depende pouco dos seus componentes principais e mais das substâncias extraíveis em água ou solventes orgânicos. Um fato que corrobora esta afirmação é que somente o cerne da madeira é nitidamente colorido. No alburno, há a predominância da coloração das ligninas (branca amarelada) que, comparativamente à do cerne, são pouco coloridas. Os pigmentos são produzidos durante a formação do cerne (Klumpers, 1994).

Os principais extrativos que mudam a cor da madeira, segundo Lepage (1986), são:

- 1) **Quinonas:** dicetonas cíclicas insaturadas que, devido a sua estrutura, podem transformar-se em hidroquinona ou fenol com dois grupos OH. Por serem altamente conjugadas, apresentam coloração como o lapachol e a tectoquinona, que ocorrem no ipê e na teca, respectivamente. A Figura I.6 (1) traz um exemplo de quinona.

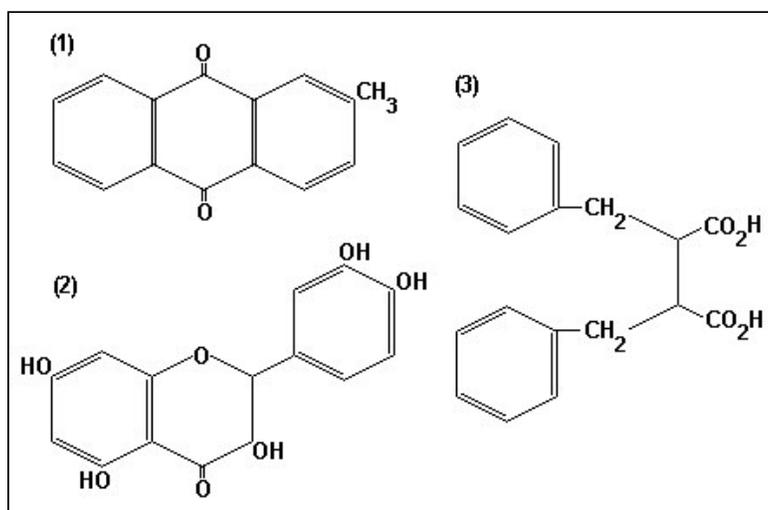


Figura I.6 Estruturas de (1) uma quinona, a tectoquinona; (2) uma flavona, a quercetina; (3) uma lignana, o ácido guaiarético.

- 2) **Flavonóides:** são compostos baseados na estrutura $C_6C_3C_6$. Este grupo de compostos incluem as catequinas, as flavanonas, as flavonas, as antocianidinas etc. Na Figura I.6 (2) encontra-se a quercetina, que é um pigmento de coloração amarela, muito comum, encontrado nos tecidos das plantas, na casca e na própria madeira, como nas *Picea ssp.* e nas *Abies ssp.*
- 3) **Lignanas:** inclui um grande número de compostos com a característica comum de ter duas unidades de 1-fenil-propano ligadas β - β , mas diferem na substituição das posições 3, 4 e 5 do anel benzênico, na natureza das cadeias laterais ligadas e na natureza das ligações adicionais, que unem as duas unidades. O ácido guaiarético exemplifica a classe das lignanas na Figura I.6 (3) e é encontrado no guáiaço.

- 4) **Taninos:** designação de compostos fenólicos poliméricos solúveis em água e em solventes orgânicos polares. Possuem peso molecular entre 500 e 3000 e são predominantemente oligoméricos. Conferem à madeira certas colorações indesejáveis, devido à formação de produtos escuros que interagem com compostos de ferro, álcalis e hidróxido de amônio. Os taninos ocorrem nas madeiras dos eucaliptos, quebrachos, mangues etc. A Figura I.7 ilustra uma estrutura de tanino.

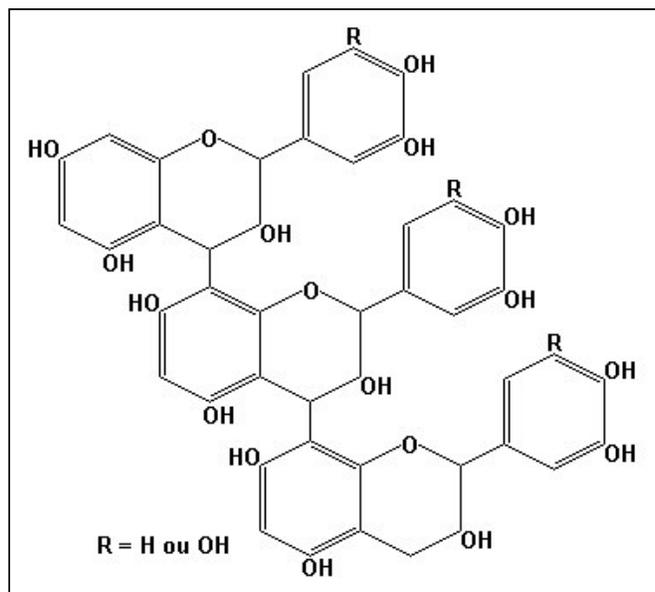


Figura I.7 Exemplo de uma estrutura da proantocianidina, um tanino condensado.

No campo das madeiras, existem poucos casos fáceis em que se pode demonstrar uma relação entre a cor e a presença de um cromóforo. São casos em que a estrutura do cromóforo é simples e as correlações podem ser estabelecidas pelos métodos clássicos de análise, como ocorreu para o ébano (*Diospyros* spp.) e para a teca (*Tectona grandis*) (Klumpers, 1994). Como exemplos notáveis, cabe ressaltar a brasileína e a brasilina, pigmentos do pau-brasil, que foram recentemente identificadas em trabalho desenvolvido por Edwards, Oliveira e Nesbitt (2002), utilizando a espectroscopia FT-Raman. Foi necessário obter os espectros dos

pigmentos isoladamente (Oliveira et al., 2002), para poderem ser identificados diretamente em madeiras antigas. As estruturas da brasilina e da brasileína, forma oxidada do pigmento, encontram-se na Figura I.8.

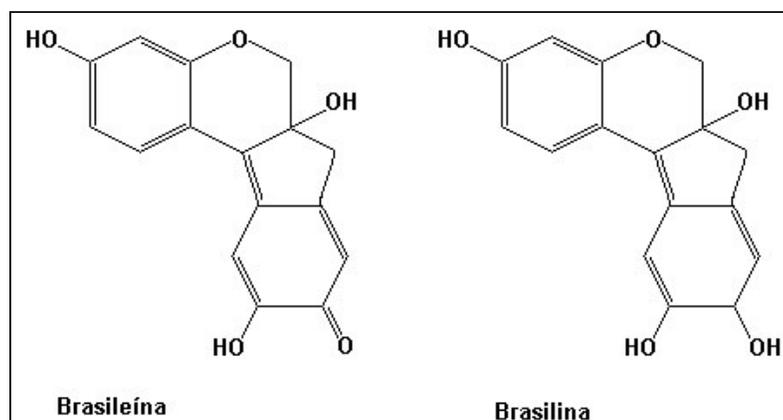


Figura I.8 Estruturas de dois pigmentos da madeira do pau-brasil.

I.4 Degradação da madeira pela luz

Obter informações em nível molecular sobre os processos que ocorrem durante a fotodegradação de polímeros naturais é uma tarefa bastante complexa, pois a concentração dos compostos produzidos é, em geral, baixa (<1%) e a rede de polímeros, principalmente, quando é inter cruzada, dificulta a extração desses produtos (Davidson, 1996).

A fotodegradação da madeira é um fenômeno superficial, devido à grande quantidade de grupos (carbonila, dupla ligação, hidroxila fenólica etc.) ou sistemas cromóforos (quinonas, bifenil etc.) dos componentes distribuídos na camada externa, que impedem a entrada da luz na madeira. A radiação ultravioleta consegue penetrar até uma profundidade de 75 μm e a visível atinge cerca de 200 μm , dependendo da cor original da madeira. Apesar da radiação visível penetrar mais profundamente, sua energia, menor do que 70 kcal/mol, é insuficiente para romper as ligações químicas em qualquer um dos constituintes da madeira

(Hon, 2001). Assim, de todo o espectro solar, a radiação ultravioleta é a que mais dano causa aos polímeros naturais (Davidson, 1996).

Atualmente, existe consenso geral de que o processo de decomposição da madeira é iniciado pela luz UV (Owen et al., 1993; Davidson, 1996; Hon, 2001). No entanto, até 1980, acreditava-se que os radicais eram intrínsecos à madeira, quando Hon et al. (1980), por meio da técnica Espectroscopia de Ressonância Eletrônica de Spin (ESR), verificaram que os radicais só eram produzidos, quando a madeira verde era irradiada com luz solar, fluorescente ou ultravioleta, tanto no vácuo como no ar.

Experimentos confirmam que todos os componentes da madeira são atacados, quando submetidos à luz ultravioleta (Carter, 1996; Fengel e Weneger, 1984). Entretanto, a reversão de cores é atribuída às ligninas, que são os primeiros componentes a terem as ligações rompidas, pois possuem tendência maior para absorverem a luz UV e a autoxidação (Davidson, 1996). Os grupos cromóforos mais importantes de construção da rede molecular das ligninas estão ilustrados na Figura I.9.

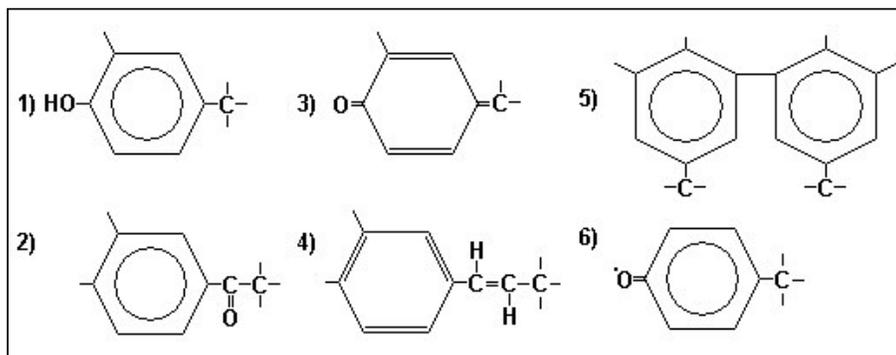


Figura I.9 Grupos cromóforos das ligninas (1) OH fenólico, (2) α -carbonil, (3) quinona, (4) dupla ligação conjugada, (5) bifenil e (6) radical fenóxi (Fengel e Wegener, 1984).

Para melhor compreender o mecanismo geral de fotodegradação da superfície das madeiras, é comum dividi-lo em dois processos distintos. O primeiro estuda a degradação da

celulose e hemicelulose em conjunto, por serem quimicamente semelhantes, e o outro, o processo da lignina.

Na celulose, a taxa de formação e o tipo de radical dependem do comprimento de onda da fonte de irradiação (Hon, 2001). A presença de oxigênio e energia com comprimentos de onda maiores que 340 nm provocam formação de radicais alcoxi e carbônicos, por meio de cisão nas posições C1 e C4 da ligação glicosídica. Adicionalmente, em comprimentos de onda maiores que 280 nm, ocorre a dehidrogenação, preferencialmente, nas posições C1 e C5. Já a quebra da cadeia lateral da celulose, ou seja, da ligação C5-C6, ocorre quando a celulose é irradiada com radiação de comprimentos de onda maiores que 254 nm (Hon, 2001). Em geral, os radicais alcoxi gerados na celulose são estáveis, quando são comparados com os radicais carbônicos. Assim, na presença de oxigênio, os radicais carbônicos sofrem reações de terminação secundárias e abstraem hidrogênio para estabilizarem-se, sendo rapidamente transformados em radicais hidroperóxidos.

O grande número de grupos reativos disponíveis na lignina (éteres de vários tipos, grupos hidroxilas primários e secundários, grupos carbonílicos e grupos carboxílicos) faz que a identificação dos sítios formadores de radicais seja uma tarefa complexa (Hon, 2001). Assim, baseando-se em estudos com modelos, conclui-se que o grupo hidroximetilfenol é uma fonte importante de radicais fenóxi, que se transformam em estruturas *o*- ou *p*-quinonóides, que, provavelmente, são os compostos que conferem a coloração amarelada à madeira.

Na Figura I.10, encontra-se um esquema geral proposto por Leary, citado por Johansson (2000), composto das seguintes etapas:

- 1) Os cromóforos primários das ligninas absorvem a luz UV próxima (300-400 nm);
- 2) A energia absorvida leva à quebra de ligações éteres das ligninas e produz radicais;

- 3) Os radicais reagem com a lignina para produzir radicais fenóxi e cetílicos;
- 4) Os radicais cetílicos quebram-se, formando mais radicais fenóxis e também cetonas, que agem como cromóforos secundários;
- 5) Os radicais fenóxi são oxidados e formam quinonas amarelas, cetonas aromáticas, quinonas, aldeídos e ácidos, que passam a agir como cromóforos secundários; e
- 6) Os cromóforos secundários também absorvem luz e a fotodegradação das ligninas continua de modo cíclico.

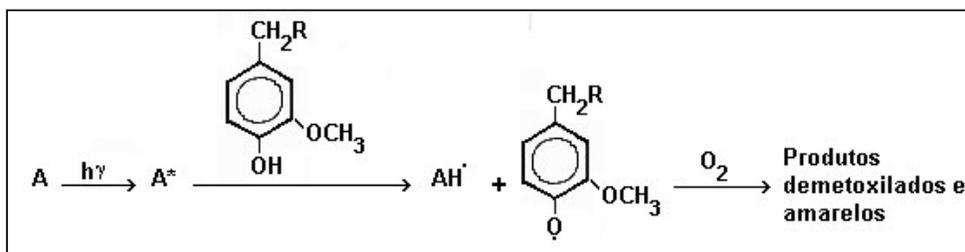


Figura I.10 Mecanismo para a fotodegradação da lignina e o fotoamarelecimento proposto por Leary, citado por Johansson (2000).

Esse mecanismo, proposto em 1968 por Leary, foi posteriormente confirmado por outros pesquisadores (Carter, 1996; Davidson, 1996).

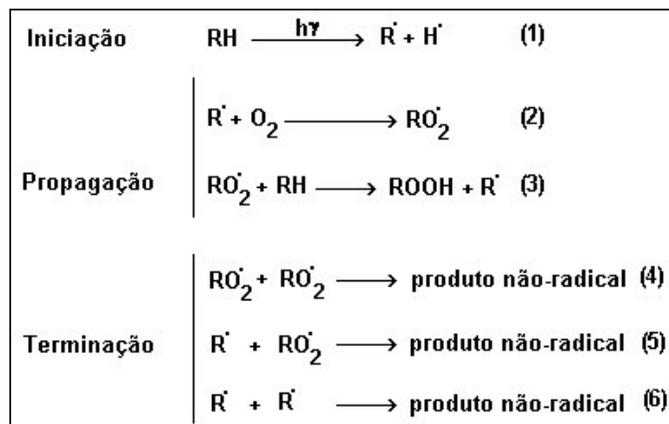


Figura I.11 Mecanismo de produção do radical peróxido e de formação do hidroperóxido na superfície da madeira.

Na madeira irradiada, a modificação superficial é também manifestada pela formação final de espécies oxidadas, contendo grupos carbonílicos e carboxílicos (Hon, 2001). O mecanismo cinético proposto por Hon (2001) está ilustrado na Figura I.11 e baseia-se nas reações em cadeia, como as propostas para degradação de polímeros em geral.

Na Equação (1), denominada iniciação, a madeira é irradiada com luz ultravioleta e produz radicais na superfície, devido a reações de desidrogenação, desidroxilação, desidroximetilação, desmetoxilação e cisão da cadeia que ocorrem na celulose, na hemicelulose e na lignina.

O oxigênio presente no sistema reage com os radicais para produzir radicais hidroperóxido (Equação 2) que, por sua vez, abstrai prótons para produzir hidroperóxidos (Equação 3). A transformação do sinal multiplete do ESR, devido aos vários radicais carboxílicos, em um sinal singleto assimétrico, associado aos radicais hidroperóxidos, foi monitorada por Hon et al. (1980).

A etapa de terminação é entendida como aquela em que todos os radicais livres formados são auto-estabilizados.

I.5 Referências bibliográficas

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

CARTER, H.A. The chemistry of paper preservation. Part 2. The yellowing of paper and conservation bleaching. **J. Chem. Educ.**, v. 73, p. 1068-1073, 1996.

DAVIDSON, R.S. The photodegradation of some naturally occurring polymers. **J. Photochem. Photobiol. B: Biology**, v. 33 (1), p. 3-25, 1996.

EDWARDS, H.G.M.; OLIVEIRA, L.F.C.; NESBITT, M. Fourier transformed Raman characterization of brazilwood trees and substitutes. **Analyst**, v. 128, p. 82 - 87, 2003.

FAO – Food and Agricultural Organization of United Nations. **FAOSTAT Database**. Disponível em <<http://www.fao.org/forestry/FO/Database/dbase-e.stm>>. Acesso em: 02 jul. 2004.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood-chemistry: ultrastructure reactions**. New York: Walter de Gruyter, 1984.

FRANCIS, J.K. **English-Portuguese equivalents of forestry and conservation terms**. General technical report SO-109. Southern Forest Experiment Station. New Orleans: USDA/FS, 1994.

HAN, J.S.; JEFFREY, J.S. Chemical composition of fibers. In: **Paper and composites from agro-based resources**. Ed. R.M.Rowell, R.A.Young and J.K.Rowell. Boca Raton: Fl. CRC Lewis Publishers, 1997.

HAYGREEN, J.G.; BOWYER, J.L. **Forest products and wood science: an introduction**. 3rd ed. Ames: Iowa State University Press, 1996.

HILLIS, W. E. **Wood extractives and their significance to the pulp and paper industries**. New York: Academic Press, 1962.

HOADLEY, R.B. **Understanding wood – a craftsman's guide to wood technology**. Connecticut: The Tatoon Press, Inc., 1980.

HON, D.N.-S. Weathering and photochemistry of wood. In: Hon, D.N.-S.; Shiraiishi, N. **Wood and cellulosic chemistry**. 2.ed. New York: Marcel Dekker, 2001.

HON, D.N.S.; IFJU, G.; FEIST, W.C. Characteristics of free radicals in wood. **Wood and fiber**, v. 12 (2), p.121-130, 1980.

IBDF-INSTITUTO BRASILEIRO DE DESENVOLVIMENTO FLORESTAL. **Madeiras da Amazônia, características e utilização: Estação Experimental de Curuá-Una**. Brasília: Ed. IBDF, 1988.

JOHANSSON, M. **Formation of chromophores and leucochromophores during manufacturing of mechanical pulp**. Licentiate Thesis. Royal Institute of Technology. Estocolmo, 2000.

KUMPLERS, J. **Le déterminisme de la couleur du bois de chêne. Etude sur les relations entre la couleur et des propriétés physiques, chimiques et anatomiques ainsi que des caractéristiques de croissance**. Doctor thesis, Ecole Nationale du Génie Rural, des Eaux et des Forêts, 1994.

LEPAGE, E.S. **Manual de preservação de madeiras**. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. Secretaria de Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia do Estado de São Paulo. v. 2. São Paulo: IPT, 1986.

LEWIN, M.; GOLDSTEIN, I.S. **Wood structure and composition**. USA: Ed. Marcel Dekker Inc., 1991.

LOUREIRO, A.A.; SILVA, M.F.; ALENCAR, J.C. **Essências madeireiras da Amazônia**. v. II. Manaus: INPA, 1979.

MAGALHÃES, W.L.E.; PEREIRA, J.C.D.; BOLZON MUNIZ, G.I.; KLOCK, U.; SILVA, J.R.M. da. Determinação de propriedades de madeira através do infravermelho próximo. In: CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 8., 2003, São Paulo. Benefícios, produtos e serviços da floresta: oportunidades e desafios do século XXI: **Anais...** São Paulo: SBS: SBEF, 2003.

MMA – Ministério do Meio Ambiente. **Avaliação e identificação de áreas e ações prioritárias para conservação, utilização sustentável e repartição dos benefícios da biodiversidade nos biomas brasileiros.** Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2002.

MITSUI, K. Changes in the properties of light-irradiated wood with heat treatment. Part 2. Effect of light-irradiation time and wavelength. **Holz Roh Werkst**, v. 62, p. 23-30, 2004.

MOORE, A.K.; OWEN, N.L. Infrared spectroscopic studies of solid wood. **Appl. Spectroscopy Reviews**, v. 36, p. 65-68, 2001.

MORRISON, R.T.; BOYD, R.N. **Química orgânica.** Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1970.

OLIVEIRA, L.F.C. de; EDWARDS, H.G.M., VELOZO, E.S; NESBITT, M. Vibrational spectroscopic study of brazilin and brazilin, the main constituents of brazilwood from Brazil. **Vib. Spectrosc.**, v. 28, p. 243-249, 2002.

OWEN, J.A.; OWEN, N.L.; FEIST, W.C. Scanning electron microscope and infrared studies of weathering in Southern pine. **J. Mol. Struct.**, v. 300, p. 105-114, 1993.

PANDEY, K.K. A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. **J. Applied Polymer Science**, v.71, p. 1969-1975, 1999.

PETTERSEN, R. C. The chemical composition of wood. In: **The chemistry of solid wood.** ROWEL, R. Washington, DC.: American Chemistry Society, 1984.

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M.L.; GONÇALVES, A.R. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria prima? **Quím. Nova**, v. 24, p. 247-251, 2001.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications.** New York: Academic Press, 1981.

SKOOG, D.A; JAMES, F.; NIEMAN, T.A. **Princípios de análise instrumental.** trad. Iñez Caracelli...[et al.] 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SUDIYANI, Y.; IMAMURA, Y.; DOI, S.; YAMAUCHI, S. Infrared spectroscopic investigations of weathering effects on the surface of tropical wood. **J. Wood Sci.**, v. 49, p. 86-92, 2003.

TOLVAJ, L.; PREKLET, E.; BARTA, E.; PAPP, G. **Dependence on light sources of artificial photodegradation of wood.** Disponível em <<http://www.vtt.fi/rte/wmt/coste18/seminar2-paper3.pdf>> Acesso em: 18 out. 2003.

II. A COR DA MADEIRA

II.1 Revisão bibliográfica

A cor é uma característica da madeira utilizada em ações corriqueiras como sua identificação e avaliação da sua aparência, porém é um fator que afeta e, em alguns casos, determina o seu valor no mercado (Gonzalez, 1993; Hon, 2001). Por ser um importante material de construção, susceptível ao intemperismo (radiação solar, umidade, gases poluentes, temperatura e conteúdo de ozônio atmosférico), a madeira admite um setor industrial voltado exclusivamente para desenvolver produtos para proteção e manutenção do seu aspecto original.

A madeira protegida da luz e da umidade pode manter a sua estrutura estável por mais de 4.000 anos (Borgin et al, 1975) e quando é exposta somente ao intemperismo decompõe-se muito lentamente a uma velocidade estimada de 6,4 mm/século. Apesar de ser um fenômeno superficial, pois a integridade física e química é mantida a algumas camadas abaixo (Feist e

Hon, 1984), a superfície exposta pode desenvolver microporos que facilitam a entrada de fungos degradadores que, eventualmente, levam o material ao colapso (Hon, 2001).

A madeira é um material não-uniforme composto por células de volumes e composição desiguais, provocando diferenças que variam de sutis a significativas, nas suas propriedades físicas, químicas e mecânicas, entre elas a sua cor. Trata-se de um material altamente absorvedor e refletor de luz (Hon e Chang, 1984). Para madeiras de clima temperado, estimou-se que a lignina contribui com cerca de 80-95% para o coeficiente de absorção, enquanto que as parcelas de contribuição dos carboidratos e dos extrativos são de 5-12% e 2%, respectivamente (Kuo e Hu, 1991). A cor da madeira é, então, dependente da natureza dos seus constituintes químicos que, por serem susceptíveis a reações com a luz e com o calor, sofrem alterações na coloração original (Hon, 2001).

Independentemente da espécie, toda madeira sofre modificação de cor com a irradiação de luz, no entanto, a taxa de variação é diferente para cada espécie (Hon, 2001): as madeiras escuras tendem à descoloração e as claras tendem ao amarelo ou marrom (Feist, 1983). A variação de cor também depende do comprimento de onda da fonte de luz (Paulsson e Ragauskas, 2000): comprimentos de onda abaixo de 396 nm são responsáveis pelo foto-amarelecimento e os maiores que esse valor conduzem à descoloração (Davidson, 1996).

A cor natural da madeira varia rapidamente, quando exposta à ação do sol e da chuva. Primeiro, torna-se mais escura, intensificando as cores amarela ou marrom e, depois de um período, predomina o cinza prateado. A primeira parte do processo é devido à formação de produtos marrons resultantes, principalmente, da decomposição da lignina. Essa variação de cor tem sido atribuída à formação de estruturas similares a da quinona, que contém grupos cromóforos capazes de absorver a luz UV na faixa de 300 a 500 nm (Feist e Hon, 1984). No entanto, estes produtos são lixiviados pela chuva e deixam a camada superficial com

coloração cinza, que é composta, principalmente, por celulose parcialmente degradada e por lignina em baixa concentração (Feist e Hon, 1984).

O sistema CIE-L*a*b*, que inclui um espectrofotômetro de reflexão no visível, foi desenvolvido pela *Comission International d'Eclairage* – CIE para, rapidamente, controlar a qualidade e reproduzir a coloração de produtos industrializados. Permite especificar a percepção (impressão física) das cores em termos de um espaço tridimensional: a axial L* é conhecida como luminosidade ou claridade, que se estende de 0 (preto) a 100 (branco), e as outras duas coordenadas a* e b* representam o eixo vermelho-verde e amarelo-azul, respectivamente. Desse modo, cada cor é o resultado da mistura de outras três cores (Hon, 2001). O sistema tem encontrado ampla aplicação em plásticos, tecidos, tintas, (Billmeyer, 1981), alimentos (Dufossé et al., 2001) e bebidas (Sapers, 1994). Na área de análise química, foi utilizado para otimizar métodos de titulação (Krishna Prasad et al, 1996).

Para madeiras, esta técnica tem sido usada para verificar a modificação de cor das coníferas (Castellan et al, 1996; Tolvaj e Faix, 1995; Muller et al., 2003) e folhosas (Hon et al., 1986; Mazet et al., 1993; Camargos e Gonzalez, 2001), assim como para quantificar o grau de proteção de produtos de absorção dos raios ultravioletas (Greleier et al., 1997; Castellan et al., 1996).

Para madeiras brasileiras, as cores de 98 espécies amazônicas foram estudadas por Vetter et al. (1990), que compararam o método de avaliação de cor visual Munsell com o colorimétrico. Camargos e Gonzalez (2001) mediram a coloração de 350 espécies brasileiras e reuniram-nas em 33 grupos de cores homogêneas com o objetivo de confeccionar uma tabela de cores para facilitar a comercialização. A diferença de cor causada pela variação do sentido do corte (tangencial, radial e transversal) de amostras de várias essências tropicais foi quantificada por Gonzalez et al. (1993 e 2001).

II.2 Procedimento Experimental

II.2.1 Análise química dos componentes principais

As espécies florestais estudadas neste trabalho estavam acondicionadas na coleção de madeiras do Laboratório de Produtos Florestais/IBAMA, registrada como FPBw, composta de árvores coletadas em diferentes regiões da Amazônia. O sistema de coleta utilizado e a identificação botânica das árvores estão descritos em IBAMA (1997). Cunhas de madeira foram retiradas de discos cortados no DAP (diâmetro à altura do peito) ou no DAS (diâmetro à altura da sapopema²) nos casos da garapeira e do angelim vermelho.

As amostras foram moídas e classificadas de acordo com a norma técnica TAPPI T-257 (TAPPI, 1996) e usadas sem tratamento adicional nas determinações de cinzas (TAPPI 264om-82) e do conteúdo de umidade (TAPPI 211om-93). Utilizou-se o pó extraído sequencialmente com etanol-tolueno (1:2 v/v), etanol e água para as análises de lignina insolúvel em ácido (TAPPI 222om-83) e de holocelulose. Para quantificar os extrativos, a mistura de solvente etanol-tolueno foi substituída por etanol-benzeno (1:2 v/v) conforme recomendação da norma TAPPI 204om-88 para aumentar a reprodutibilidade do ensaio.

A holocelulose foi obtida adicionando-se 5,0 g de madeira moída sem extrativos com granulometria de 40 mesh a um Erlenmeyer, ao qual foram acrescentados 200 mL de água, 2,5 mL de ácido acético e 7,5 g de clorito de sódio. A mistura era aquecida a 70°C por uma hora e o conteúdo do frasco era agitado a cada 5 minutos. Em intervalos de 60 minutos, 7,5 g de clorito de sódio e 2,5 mL de ácido acético eram adicionados a esta mistura. Esse procedimento foi repetido por mais quatro vezes e a reação completou-se após cinco horas. A holocelulose era recuperada por filtração, lavada com água e metanol e seca ao ar.

² Grande raiz tubular que cerca a base do tronco de árvores da floresta pluvial.

Pastilhas de cada madeira estudada, medindo cerca de 25,3 mm de diâmetro e 3,0 mm de espessura, foram preparadas diretamente da serragem, classificada granulometricamente (Norma TAPPI T-257) (TAPPI, 1996). Outra parte dessa serragem foi submetida a tratamento para retirar os extrativos (norma TAPPI 204om-88) antes das amostras serem preparadas. Também foram feitas pastilhas da holocelulose e da lignina ácida, produtos obtidos em laboratório, e da celulose, lignina alcalina e lignina organosolv, todas produzidas pela *Aldrich Chem. Co. Inc.*. A pressão utilizada sobre o dispositivo de confecção de pastilhas foi de 7.800 psi.

O procedimento de lixiviação das amostras foi adaptado da Norma AWWA E11-87, que determina o teor de produto preservativo retido ou lixiviado da madeira, somente modificando as dimensões do corpo de prova para 4,00 x 1,50 x 0,15 cm, o mesmo utilizado nos outros ensaios desse trabalho.

II.2.2 Espectrocolorimetria

Lâminas de madeira com dimensões de 4,00 x 1,50 x 0,15 cm foram retiradas dos discos no sentido tangencial longitudinal. As lâminas foram aplainadas e polidas com lixas (nº 40 e 200), mantidas protegidas da luz ambiente e acondicionadas em plástico para manterem estáveis as condições de recém-polimento e de umidade da superfície. A seguir, foram irradiadas com luz UV por períodos variando de 0 a 200 h. Para a irradiação, utilizou-se um reator fotoquímico (*Rayonet Photochemical Chamber Reactor*, USA) com 12 lâmpadas (8W cada). Foram feitos três tratamentos distintos: com todas as lâmpadas emitindo em 350,0 nm (UV A); ou em 300,0 nm (UV B); ou com um conjunto composto por quatro lâmpadas de cada um dos seguintes comprimentos de onda: 350,0; 300,0 e 253,7 nm. Uma das superfícies das lâminas foi totalmente protegida da radiação para comparação posterior e as amostras foram dependuradas em um carrossel. A distância entre as amostras no carrossel e

as lâmpadas fluorescentes UV era cerca de 2 cm. A temperatura média dentro do reator fotoquímico em torno de $39 \pm 1^\circ\text{C}$ foi assegurada por um ventilador interno e por refrigeração do ambiente. Todas as medidas foram feitas na direção ao longo da fibra.

Os espectros de cor (400-700 nm) foram obtidos em um espectrofotômetro com resolução de 3 nm (*Datacolor International Microflash 200D*, USA), equipado com uma esfera integradora de refletância difusa. Uma lâmpada de xenônio D65 que simula a radiação solar diurna serviu como fonte de luz. Para as medidas, utilizou-se o ângulo de observação de 10° e incluiu-se a componente especular. O equipamento era calibrado com padrões fornecidos pelo fabricante antes que cada conjunto de medidas fosse feito.

Três amostras, no mínimo, foram retiradas seqüencialmente de uma mesma cunha do disco de madeira. O espectro final representa a média das nove medições, realizadas em três diferentes pontos da superfície de cada amostra. Os espectros de refletância foram convertidos em função KM, utilizando a equação (II.1) que será mostrada na seção seguinte.

Os parâmetros colorimétricos de acordo com o sistema CIE-L*a*b* 1976 foram usados para verificar as modificações das cores. Os dados do espectrocolorímetro foram transportados para o programa *Excell* e processados.

II.3 Resultados e discussão

Como ensaio prévio, para verificar a relação existente entre o espectro de reflexão de um material sólido – a madeira – com a concentração dos cromóforos dispersos em sua superfície, concentrações diferentes de uma solução de azul de metileno foram usadas para impregnar tiras de papel de celulose. Após serem secas ao ar, foram obtidos os espectros de refletância dessas amostras de papel e a intensidade do sinal foi medida em 660 nm, comprimento de onda de máxima absorção do azul de metileno. Ao plotar a intensidade do

sinal de refletância em função da concentração da solução de azul de metileno, a relação encontrada entre essas duas variáveis foi uma curva logarítmica. Em uma segunda tentativa, em analogia à relação entre absorvância e transmitância [$A = \log (1/T)$], foi feito um gráfico de $\log (1/\text{Refletância})$ versus concentração, como mostrado na Figura II.1 (A). Neste caso, a relação obtida também não foi linear. A relação linear, quando existem efeitos de espalhamento, como no caso do papel, só pode ser obtida quando se utiliza a expressão desenvolvida por Kubelka Munk (Hembree e Smyrl, 1989):

$$f(r_{\infty}) = k / s = \frac{(1 - r_{\infty})^2}{2r_{\infty}} \quad (\text{Equação II.1})$$

onde k e s são os coeficientes de absorção e espalhamento, respectivamente. Os valores de r_{∞} podem ser obtidos da equação:

$$r_{\infty} = \frac{R_{\infty}(\text{amostra})}{R_{\infty}(\text{padrão})} \quad (\text{Equação II.2})$$

onde $R_{\infty}(\text{amostra})$ é a refletância da amostra e, para o caso considerado, $R_{\infty}(\text{padrão})$ é a refletância de um papel de celulose pura (Whatman nº 42) de porosidade definida. Dessa maneira, foi possível obter uma correlação linear altamente significativa entre as variáveis $f(r_{\infty})$ e concentração de azul de metileno, a qual é ilustrada na Figura II.1 (B).

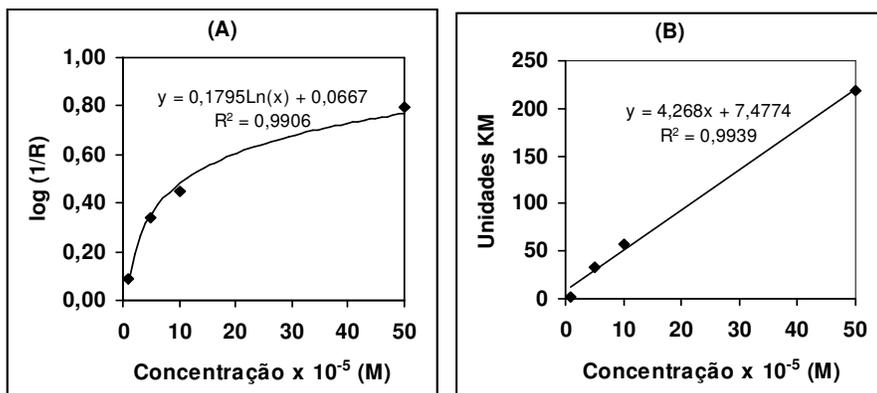


Figura II.1 Curva de calibração do azul de metileno embebido em papel expressa em unidades (A) logaritmo do inverso da Refletância-R- e (B) Kubelka Munk.

O espectro de refletância da madeira, assim como é obtido no espectrocolorímetro, está ilustrado na Figura II.2 (A) e a segunda curva dessa figura refere-se à mesma amostra após ter sido irradiada com luz ultravioleta por 100 h. É possível observar que a irradiação provocou escurecimento na cor da amostra, pois ocorreu diminuição na intensidade da luz refletida. O mesmo padrão de comportamento foi observado para as outras três espécies florestais estudadas.

Os espectros de refletância como os apresentados na Figura II.2 (A) não permitem uma análise espectral detalhada, apenas informam que a madeira refletiu uma porção maior do componente vermelho da luz do que do azul e que, após o tratamento, a diferença entre os espectros da madeira irradiada e não-irradiada é maior na região do azul do que nas outras regiões. No entanto, aplicando-se a função Kubelka Munk (KM) nos espectros de refletância da Figura II.2 (A) e efetuando-se a operação de subtração entre eles (madeira não-irradiada menos madeira irradiada), obtêm-se resultados como os mostrados na Figura II.2 (B), que se assemelham muito a espectros de absorção.

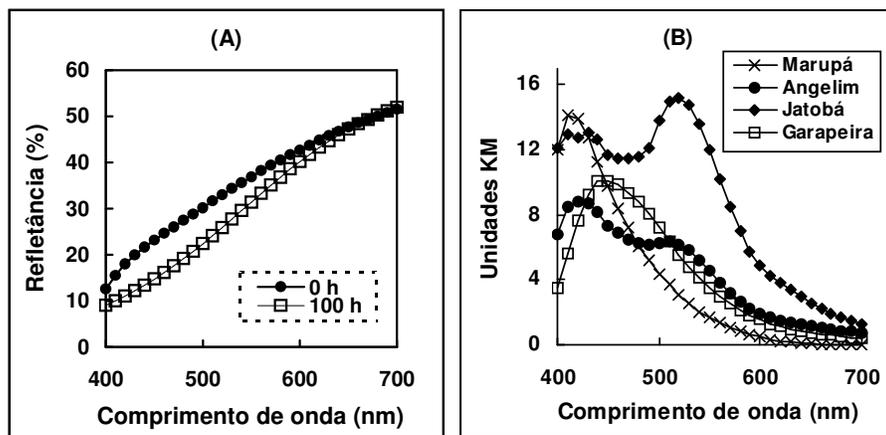


Figura II.2 (A) Espectro de refletância do marupá, antes e após 100 h de irradiação UV, e (B) espectros KM de diferença das quatro madeiras, após 100 h de irradiação UV ($\lambda_{irr} = 350$ nm).

Visualmente, o angelim vermelho, o jatobá e a garapeira são madeiras mais escuras do que o marupá. Os espectros de diferença KM correlacionam-se bem com esta observação, pois as espécies escuras apresentam uma banda de absorção que cobre toda a faixa da região visível do espectro eletromagnético, enquanto o marupá possui somente um pico máximo, absorvendo na região da cor azul.

Assim, por meio dos espectros KM de diferença, é possível monitorar e quantificar as alterações que ocorreram na superfície das madeiras devido à irradiação com luz UV.

II.3.1 A fotodegradação das madeiras

Independentemente do comprimento de onda utilizado na fonte de UV e da espécie de madeira estudada, logo depois da primeira hora de irradiação, a superfície exposta apresenta uma pequena modificação, que é detectada pelo espectrocolorímetro e aparece nos espectros KM de diferença (Figura II.3). Após seis horas de exposição, podem ser notados um ou mais máximos de absorção não muito bem definidos, que rapidamente aumentam de intensidade com o aumento do tempo de irradiação. Esses máximos podem ser localizados com precisão após 50 h de tratamento: próximo a 420 nm existe uma banda de absorção comum a todas as espécies, no entanto, o angelim vermelho [Figura II.3 (A)] e o jatobá [Figura II.3 (C)] apresentaram um segundo máximo de absorção em cerca de 520 nm. Também pode ser observado no espectro do jatobá um ombro próximo a 620 nm, após 100 h de irradiação, sendo que sua presença foi confirmada efetuando-se a primeira derivada do espectro.

A garapeira teve um comportamento bastante diferente das outras madeiras estudadas, pois com o aumento do tempo de irradiação UV o máximo de absorção variou não só de intensidade, mas também de localização [Figura II.3 (B)]. No início, encontrava-se em 470 nm, porém, com seis horas de irradiação, deslocou-se para 450 nm e, após 50 h, para 440 nm. Provavelmente, o espectro da garapeira seja formado por dois produtos diferentes,

contendo duas bandas de absorção distintas, porém muito próximas uma da outra. Assim, o espectro resultante apresenta-se sob forma de uma banda única, que se desloca conforme a banda dominante. comparar e quantificar as modificações ocorridas nas superfícies dessas madeiras.

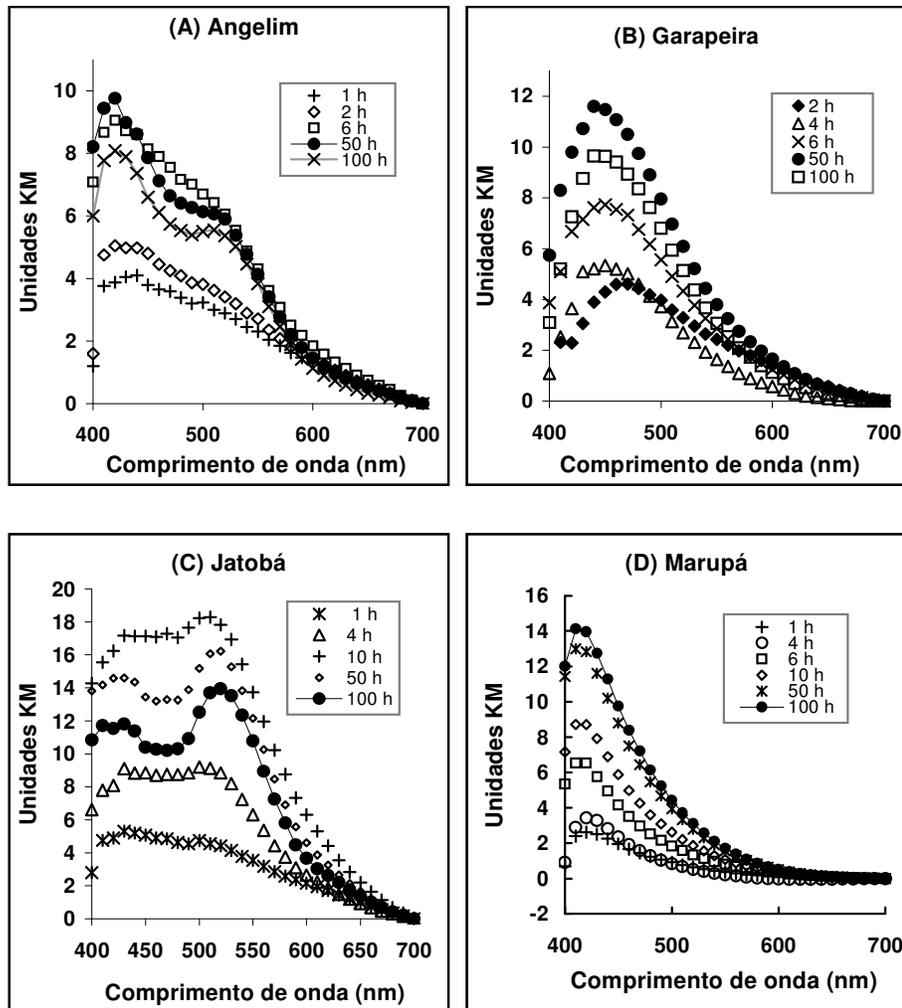


Figura II.3 Evolução dos espectros KM de diferença das madeiras estudadas com o tempo de irradiação UV ($\lambda_{\text{irr}} = 350 \text{ nm}$).

Bandas com máximos de absorção em 420 e 470 nm também foram encontradas por Mazet et al. (1993) para a madeira de carvalho europeu, por meio de espectros de diferença de

absorbância na região UV-visível. Isto sugere que os espectros KM de diferença de refletância estejam representando muito proximamente os espectros obtidos no modo absorbância.

Como também pode ser observado nos espectros da Figura II.3, a intensidade das bandas de absorção dos espectros KM de diferença aumentam rapidamente durante as primeiras horas de irradiação UV até atingirem valor quase constante após 50 h. Assim, a relação entre a intensidade da absorção e o tempo de irradiação foi analisada para comparar e quantificar as modificações ocorridas nas superfícies dessas madeiras. A Figura II.4 ilustra os resultados do comportamento quase padronizado das madeiras estudadas. O decréscimo na intensidade máxima (Figura II.4) para tempos de irradiação maiores que 10 horas, observado para madeiras escuras, como o jatobá, sugere a fotodecomposição dos produtos formados nas primeiras horas de irradiação. Verifica-se que a maior variação na absorção da luz da superfície da madeira, após 100 h de irradiação, foi a do marupá, decrescendo para as outras espécies na ordem: jatobá, garapeira e angelim vermelho.

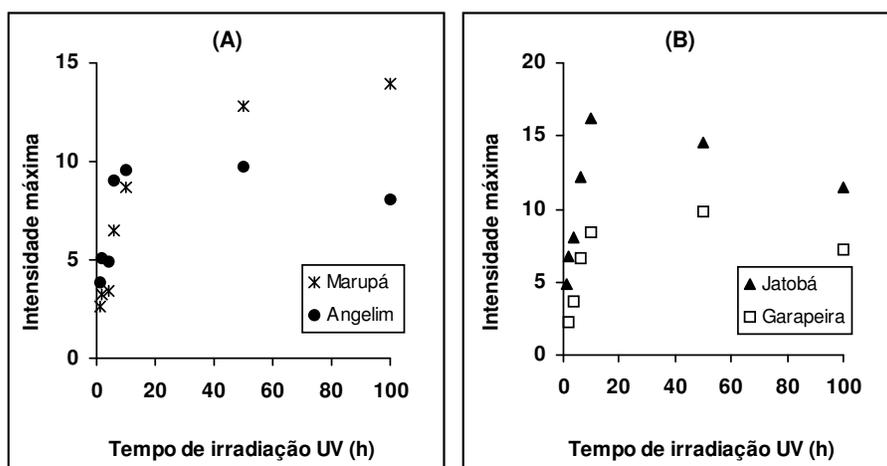


Figura II.4 Variação da intensidade máxima da banda em 420 nm nos espectros KM de diferença ($\lambda_{\text{irr}} = 350 \text{ nm}$).

Em geral, os estudos de mudança de cor em madeiras encontrados na literatura não utilizam espectros de refletância, exploram somente os valores das coordenadas CIE-L*a*b*

derivados destes espectros (Tolvaj e Faix, 1995; Kamdem e Grelier, 2002; Müller et al, 2003). Para poder acompanhar as variações na superfície na região do visível, Mazet et al. (1993) usaram um espectrofotômetro de absorção e, para isso, foi necessário trabalhar com amostras em forma de lâminas muito finas (50 a 80 µm). Esse procedimento não é adequado para as madeiras brasileiras usadas em ambientes externos, pois possuem dureza elevada (IBDF, 1988) e a confecção de lâminas muito finas muitas vezes é impraticável, quando se deseja manter a integridade química da amostra. Portanto, os espectros KM de diferença permitiram a análise direta da superfície de madeira, mantendo sua estrutura e características naturais.

II.3.2 Fotodegradação dos componentes principais das madeiras

Na Tabela II.1 estão relacionados os conteúdos dos principais componentes em cada madeira estudada. O marupá foi selecionado para servir como referência para as outras madeiras, pois apresenta baixo teor de extrativos e é de coloração branca (IBAMA,1997).

De maneira geral, os espectros KM de diferença correlacionam-se bem com os valores de extrativos para cada madeira da Tabela II.1, pois as espécies que apresentaram as maiores absorções no visível são aquelas que possuem os conteúdos de extrativos maiores.

Tabela II.1 Teores dos componentes principais das madeiras estudadas

Componentes/ Espécies florestais	Holocelulose ^{a,b} (%)	Lignina ^{a,b} (%)	Extrativos ^a (%)	Cinzas ^a (%)	Umidade (%)
Angelim vermelho	71,1	27,3	9,8	0,2	7,04
Garapeira	66,7	26,4	8,2	2,1	7,10
Jatobá	68,6	26,4	5,7	0,4	7,71
Marupá	74,0	31,3	1,7	0,7	7,24

a) Os resultados são relativos ao peso seco da madeira.

b) Os resultados são relativos ao peso seco da madeira livre de extrativos.

O comportamento fotoquímico das essências folhosas ricas em extrativos coloridos não se afasta muito do apresentado pelo marupá, como pode ser observado pela similaridade

dos espectros KM de diferença da Figura II.3. As bandas múltiplas das curvas do angelim e do jatobá, exibidas nas Figuras II.2 e II.3, podem estar correlacionadas com a presença de extrativos na madeira, uma vez que o marupá exibe uma única banda em 410 nm. Assim, as bandas de absorção próximas ou acima de 450 nm poderiam estar associadas a produtos da fotodecomposição dos extrativos nas espécies, contendo altos teores desses componentes.

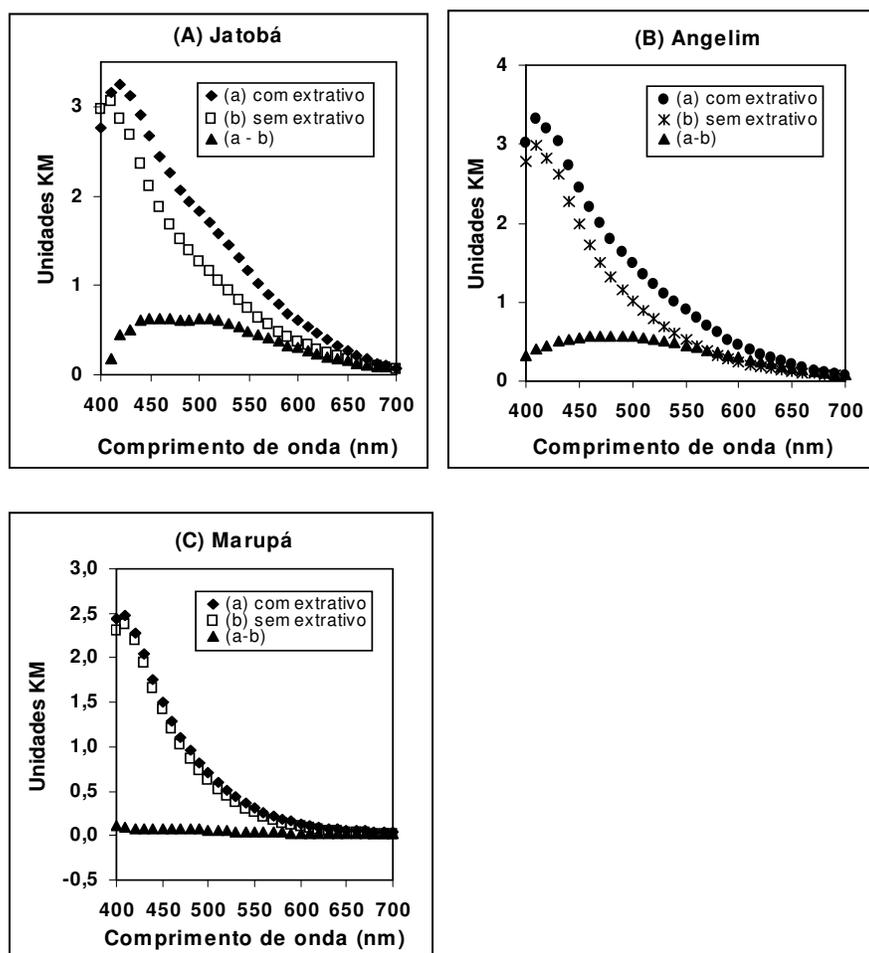


Figura II.5 Espectros KM de diferença entre a madeira com e sem extrativos, após serem irradiadas com luz ultravioleta ($\lambda_{\text{irr}} = 253,7; 300$ e 350 nm) por 200 h.

Com o objetivo de confirmar essa suposição, para cada espécie foram feitas pastilhas da serragem (60 mesh) da madeira com extrativo e da serragem extraída com solventes e

água. Após tentativas mal-sucedidas, a garapeira teve de ser excluída desse estudo, uma vez que a radiação UV causava a desaglomeração da pastilha da serragem com extrativo. Isto, provavelmente, deve-se ao alto teor de cinzas encontrado nesta madeira. Na Figura II.5 (A) estão ilustrados os espectros do jatobá com e sem extrativos, ambos obtidos após 200 h de radiação UV. Assim, se for efetuada a operação de subtração entre os espectros dessas duas amostras, o espectro resultante refere-se às modificações que ocorreram somente com os extrativos, pois todas as alterações químicas da lignina, da holocelulose e da celulose foram anuladas pela operação de subtração. Por meio da primeira derivada dos espectros dos extrativos do jatobá, encontrou-se um máximo de absorção em cerca de 460 nm e o outro em 500 nm. No espectro dos extrativos do angelim (Fig. II.5.B), verificou-se um só máximo em aproximadamente 480 nm e o espectro do marupá (Fig. II.5.C) é uma reta próxima a zero.

Para certificar que os espectros KM de diferença das Figuras II.5 referiam-se realmente aos extrativos, foi feito um ensaio de lixiviação em bancada com lâminas de madeira do angelim e do marupá. Estas espécies possuem o maior e o menor teor de extrativos, respectivamente.

O processo de lixiviação provocou um clareamento nas amostras do angelim vermelho, o que pode ser confirmado observando-se os espectros da Figura II.6 (A). O espectro KM de diferença, madeira lixiviada menos a não-lixiviada, é uma curva com um vale em torno de 520 nm. Para o marupá, a lixiviação ocasionou clareamento quase imperceptível em toda a região do visível, exceto nas vizinhanças da região do UV [Fig.II.6 (B)]. O espectro KM resultante, nesse caso, foi uma curva linear com valores bem próximos a zero. Esses resultados também estão coerentes com os teores de extrativos exibidos na Tabela II.1, obtidos para essas duas espécies, e isso leva a concluir que o vale formado no espectro do angelim foi originado pela retirada dos extrativos da madeira, uma vez que esta característica não está presente no espectro resultante do marupá. Neste caso, é importante ressaltar que

estas amostras não foram tratadas com radiação ultravioleta, o que pode justificar o deslocamento do máximo e do mínimo das bandas dos extrativos de 520 nm (não-irradiado) para 480 nm (irradiado).

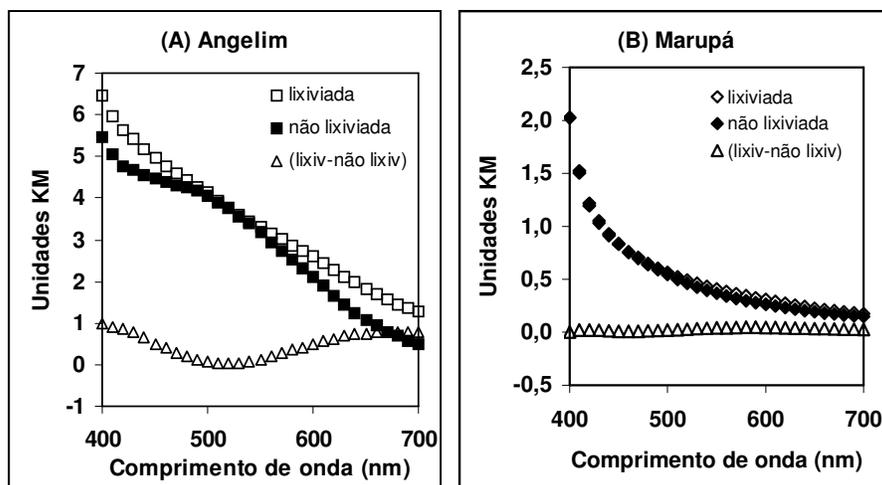


Figura II.6 Efeito da lixiviação nas madeiras do (A) angelim vermelho e do (B) marupá, ambas sem tratamento com UV.

Como no marupá a quantidade de extrativos é muito pequena, cerca de 1,7%, torna-se evidente que o processo de amarelecimento é governado pela fotoquímica dos componentes essenciais da madeira, que absorvem em cerca de 420 nm. Para confirmar esta hipótese, pastilhas de lignina, de celulose pura e de holocelulose foram submetidas à radiação UV.

Durante o período de irradiação de 200 h, a celulose (não ilustrada) não apresentou modificação espectral na região do visível, concordando com a descrição de Biermann (1996).

Por outro lado, a holocelulose sofreu fotoamarelecimento visível, que aumentava de intensidade com o tempo de irradiação. Esse fato pode ser melhor verificado na Figura II.7 (A), pelos incrementos de intensidade de uma banda de absorção próxima à região do visível, mas com o máximo de absorção na região do UV. As holoceluloses das outras espécies florestais estudadas tiveram comportamento similar ao ilustrado para a holocelulose

do angelim vermelho. Deve-se ressaltar que o amarelecimento da holocelulose pode estar associado não somente à fotoxidação pela absorção da radiação dos grupos carbonílicos, mas também pela presença da lignina residual.

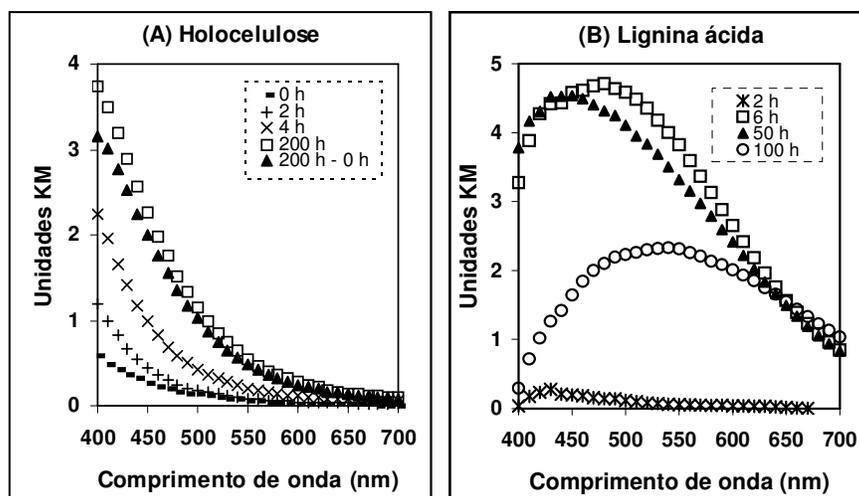


Figura II.7 Efeito da irradiação UV na (A) holocelulose ($\lambda_{\text{irr}} = 253,7; 300$ e 350 nm) e (B) lignina ácida insolúvel ($\lambda_{\text{irr}} = 350$ nm).

A lignina obtida a partir da madeira do angelim vermelho, quando irradiada com UV ($\lambda_{\text{irr}} = 350$ nm), também sofreu alterações espectrais, mostradas na Figura II.7 (B). O máximo de absorção e a sua intensidade variavam com o tempo de exposição. Após as seis primeiras horas de irradiação, houve aumento de quase 4,5 vezes na intensidade do máximo, localizado em cerca de 480 nm, que se deslocou para 440 nm e, depois, para 540 nm, com 50 e 100 h de irradiação, respectivamente. Segundo Davidson (1996), essas variações estão associadas com a formação e a fotodecomposição de produtos cromóforos da lignina.

No entanto, cabe a ressalva de que tanto a lignina, como a holocelulose utilizadas nesses ensaios foram isoladas da madeira e são quimicamente diferentes dos componentes da madeira *in natura*. Além disso, na madeira *in natura* certamente ocorrem interações entre

esses componentes que não acontecem nos compostos isolados, o que pode provocar diferença de comportamentos ao serem tratados com irradiação UV. Apesar disso, esses resultados obtidos corroboram os anteriores, quais sejam, de que a banda de máxima absorção em

420 nm advém, na sua maioria, da absorção de produtos da fotodecomposição da lignina ou da hemicelulose, ou de ambos os constituintes das madeiras.

II.3.3 Quantificação da mudança de cores pelo sistema CIE-L*a*b*

A modificação da cor das madeiras é mais freqüentemente mensurada pelo sistema CIE-L*a*b*, de acordo com as variações da claridade ou luminosidade ΔL^* e pelas coordenadas Δa^* e Δb^* , que correspondem aos pares de cores vermelho-verde e amarelo-azul, respectivamente (Mazet et al., 1993).

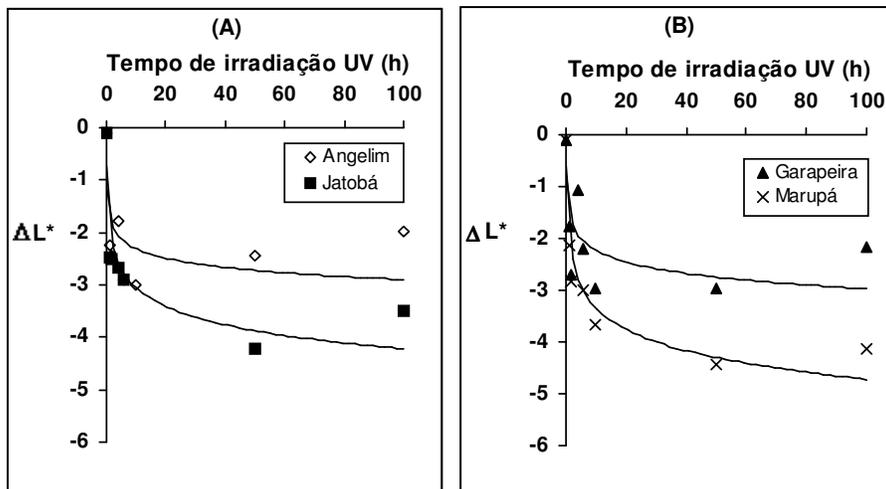


Figura II.8 Evolução da perda de luminosidade (ΔL^*) das madeiras com o tempo de irradiação UV ($\lambda_{irr} = 350$ nm).

As lâminas de madeira quando expostas à radiação UV de 350 nm por 100 h apresentaram valores negativos de ΔL^* , o que significa que as quatro madeiras investigadas perderam luminosidade (Fig. II.8). Dois fenômenos podem ser distinguidos nas curvas de

variação da luminosidade: durante as primeiras dez horas, ocorre uma diminuição rápida da claridade, que torna a madeira mais escurecida; após 50 h de exposição, a variação torna-se menor para todas as espécies. Na Tabela II.2 encontram-se relacionados os valores da variação da luminosidade após 100 h de irradiação UV. O marupá mostrou a maior variação seguido pelo jatobá garapeira e angelim vermelho. Cabe ressaltar a forte tendência da variação da luminosidade apresentar valores menores com o aumento do teor de extrativos da madeira, ou seja, para as madeiras estudadas a madeira de coloração mais clara sofreu escurecimento mais intenso do que as madeiras de cores mais escuras que contêm mais extrativos.

Tabela II.2. Variações dos componentes da cor^a e teor de extrativos das quatro madeiras estudadas.

Propriedades/ Espécie	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*	Extrativos (%)
Angelim	-1,98	2,21	3,77	4,80	9,81
Garapeira	-2,16	2,15	4,13	5,14	8,2
Jatobá	-3,51	3,25	0,25	4,80	5,7
Marupá	-4,13	4,15	9,12	10,9	1,7

a) Após 100 horas de irradiação com UV emitindo em $\lambda_{irr} = 350$ nm.

Valores positivos de Δb^* significam incremento na cor amarela e valores negativos aumento na cor azul. Valores positivos de Δa^* mostram uma tendência da madeira a avermelhar-se, enquanto que para valores negativos a tendência é para esverdear-se.

As curvas da Figura II.9 foram geradas para verificar a existência de relações lineares da variação cromática com o tempo de irradiação. Nessas curvas, existe aumento proporcional da mudança de cor com o tempo de irradiação, com exceção do jatobá. A garapeira mostrou uma tendência maior para o amarelecimento do que para o avermelhamento ($\Delta a^* = 2,15$ e $\Delta b^* = 4,13$). As modificações de cor do angelim vermelho foram muito irregulares e encontrou-se numa correlação não-linear, embora tenha sido observado que as coordenadas tenham-se modificado após a irradiação, caracterizando uma tendência maior ao

amarelecimento, conforme a Tabela II.2. A madeira do jatobá foi a única que apresentou valores negativos de Δb^* após a irradiação com UV por dez horas ($\Delta a^* = 1,96$ e $\Delta b^* = -0,84$) e 50 h ($\Delta a^* = 2,92$ e $\Delta b^* = -0,33$). Foi, portanto, uma exceção entre as madeiras testadas, apresentando maior tendência para avermelhar-se.

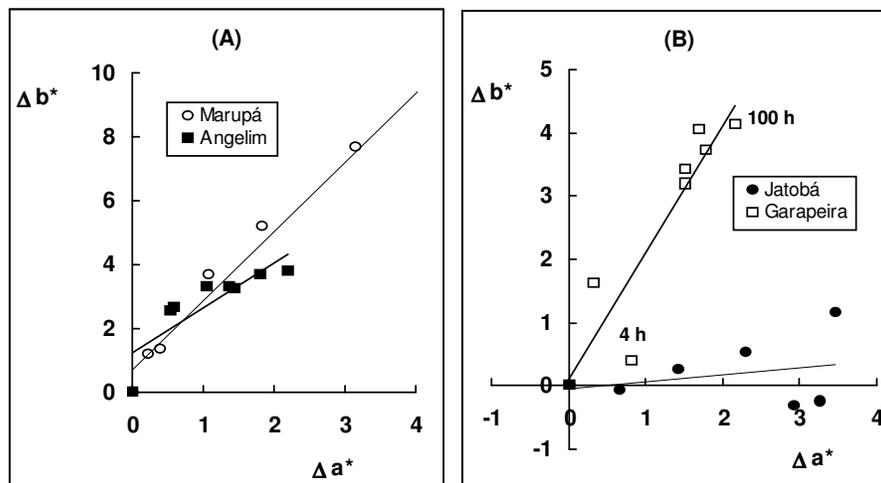


Figura II.9 Evolução das coordenadas da cor: Δb^* (amarelecimento) *versus* Δa^* (avermelhamento), após o tempo de exposição de 0, 1, 2, 4, 6, 10, 50 e 100 h de exposição à radiação UV ($\lambda_{irr} = 350$ nm).

Vale mencionar que os valores negativos de Δb^* podem também ser observados por análise da Figura II.3 (C) do jatobá. Após dez horas de irradiação, a intensidade decresce, aumentando a presença de um vale centrado em 470 nm. Isto sugere que, durante a irradiação, um cromóforo que absorve neste comprimento de onda é produzido, devido à fotodecomposição dos extrativos. A irradiação adicional da madeira de jatobá causa a fotodecomposição deste produto, provocando diminuição da intensidade centrada em 470 nm e a cor do jatobá passa a ser governada pelo pico de absorção principal em 420 e 520 nm, sendo este último o comprimento de onda da absorção dominante, o que explica a tendência ao avermelhamento apresentada por esta espécie.

A curva obtida para o marupá assemelha-se à obtida por Mazet. et al. (1993) para madeiras claras de clima temperado. Nesse caso, o amarelecimento pode ser detectado visualmente e os valores elevados de $\Delta a^* = 4.15$ e $\Delta b^* = 9.12$ confirmam esta observação. O marupá foi a espécie que apresentou os valores mais altos de variação de ambas as coordenadas de cores, a amarela e a vermelha.

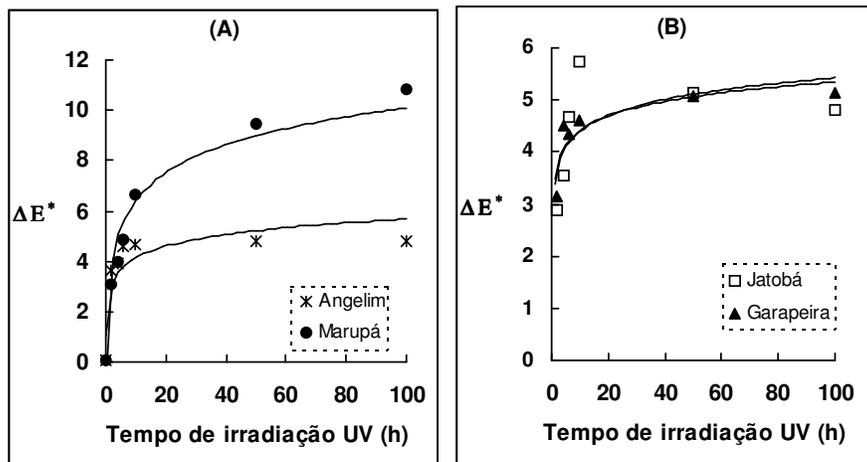


Figura II.10 Variação total da cor (ΔE^*) das madeiras expostas à radiação UV ($\lambda_{\text{irr}} = 350 \text{ nm}$).

A diferença total de cor ΔE^* pode ser também quantificada pelo sistema CIE- $L^*a^*b^*$ de acordo com a seguinte equação:

$$\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2} \quad (\text{Equação 3})$$

onde ΔL^* , Δa^* e Δb^* são a luminosidade e as coordenadas cromáticas, respectivamente.

A evolução das curvas de ΔE^* com o tempo de irradiação são apresentadas na Figura II.10 para as quatro madeiras investigadas expostas por 100 h. Estas curvas possuem grande semelhança com a curva obtida para a folhosa de clima temperado *Acer rubrum* por Kamdem e Grelier (2002). A mudança de cor na superfície das madeiras é rápida durante as primeiras dez horas e depois diminui, quase formando um patamar. Para as três madeiras

escuras, cerca de 93% (valor médio) do valor final de ΔE^* são encontrados com dez horas de irradiação e os 7% restantes nas 90 h seguintes. Para o marupá, esse valores caem para 61% e 39%, respectivamente.

De acordo com a Tabela II.2, em 100 h de irradiação UV, o marupá apresentou a maior variação total de cor, seguido pelo jatobá, angelim vermelho e garapeira, sendo que estas duas últimas madeiras apresentaram valores iguais. Quando o tempo de exposição passou de 100 para 200 h (não mostrado), a variação total de cor do angelim vermelho e do marupá aumentaram para $\Delta E^* = 6,23$ e $\Delta E^* = 17,49$, respectivamente. Isto confirma as observações feitas por Tolvaj e Faix (1995) e Muller et al. (2003) de que ΔE^* é uma função da madeira como também do tempo de irradiação.

A lixiviação das amostras de angelim vermelho e marupá irradiadas por 200 h causou uma descoloração visível devido à remoção dos cromóforos pela água, confirmada pela redução dos valores de $\Delta E^* = 6,23$ para $\Delta E^* = 5,13$ para o angelim vermelho e do marupá de $\Delta E^* = 17,49$ para $\Delta E^* = 12,81$.

Verificou-se também que os valores obtidos de ΔE^* estão fortemente associados com a intensidade máxima das bandas de absorção das madeiras, discutida anteriormente e ilustrada na Figura II.4. Quando os valores de ΔE^* *versus* a intensidade máxima de absorção, para cada espécie, são graficados, encontraram-se os seguintes resultados de correlação linear: 0.9989 para o marupá, 0.9993 para o jatobá, 0.9823 para o angelim vermelho e 0.8110 para a garapeira. Aos pequenos desvios da correlação linear ideal, Brunner et al. (1990) atribuem ao fato de a cor não ser completamente descrita pelo espaço CIE-L*a*b*. Os autores sugerem que alguma informação pode ser perdida quando o espectro de refletância da madeira é transformado em valores de cor.

II.3.4 Efeito do comprimento de onda da fonte de irradiação ultravioleta

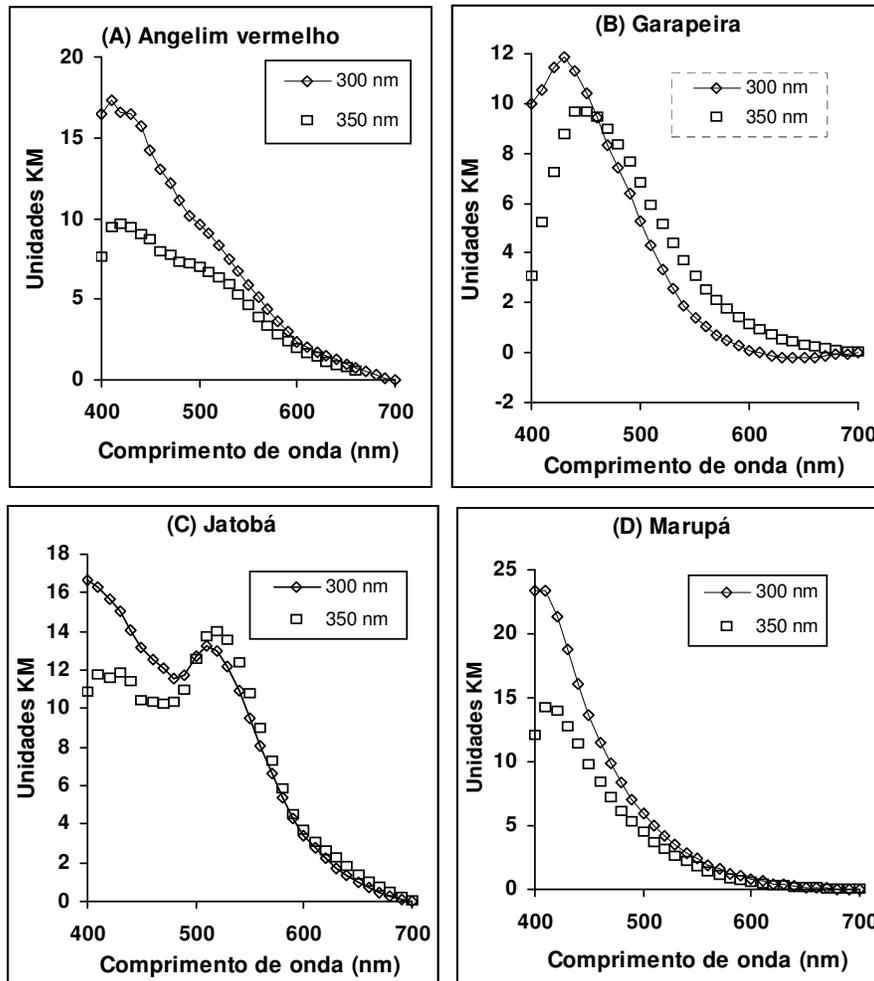


Figura II.11 Efeito da variação do comprimento de onda da fonte de irradiação UV sobre as madeiras estudadas.

Com o objetivo de verificar se a formação dos cromóforos dependia do comprimento de onda da fonte de luz, foram feitos ensaios com lâmpadas emitindo em 300 nm (UV-B) e 350 nm (UV-A). A Figura II.11 exibe os resultados para as madeiras irradiadas por 100 h.

Os comprimentos de onda em 350 e 300 nm representam as duas categorias mais importantes da região do ultravioleta que atingem a superfície da Terra (Tolvaj, 2001). A terceira categoria, em 253,7 nm (UV-A), é absorvida pela camada de ozônio.

Inicialmente, convém destacar que, para as quatro madeiras estudadas, a intensidade do grupo cromóforo absorvendo em cerca de 420 nm foi menor, quando as amostras são irradiadas com luz UV de 350 nm por 100 h. Portanto, a irradiação em 300 nm favorece a formação de cromóforos que absorvem nessa região. Além disso, com exceção da garapeira, que já havia apresentado deslocamento da banda máxima em função do tempo de irradiação [ver Figura II.3 (B)], todos os máximos, incluindo os de menores intensidades, mantiveram-se nos mesmos comprimentos de onda com os dois tipos de fonte testadas.

Os produtos da fotodegradação que absorvem próximo a 420 nm são os responsáveis pelo fenômeno do amarelecimento, segundo Mazet et al. (1993), pois essa banda foi também observada em pastas mecânica ou química de celulose e em compostos modelos para estudos da lignina. Davidson (1996) atribuiu aos grupos carbonílicos conjugados e aos grupos fenólicos as maiores contribuições ao processo de fotoamarelecimento de polpas. Os cromóforos contendo carbonilas absorveriam na faixa variando entre cerca de 300 a 500 nm, e os contendo fenóis, na região acima de 550 nm, ambos dependendo do número e da natureza das ligações conjugadas presentes nos cromóforos, o que provoca deslocamentos dos máximos de absorção para comprimentos de onda maiores. Essas observações confirmam os resultados encontrados nesse trabalho por meio dos espectros KM de diferença.

Além disso, esses mesmos autores (Mazet, 1993; Davidson, 1996) sugerem que os produtos que absorvem em cerca de 420 nm seriam estruturas do tipo quinonas, como proposto inicialmente por Leary (1966). Assim, por analogia, as observações feitas para as madeiras de angelim, jatobá e marupá conduzem à interpretação de que a banda próxima a 420 nm seja constituída por quinonas, geradas fotoquimicamente pela absorção de radiação em 300 ou 350 nm.

Para tentar explicar a presença de outras bandas no angelim vermelho e no jatobá, é importante investigar as composições químicas das duas madeiras e compará-las com a do marupá, que serviu como modelo.

Com referência às ligninas, essas três madeiras são de folhosas e, portanto, de natureza semelhante e com o número de unidades siringil aproximadamente igual. Os teores de lignina variaram entre de 26 a 32%, conforme consta na Tabela II.1; esses valores foram confirmados posteriormente por Santana e Okino (2004).

Com relação às substâncias estranhas das madeiras estudadas, foram achados valores entre 9,8 a 1,7% (% peso seco da madeira) de extrativos totais, que incluem os compostos solúveis em etanol, em etanol-benzeno e em água. Essas substâncias são os terpenos, graxas e ceras, compostos fenólicos, estilbenos, flavonóides (Mazet et al.,1993) que absorvem radiação acima de 500 nm (Hon, 2001). Dentre esses compostos, os taninos hidrossolúveis, polifenóis que apresentam uma deslocalização eletrônica (π) forte e absorvem na região do visível, são os extratos coloridos mais importantes (Mazet et al., 1993).

Não foram feitos ensaios químicos para averiguar a natureza dos extrativos do angelim vermelho e do jatobá. Na literatura examinada, foram encontradas apenas referências da presença de abundante óleo resina preenchendo os poros das madeiras tanto do angelim vermelho (Maineri e Primo, 1968), como do jatobá (INPA, 1993). No entanto, o termo óleo resina, assim como usado pelos taxonomistas, é bastante amplo e inclui a classe dos polifenóis. O fato de essas duas essências serem fortemente coloridas e avermelhadas, possuírem bandas de absorção observadas acima de 500 nm, pode ser indicativo da presença de taninos.

O deslocamento da banda da garapeira deve ser devido à proximidade das bandas em 420 nm com a do extrativo, formando uma banda única. Da literatura, confirmou-se que a coloração natural do cerne e alburno da garapeira é amarela (IBAMA, 1997), portanto a

madeira absorve a radiação visível na faixa de 400 a 482 nm (Ewing, 1972), o que reforça a hipótese da proximidade entre as bandas de coloração e a formada devido à degradação por UV em 420 nm. Cabe também mencionar que o cerne amarelo dourado da garapeira torna-se avermelhado ou amarronzado logo que cortado e exposto à luz ambiente (Hess et al., 1950), sugerindo que essa madeira possua em sua composição uma substância cromófora bastante sensível à fotodegradação.

II.4 Conclusões

A espectrocolorimetria permitiu obter uma visão geral do comportamento das madeiras tropicais investigadas, quando submetidas à irradiação UV artificial. Os espectros de diferença KM das superfícies da madeira não-irradiada menos a irradiada mostraram ser muito eficientes para identificar bandas de absorção, resultantes de modificações fotoquímicas, caracterizando a formação de produtos cromóforos. O uso de espectros KM de diferença evita a preparação de lâminas muito finas de madeira, procedimento difícil para algumas madeiras tropicais extremamente duras, necessárias para a obtenção de espectros de absorção UV-vis. Apesar de ter sido utilizado um equipamento de baixa resolução (3 nm), foi possível detectar a presença de extrativos da madeira tanto nos *in natura*, como nos fotodegradados pela radiação UV.

Os resultados baseados na variação da máxima intensidade dos espectros KM de diferença correlacionam-se muito bem com os resultados obtidos pelo sistema CIE-L*a*b*. Em ambos os casos, o marupá mostrou a maior variação de cor, seguido pelo jatobá, garapeira e angelim vermelho.

As diferenças de comportamento das madeiras investigadas se devem, provavelmente, à variação do conteúdo de extrativo e da composição de cada espécie. Os resultados obtidos

para o angelim vermelho e a garapeira sugerem que estas madeiras apresentem maior resistência à radiação UV do que o jatobá, que também é indicada para uso externo.

A falta de padronização no procedimento laboratorial para simulação do intemperismo, como exemplos, fonte de luz, distância entre os corpos de prova e a fonte de luz etc., impossibilita a comparação dos resultados do comportamento das madeiras estudadas com as de outras espécies. Assim, torna-se necessário que este estudo seja sistematizado.

II.5 Referências bibliográficas

AMERICAN WOOD-PRESERVERS' ASSOCIATION. **E11-8**: standard method of determining the leachability of wood preservatives. Woodstock, 1995, p. 299-300.

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

BIERMANN, C.J. **Handbook of Pulping and Papermaking**. 2nd ed. San Diego: Academic Press Inc. 1996.

BORGIN, K.; FAIX, O.; SCHWEERS, W. The effect of aging on lignins of wood. **Wood Sci. Technol.**, v. 9, p. 207-211, 1975.

BRUNNER, C.C.; SHAW, G.B.; BUTLER, D.A; FUN, J. W. Using color in machine vision systems for wood processing. **Wood and Fiber Science**, v. 22, p. 413-428, 1990.

CAMARGOS, J.A.A.; GONÇALEZ, J.C. A colorimetria aplicada como instrumento na elaboração de uma tabela de cores de madeira. **Brasil Florestal**, v. 71, p. 30-41, 2001.

CASTELAN, A.; NOURMAMOUE, A.; GRELIER, S.; DEVIOLET, P.F. Photocoloration du bois de pin maritime em présence d'additifs protecteurs. **Cellulose Chem. Technol.**, v. 30, p. 431-452, 1996.

DAVIDSON, R.S. The photodegradation of some naturally occurring polymers. **J. Photochem. Photobiol. B: Biology**, v. 33, p. 3-25, 1996.

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

EWING, G.W. **Métodos instrumentais de análise química**. São Paulo: Ed. da Universidade de São Paulo, 1972.

FEIST, W.C. Finishing wood for exterior use. In: CARTER, R.M. **Proceedings 87318 – Finishing Eastern hardwoods**. Madison: p. 185- 198, 1983.

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

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood – chemistry ultrastructure reactions**. New York: Walter de Gruyter, 1984.

GONÇALEZ, J. C. **Caracterisation technologique de quatre especes peu connues de la foret amazonienne: anatomie, chimie, couleur, propriétés physiques et mécaniques**. 445 f. Docteur thesis, Ecole Nationale du Génie Rural, des Eaux et des Forêts, Nancy, 1993.

GONÇALEZ, J. C.; JANIN, G.; SANTORO, A.C.S.; COSTA, A. F.; VALLE, A.T. Colorimetria quantitativa: uma técnica objetiva de determinar a cor da madeira. **Brasil Florestal**, v. 72, p. 47-58, 2001.

GRELEIER, S.; CASTELLAN, A.; DESROUSSEAU, S.; NOURMAMODE; L. PODGORSKI, A. Attempt to protect wood colour against UV visible light by using antioxidants bearing isocyanate groups grafted to the material with microwave. **Holzforschung**, v. 51, p. 511-518, 1997.

HEMBREE, D.M.JR.; SMYRL, H.R. Anomalous dispersion effects in diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy: a study of optical geometries. **App. Spectrosc.**, v. 43, p. 267-274, 1989.

HESS, R.W.; WANGAARD, F.F.; DICKINSON, F.G. Properties and uses of tropical woods II. **Tropical woods**, v. 97, p. 40-43, 1950.

HON, D.N.-S.; CHANG, S.T. Surface degradation of wood by ultraviolet light. **J. Poly. Sci.: Polym. Chem.**, v. 22, p. 2227-2241, 1984.

HON, D.N.-S.; CLEMSON, S.C.; FEIST, W.C. Weathering characteristics of hardwood surfaces. **Wood Sci. Technol.**, v. 20, p. 169-183, 1986.

HON, D.N.-S. Weathering and photochemistry of wood. *In*: Hon, D.N.-S.; Shiraishi, N. (Eds.) **Wood and cellulosic chemistry**, 2.ed. New York: Marcel Dekker, 2001.

KRISHNA PRASAD, K.M.M.; RAHEEM, S.; VIJAYALEKSHMI, P.; KAMALA SASTRI, C. Basic aspects and applications of tristimulus colorimetry. **Talanta**, v. 43, p. 1187-1206, 1996.

KUO, M.; HU, N. Ultrastructural changes of photodegradation of wood surfaces exposed to UV*. **Holzforschung**, v. 45, p. 347-353, 1991.

INSTITUTO DE PESQUISAS DA AMAZÔNIA – INPA. **Catálogo de madeiras da Amazônia: características tecnológicas**. Manaus: INPA, 1991.

INSTITUTO BRASILEIRO DE DESENVOLVIMENTO FLORESTAL – IBDF. **Madeiras da Amazônia: características e utilização. v. II. Estação experimental de Curuá-Una**. Brasília: IBDF/DPq-LPF, 1988.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS – IBAMA.. **Madeiras da Amazônia: características e utilização. v. 3. Amazônia Oriental.** Brasília: IBAMA/DIRPED/LPF, 1997.

LEARY, G. Photochemical production of quinoid structures in wood. **Nature**, v. 217, p. 672-673, 1968.

MAZET, J.F.; TRIBOULOUT-TROIT, M.C.; MERLIN, A.; JANIN, G.; DEGLISE, X. Modification de couleur du bois de chênes européens exposés à lumière solaire. **Ann. Sci. For.**, v. 50, p. 119-146, 1993.

MAINERI, C.; CHIMELO, J.P. **Ficha de características das madeiras brasileiras.** São Paulo: IPT, 1989.

MOORE, A.K.; OWEN, N.L. Infrared spectroscopic studies of solid wood. **Appl. Spectroscopy Reviews**, v. 36, n.1, p. 65-86, 2000.

PAULSSON, M.; RAGAUSKAS, A.J. Chemical modification of lignin-rich paper. Light induced changes of softwood and hardwood chemithermomechanical pulps: the effect of irradiation source. **Chem. Abstract**, v.132, p. 824, 2000.

PETTERSEN, R.C. The chemical composition of wood. In: ROWEL, R **The chemistry of solid wood.** Washington. D.C.: American Chemistry Society, 1984.

SANTANA, M.A.E; OKINO, E.Y.A. **Caracterização química da madeira de 31 espécies da região da Floresta Nacional do Tapajós.** Planilha de resultados ainda não publicados. Brasília: LPF/IBAMA, 2004.

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

TAPPI. **TAPPI Test Methods.** Atlanta: TAPPI Press., 1996.

TOLVAJ, L.; FAIX, O. Artificial ageing of wood monitored by DRIFT spectroscopy and CIE-L*a*b* color measurements. **Holzforschung**, v. 49, p. 397-404, 1995.

VETTER, R.E.; CORADIN, V.R.; MARTINO, E.C.; CAMARGOS, J.A.A.. Wood colour – a comparison between determinations methods. **IAWA Bulletin**, v. 11, n. 4, p. 429-439, 1990.

III. A ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO DE REFLETÂNCIA DIFUSA – DRIFT – E A MADEIRA

III.1 Revisão bibliográfica

O primeiro espectro infravermelho de ligninas foi publicado em 1948 (Michell e Higgins, 2002), porém, foi com o advento da transformada de Fourier, há cerca de 20 anos, que os métodos espectroscópicos generalizaram-se e, hoje, encontram-se incorporados nos procedimentos de rotina para investigar a composição química de madeiras ou seus constituintes como a ligninas (Magalhães et al., 2003; Schwanninger e Hinterstoisser, 2002; Faix, 1991), celulose (Michell e Higgins, 2002), glicose e xilose (Schultz et al, 1985). Destacam-se os métodos para a celulose e suas reações, devido à sua importância econômica (Michell e Higgins, 2002).

O uso da interferometria acoplada ao desenvolvimento de microprocessadores dedicados, que transformam (via transformada de Fourier) o interferograma (intensidade no domínio do tempo) no espectro (intensidade no domínio da frequência), levou a um aumento

significativo na sensibilidade da espectroscopia de absorção no infravermelho (IR), 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*) e a espectroscopia fotoacústica (PAS – *Photoacoustic Spectroscopy*), que são as mais apropriadas para o estudo de superfícies.

Para a madeira, as áreas relacionadas com modificação química (Matuana, 2001), tais como degradação causada por fungos ou intemperismo (Colom et al., 2003), anatomia (Magalhães et al., 2003) e taxonomia (Baker e Owen, 1999), passaram a ser investigadas com auxílio dessas ferramentas. Quando associadas a ferramentas estatísticas, ganharam impulso e aplicação imediata nos processos de produção, como por exemplo, para diferenciar coníferas em uma serraria (Nault e Manville, 1992 e 1996) e para controlar o pH de partículas antes da adição de cola na fabricação de painéis (Pappas et al., 1999).

Das técnicas de reflexão, a utilizada com maior frequência para analisar madeiras é a DRIFT (Moore e Owen, 2001), pois para a ATR é necessário que seja estabelecido um contato ótico eficiente entre a superfície do cristal, onde ocorre a reflexão única ou múltipla da radiação incidente, com a superfície da amostra. Algumas vezes, a madeira investigada tem dureza elevada e é resistente ao corte, o que pode ser um fator limitante para o uso da ATR. No entanto, Michell (1988) comparou os resultados da madeira de *Pinus radiata* obtidos pelas espectroscopias nos modos transmitância, ATR e DRIFT. Nas duas primeiras técnicas, as amostras de madeira estavam em forma de lâminas finas e, para o DRIFT, na forma de serragem dispersa em KBr. Examinando os espectros, este autor verificou que as intensidades relativas das bandas nos modos transmitância e DRIFT eram similares, porém divergiam das obtidas por ATR. O autor atribuiu essas diferenças à variação do grau de penetração da radiação na amostra com a frequência e, assim, colocou em evidência uma das desvantagens

dessa técnica para este fim. Mesmo assim, a ATR vem sendo usada para analisar a superfície de madeiras (Košíková et al., 2001; Müller et al., 2003; Nuopponen et al, 2003).

A espectroscopia DRIFT também apresenta anomalias e distorções, quando os espectros são obtidos diretamente da superfície de um bloco de madeira no lugar da serragem dispersa em KBr. Michell (1988) comparou o espectro DRIFT obtido diretamente da celulose com outro de fibras da amostra diluída em matriz inerte e verificou que as intensidades das duas amostras eram similares para as bandas fracas, porém, para bandas mais intensas, como aquela em 1100 cm^{-1} , a intensidade era menor, quando medida diretamente na amostra íntegra. Posteriormente, Anderson et al. (1991) verificaram outras anomalias confrontando o espectro DRIFT obtido da superfície de um bloco de madeira com um espectro de transmitância de uma lâmina delgada. As principais diferenças foram o estreitamento e o deslocamento da banda OH de cerca de 3350 para 3550 cm^{-1} e o desaparecimento de banda forte localizada em 1030 cm^{-1} . Conforme ficou demonstrado, este efeito era causado pela refletância especular da amostra, o que, segundo os autores, poderia conduzir a falsas atribuições das bandas. Anderson et al. (1991) sugeriram alguns procedimentos para reduzir a componente especular do espectro DRIFT, como diluir a serragem de madeira em uma matriz não-absorvedora, por exemplo o KBr, ou aumentar a rugosidade da amostra e usar um bloqueador metálico de radiação sobre a sua superfície. Pandey (1999) também confrontou espectros de transmitância com espectros DRIFT e confirmou os resultados obtidos por Anderson de que entre $1150\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ ocorriam as maiores distorções de intensidade dos picos e deslocamentos de números de onda.

No entanto, as anomalias não inviabilizaram a utilização da espectroscopia DRIFT diretamente nas superfícies de blocos de madeiras. Ela se mostrou ideal para estudar a decomposição de superfícies causada por intemperismo, pois mantém os componentes *in natura*, não destrói nem interfere na superfície tratada, permitindo acompanhar as

modificações que ocorrem devido à exposição à radiação (Michell, 1988). Assim, vários pesquisadores (Anderson et al, 1991a e 1991b; Dirckx, et al., 1992; Tolvaj et al., 2001; Pandey, 1999) analisaram diretamente a superfície da amostra e monitoraram as mudanças por comparação das bandas não-afetadas pelas distorções.

Em 1991, Anderson et al. acompanharam o intemperismo de madeiras de gimnospermas e angiospermas, utilizando um simulador com ciclos de radiação tipo solar e jatos de água controlados e umidade relativa de 50%. Constataram que o processo de decomposição acelerava-se quando a luz e a água agiam em conjunto. Isoladamente, a irradiação decompôs a madeira a uma velocidade menor, enquanto que a ação somente da água não alterava o espectro inicial da superfície. Os autores notaram ainda que, antes do tratamento, cada espécie tinha um espectro IR característico, porém, após 2.400 horas sob intemperismo, todos se assemelhavam entre si e que, por sua vez, eram muito similares ao espectro de um polímero celulósico. Independentemente da classificação da madeira, as maiores variações da superfície ocorreram nas seguintes bandas:

- (a) 1727 cm^{-1} - atribuída aos grupos carbonílicos das funções aldeído e cetona não-conjugados presentes nas ligninas e na holocelulose;
- (b) 1660 cm^{-1} - atribuída a outras carbonilas presentes na matriz de madeira, principalmente, as conjugadas ao anel benzênico; e
- (c) 1601 e 1514 cm^{-1} - contribuição das ligações C=C não saturadas, incluindo os anéis aromáticos das ligninas.

De modo geral, as gimnospermas e as angiospermas de menor densidade apresentaram o mesmo comportamento frente ao intemperismo: rápido aumento na intensidade da banda em 1727 cm^{-1} , durante as 50 horas iniciais, e redução simultânea e contínua na banda de absorção do anel aromático em 1601 e 1514 cm^{-1} . A velocidade com que os efeitos do intemperismo ocorreram em função do tempo de exposição variou de espécie para espécie (Anderson et al.,

1991). Posteriormente, esses pesquisadores comprovaram que as diferenças no comportamento entre as espécies eram melhores explicadas pela variação da densidade do que pelas diferenças na composição química, isso porque uma estrutura mais densa dificulta tanto a penetração da luz, como a da água (Horn et al., 1994).

Além dessas bandas, Colom et al. (2003) reportaram alterações causadas por radiação UV, para folhosas e coníferas, em cerca de 1465 cm^{-1} (δCH_3) para a ligninas e em $1426\text{ v}(\text{C}=\text{C})$, 1335 (δOH) e 1316 cm^{-1} (δCH_2 , *wagging*) para a celulose. Também afirmaram que o núcleo guaiacil das ligninas, presente em maior quantidade nas coníferas, é mais fotossensível do que o núcleo siringil correspondente das folhosas. Observaram ainda que a celulose cristalina (1335 cm^{-1}) é mais resistente à decomposição do que a celulose amorfa (1316 cm^{-1}), utilizando a razão das duas bandas.

Em 1992, Tolvaj verificou que os espectros de diferença da amostra irradiada menos não-irradiada correlacionaram-se positivamente, com perda da luminosidade em oito espécies florestais estudadas. Constatou também que a velocidade de fotodecomposição do lenho juvenil³ era mais rápida do que a do lenho tardio⁴ independentemente da parte do tronco estudada. Posteriormente, esse mesmo grupo (Košíková e Tolvaj, 1998) fez uma tentativa para isolar e identificar os compostos degradados, utilizando espectros de diferença das ligninas da madeira irradiada e não-irradiada. Os resultados confirmaram a degradação e a demetoxilação das estruturas aromáticas das ligninas e a formação de grupos não-conjugados carbonílicos; além disso, comprovaram que ocorre também a formação de compostos com grupos carboxílicos não-conjugados com a absorção centrada em 1725 cm^{-1} . No entanto, cabe a Dirckx et al. (1992) o mérito de serem os primeiros a correlacionarem a variação espectral

³ Lenho juvenil – primeira porção formada no anel de crescimento da árvore, caracterizada por células grandes e baixa densidade (Francis, 1994).

⁴ Lenho tardio – porção do anel de crescimento da árvore formada após o lenho juvenil (Francis, 1994), caracterizada por células menores e alta densidade.

da superfície da madeira (via FTIR e UV-vis) com a variação da coloração, ambas produzidas por luz UV.

Posteriormente, Tolvaj (1994) estudou mais dezesseis espécies europeias e observou que, após 30 horas de irradiação UV, surgia uma variação na banda em 1600 cm^{-1} das folhosas que não estava presente nas coníferas. Essa banda é atribuída ao anel aromático das ligninas, o que levou o autor a comparar as velocidades de redução de intensidade dessa banda com a localizada em 1510 cm^{-1} . Ele verificou que a velocidade de redução da banda localizada em 1510 cm^{-1} era maior do que a de 1600 cm^{-1} e sugeriu que poderiam estar ocorrendo dois processos fotoquímicos simultâneos, porém em direções opostas, a decomposição do anel aromático e a formação de novos grupos na posição conjugada. No caso das coníferas, estes dois processos aconteceriam em equilíbrio e, portanto, a diferença entre as absorções em 1600 cm^{-1} apresentava-se nula. Tolvaj e Faix (1995) consideraram que a banda em 1650 cm^{-1} era formada, predominantemente, pela deformação angular da água contida na madeira. Posteriormente, Sudiyani et al. (1999) consideraram que a intensidade do pico em 1600 cm^{-1} era afetada pelo aumento de intensidade da banda vizinha em 1650 cm^{-1} , também devido à formação de estruturas com carbonilas conjugadas.

A dependência da frequência da radiação foi examinada por Tolvaj et al. (2001) que utilizaram fontes de radiação *laser*, cobrindo toda a região do ultravioleta (248,5; 308; 337 e 381 nm), para estudar separadamente as modificações químicas da fotodecomposição do pinho Scots. Segundo os autores, as vantagens do uso do laser foram proporcionar uma decomposição mais rápida, eliminar a componente térmica e controlar a quantidade de radiação sobre as amostras. A velocidade de decomposição da madeira foi maior, quanto menor o comprimento de onda da luz incidente. Além das bandas de absorção conhecidas, os autores verificaram novas alterações nas regiões de 1538 , 1465 e 1396 cm^{-1} com a fonte de irradiação emitindo em 248,5 nm.

Em taxonomia, espectros DRIFT foram utilizados por Owen e Thomas (1989) para diferenciar as duas principais categorias de plantas, as folhosas das coníferas, baseando-se em observações experimentais. O primeiro critério fundamentou-se no fato de o teor de lignina das coníferas ser maior do que o das folhosas e que as ligninas das coníferas eram compostas por anéis benzênicos mono-substituídos que absorvem em cerca de $1511,3 \text{ cm}^{-1}$, enquanto as ligninas das folhosas eram anéis 1,2,4-tri-substituídos, que absorvem em 1504 cm^{-1} . Para o segundo critério, os autores consideraram que as carbonilas presentes nas hemiceluloses incluem grupos ácidos e ésteres que absorvem na faixa entre $1735\text{-}1750 \text{ cm}^{-1}$. Já os grupos carbonílicos da ligninas incluem aldeídos e cetonas que absorvem em números de onda mais baixos (aldeídos $1720\text{-}1760 \text{ cm}^{-1}$ e cetonas $1670\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$). Portanto, se a razão teor de lignina/teor de holocelulose aumentar, como nas coníferas, o valor médio da posição da banda da carbonila tenderá a deslocar-se para valores de número de onda mais baixos. O valor médio encontrado para as coníferas foi em 1737 cm^{-1} e para as folhosas em $1745,2 \text{ cm}^{-1}$. Dessa forma, os autores conseguiram classificar 24 madeiras de espécies florestais, número ampliado para 45 (Barker e Owen, 1999). Posteriormente, Pandey (1999) utilizou a razão da intensidade das bandas das ligninas e da celulose para diferenciar seis espécies folhosas de três coníferas originárias da Índia.

Até o momento, só foram encontradas duas referências na literatura sobre o comportamento de madeiras tropicais utilizando DRIFT (Pandey, 1999; Barker e Owen, 1999), sendo que somente o trabalho desenvolvido por Pandey associou a técnica DRIFT com estudos sobre os efeitos da irradiação UV nessas madeiras.

III.2 Procedimento experimental

As mesmas amostras de madeira analisadas por espectrocolorimetria foram utilizadas nos ensaios de espectroscopia DRIFT, sendo que a coleta, a amostragem e o tratamento

encontram-se descritos no capítulo II. O cuidado especial de retirar, da cunha de madeira, amostras em seqüência uma das outra foi porque a técnica DRIFT é muito sensível à qualidade da superfície da amostra (Pandey, 1999; Tolvaj e Faix, 1995a)

Os espectros DRIFT foram obtidos em um interferômetro FTIR Equinox 55 (*Brucker*, Alemanha) com detector DTGS, e representam a média de 128 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} . O acessório de refletância foi fabricado pela *Harrick Scientific Corporation* (USA) e, para obter o sinal de referência (*background*), foi usado um espelho, fornecido com o acessório. Para as comparações quantitativas, os espectros foram normalizados em relação à banda em 899 cm^{-1} , atribuída por Horn et al. (1994) ao modo de vibração fora do plano do átomo de hidrogênio na posição C1 do anel de glicose da celulose. Essa banda foi escolhida porque se mantém invariável, após tratamento por 200 horas com irradiação UV. As medidas da altura tomadas nessa banda foram feitas nos limites da linha base entre 936 a 866 cm^{-1} . Para as absorções das bandas em 1736 , 1600 e 1508 cm^{-1} , os seguintes limites de linha base foram tomados: 1822 - 1690 cm^{-1} , 1694 - 1550 cm^{-1} e 1550 - 1485 cm^{-1} , respectivamente.

Os espectros DRIFT foram obtidos nos modos de absorbância ou diretamente como função Kubelka Munk (KM). Antes de serem processados, os espectros de absorbância eram transformados em unidades KM por meio do programa GRAMS. Dessa maneira a concentração dos analitos sobre a superfície da madeira relacionam-se diretamente com a intensidade da banda (Owen e Thomas, 1989). Cada espectro representa a média, no mínimo, de seis espectros obtidos em pontos diferentes de amostras duplicadas.

III.3 Resultados e discussão

III.3.1 Caracterização das madeiras por DRIFT

Os espectros DRIFT do angelim vermelho, do jatobá, da garapeira e do marupá estão ilustrados na Figura III.1. Os espectros são muito semelhantes, o que é comum acontecer com

os polímeros de produtos naturais (Hergert, 1971), porém são de difícil interpretação, pois a intensidade e a localização das bandas variam de modo significativo, de acordo com o meio e os grupamentos químicos presentes (Dirckx, 1992).

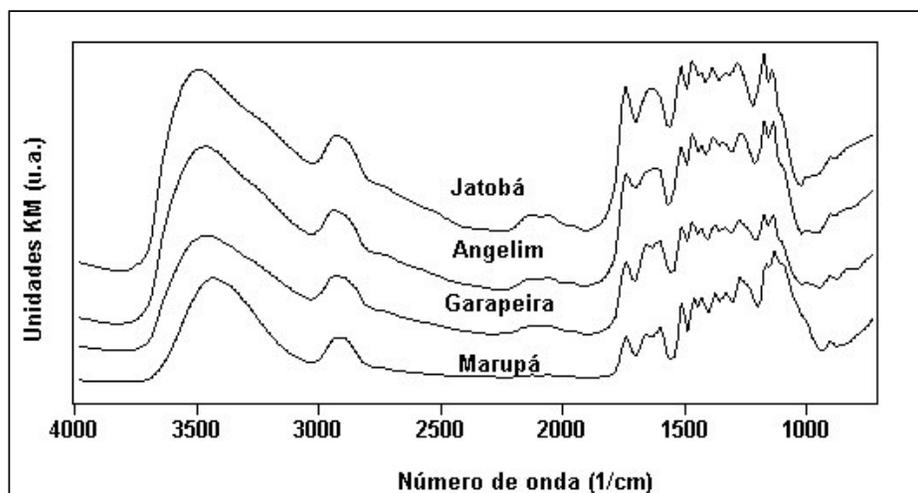


Figura III.1 Espectros DRIFT das madeiras estudadas.

Cerca de dezoito bandas podem ser observadas nesses espectros, um número relativamente pequeno, considerando a quantidade de grupos funcionais presentes. Todos mostram uma banda forte de absorção em 3430 cm^{-1} ($\nu_{\text{O-H}}$) e em cerca de 2900 cm^{-1} [$\nu(\text{C-H})$ e $\nu(\text{CH}_2)$]. Deve-se lembrar que o estiramento C-H ao qual se faz referência aqui é o modo de vibração da ligação C-H, como o da celulose, que possui o carbono com hibridização sp^3 . Na região espectral entre $1800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ aparecem muitas bandas discretas, devido à presença de diferentes grupos funcionais. Pandey (1999) só considera puras as bandas $\nu(\text{C=O})$ em 1740 cm^{-1} e $\nu(\text{C=C})$ em 1510 cm^{-1} , além dos estiramentos O-H e C-H.

As posições das bandas de absorção no infravermelho das quatro madeiras estudadas estão relacionadas na Tabela III.1 junto às respectivas atribuições.

Tabela III.1 Posições das bandas e atribuições dos espectros DRIFT das madeiras estudadas.

Angelim (cm ⁻¹)	Jatobá (cm ⁻¹)	Marupá (cm ⁻¹)	Garapeira (cm ⁻¹)	Atribuição ^a	Espécie química	Referência ^b
3465	3495	3429	3466	v(O-H)	água; celulose	1, 2
3311 ^c	3310 ^c	3304 ^c	3307 ^c	v(O-H)	fenóis	
2936	2935	2931	2939	v _{as} (CH ₂) v _{as} (CH)		1, 2
2902	2906	2895	2904	v _s (CH ₂) v _s (CH)		2
1737	1740	1738	1739	v(C=O) não conjugada	hemicelulose, lignina	1, 2,3
1653	1642	1657	1656	v(C=O); v(C=C); δ(HOH)	lignina e água	1, 2,4
1606	1605	1598	1602	v (C=C) [anel aromático]	lignina	1, 2, 3, 4
1511	1512	1508	1509	v (C=C) [anel aromático]	lignina	1, 2, 3, 4
1465	1464	1460	1465	δ _{as} (CH), δ _{as} (CH ₃)	lignina	1,2, 3
1428	1430	1425	1429	δ _{as} (CH ₂),	celulose	3
1381	1383	1372	1376	δ _s (CH)		1
1336	1338	1330	1336	δ(OH)	celulose	3
1319	1317	1316	1317	δ(CH ₂)	celulose	3
1268	1279	1270	1273	v _{as} (C-O)	ligninas	1, 5
1246	1243	1242	1241	v(C-O)	hemicelulose; lignina	1, 4, 5
1170	1173	1163	1171	v _{as} (C-O-C)	celulose e hemicelulose	3, 4
897	899	898	898	δ _{as} (CH)	celulose	1, 3

a) v_s: estiramento simétrico; v_{as}: estiramento assimétrico e δ: deformação angular no plano.

b) ¹Tolvaj e Faix, 1995; ²Michell e Higgins, 2002; ³Colom et al., 2003; ⁴Sudiyani et al., 1999; ⁵Dirkx et al., 1992.

c) ombro.

Estas atribuições estão dadas em termos gerais, pois o espectro da madeira é o resultado da sobreposição das bandas das ligninas, hemiceluloses, celulose e extrativos (Tolvaj e Faix, 1995). Para fins de comparação, tomou-se como referências os espectros da *Robinia pseudoacacia* (Tolvaj e Faix, 1995), da *Paraserianthes falcata* (Sudiyani et al., 1999); do *Eucalyptus regnans* (Michell e Higgins, 2002); da *Populus tremula* (Colom et al., 2003), todas madeiras de folhosas. Dessas referências, ressaltam-se as do eucalipto, cujas bandas foram localizadas com grande precisão, a partir da segunda derivada do espectro de absorção, usando pastilhas de serragem diluída em KBr, e da algaroba (*Robinia*

pseudoacacia), devido os seus espectros terem sido obtidos no modo DRIFT tomados diretamente de blocos de madeira, metodologia similar à utilizada nesse trabalho.

De modo geral, as localizações das bandas das quatro madeiras brasileiras descritas na Tabela III.1 foram bastante próximas das encontradas na literatura para as outras folhosas. Cabe destacar que os espectros das madeiras com maiores teores de extrativos apresentam um aumento da absorbância para números de onda maiores que 2400 cm^{-1} , algumas com uma estrutura (ombro) razoavelmente definida em cerca de 3250 cm^{-1} . Este tipo de perfil é característico da presença de compostos carboxílicos e fenólicos, em que ocorre formação de ligação de hidrogênio. Estas estruturas estariam, então, associadas às hemiceluloses, aos extrativos e às ligninas. Nos espectros DRIFT obtidos diretamente da superfície do bloco da madeira, ocorreu um deslocamento de 3300 cm^{-1} (eucalipto; Michell e Higgins, 2002) para cerca de 3460 cm^{-1} da banda associada ao estiramento O-H. As posições das bandas de absorção de estiramento C-H (2900 cm^{-1}) e C=O (1730 cm^{-1}) mantiveram-se inalteradas.

Michell (1989) atribuiu a banda em 1735 cm^{-1} à vibração do estiramento C=O dos grupos acetil e carboxílico das xilanas presentes nas hemiceluloses, por meio de comparação com os espectros da 4-O-metilglucoroxilana e da arabino-4-O-metilglucoroxilana, tomadas como modelo de estudo. Colom et al. (2003) incluem nesse comprimento de onda a contribuição das ligninas.

Segundo Michell e Higgins (2002), a maior contribuição na região de 1650 cm^{-1} advém da vibração de deformação angular (δHOH) da água contida na amostra, a qual não é possível de ser removida, exceto por secagem *in situ*, devido à rápida reabsorção pela celulose. Adicionalmente, é bem aceita a possibilidade de que a banda carbonílica das ligninas também possa estar absorvendo energia nesse número de onda (Sudiyani et al., 1999; Tolvaj e Faix, 1995; Mazet, 1993).

A banda em 1600 cm^{-1} tem origem na vibração do estiramento C=C do anel benzênico das ligninas, assim como a banda próxima a 1510 cm^{-1} . Essas bandas têm sido utilizadas para caracterizar e quantificar as ligninas presentes em uma amostra de madeira, principalmente, a localizada em 1510 cm^{-1} (Pandey, 1999; Colom et al., 2003).

A região abaixo de 1460 cm^{-1} é considerada complexa pela sobreposição dos vários modos de vibração das ligninas e dos carboidratos (Pandey, 1999; Tolvaj e Faix, 1995) e causam divergências nos trabalhos publicados, como por exemplo, Colom et al. (2003) atribuem a banda em 1316 cm^{-1} à vibração do grupo CH_2 da celulose, enquanto Pandey (1999) confere esta localização para o grupo C-O do anel siringil.

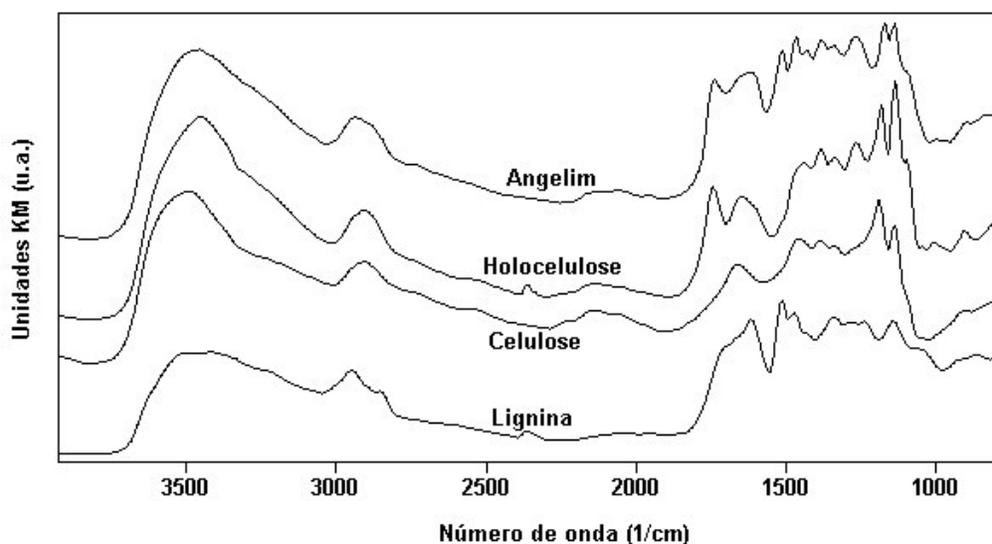


Figura III.2 Contribuições de cada um dos principais constituintes da madeira ao espectro DRIFT do angelim vermelho.

Na Figura III.2 encontram-se os espectros do angelim vermelho, da celulose pura microcristalina, da lignina Klason e da holocelulose (celulose + hemiceluloses), para efeito de comparação, e na Tabela III.2 os números de onda das bandas observadas e suas respectivas atribuições. A lignina e a holocelulose foram obtidos em laboratório a partir da madeira do angelim vermelho.

Tabela III.2. Bandas do espectro DRIFT do angelim e dos seus componentes majoritários.

Angelim cm ⁻¹	Celulose cm ⁻¹	Lignina cm ⁻¹	Holocelulose cm ⁻¹	Atribuição ^a	Referência ^b
3435	3490	3485	3453	v(O-H)	1, 2, 3
2939		2945	2935	v _{as} (CH ₂) v _{as} (CH ₃)	1, 2
2906	2906	-	2904	v _s (CH ₂) v _{as} (CH ₃)	2
		2842		v(CH ₂); v(CH)	1, 2
1737		1722	1739	v(C=O) não conjugado	1, 2
1652	1656	1654	1646	v(C=O);v(C=C) conjugado; δ(H-O-H)	2
1599		1620		v(C=C) [anel aromático]	1, 2
1509		1522		v(C=C) [anel aromático]	1, 2
1460	1452	1468	1460	δ(CH ₂); δ(CH ₃)	1
1428	1437	1432	1435	v(C=C)	1, 2
1375	1382		1380	δ _s (CH ₃)	2
1336	1332	1338		δ (OH)	1, 2
1324	1330	-	1337	δ(CH ₂) e δ(O-H)	1, 2, 3
1270	1274	1274	1273	v _{as} (C-O)	2
1237	1233	1237	1246	v(C-O)]	2
	1206		1206	v _{as} (C-O-C)	1
1168	1181		1179	v _{as} (C-O-C)	1
1131	1134	1138	1131	v _{as} (C-O-C)	1
1090	1095		1094	v(C-C)	1
898	905	-	901	δ(CH) celulose	1

a) v_s: estiramento simétrico; v_{as}: estiramento assimétrico e δ: deformação angular no plano.

b) ¹Tolvaj e Faix, 1995; ²Dirckx et al., 1992; ³Michell e Higgins, 2002.

Na análise dos espectros de refletância IR dos principais componentes das madeiras da Figura III.2 e da Tabela III.2, as bandas foram identificadas por meio de comparação com os espectros obtidos para madeiras de outras essências florestais (Dirckx et al., 1992; Tolvaj e Faix, 1995; Michell e Higgins, 2002). Nesses espectros da Figura III.2, algumas bandas localizam-se no mesmo número de onda que as da madeira e identificam o componente principal que mais contribui com um determinado modo de vibração. Servem como exemplos a absorção da madeira em 1737 cm⁻¹, que tem origem na holocelulose, as vibrações em cerca de 1600 e 1509 cm⁻¹, que pertencem a lignina, e as próximas a 1173 e 1137 cm⁻¹, que advêm da celulose.

Geralmente as holoceluloses das folhosas apresentam variações das unidades monoméricas de espécie para espécie, no entanto, os espectros desses compostos obtidos em laboratório a partir de cada uma das quatro madeiras foram muito semelhantes entre si, como pode ser verificado na Figura III.3.

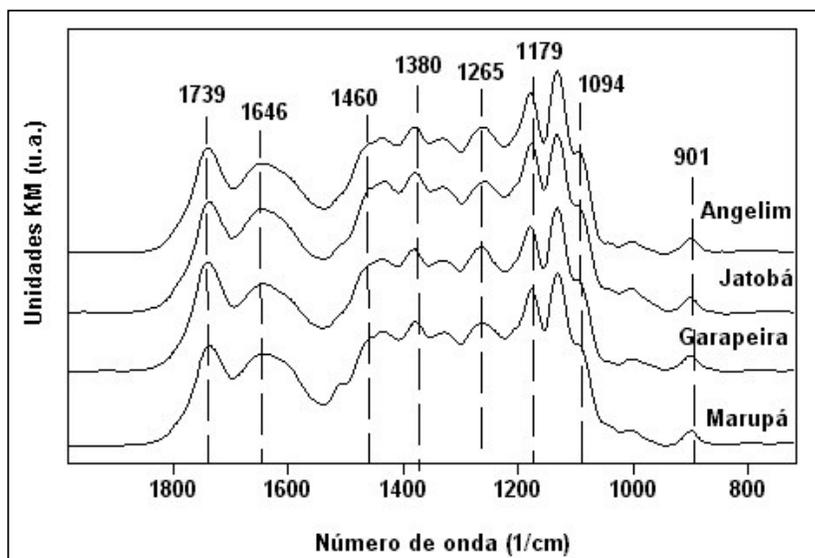


Figura III.3 Espectros DRIFT das holoceluloses obtidas em laboratório das madeiras estudadas.

Cabe ressaltar que tanto o ombro que aparece próximo a 1600 cm^{-1} , como a estrutura fraca em 1510 cm^{-1} nos espectros da holocelulose da Figura III.2 e da Figura III.3 são indicativos de que a lignina não foi totalmente eliminada do produto. Nos procedimentos para isolar os componentes da madeira, é desejável a presença desses resquícios, que servem como indicadores de que as hemiceluloses e a celulose ainda não foram atacadas pelo clorito de sódio adicionado à reação por cinco vezes em quantidade excedente. Em alguns trabalhos com Raman, esses resquícios de lignina são quantificados (Agarwal e Ralph, 1997).

Nos espectros IR dos três tipos de lignina mostrados na Figura III.4, verifica-se que, apesar das diferenças espectrais causadas pelos diferentes graus de condensação da lignina durante o seu isolamento (Faix, 1991), os picos que se sobressaem na madeira em

1600 e 1510 cm^{-1} também se destacam na lignina ácida ou Klason (obtida em laboratório), alcalina e organosolv (produtos comerciais). Como dito anteriormente, obter o espectro da lignina *in natura*, tal como ela se encontra na madeira, ainda é um problema a ser resolvido, pois os espectros Raman da lignina resultam da subtração do espectro da madeira menos o espectro da holocelulose e são comparados com os da lignina obtida por separação mecânica MWL (Agarwal e Ralph, 1997).

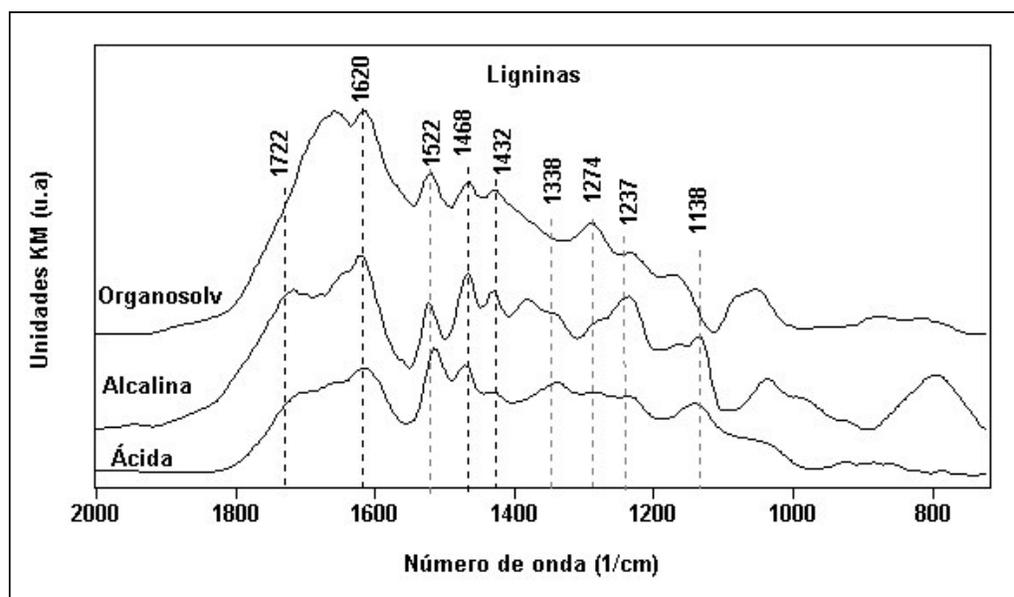


Figura III.4 Espectros DRIFT das ligninas isoladas por metodologias diferentes.

III.3.2 Taxonomia

Owen e Thomas (1989) e Baker e Owen (1999) verificaram a viabilidade da utilização de espectros DRIFT para distinguir taxonomicamente 45 espécies florestais de diferentes procedências. No primeiro critério estabelecido, os autores basearam-se nos deslocamentos da banda $\nu(\text{C}=\text{C})$ das ligninas, provocados pela quantidade maior de grupos metoxila na unidade siringil das folhosas. O segundo critério fundamentou-se no deslocamento da banda da carbonila, ocasionado pelo conteúdo mais elevado de grupos carboxílicos e ésteres da hemiceluloses. Curiosamente, somente duas das sete espécies tropicais estudadas por eles não

puderam ser classificadas em gimnosperma ou angiosperma: o guáiaço (*Guaiacum sp.*) e o jacarandá (*Dalbergia sp.*). Com o objetivo de verificar se as madeiras examinadas nesse trabalho enquadravam-se como folhosas na relação de Owen e Thomas, foi construída a Tabela III.3, com base nos dois critérios estabelecidos pelos autores, descritos na página 56.

Tabela III.3 Números de onda das bandas de absorção da lignina e da holocelulose.

	Espécies/ Critérios	Angelim	Garapeira	Jatobá	Marupá
1	$\nu_{C=O}$ $1745,2 \pm 3,9 \text{ cm}^{-1}$	1737	1739	1740	1738
2	$\nu_{C=C}$ $1504 \pm 10,7 \text{ cm}^{-1}$	1511	1509	1512	1508

Pelos resultados da Tabela III.3, nenhuma das quatro madeiras estudadas seguiu o primeiro critério, porém todas enquadraram-se no segundo. Portanto, as madeiras do angelim vermelho, da garapeira, do jatobá e do marupá passam também a ser exceções da relação de Owen e Thomas (1989 e 1999). Esses autores apontaram como possíveis causas do comportamento anormal do guáiaço e do jacarandá os altos teores de lignina e extrativos. Essa mesma justificativa pode ser utilizada para explicar o desvio do marupá, que apresentou o teor de lignina alto de 31,3% (média das outras espécies: 27,9%) e os desvios do angelim vermelho e da garapeira, cujas madeiras mostraram valores altos de teor extrativos, 9,8% e 8,2%, respectivamente. Porém, tal explicação não é adequada para o jatobá, que teve valores médios de lignina (26,4%), como de extrativos (5,7%). No caso do jatobá, vale salientar, novamente, a presença de óleo resina⁵, que obstrui a maioria dos poros dessa madeira (IPT, 1981) e pode estar causando o deslocamento da banda da carbonila para número de onda menores.

⁵ Óleo resina: termo genérico utilizado pelos anatomistas de madeira para designar lipídeos e compostos fenólicos (Krauss e Arduir, 1997).

III.3.3 Modificações qualitativas e quantitativas das superfícies de madeiras irradiadas por luz UV

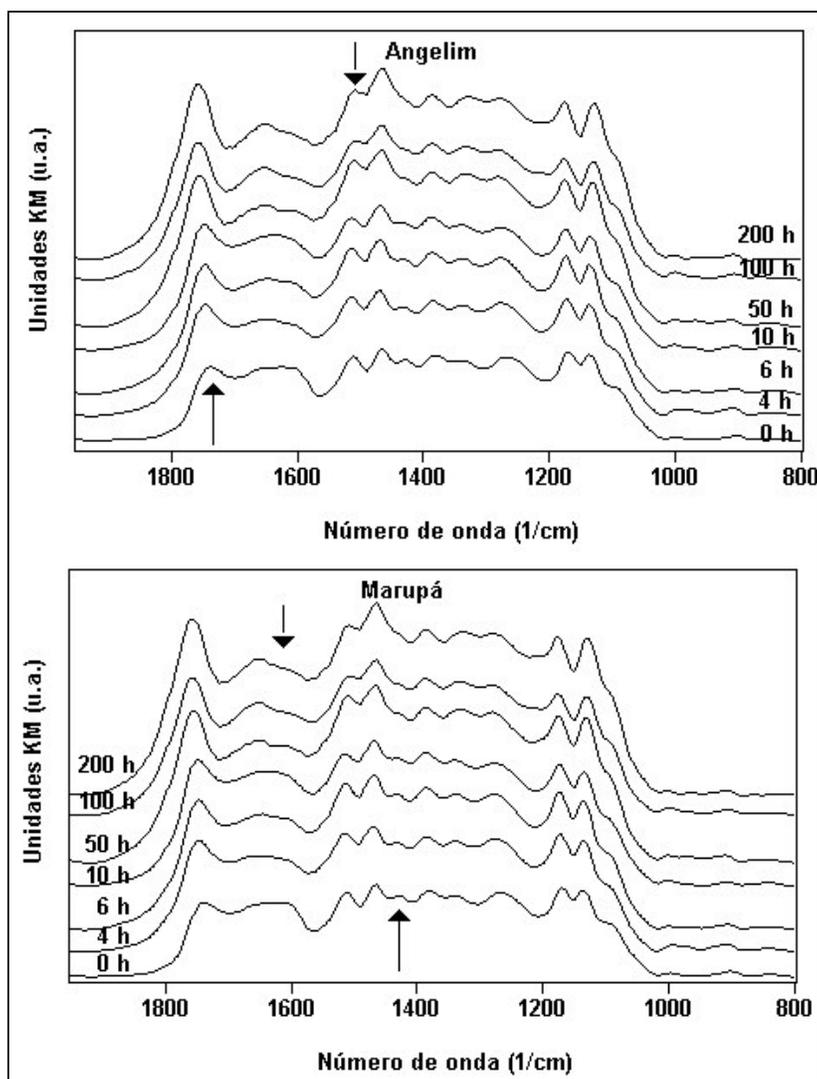


Figura III.5 Evolução dos espectros DRIFT das madeiras com o tempo de irradiação UV ($\lambda_{\text{irr}} = 350 \text{ nm}$).

Durante a fotodecomposição da madeira, algumas estruturas químicas são destruídas e outras são criadas, resultando num aumento ou decréscimo na intensidade das bandas com o aumento do tempo de exposição à radiação UV. Duas bandas do angelim que sofrem mudanças significativas são indicadas por setas na Figura III.5. Uma das setas aponta para a

região correspondente ao modo $\nu(\text{C}=\text{O})$ (1730cm^{-1}), que alarga e aumenta de intensidade com o tempo de irradiação, sugerindo que durante o processo de irradiação ocorre um aumento na concentração de produtos contendo carbonilas. A outra seta destaca a banda da lignina (1510 cm^{-1}), que diminui de intensidade com o tempo de irradiação, mostrando que este componente da madeira é consumido durante o processo fotoquímico.

Nos espectros do marupá da Figura III.5 destacam-se outras duas bandas, indicadas por setas, em 1660 e 1430 cm^{-1} . Estas bandas estão associadas à lignina (ver Figura III. 4) e a redução de suas intensidades com o tempo de irradiação também indica o consumo de lignina no processo.

A Figura III.6 apresenta um contraste maior da variação dos espectros obtidos antes e após 200 h de irradiação UV, que ocorreu nas madeiras da garapeira e do jatobá.

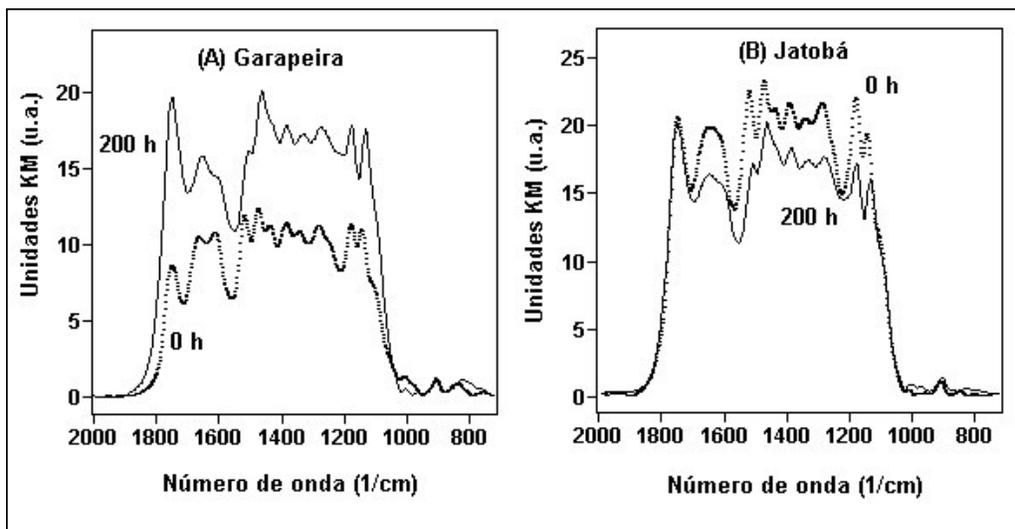


Figura III.6 Modificação dos espectros DRIFT antes e após 200 h de irradiação da (A) garapeira e do (B) jatobá UV ($\lambda_{\text{irr}} = 350\text{ nm}$).

Com o objetivo de quantificar as alterações ocorridas durante a irradiação, foram feitas medidas da altura do máximo das bandas de absorção, empregando-se amostras no formato de

Excluído: ponto

lâminas de madeira. Para facilitar a leitura dos dados, a intensidade da banda da madeira não-irradiada foi igualada à unidade e os outros valores foram normalizados em relação a ela.

Tabela III.4 Variação na intensidade de bandas selecionadas dos espectros de lâminas de madeira^a.

Espécies/ Tempo (h)	Angelim			Jatobá			Marupá			Grapeira		
	1736 cm ⁻¹	1600 cm ⁻¹	1508 cm ⁻¹	1736 cm ⁻¹	1600 cm ⁻¹	1508 cm ⁻¹	1736 cm ⁻¹	1600 cm ⁻¹	1508 cm ⁻¹	1736 cm ⁻¹	1600 cm ⁻¹	1508 cm ⁻¹
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
2	1,07	1,18	1,12	0,73	0,89	0,73	1,35	1,09	0,83	1,03	0,95	0,80
4	1,09	0,98	1,01	0,87	0,99	0,87	1,66	1,26	0,94	1,04	1,03	0,89
6	1,83	0,67	1,03	0,91	0,89	0,85	1,81	1,18	0,96	1,20	0,97	0,97
10	1,83	0,77	0,86	1,05	0,87	0,93	1,92	1,18	0,92	1,12	0,68	0,77
50	2,43	0,73	1,05	1,14	0,70	0,79	2,44	1,08	0,72	2,29	0,72	0,93
100	2,31	0,91	0,69	1,07	0,65	0,62	2,61	0,86	0,63	1,93	0,68	0,69
200	3,03	0,98	0,85	1,27	0,69	0,53	2,47	0,83	0,43	2,42	0,73	0,63

a) Fonte de irradiação – lâmpadas fluorescentes UV emitindo em $\lambda = 350$ nm.

Assim, pode-se verificar diretamente nas colunas da Tabela III.4 que o pico da carbonila em 1736 cm⁻¹ sofreu um aumento com o tempo de irradiação, enquanto que os referentes à ligninas diminuíram. Também se verifica que, em 200 horas de irradiação UV, a velocidade de formação de carbonila foi maior para a madeira do angelim vermelho, que triplicou o valor da intensidade de banda, seguida pelo marupá, grapeira e jatobá. Portanto, isto sugere que a taxa de formação de carbonila da superfície das madeiras é diferente para cada espécie estudada em um determinado tempo de exposição à radiação UV.

Nota-se nessa tabela que, para todas as madeiras, enquanto a intensidade da banda da carbonila é nitidamente crescente logo nas primeiras horas de irradiação UV, o decréscimo das bandas relativas aos anéis aromáticos somente torna-se evidente ao final de 50 horas. A taxa de diminuição da banda do anel aromático em 1600 cm⁻¹ foi menor do que a taxa de diminuição da banda localizada em 1508 cm⁻¹, fato comum às quatro espécies. A diferença entre essas duas taxas foi de 13% para o angelim, de 16% para o jatobá, de 40% para o

marupá e de 10% para a garapeira. Esses valores corroboram a hipótese verificada por Tolvaj e Faix (1995) de que deve ocorrer mais do que uma reação na superfície da madeira durante a irradiação UV. No caso do marupá, este efeito é mais significativo, pois a origem dos anéis aromáticos é quase exclusivamente das ligninas, já que o seu conteúdo de extrativo é baixo (1,7%). Sudyani et al. (1999), posteriormente, sugeriram que a taxa de redução da intensidade da banda em 1600 cm^{-1} fosse afetada pelo aumento de intensidade de sua banda vizinha em 1650 cm^{-1} , devido à formação de estruturas com carbonilas conjugadas ao anel aromático.

Curvas da variação de intensidade de cada banda do espectro do marupá com o período de irradiação UV estão registradas na Figura III.7.

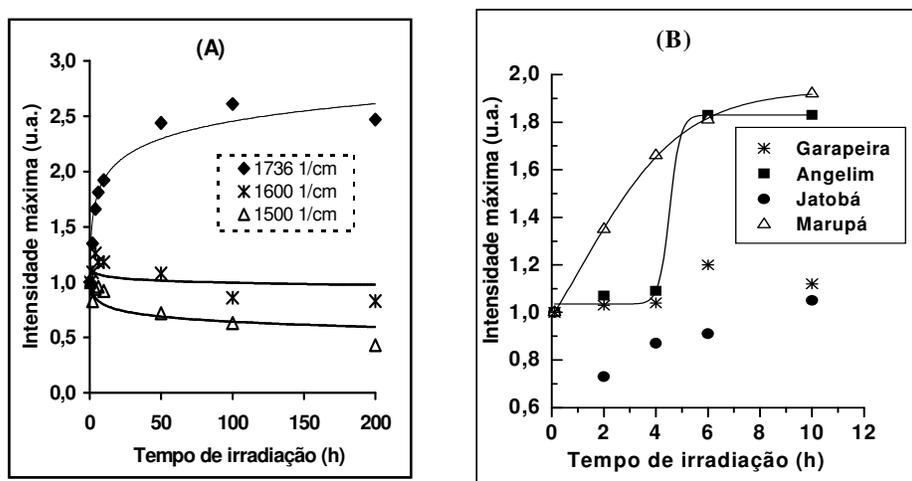


Figura III.7 Evolução das variações de intensidades das bandas com o tempo de irradiação UV ($\lambda_{\text{irr}} = 350\text{ nm}$) do (A) marupá durante 200 h e do (B) angelim vermelho, do jatobá, da garapeira e do marupá nas primeiras dez horas ($\nu = 1736\text{ cm}^{-1}$).

Todas as três curvas da Figura III.7 (A) nivelaram-se após 50 h de irradiação UV, atingindo um estado estacionário que pode caracterizar o final de um processo fotooxidativo por falta de reagentes. Ou seja, a radiação UV provocou a geração de um filme superficial que impediu que mais radiação UV alcançasse outros sítios reativos no seu interior. Essa camada

mais externa ou filme parece exercer efeito protetor sobre as camadas subseqüentes. Experimentalmente, observou-se que a remoção deste filme superficial por abrasão revelou uma nova superfície, cujo espectro DRIFT era idêntico ao da amostra original não-irradiada. Além disso, amostras irradiadas por 200 h e amostras não-irradiadas, quando submetidas a 14 dias de lixiviação simulada em laboratório, tiveram comportamentos diferentes. Visivelmente, as madeiras irradiadas sofreram um desbotamento menor da cor do que as não-tratadas com UV, o que sugere que o filme se tornou uma barreira protetora também contra a ação da água nos estágios iniciais do processo de decomposição.

Para o marupá, as curvas de variação de intensidade das absorções em 1730 e 1509 cm^{-1} da Figura III.7 (A) são quase uma imagem especular uma da outra, isto é, a intensidade da banda $\nu(\text{C=O})$ cresce à medida que as intensidades das bandas associadas aos anéis aromáticos $\nu(\text{C=C})$ decrescem. Este fato sugere a existência de uma correlação entre as reações fotoquímicas. Assim, considerando somente as dez primeiras horas de irradiação UV, observa-se para o marupá que a curva de aumento da intensidade da banda da carbonila apresenta uma dependência contínua e coerente com o aumento do tempo de irradiação, registrado na Figura III.7 (B). O mesmo comportamento não é observado para o angelim, a garapeira e o jatobá, que não seguem uma tendência regular. Nota-se, nesses casos, uma descontinuidade na variação da intensidade do modo $\nu(\text{C=O})$ em 1736 cm^{-1} para tempos de irradiação UV maiores que 6 horas, sugerindo a fotodecomposição dos produtos de fotodegradação geradas nas primeiras horas. Possivelmente, os extrativos presentes nessas três espécies possam estar interferindo no processo de fotodegradação da madeira. Ainda com relação à Figura III.7 (B), a curva obtida para o jatobá indica que a produção de compostos com carbonilas não-conjugadas é a mais baixa, em comparação com as outras madeiras estudadas.

Um segundo modo para se observarem as mudanças da superfície da madeira, devido à radiação UV, envolve a subtração do espectro da superfície irradiada do espectro da superfície não-irradiada. A vantagem em se utilizar o espectro resultante, quando há sobreposição de várias bandas, é que a informação do espectro torna-se mais detalhada (Tolvaj e Faix, 1995).

Ao contrário do que acontece na região visível onde o tratamento com a radiação UV provoca escurecimento da amostra diminuindo a intensidade da luz refletida, na região do infravermelho a intensidade da luz refletida pela amostra irradiada aumenta. Assim, para obter o espectro resultante da Figura III.8, o espectro da madeira irradiada foi subtraído do espectro da madeira não-irradiada. No espectro resultante, os picos positivos significam a formação de novos compostos, contendo determinado grupamento químico, e os picos negativos ou vales significam a decomposição de compostos com o grupamento em questão. Desse modo, verificou-se que, além das bandas em 1735, 1660, 1605 e 1508 cm^{-1} , ocorreram modificações em outras bandas do espectro, como exemplificado na Figura III.8 para a garapeira e, com mais detalhes, na Figura III.9 para todas as espécies estudadas.

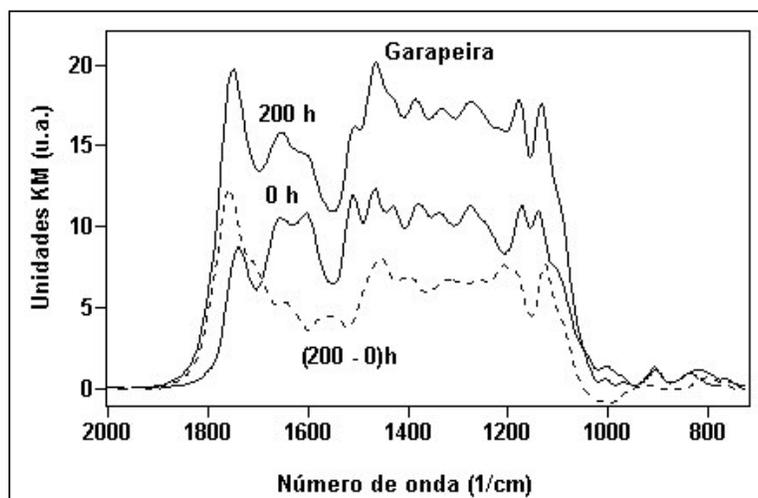


Figura III.8 Espectros da garapeira irradiada por 200 h com luz UV ($\lambda = 350 \text{ nm}$), da amostra não irradiada (0 h) e da diferença entre ambas as superfícies (200-0 h).

Na Figura III.8, observa-se no espectro resultante (200-0 h) da garapeira que a banda em 1735 cm^{-1} é, na realidade, formada por outras duas bandas: uma maior, centrada em cerca de 1757 cm^{-1} , e uma outra menor (ombro), próxima a 1711 cm^{-1} . Este ombro também está presente no espectro de diferença do marupá, exibido na Figura III.9.

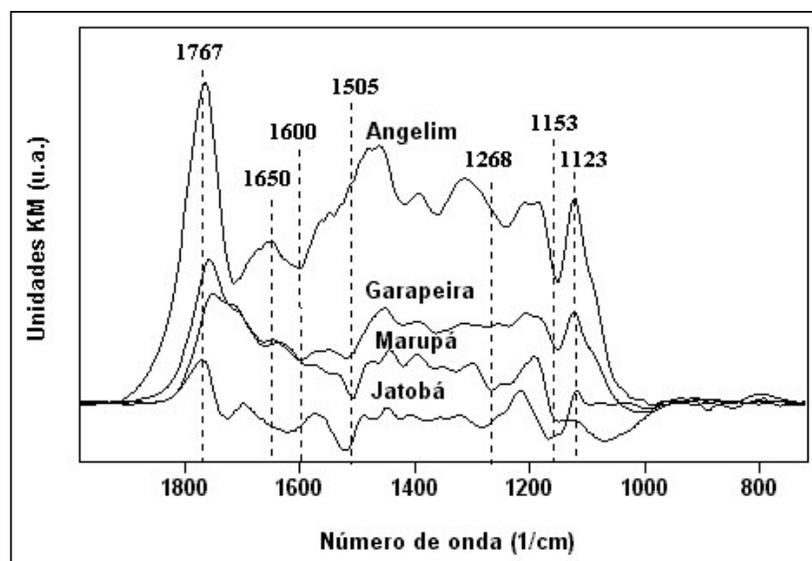


Figura III.9 Espectros das diferenças entre madeiras irradiadas por 200 h com radiação UV ($\lambda = 350\text{ nm}$) e as madeiras não-irradiadas.

Tolvaj e Faix (1995) foram os primeiros a relatar essa banda observada em uma folhosa e algumas coníferas típicas da Hungria. Eles atribuíram a banda em 1755 cm^{-1} à vibração $\nu(\text{C}=\text{O})$ das lactonas e aos grupos cetonas e carboxílicos não-conjugados e as vibrações $\nu(\text{C}=\text{O})$ em cerca de 1710 cm^{-1} a outras estruturas não-conjugadas.

Analogamente, a diminuição da intensidade da banda em torno de 1276 cm^{-1} ou o aparecimento do pico negativo das curvas de diferença do angelim, da garapeira, do jatobá e do marupá pode ser associado à decomposição do guaiacil presente na lignina das angiospermas. O vale que surge na faixa entre 1200 e 1100 cm^{-1} foi associado ao consumo do grupo hidroxila ($\text{C}-\text{OH}$), devido à desidratação provocada pela radiação UV e à redução de compostos contendo ligação ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) (Tolvaj e Faix, 1995). Finalmente, a formação do pico

abaixo de 1100 cm^{-1} foi associada pelos mesmos pesquisadores ao aumento de compostos não-aromáticos, contendo o grupo (C-O-C) na superfície da madeira.

III.3.4 A influência dos extrativos das madeiras no processo de fotodecomposição

Para estudar a influência dos extrativos no processo de fotodecomposição, foram feitas pastilhas de serragem (60 mesh) de madeira e da serragem extraída com solventes orgânicos e água para cada espécie estudada. Variações na superfície de um material afetam diretamente o espectro DRIFT (Pandey, 1999; Tolvaj e Faix, 1995), assim os espectros obtidos de blocos de madeira e da pastilha de serragem puderam ser comparados na Figura III.10.

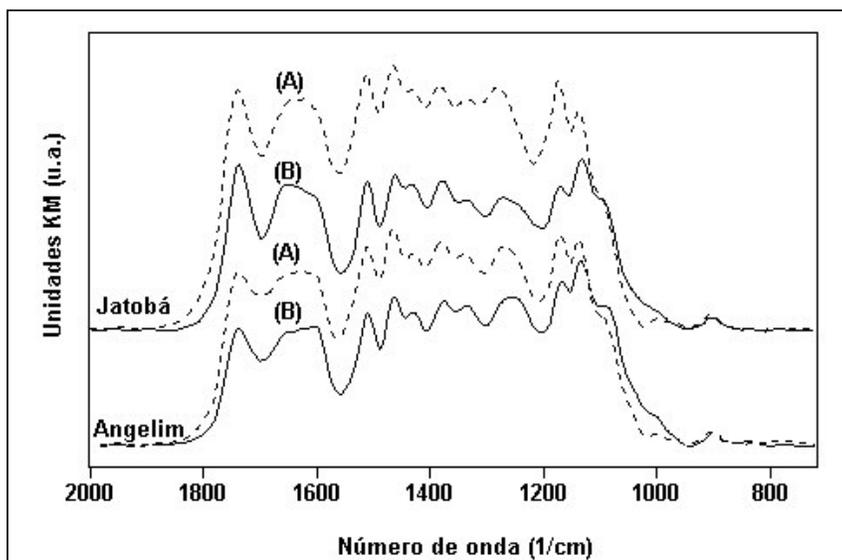
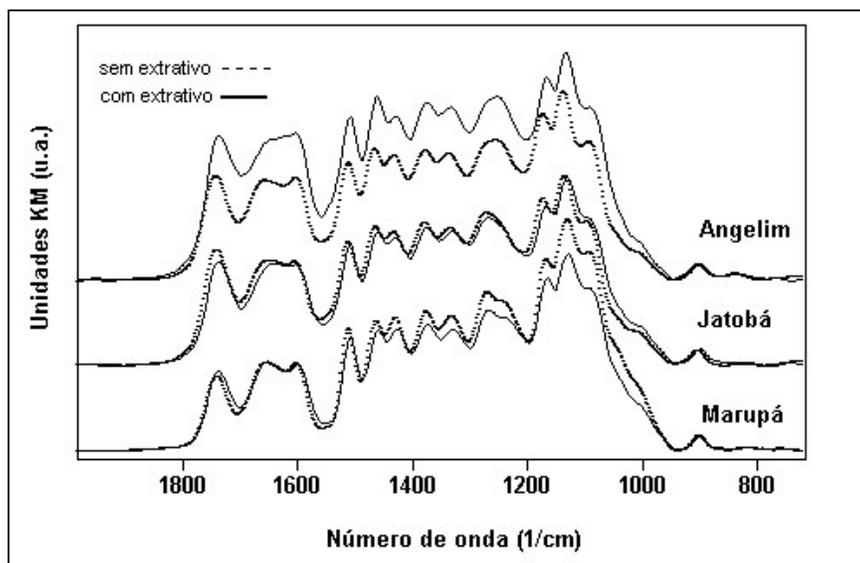


Figura III.10 Comparação entre os espectros DRIFT de (A) blocos de madeira e de (B) pastilhas prensadas de serragem.

É possível observar na Figura III.10 que o espectro diminui de intensidade em toda a sua extensão para as madeiras marupá e angelim, quando o bloco de madeira foi substituído pela pastilha de serragem, porém, não ocorreu nenhum deslocamento das bandas. Nota-se também que, na região abaixo de 1200 cm^{-1} , houve uma inversão na intensidade dos picos em cerca de 1173 e 1137 cm^{-1} . Essa inversão também foi verificada por Anderson et al. (1991) e

Pandey (1999), devido à reflexão especular da superfície íntegra da madeira em forma de bloco. Nesse trabalho, portanto, adotou-se a metodologia de comparar somente amostras semelhantes, como uma maneira de evitar erros inerentes à técnica DRIFT.

Pastilhas de serragem, extraídas com solventes ou não, tiveram seus espectros



comparados na Figura III.11.

Figura III.11 Efeito da retirada dos extrativos nas pastilhas de serragem de angelim, do jatobá e do marupá nos espectros DRIFT.

A extração ocasionou clareamento ou desbotamento visível nas duas madeiras de coloração escura, no entanto, esse efeito causou resposta distinta para cada madeira. Por exemplo, no angelim vermelho ocorreu diminuição na intensidade de todas as bandas observadas, enquanto que no jatobá as diferenças entre os espectros com extrativo e sem extrativo são mínimas. No marupá, houve pequeno aumento na intensidade das bandas com números de onda abaixo de 1600 cm^{-1} . Esse comportamento diferenciado das madeiras em

relação à retirada dos extrativos reforçou a adoção da metodologia de comparar somente as modificações que ocorreram na superfície de um mesmo tipo de amostra.

Uma observação relevante e comum às três madeiras está exibida na Figura III.11: na região do IR médio, as bandas de absorção dos extrativos, mesmo em concentração alta de 9,8%, estão totalmente encobertas pelas bandas dos outros componentes majoritários, pois os espectros das pastilhas com e sem extrativos têm as bandas nas mesmas localizações.

Para verificar se os extrativos influenciam o processo de fotodecomposição das madeiras estudadas, foi elaborada a Tabela III.5 nos mesmos padrões usados na Tabela III.4.

Tabela III.5 Variação da intensidade das bandas selecionadas (em relação a 899 cm^{-1}) para as três madeiras estudadas.

Com extrativos^{a,b}									
Tempo (h)	Angelim			Jatobá			Marupá		
	1736 cm^{-1}	1600 cm^{-1}	1508 cm^{-1}	1736 cm^{-1}	1600 cm^{-1}	1508 cm^{-1}	1736 cm^{-1}	1600 cm^{-1}	1508 cm^{-1}
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
1	1,10	1,00	1,02	1,55	1,51	1,35	1,08	1,02	0,93
2	1,17	1,27	1,01	1,25	1,27	1,13	1,23	1,09	1,08
3	1,05	0,97	0,98	1,12	1,09	1,05	1,39	1,11	1,23
4	1,44	0,98	1,41	1,37	1,45	1,09	1,34	1,16	0,98
5	1,42	1,20	0,95	1,54	1,30	1,08	1,39	1,17	0,95
6	1,75	1,37	1,37	1,62	1,23	1,15	1,52	1,14	1,03
7	1,81	1,03	1,40	1,89	1,28	1,36	1,58	1,10	1,05
8	1,49	1,13	0,89	1,54	1,10	0,99	1,29	0,94	0,78
10	1,84	1,09	1,07	1,48	1,04	0,94	1,52	1,06	0,88
50	1,84	0,82	0,67	1,62	0,86	0,67	1,90	0,88	0,64
100	1,87	0,81	0,60	1,64	0,64	0,44	2,13	0,80	0,53
200	2,15	0,73	0,59	1,69	0,77	0,51	2,13	0,64	0,39
Sem extrativos^{a,b}									
Tempo (h)	Angelim			Jatobá			Marupá		
	1736 cm^{-1}	1600 cm^{-1}	1508 cm^{-1}	1736 cm^{-1}	1600 cm^{-1}	1508 cm^{-1}	1736 cm^{-1}	1600 cm^{-1}	1508 cm^{-1}
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
1	1,18	1,05	1,00	1,25	1,20	1,19	1,19	1,06	0,98
2	1,16	1,1	1,00	1,11	1,09	0,94	1,16	0,96	0,85
3	1,24	1,03	1,07	1,10	1,06	0,95	1,34	1,03	1,00
4	1,33	1,08	1,08	1,19	1,19	0,91	1,43	1,00	0,92
5	1,32	1,04	0,94	1,18	1,07	0,90	1,38	1,08	0,82
6	1,40	1,06	1,04	1,22	0,94	0,91	1,50	1,00	0,89
7	1,45	0,88	1,11	1,41	0,96	1,14	1,48	0,96	0,85
8	1,45	1,03	0,94	1,28	0,97	0,83	1,50	0,91	0,79
10	1,47	0,98	0,98	1,26	1,19	1,21	1,54	0,97	0,79
50	1,61	0,70	0,73	1,33	1,01	0,79	2,13	0,78	0,53

100	1,87	0,67	0,59	1,24	0,90	0,85	2,32	0,65	0,40
200	1,85	0,62	0,48	1,44	0,78	0,57	2,28	0,59	0,31

a) As amostras usadas foram pastilhas de serragem.

b) Fonte de irradiação – lâmpadas fluorescentes emitindo em $\lambda = 253,7; 300$ e 350 nm.

Comparando os resultados da Tabela III.5, observa-se que a retirada dos extrativos das madeiras escuras reduziu a intensidade da banda da carbonila em 1736 cm^{-1} , após 200 h de irradiação UV. Isto sugere que os extrativos também sofreram decomposição e formaram compostos contendo grupos carbonílicos que contribuíram com o aumento da intensidade da banda. A remoção dos extrativos causou diminuição da intensidade da carbonila do angelim vermelho de aproximadamente 30% e na do jatobá de 25%, após 200 h de irradiação UV. Para o marupá, ocorreu o efeito inverso, na pastilha sem extrativo houve aumento da intensidade da banda da carbonila de 15%.

É interessante ressaltar que as intensidades das duas bandas associadas aos modos $\nu(\text{C}=\text{C})$ dos anéis aromáticos também foram afetadas pela retirada dos extrativos, o que ocasionou aumento na velocidade de decomposição das ligninas. Após 200 horas de irradiação, a intensidade da banda em 1508 cm^{-1} nos espectros do angelim variou de 0,59 (com extrativo) para 0,48 (sem extrativo), perfazendo uma diferença de aproximadamente 11%. No marupá, ocorreu este mesmo efeito de aumento da decomposição das ligninas, sendo que a variação foi de 8%.

No caso do angelim e do marupá, estes resultados sugerem que os extrativos atuaram como fotoprotetores, ou seja, a velocidade de fotodegradação das ligninas foi menor na presença dos extrativos. Destaca-se o caso do marupá, que é uma madeira clara, pois a retirada de apenas 1,7% de extrativos foi significativa e causou aumento na taxa de degradação da madeira, expresso pela redução de 8% na intensidade da banda das ligninas $\nu(\text{C}=\text{C})$ em 1508 cm^{-1} e pelo aumento de 15% de compostos contendo carbonilas não-conjugadas $\nu(\text{C}=\text{O})$ em 1735 cm^{-1} . Este aumento no marupá pode ter sido ocasionado

pelo maior conteúdo de holocelulose (74%, ver Tabela II.1) em relação as outras duas madeiras escuras estudadas (cerca de 69%).

Confrontando os valores das intensidades dos picos das ligninas do jatobá mostrados na Tabela III.5, verifica-se que novamente essa espécie mostrou comportamento diferente das demais. Apesar da taxa de formação de carbonila ter baixado na ausência de extrativos, a intensidade da banda das ligninas permaneceu praticamente a mesma, variando de 0,51 (com extrativo) para 0,57 (sem extrativo) em 1508 cm^{-1} e de 0,77 (com extrativo) para 0,78 (sem extrativo) em 1600 cm^{-1} .

Para as três madeiras estudadas, a redução na banda em 1600 cm^{-1} nas situações com e sem extrativo foi menor que a redução no pico em 1505 cm^{-1} .

Na Figura III.12 abaixo, nota-se que, após o tratamento com irradiação UV, o angelim sem extrativo teve o mesmo padrão de comportamento que a madeira com extrativo. Em ambos os casos, as curvas de formação de carbonila espelham-se nas curvas de degeneração das ligninas, porém é perceptível que na curva da madeira sem extrativos a dependência das variáveis é mais coerente do que na curva com extrativo.

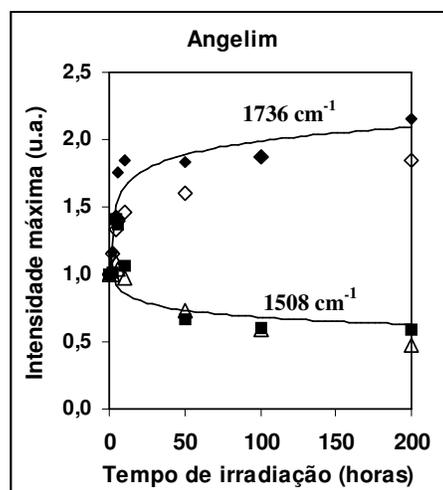


Figura III.12 Variação da intensidade das bandas do angelim com extrativos (pontos cheios) e livre de extrativos (pontos vazados), após 200 h de irradiação UV ($\lambda_{\text{irr}} = 253,7; 300 \text{ e } 350\text{ nm}$).

Para uma melhor compreensão do comportamento do marupá e do jatobá durante as primeiras dez horas de tratamento, foi feita a Figura III.13. Considerando a curva que melhor ajustou-se à madeira do marupá sem extrativo, tomado como modelo de comportamento, encontrou-se a seguinte equação:

$$y = a - b \ln(x + c) \quad (\text{Equação III.1})$$

onde $a = 0,715 \pm 0,02$; $b = -0,121 \pm 0,01$; $c = 0,5$ e $(\text{Chi})^2 = 0,0011$.

Essa curva possibilitou comparar a performance das duas espécies entre si e dos dois tipos de amostra, a com extrativo e a sem extrativo. Para o marupá, é notório que a presença de 1,7 % de extrativos causou desvio maior dos pontos da curva modelo. Esse desvio é ainda mais evidente, quando se toma a madeira do jatobá. O jatobá sem extrativos tem uma curva de variação da intensidade da banda da carbonila que se aproxima da curva calculada. No entanto, a presença dos extrativos na madeira provocou crescimento desordenado da curva e a maioria dos pontos afasta-se da curva, sugerindo que esses compostos causem interferência na reação de produção de compostos carbonílicos não-conjugados resultantes da fotoxidção da madeira.

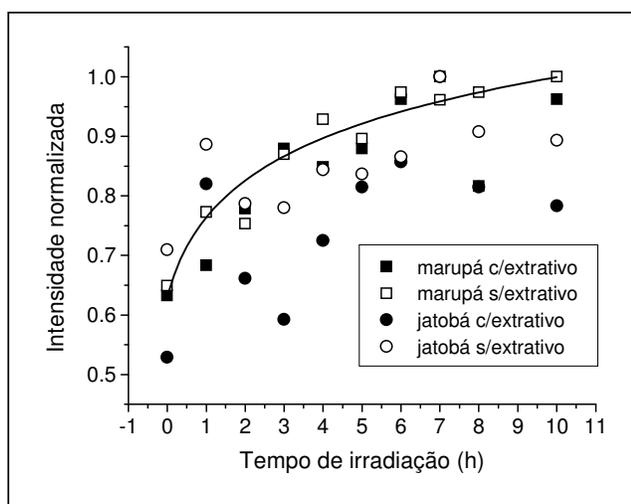


Figura III.13 Variação da intensidade da banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ em 1736 cm^{-1} com o tempo de irradiação UV ($\lambda_{\text{irr}} = 253,7; 300$ e 350 nm), para as madeiras com e sem extrativos.

O comportamento anômalo do jatobá pôde ser verificado anteriormente [Capítulo II, Figura II.3 (C)], durante o estudo da modificação de cores, que detectou a formação de dois diferentes máximos de absorção da radiação visível, cuja intensidade variava com o tempo de irradiação. Nesse caso, os desvios do comportamento do jatobá podem ser associados à formação de cromóforos que competem pela absorção da radiação UV incidente, porém não resultam em estruturas carbonílicas não-conjugadas em uma primeira etapa.

Com o objetivo de isolar somente o espectro referente aos extrativos, obteve-se a curva resultante da subtração entre as curvas da pastilha com extrativo menos a sem extrativo.

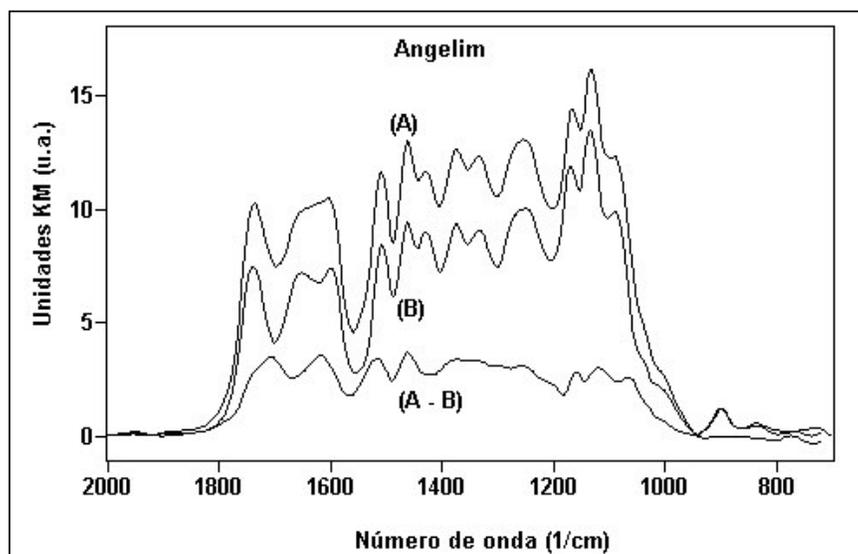


Figura III 14 Espectros das pastilhas de angelim vermelho com e sem extrativos (extraídos sequencialmente com EtOH; benzeno; EtOH e água) e o espectro resultante.

Na Figura III.14, que ilustra os espectros envolvidos nessa operação e o seu resultado, verifica-se que os extrativos contribuem em quase toda a faixa espectral investigada. Embora as poucas bandas que se sobressaem no espectro da diferença possuam máximos em números de onda que coincidem as bandas originais da madeira, como por exemplo, em 1511 e

1465 cm^{-1} , as intensidades relativas são distintas. Por exemplo, as bandas em 1743 cm^{-1} [$\nu(\text{C}=\text{O})$ das lactonas] e 1708 cm^{-1} (associada aos grupos cetonas e carboxílicos não-conjugados) aparecem com intensidades relativas muito diferentes. A banda em 1743 cm^{-1} aparece como um ombro da banda em 1708 cm^{-1} , sugerindo que os extrativos apresentam maior contribuição para a intensidade em 1708 cm^{-1} . Além disso, observa-se que as bandas em 1516 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ de anel aromático) e 1465 cm^{-1} (δ_{CH_3}) continuam a apresentar intensidades significativas, revelando que estes grupos cromóforos estão presentes nos extrativos lixiviados. Deve-se destacar ainda a presença de uma banda com máximo em ca. 1620 cm^{-1} , a qual pode ser atribuída a outro modo de estiramento $\text{C}=\text{C}$ dos extrativos.

Uma segunda tentativa experimental foi realizada também com o objetivo de isolar o espectro dos extrativos do angelim vermelho. Três amostras foram mergulhadas em 150 mL de água em um erlemeyer e mantidas sob agitação constante durante 14 dias consecutivos. O espectro da amostra lixiviada é mostrado na Figura III.15, junto ao espectro da amostra não lixiviada.

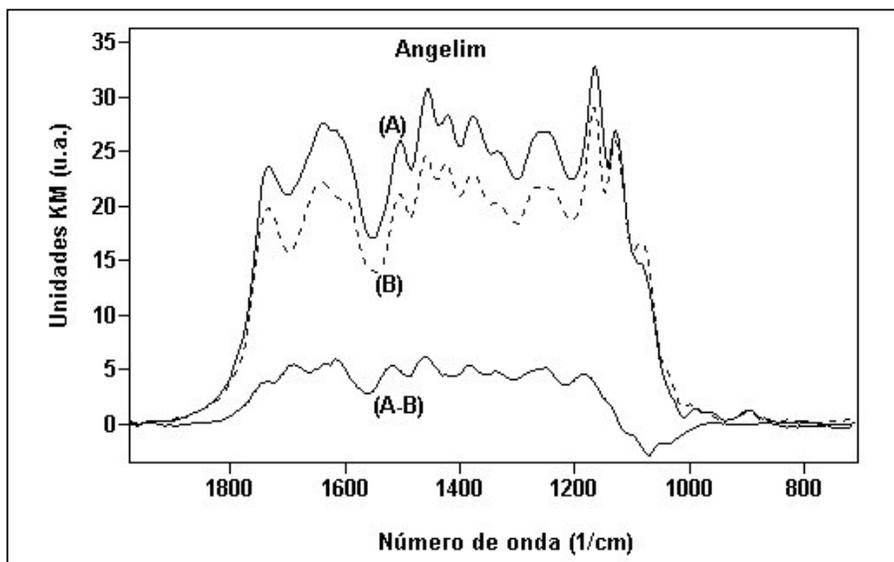


Figura III.15 Amostras de blocos de angelim vermelho (A) não-lixiviado, (B) lixiviado e (A-B) a curva resultante da diferença dos dois espectros.

Novamente, o espectro resultante apresenta bandas que também são observadas para a madeira. No entanto, deve-se ressaltar que os espectros da diferença nas Figuras III.14 e III.15 são muito parecidos, especialmente, no que diz respeito às intensidades relativas das bandas em 1743, 1708, 1620, 1511 e 1465 cm^{-1} , sugerindo que estes modos estão associados às mesmas estruturas que foram extraídas no experimento anterior.

III.3.5 O efeito da lixiviação na madeira irradiada

Com a intenção de obter informações sobre a natureza química dos compostos fotodegradados solúveis em água, foram feitos os espectros da diferença (amostra irradiada 200 h e lixiviada – amostra irradiada 200 h) do angelim vermelho (Figura III.16) e do marupá (Figura III.17). Em comum, os espectros resultantes do angelim e do marupá apresentam uma banda negativa com máximo próximo a 1752 cm^{-1} . Este pico refere-se à eliminação de compostos de baixo peso molecular, contendo grupos carbonílicos e carboxílicos que são facilmente removíveis pela água.

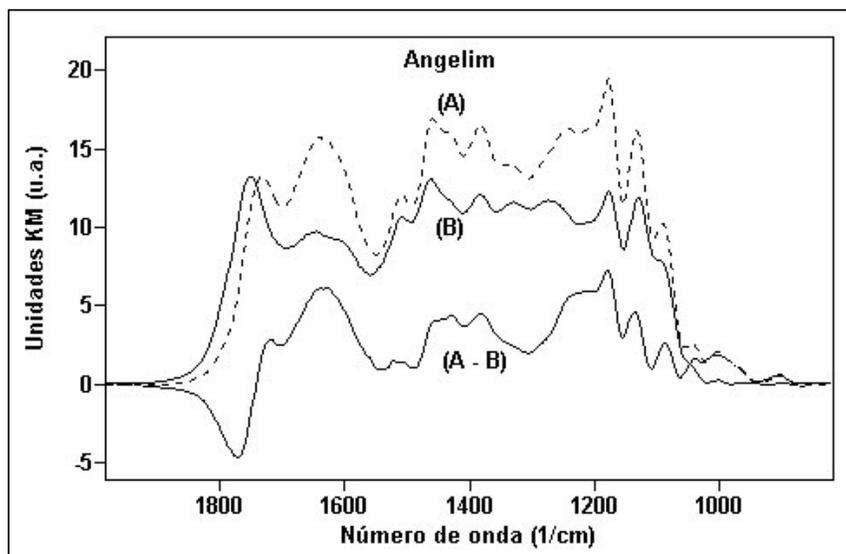


Figura III.16 Espectro da diferença (A-B) do angelim vermelho entre (A) amostra irradiada por 200 h e lixiviada e (B) amostra irradiada por 200 h ($\lambda_{\text{irr}} = 350 \text{ nm}$).

No entanto, no espectro resultante aparecem bandas positivas características da celulose em 1433, 1171 e 1088 cm^{-1} , o que não possui significado devido às distorções do DRIFT nessa região e é indicativo para que, no caso específico das madeiras, os espectros DRIFT resultantes sejam analisados com cautela. Para as bandas próximas a 1100 cm^{-1} , as anomalias dos espectros DRIFT obtidos diretamente de lâminas de madeira devem ser consideradas como possíveis causas do aparecimento desses picos positivos, conforme discutido nos itens III.1 (p. 26) e III.3.4 (p. 47). Nesse caso, a relação de concentração do analito e a intensidade da banda dada pela equação de Kubelka Munk (Equação II.1) deixa de existir. Outro fator que também deve ser lembrado é que a irradiação UV e a lixiviação modificam a superfície original da madeira, tornando-a mais áspera (Fengel e Weneger, 1984).

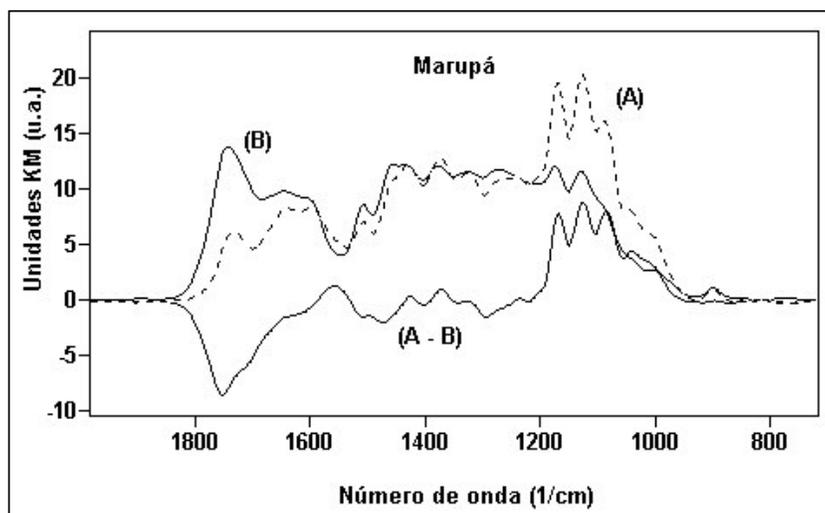
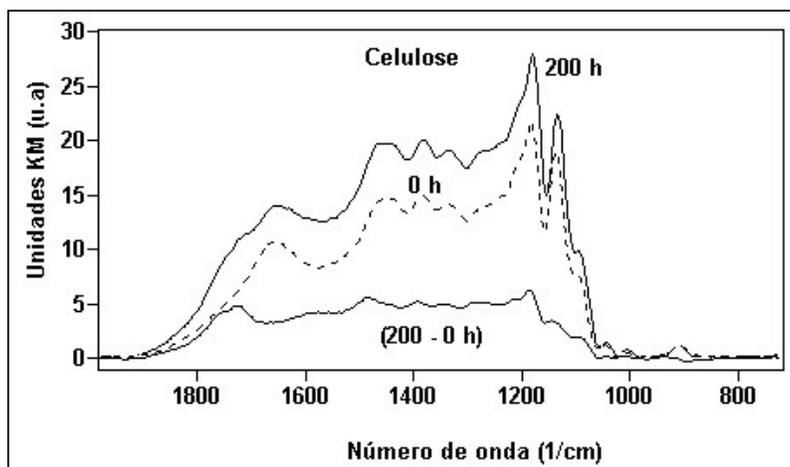


Figura III.17 Espectro da diferença (A-B) do marupá entre (A) amostra irradiada por 200 h e lixiviada e (B) amostra irradiada por 200 h ($\lambda_{\text{irr}}=350$ nm).

III.3.6 A participação dos polissacarídeos no processo de decomposição da madeira

Para monitorar a fotodecomposição da celulose pura e das holoceluloses (hemiceluloses + celulose) isoladas de cada espécie, as pastilhas de cada um desses



componentes foram submetidas ao tratamento com UV. As Figuras III.18 e III.19 ilustram o efeito após 200 h de radiação ($\lambda_{\text{emissão}} = 253,7; 300 \text{ e } 350 \text{ nm}$). Nesse caso, a holocelulose foi obtida a partir do angelim vermelho e exemplifica o comportamento das holoceluloses das outras madeiras.

Figura III.18 Efeito de 200 h de irradiação UV ($\lambda_{\text{irr}} = 253,7; 300 \text{ e } 350 \text{ nm}$) na celulose pura microcristalina.

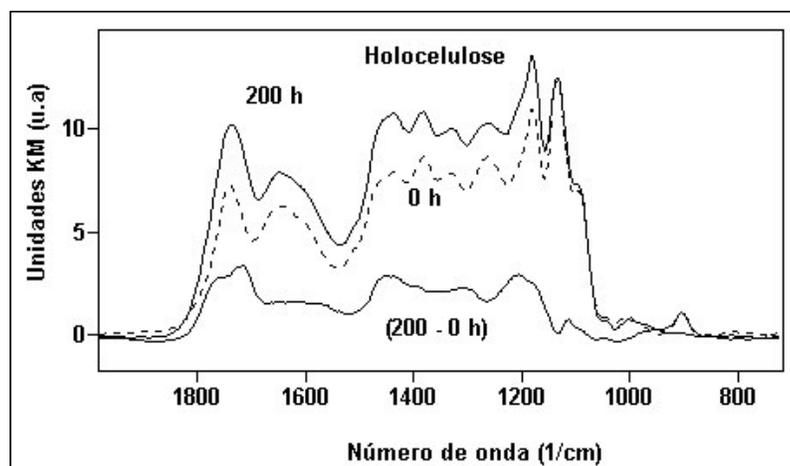


Figura III.19 Efeito de 200 h de irradiação UV ($\lambda_{\text{irr}} = 253,7; 300 \text{ e } 350 \text{ nm}$) na holocelulose (celulose + hemicelulose) do angelim vermelho.

Em ambos os casos, a luz UV provocou aumento da intensidade em toda a faixa espectral investigada. No espectro resultante, o pico da celulose em 1654 cm^{-1} desloca-se para 1723 cm^{-1} e apresenta um ombro próximo em 1750 cm^{-1} . Para a holocelulose, a banda em 1737 cm^{-1} é dividida em duas bandas, uma em 1715 cm^{-1} de intensidade maior e outra em 1763 cm^{-1} . Essas duas bandas também apareceram no espectro resultante da garapeira e do marupá, como visto na Figura II.9. Comparando as ilustrações dos dois polissacarídeos, verifica-se que somente as hemiceluloses, da holocelulose, colaboram com o aumento da banda de formação da carbonila em 1730 cm^{-1} . A celulose parece ser responsável pelo incremento na intensidade dos picos localizados em 1180 e 1135 cm^{-1} , que são aparentes também no espectro da madeira.

A decomposição das ligninas pelo UV não pode ser monitorada, uma vez que as pastilhas desfazem-se facilmente ao serem submetidas ao tratamento.

III.3.7 Efeito do comprimento de onda da fonte de irradiação

Com o objetivo de verificar o comportamento da madeira para outras radiações UV, a fonte de irradiação de 350 nm (UV-A) foi substituída por outras que emitiam em 300 nm (UV-B) ou $253,7\text{ nm}$ (UV-C). As medidas foram feitas após 100 h de irradiação. Neste estudo, foi usado somente o marupá e o angelim vermelho, madeiras que apresentaram o menor e o maior conteúdo de extrativo, respectivamente. Os espectros do marupá e do angelim vermelho podem ser vistos na Figura III.20 e na Figura III.21, respectivamente.

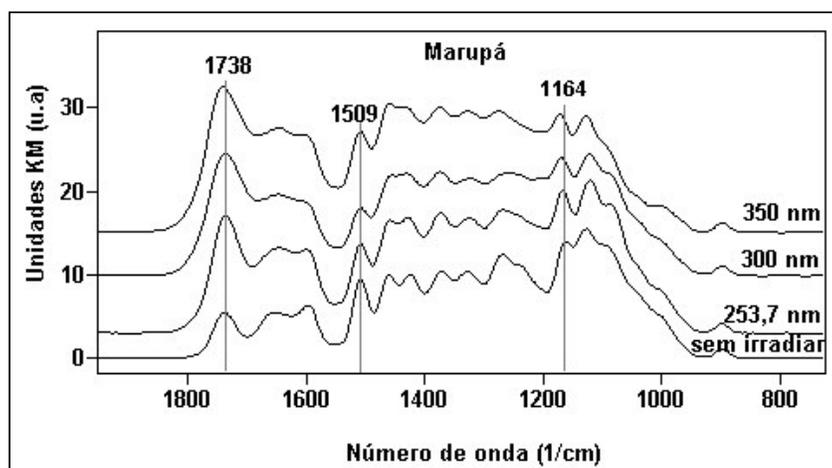


Figura III.20 Efeito da mudança do comprimento de onda da radiação UV no marupá.

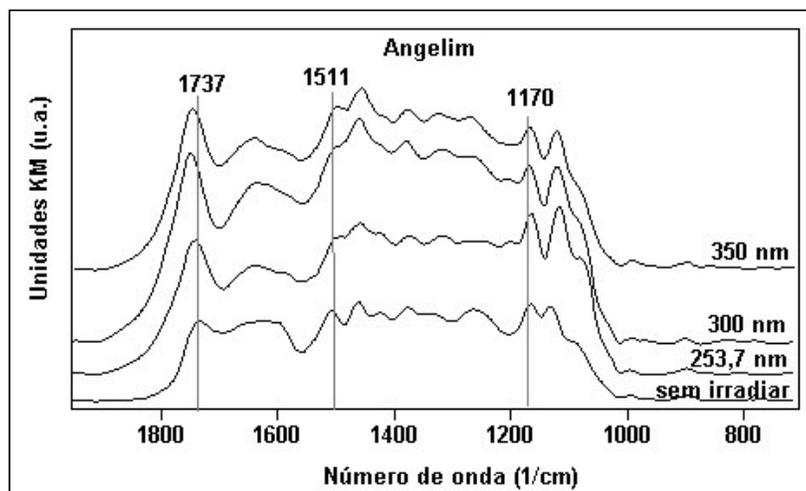


Figura III.21 Efeito da mudança do comprimento de onda da radiação UV no angelim.

Pelos espectros, pode-se observar que as mudanças de intensidade sempre ocorreram nas mesmas regiões, independentemente do comprimento de onda utilizado durante a irradiação. Para mensurar as variações de cada banda, partiu-se de espectros normalizados (pela banda em 899 cm^{-1}) e elaborou-se a Tabela III.6. Os valores expressos nessa tabela foram encontrados igualando-se à unidade todas as bandas da madeira não-irradiada, o que permite uma melhor visualização das alterações ocorridas em cada delas.

Tabela III.6 Efeito do comprimento de onda (λ) da fonte de UV para 100 h de irradiação (intensidades normalizadas em relação à banda em 899 cm^{-1}).

Fonte de irradiação (nm)	Marupá		Angelim	
	1736 cm^{-1}	1508 cm^{-1}	1736 cm^{-1}	1508 cm^{-1}
não-irradiada	1,00	1,00	1,00	1,00
350	2,64	0,70	2,30	0,58
300	2,39	0,46	3,68	0,59
253,7	2,36	0,79	1,93	0,57

Verifica-se que o comprimento de onda que causou maior dano às ligninas do marupá foi a irradiação em 300 nm, no entanto, o comprimento de onda em 350 nm favoreceu a decomposição das hemiceluloses e dos extrativos.

O maior conteúdo de extrativos na madeira do angelim vermelho, provavelmente, foi responsável pelo comportamento diferente dessa madeira em relação ao marupá. Por exemplo, enquanto a formação da carbonila foi nitidamente favorecida pela irradiação em 300 nm, onde a intensidade da banda em 1736 cm^{-1} é o triplo do valor inicial, a intensidade da banda das ligninas apresentou valores quase constantes. Isto sugere que os extrativos e as hemiceluloses são os primeiros a sofrerem decomposição e inibem a degradação das ligninas.

Interessante notar, com relação ao angelim irradiado em 253,7 nm, que, embora a banda da lignina em 1508 cm^{-1} sofresse decréscimo da intensidade próximo ao verificado nos outros comprimentos de onda (cerca de 43%), a formação de compostos com grupo carbonílico foi relativamente menor. Portanto, nesse comprimento de onda, o efeito protetor dos extrativos sobre as ligninas parece ser menor.

III.3.8 Correlações entre as técnicas DRIFT e a espectrocolorimetria

Apesar da degradação da superfície da madeira por UV poder ser observada pelas variações das características físicas, como perda de brilho (Tolvaj, 1992/1) e mudança de cor (Camargos e Gonzalez, 2001; Pastore, Oliveira e Rubim, 2004), ou pelas mudanças das características químicas, como espectroscopia de absorção UV-visível (Dirckx et al, 1992) e infravermelho médio (Anderson, 1991), trabalhos que fazem associações entre duas dessas técnicas são bastante raros (Müller, 2003). Estudos feitos com a madeira *Picea excelsa* L. (abeto) mostraram que o fotoamarelecimento provocado por radiação UV>300 nm e detectado por UV-vis correlaciona-se muito bem com a degradação das ligninas detectada por infravermelho.

Assim, para verificar o desempenho das quatro madeiras tropicais, a variação da intensidade máxima de uma determinada banda – obtida por DRIFT – foi plotada em função da variação total da cor da madeira (ΔE^*) – obtida por espectrocolorimetria –, como mostram os gráficos das Figuras III.22 (A) e (B).

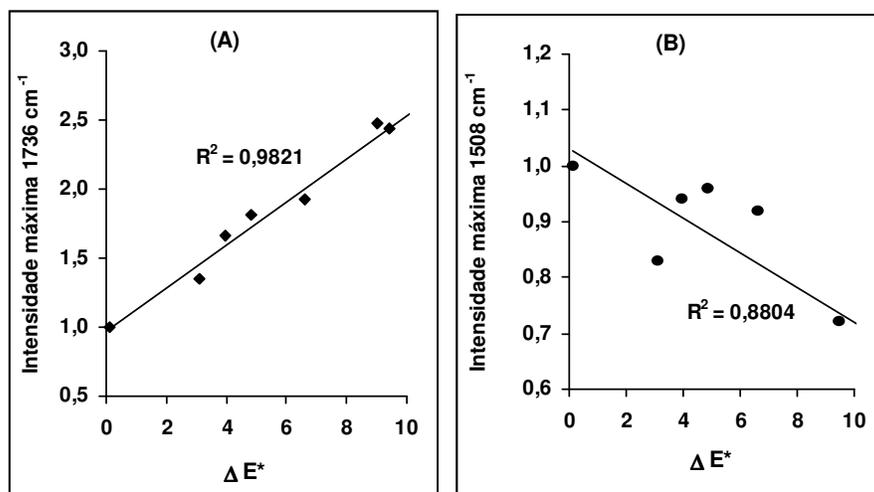


Figura III.22 Variação da intensidade máxima das bandas (A) 1736 cm^{-1} e (B) 1508 cm^{-1} , em função da variação total de cor ΔE^* para o marupá irradiado com luz UV em 350 nm.

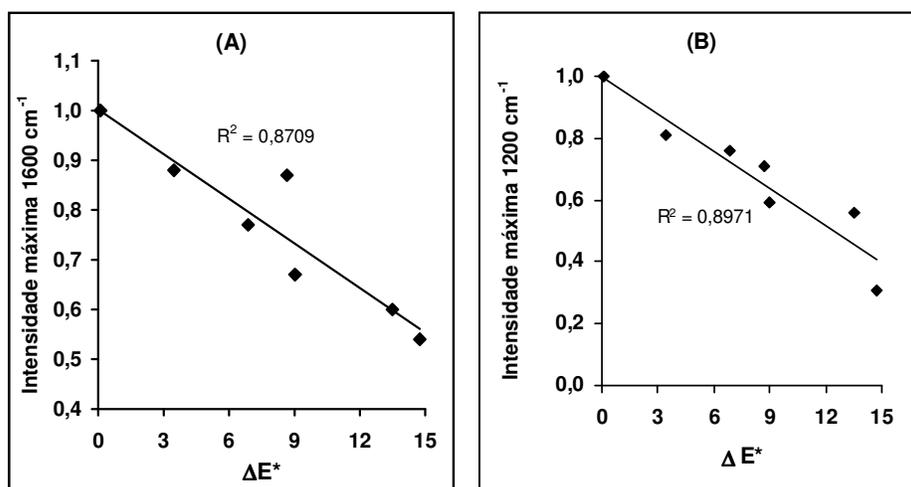


Figura III.23 Variação da intensidade máxima das bandas (A) 1600 cm^{-1} e (B) 1200 cm^{-1} , em função da variação total de cor ΔE^* para o marupá irradiado com luz UV em 300 nm.

Nas condições experimentais utilizadas, o marupá foi a única madeira que apresentou o ΔE^* variando linearmente com o aumento da intensidade na banda da carbonila [Fig. II.23 (A)] e com o desaparecimento da banda da ligninas [Fig. II.23 (B)], durante 100 h de irradiação UV. Além disso, a linearidade entre as duas técnicas foi mantida, após modificar o comprimento de onda da fonte de irradiação de 350 nm para 300 nm tanto para a banda em 1736 cm^{-1} ($R^2 = 0,8088$), como para o pico em 1508 cm^{-1} ($R^2 = 0,8796$). Para corroborar esses resultados, outras duas bandas, também relacionadas com a degradação das ligninas, puderam ser associadas com ΔE^* , como é mostrado na Figura III.23.

Retomando a equação da variação total de cor $\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$, onde ΔL^* é a luminosidade e Δa^* e Δb^* são as coordenadas cromáticas, verifica-se para o marupá que as contribuições mais expressivas para ΔE^* são dadas por ΔL^* e por Δb^* (Δb^* positivo significa deslocamento para o amarelo). Como exemplo, após dez horas de tratamento com luz UV em 300 nm, encontram-se valores de $\Delta L^* = -4,53$; $\Delta a^* = 2,25$ e $\Delta b^* = 9,03$. Estes resultados sugerem que a decomposição das ligninas e a formação de compostos com grupos carbonílicos estão correlacionadas com o amarelecimento da madeira. Este amarelecimento da madeira foi atribuído por Leary (1965) e, posteriormente, por Müller (2003) a estruturas do tipo *o*- e *p*-quinonas, formadas pela quebra da cadeia lateral dos radicais fenólicos que são produzidos pela interação da radiação UV com grupos fenólicos hidroxilados da ligninas (Hon, 2001).

Como descrito anteriormente, somente a madeira marupá apresentou correlações lineares entre as variações de coloração e a variação de intensidade de bandas de absorção no infravermelho, associadas a estruturas químicas de sua superfície. Esta observação deve estar associada ao fato de os extrativos presentes nas outras madeiras estudadas concorrerem pela absorção da luz UV com os grupos cromóforos das ligninas e causarem mudança no curso das

reações fotoquímicas. Os extrativos, assim como as ligninas, degradam-se antes da celulose e da hemicelulose por possuírem quantidade muito maior de grupos cromóforos (grupo hidroxila fenólica, duplas ligações, grupos carbonílicos etc.) e, conseqüentemente, absorverem uma quantidade de energia maior. Hon (2001) menciona o fato de que o fóton de energia absorvido pela celulose poder ser transferido para as ligninas, devido a sua estrutura fenólica.

III.4 Conclusões

As mudanças nos espectros IR das superfícies das madeiras provam que a luz UV modificou a estrutura química da madeira, por meio da decomposição das ligninas e da formação de compostos contendo grupos carbonílicos.

A espectroscopia DRIFT na faixa do infravermelho médio é um método adequado para acompanhar a fotodecomposição da superfície de madeiras, podendo ser utilizado em experimentos de intemperismo.

A vantagem da espectroscopia de IR sobre o método de espectrocolorimetria é que, enquanto este último detecta somente a variação da cor, o IR fornece informação mais detalhada sobre quais os componentes da madeira que estariam sendo modificados pela ação da luz UV.

A velocidade de decomposição da superfície da madeira é característica de cada uma das espécies estudadas. Foi possível verificar que tanto os extrativos, como as hemiceluloses contribuem com a formação de compostos contendo o grupamento carbonílico. Além disso, os resultados obtidos mostram que os extrativos têm o papel de agentes supressores da fotoxidação.

As madeiras do angelim vermelho, do jatobá, da garapeira e do marupá não se enquadraram nos critérios de classificação taxonômica (angiosperma e gimnosperma) de madeiras de clima temperado.

O comportamento do jatobá, após irradiação com ultravioleta, foi bastante diferenciado, possivelmente, devido à presença de óleo resina na madeira.

A diferença total de cor ΔE^* ou o amarelecimento do marupá causado pelo tratamento da radiação UV pode ser correlacionado muito bem à degradação das ligninas monitorada por DRIFT.

III.5 Referências bibliográficas

AGARWAL, U.P. An overview of Raman spectroscopy as applied to lignocellulosic materials. In: ARGYROPOULOS, D.S. **Advances in lignocellulosics characterization**. Atlanta: TAPPI Press, 1999.

AGARWAL, U.P.; RALPH, S.R. FT-Raman spectroscopy of wood: identifying contributions of lignin and carbohydrate polymers in the spectrum of black spruce (*Picea mariana*). **App. spectrosc.**, v. 51, n.11, p. 1648-1655, 1997.

ANDERSON, A.E.; PAWLAK, Z.; OWEN, N. L.; FEIST, W.C. Infrared studies of wood weathering. Part I. softwoods. **App. Spectroscopy**, v. 45 (4), p. 641-647, 1991a.

ANDERSON, A.E.; PAWLAK, Z.; OWEN, N. L.; FEIST, W.C.. Infrared studies of wood weathering. Part II. Hardwoods. **App. Spectroscopy**, v. 45 (4), p. 648-652, 1991b.

ANDERSON, T., WEAVER, F.W.; OWEN, N.L. Anomalies in diffuse reflectance infrared spectra of wood and wood polymers. **J. Mol. Structure**, v. 249, p. 257-275, 1991.

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

COLOM, X.; CARRILO, F.; NOGUÉS, F.; GARRIGA, P. Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 53, p. 543-549, 2003.

DIRCKX, O.; TRIBOULOT-TROUY, M.C.; MERLIN, A; DEGLISE X. Modifications de la couleur du bois d'*Abies grandis* exposé à la lumière solaire. **Ann. Sci. For.**, v. 49, p. 425-447, 1992.

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

FRANCIS, J.K. **English-Portuguese equivalents of forestry and conservation terms.** General technical report SO-109. Saurthen Forest Experiment Station. USDA.FS, 1994.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood – chemistry ultrastructure reactions.** New York: Walter de Gruyter, 1984.

HERGET, H.L. Infrared spectra. In: **Lignins – occurrence, formation, structure and reactions.** Ed. K.V.Sarkanen e C.H. Ludwig. Wiley Interscience. New York, 1971.

HORN, B.A.; QIU, J.; OWEN, N.L.; FEIST, W.C. FT-IR studies of weathering effects in western redcedar and southern pine. **App. Spectroscopy**, v. 48(6), p. 662-668, 1994.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO – IPT. **Madeiras da reserva florestal de Curuá-una, Estado do Pará: caracterização anatômica, propriedades gerais e aplicações.** Belém. SUDAM, 1981.

KOŠIKOVÁ, B.; TOLVAJ, L. Characterization of lignin fractions isolated from photodegraded wood (*Populus grandis*). **Wood research**, v. 43, p. 19-28, 1998.

KOŠIKOVÁ, B.; SASINKOVÁ, V.; TOLJAV, L.; PAPP, G.; SZATMÁRI, S.; NAGY, T. Effect of UV-laser irradiation on structural changes of maplewood lignin-polysaccharide complex. **Wood research**, v. 46, p. 11-18, 2001.

MAGALHÃES, W.L.E.; PEREIRA, J.C.D.; BOLZON MUNIZ, G.I.; KLOCK, U.; SILVA, J. R.M. da. Determinação de propriedades de madeira através do infravermelho próximo. In: CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 8., 2003, São Paulo. Benefícios, produtos e serviços da floresta: oportunidades e desafios do século XXI: **Anais...** São Paulo: Sociedade Brasileira de Silvicultura: Sociedade Brasileira de Engenheiros Florestais, 2003.

MATUANA, L.M.; BALATINECZ, J.J.; SODHI, R.N.; PARK, C.B. Surface characterization of esterified cellulosic fibers by XPS and FTIR spectroscopy. **Wood Sci. Technol**, v. 35, p. 191-201, 2001.

MAZET, J.F., TRIBOULOT-TROUY, M.C.; MERLIN, A.; JANIN, G.; DEGLISE, X. Modification de couleur du bois de chênes européens exposés à la lumière solaire. **Ann. Sci. For**, v. 50, p. 119-146, 1993.

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

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

MOORE, A.K.; OWEN, N. L. Infrared spectroscopic studies of solid wood. **App. Spectroscopy. Reviews**, v. 36 (1), p. 65-86, 2001.

NAULT, J.R.; MANVILE, J.F. Differentiation of some Canadian coniferous woods by combined diffuse and specular reflectance Fourier transform infrared spectrometry. **Wood Fiber Sci.**, v. 24, p. 424-431, 1992.

NAULT, J.R.; MANVILE, J.F. Species differentiation of two common lumber mixes by diffuse reflectance Fourier transform infrared (DRIFT) spectroscopy. **Wood Fiber Sci.**, v. 29, p. 2-9, 1997.

NUOPPONEN, M.; VUORINEN, T.; JÄMSÄ, S.; VIITANIEMI, P. The effects of heat treatment on the behavior of extractives in softwood studied by spectroscopic methods. **Wood Sci. Technol.**, v.37, p.109-115, 2003.

OWEN, N.L.; D.W.THOMAS. Infrared studies of hard and soft woods. **App. Spectroscopy**, v. 43 (3), p. 451- 455, 1989.

PANDEY, K.K. A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. **J. Applied Polymer Science**, v. 71. p. 1969-1975, 1999.

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

SCHULTZ, T.P.; TEMPLETON, M.C.; MCGINNIS, G.D. Rapid determination of lignocellulose by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectrometry. **Anal. Chem.**, v. 57, p. 2867-2869, 1985.

TOLVAJ, L. Discoloration and deterioration of wood surface by ultraviolet light. **Wood structure and properties'94. The second international symposium**. September 5 – 9, 1994. Zvolen. Slovakia.

TOLVAJ, L. E.; O. FAIX. Artificial ageing of wood monitored by DRIFT spectroscopy and CIE L*a*b* color measurements. **Holzforschung**, v. 49, p. 397-404, 1995.

TOLVAJ, L.; BARTA, B.; MOLNAR, S.; BERKESI, O.; NAGY, T.; SZATMARI, S. PAPP, G. UV-laser induced photodegradation of lignin impregnated into cellulose plate. In: **Acta Facultatis Ligniensis**, Environment and wood science. Ed. I. Peszlen. Sopron. Hungary, p. 51-54.

TOLVAJ, L.; PREKLET, E.; BARTA, E.; PAPP, G.. Dependence on light sources of the artificial photodegradation of wood. **Workshop High Performance Wood Coating**. June 18 – 19, 2001. Paris. France.

IV. A ESPECTROSCOPIA RAMAN E A MADEIRA

IV.1 Revisão bibliográfica

O estudo de materiais lignocelulósicos por espectroscopia Raman teve seu início em 1984, bem mais recente, quando comparado com a espectroscopia no infravermelho. Os principais motivos desse atraso são o alto custo da instrumentação, o fato de que materiais dessa natureza, quando excitados por *lasers* que emitem no visível, geram fluorescência induzida por *laser* (LIF), maior obstáculo a ser transposto, e aquecimento, que causa decomposição da amostra (Kenton e Rubinovitz, 1990; Agarwal, 1999). A seção de choque para o espalhamento Raman é muito inferior à da fluorescência. Assim, o sinal Raman fica parcial ou totalmente encoberto pela intensa fluorescência das amostras, contendo lignina e algumas impurezas, quando a excitação é feita na região do visível. Até o início da década de 80, os *lasers* mais acessíveis só emitiam na região visível do espectro eletromagnético, razão pela qual as publicações restringiram-se a estudos da celulose (que não é afetada pelo LIF), conduzidos por Atalla (Agarwall, 1999), que tem o mérito de ter sido o primeiro a propor tabela de atribuições espectrais para esse componente da madeira. Outras publicações

referem-se aos estudos das paredes celulares de vegetais e das orientações da lignina feitos usando a microsonda Raman (Raman-microprobe). Nesta técnica, um microscópio é acoplado ao equipamento Raman convencional. A radiação *laser* incidente é focalizada na amostra por meio da objetiva do microscópio, a qual coleta a radiação espalhada (na configuração de restroespalhamento) e a transmite para a fenda, de entrada do monocromador (Agarwal e Atalla, 1986). Para obter espectros Raman com melhor qualidade, era necessário desenvolver e fazer uso de técnicas que extinguissem a fluorescência das amostras (Agarwal, 1999).

Os primeiros espectros Raman da lignina e de materiais contendo lignina foram publicados em 1984 por Atalla e Agarwall, graças ao desenvolvimento e à disponibilidade do método Raman com transformada de Fourier e da fonte *laser* emitindo em 1064 nm, portanto, no infravermelho próximo, o que eliminou os problemas com a LIF (Agarwal, 1999). A espectroscopia Raman passou, então, a ser aplicada, com certa moderação, nas análises de vários materiais de procedência florestal, como por exemplo, na classificação das madeiras coníferas e leguminosas, baseando-se nas diferenças de posição e intensidade de algumas bandas Raman observadas (Kenton e Rubinovitz, 1990; Evans, 1991; Lewis et al., 1994).

Em outro segmento de pesquisa, Agarwal e Ralph (1997) tentaram associar todas as características espectrais da madeira abeto preto (*black spruce*), uma conífera com baixo teor de extrativos, aos seus componentes principais, nominalmente, hemicelulose, celulose e lignina. Todo o estudo baseou-se em comparações com modelos isolados da lignina, mais de setenta, e da hemicelulose. A lignina foi isolada da madeira por duas metodologias consideradas menos agressivas à sua estrutura nativa: a *Milled Wood Lignin* – MWL (separação mecânica seguida de extração com uma mistura de dioxano e água – 24:1) e a MWL-enzima (separação mecânica seguida de tratamento com celulase). As características do espectro Raman do abeto preto foram atribuídas quase que integralmente à celulose e à

lignina, pois os autores verificaram que as contribuições da hemicelulose coincidiam com as da celulose, além de serem detectadas com muita dificuldade.

Ainda com o objetivo de gerarem informações básicas, necessárias para ampliar a utilização da técnica Raman na análise de produtos lignocelulósicos, Agarwal et al. (1999) compararam os espectros de ligninas do tipo MWL obtidas a partir de coníferas (abeto e *loblolly pine*), de leguminosas (álamo ou *aspen* e *sweet gum*) e de ligninas MWL, quimicamente modificadas por agentes branqueadores e por agentes de metilação, acetilação e hidrogenação. Os autores demonstraram que a maioria das características espectrais Raman das ligninas era comum para as coníferas e leguminosas e algumas diferenças nas intensidades somente poderiam ser explicadas se as hemiceluloses fossem levadas em consideração. As ligninas quimicamente modificadas serviram para auxiliar na interpretação do espectro da lignina *in natura*, pois as mudanças espectrais puderam ser relacionadas com as mudanças estruturais decorrentes das reações específicas.

A investigação vibracional de produtos florestais processados, principalmente, o papel obtido da polpa mecânica ou termomecânica, foi uma das áreas que mais se beneficiou com o advento da espectroscopia FT-Raman (Agarwal, 1999). Agarwal, Atalla e Forsskåhl (1995) monitoraram as mudanças induzidas pela luz UV na lignina, por meio da diminuição da intensidade da banda em 1654 cm^{-1} atribuída ao álcool coniferil e ao coniferaldeído. Posteriormente, a *p*-quinona foi identificada por Agarwall (1998) como um dos compostos responsáveis pelo fotoamarelecimento do papel, detectando uma banda em 1675 cm^{-1} , que surgia quando a polpa era tratada com radiação UV. A técnica FT-Raman também tem sido usada para testar a eficiência de sistemas de branqueamento da polpa (Weinstock et al., 1993; Vester et al., 2004) e como procedimento industrial alternativo de rotina para determinar o número kappa, que é um método clássico, moroso e indireto de controle do teor de lignina na polpa durante todas as fases de produção do papel (Ibraim et al., 1997; Agarwal et al., 2003).

O potencial da espectroscopia FT-Raman no campo dos materiais lignocelulósicos é muito vasto e sua exploração ainda está se iniciando, de acordo com Agarwal (1999), pois entende que essa técnica possui determinadas características peculiares que são extremamente vantajosas, como a microsonda Raman, que permite realizar análise estrutural *in situ* de microrregiões de um material heterogêneo, sem sofrer qualquer interferência da água presente na amostra, e, portanto, pode analisar amostras de madeira diretamente nas árvores, sem causar qualquer dano. Kihara et al. (2003) ressaltaram ainda que se torna cada vez mais importante o controle efetivo da qualidade e da quantidade da lignina nos plantios destinados para a produção de papel, considerando os altos custos envolvidos durante a fase de plantio das árvores, quando tecnologias inovadoras de propagação clonal, melhoramento genético etc. são empregadas rotineiramente para aumentar a produção.

É digno de nota o trabalho desenvolvido sobre o pau-brasil (*Caesalpinia echinata*) por Oliveira et al. (2002), que caracterizaram a brasilina e a brasileína, que são pigmentos responsáveis pela coloração vermelha intensa da madeira, pelas técnicas FT-Raman e infravermelho. As bandas Raman desses dois pigmentos foram usadas como biomarcadores⁶ e serviram de base para elaboração de protocolo ou chave de identificação de uma coleção de madeiras históricas visualmente similares pertencentes ao Jardim Botânico Real (Kew, Inglaterra), que foram coletadas em diferentes períodos e eram procedentes de diversos países (Edwards, Oliveira e Nesbitt, 2002). Com auxílio dos biomarcadores, foi possível separar as espécies *C. echinata* e a *C. sappan* e, na ausência deles, usando somente os espectros Raman, os gêneros *Haematoxylum* e *Caesalpinia* não puderam ser classificados.

Outros tipos de espectroscopia Raman, como a espectroscopia Raman Pré-ressonante e a espectroscopia Raman intensificada por superfície (SERS – *Surface*

⁶ Biomarcador: banda vibracional característica do composto que pode ser observada no espectro de uma matriz complexa.

Enhanced Raman Spectroscopy), foram utilizadas para estudar materiais lignocelulósicos ou seus modelos, porém o número de publicações atual é extremamente reduzido.

Na espectroscopia Raman Ressonante, as intensidades das linhas Raman associadas às vibrações mais simétricas podem ser aumentadas por um fator de cerca de dez vezes, quando o comprimento de onda do *laser* de excitação aproxima-se de uma transição eletrônica do analito (Skoog, 2002). Na revisão feita por Agarwal (1999), são citados dois trabalhos em que esta metodologia foi usada para estudar as paredes celulares de duas espécies florestais. Verificou-se que nenhum modelo de carboidrato e somente alguns modelos da lignina exibiram o efeito pré-ressonante com *laser* emitindo no visível ($\lambda = 514,5$ nm), porém incluíam a banda da lignina em 1595 cm^{-1} , o que inviabilizava a sua utilização em trabalhos quantitativos (Bond, 1991, citado por Agarwal, 1999). Agarwal e Atalla (1994) usaram o efeito Raman Pré-ressonante para quantificar os cromóforos remanescentes de polpas branqueadas, excitando alternadamente as amostras com *lasers* em dois comprimentos de onda (514,5 e 647,1 nm). A troca dos *lasers* permitia identificar as bandas que variavam e, com isso, foi possível detectar a presença de cromóforos e quantificá-los. Os autores puderam associar as contribuições espectrais em 1120, 1595, 1620 e 1654 cm^{-1} aos cromóforos.

Na espectroscopia Raman intensificada por superfície, o espalhamento Raman de determinadas moléculas adsorvidas em superfícies metálicas, especialmente preparadas, é intensificado cerca de 10^5 - 10^6 vezes (Rubim, 1993). Portanto, quando ocorre o efeito SERS, certos compostos podem ser detectados em nível de traços, porém nem todos os compostos exibem esse fenômeno (Skoog, 2002). Agarwall (1999) examinou vários modelos da lignina, no entanto, somente o coniferaldeído apresentou a intensificação. Mesmo assim, o autor ressaltou a necessidade de ampliação dos estudos, para explorar o potencial da técnica na detecção de subestruturas da lignina.

IV.2 Procedimento experimental

As mesmas amostras de madeira, em forma de pastilhas (2,53 cm de diâmetro e 0,3 cm de espessura) ou lâminas (4,00 x 1,50 x 0,15 cm) que foram utilizadas para obtenção dos espectros de cor (Cap. II) e no infravermelho (Cap. III), tratadas ou não com radiação UV, serviram para obter os espectros por Raman convencional, FT-Raman e espectroscopia infravermelho próximo com transformada de Fourier (NIR-FT).

Para verificar o efeito SERS, lâminas de angelim vermelho e marupá não-irradiadas e irradiadas com luz UV ($\lambda = 350$ nm por 200 h) tiveram suas superfícies recobertas com filme metálico de 10 nm de espessura, produzido por evaporação de ouro em vácuo (10^{-1} mbar). O instrumental usado foi um *Balzers SCD 050 Sputter Coater* (USA), que operava com gás argônio, distância de trabalho da amostra de 50 mm e corrente elétrica de 40 mA, durante 40 segundos.

Os espectros FT Raman foram obtidos, usando Interferômetro *Brucker Equinox 55* (*Brucker Instruments, Inc., Alemanha*). *Laser Nd:YAG* emitindo em 1064 nm com potência de 150 mW excitava a amostra, a luz espalhada era coletada em geometria de retroespalhamento (180°) e detectada por detector de Ge refrigerado com nitrogênio líquido, após atravessar divisor de feixe de quartzo. Os espectros são o resultado de média de 128 varreduras (interferogramas) com resolução nominal de 4 cm^{-1} .

Nas comparações quantitativas das bandas nos estudos sobre a degradação da superfície da madeira, em uma primeira abordagem, a altura da banda da celulose (899 cm^{-1}) foi utilizada para normalizar o espectro, por não ser susceptível à irradiação UV. Posteriormente, o sulfato de sódio anidro foi usado como padrão externo para compensar eventuais instabilidades do instrumento. Assim, imediatamente após finalizar cada espectro de madeira, era feito o espectro de sulfato de sódio e media-se a altura máxima da banda forte

em $993,76\text{ cm}^{-1}$. As alturas das bandas da celulose (900 cm^{-1}) e da lignina (1600 cm^{-1}) eram, então, normalizadas em relação à altura da banda do padrão externo.

Nos outros estudos desse trabalho, os espectros das amostras foram normalizados, tornando a banda em 1096 cm^{-1} igual à unidade, conforme sugerido por Agarwall e Ralph (1997). A preferência em utilizar essa banda justifica-se considerando que a intensidade do sinal Raman é bem mais fraca do que a do IR e a intensidade da banda em 1096 cm^{-1} é cerca de quatro vezes maior do que a em 900 cm^{-1} , o que diminui erros de medições da altura da banda.

Os espectros Raman convencionais foram obtidos no Laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da USP (LEM – IQ/USP), onde se utilizou um Sistema Raman Renishaw 3000, equipado com detector tipo CCD de alta performance. Microscópio *Olympus* BTH2, equipado com objetiva com fator de 80x, foi utilizado para focalizar o feixe do *laser* na amostra e coletar a radiação espalhada. Como fonte de excitação *laser*, utilizou-se a linha em $632,8\text{ nm}$ de *laser* de HeNe refrigerado a ar.

As medidas FT-Raman das madeiras recobertas com filme de ouro foram feitas também no LEM – IQ/USP, em instrumento FT-Raman com microscópio acoplado RFS 100/S (Ramanscope, da Bruker).

Os espectros NIR-FT (infravermelho próximo por transformada de Fourier) foram obtidos no Interferômetro *Bruker Equinox 55*, o mesmo usado para o FT-Raman, sendo o sinal coletado por meio de fibra ótica e detectado por detector de Ge. Cada espectro é a média de 32 varreduras, usando o ar como referência e resolução espectral de 8 cm^{-1} .

Os ajustes de linha base e a medição da altura da banda foram realizados, usando o programa GRAMS (Galactic Co.).

IV.3 Resultados e discussão

IV.3.1 Caracterização das madeiras por FT-Raman

Os espectros Raman das madeiras estudadas, assim como os de todos os outros materiais lignocelulósicos submetidos à radiação *laser* com excitação no visível, apresentaram intenso componente fluorescente (LIF), que encobria totalmente o espalhamento. Para exemplificar, a Figura IV.1 ilustra os espectros do angelim e do marupá obtidos tanto com equipamento convencional dotado de *laser* HeNe emitindo no visível ($\lambda = 632,8$ nm), como com equipamento FT-Raman com *laser* Nd:YAG emitindo no infravermelho próximo ($\lambda = 1064$ nm). É importante notar que a fluorescência provocada pelo *laser* é cerca de três a quatro ordens de grandeza mais intensa do que o espalhamento obtido para as madeiras e que, para a madeira rica em cromóforos, como no caso do angelim, a fluorescência é ainda mais exacerbada.

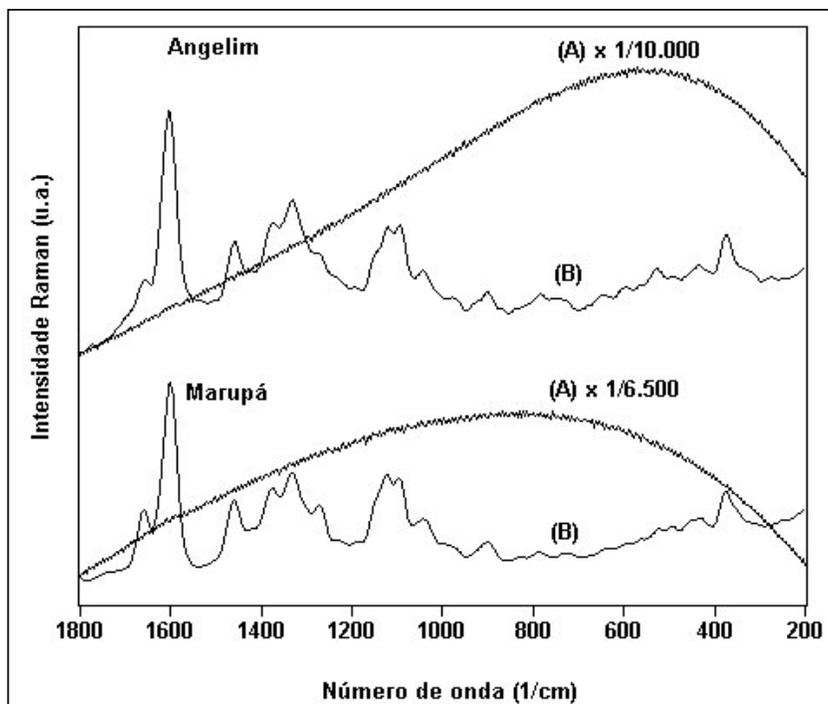


Figura IV.1 Espectros Raman obtidos com (A) instrumento convencional e *laser* HeNe ($\lambda = 632,8$ nm) e (B) instrumento FT-Raman e *laser* Nd:YAG ($\lambda = 1064$ nm).

Os espectros DRIFT e FT-Raman do marupá podem ser comparados na Figura IV.2. Desta ilustração, pode-se destacar que na região do estiramento C-H o espectro DRIFT do marupá apresenta apenas uma banda larga cerca de 2940 cm^{-1} , enquanto que no espectro Raman aparecem três bandas, em 3068 , 2938 e 2898 cm^{-1} . No entanto, as bandas mais utilizadas no DRIFT, a da carbonila (1739 cm^{-1}) e da lignina (1508 cm^{-1}), ou têm a intensidade muito fraca ou não são observadas no espectro Raman.

A região entre $1800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ é a que possui mais informações a respeito da lignina, pois as vibrações de estiramento do $\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\nu(\text{C}=\text{O})$ dos anéis aromáticos contribuem com a banda forte em 1600 cm^{-1} . A grande vantagem dessa banda é que ela é constituída somente por contribuições da lignina e isso permite a sua aplicação quantitativa direta, quando os parâmetros experimentais e instrumentais estão fixados, como por exemplo, a potência do *laser*. Desse modo, a intensidade Raman do pico é proporcional à concentração da espécie a ser analisada (Skoog, 2002).

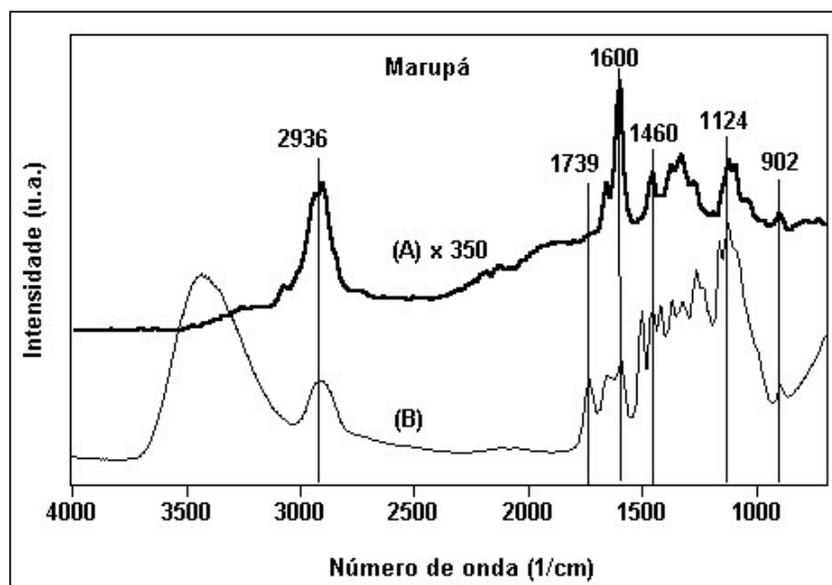


Figura IV.2 Espectro do marupá obtido com (A) FT-Raman e com (B) DRIFT.

No espectro DRIFT, a banda em 1600 cm^{-1} encontra-se muito próxima de outra localizada em 1650 cm^{-1} , que é atribuída à deformação angular da H_2O , o que faz que seja inviabilizada para medidas quantitativas. Do mesmo modo, a banda em 1510 cm^{-1} , que na técnica DRIFT é utilizada para avaliar a decomposição da lignina, no FT-Raman apresenta baixa intensidade, além de sofrer interferência da banda vizinha em 1460 cm^{-1} .

Comparando os espectros FT-Raman das madeiras estudadas, na Figura IV.3, percebe-se que todas seguem mesmo padrão, como ocorreu nos espectros DRIFT, e algumas pequenas diferenças podem ser notadas na região com número de onda abaixo de 1800 cm^{-1}

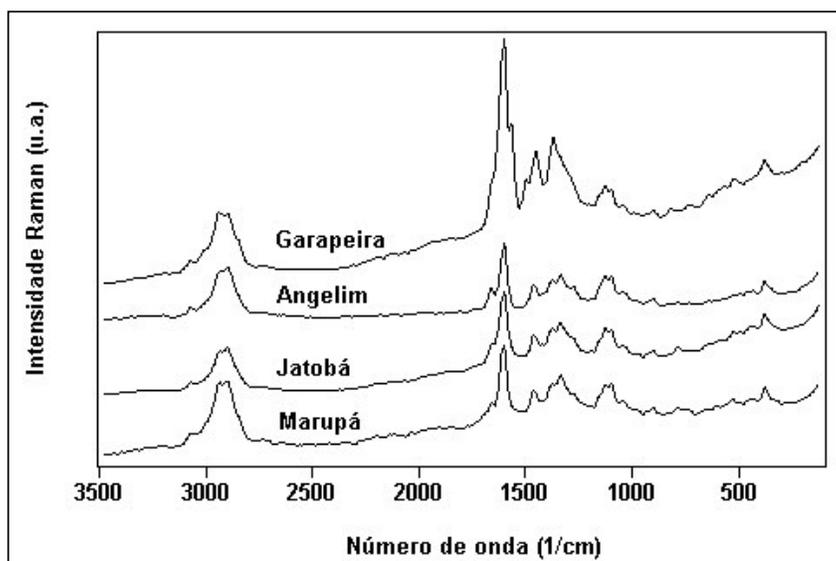


Figura IV.3 Espectros FT-Raman das quatro madeiras tropicais estudadas.

As madeiras mais escuras apresentam espectro FT-Raman com ruído não-aleatório, ou seja, reproduzível, na região entre 1900 e 2400 cm^{-1} . Em madeiras mais escuras, a amostra é localmente aquecida pela radiação *laser* incidente e o vapor d'água gerado absorve parte da radiação espalhada. A Figura IV.4 mostra espectro de transmissão (rotação-vibração) do vapor d'água na região do primeiro harmônico do modo de estiramento OH. Os máximos para os ramos R e Q aparecem em 7342 e 7232 cm^{-1} , respectivamente. Para poder comparar este

espectro com os espectros Raman das madeiras de jatobá e marupá (ver Figura IV.4), ele foi modificado de modo a computar o deslocamento Raman para estas absorções, considerando a radiação *laser* excitante em $9398,5 \text{ cm}^{-1}$ (1064 nm). Neste caso, os máximos para os ramos R e Q aparecem em 2057 e 2167 cm^{-1} , respectivamente. Note que as bandas de rotação-vibração do primeiro harmônico do modo do estiramento O-H da água coincidem com a localização do ruído observado entre 1900 e 2400 cm^{-1} do espectro Raman e que o ruído é maior para a amostra de madeira mais escura (jatobá).

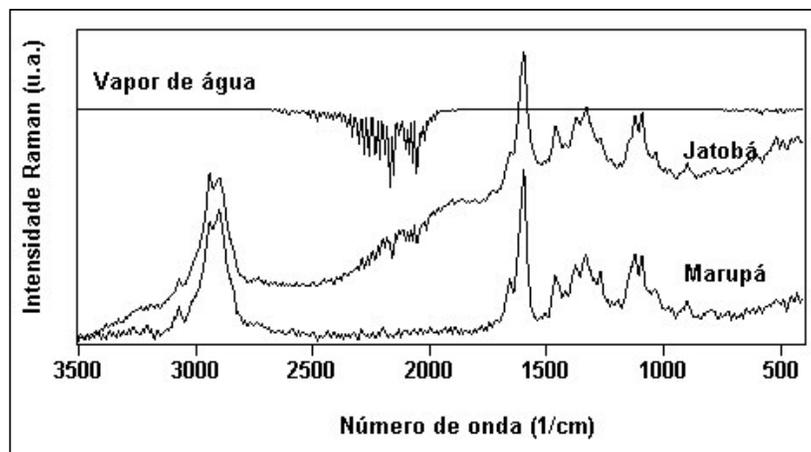


Figura IV.4 Espectros FT-Raman do marupá e do jatobá, indicando o ruído, e o espectro NIR, indicando o primeiro harmônico do vapor de água.

A Figura IV.5 ilustra as contribuições de dois componentes da madeira, da celulose pura microcristalina e da holocelulose, no espectro da madeira. Na Tabela IV.1, encontram-se as bandas Raman observadas nos espectros das quatro madeiras tropicais e respectivas atribuições, baseando-se no trabalho de Agarwall e Ralph (1997), para a conífera denominada abeto preto. Esses autores verificaram que as contribuições da hemicelulose (glucomanas + xilanas) ao espectro Raman da madeira eram mínimas, devido a dois fatores: a baixa concentração da hemicelulose e a sua não-cristalinidade, diferenciando-se das bandas agudas e intensas da celulose, que é um polímero cristalino altamente organizado. Por meio de estudos comparativos com mais de 70 modelos representando várias unidades estruturais das

ligninas, Agarwall e Ralph puderam associar as características espectrais do abeto a dos polímeros da lignina e dos carboidratos.

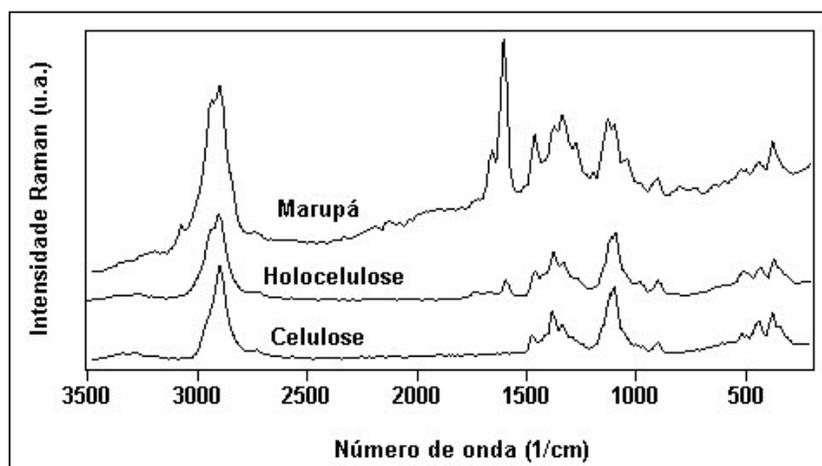


Figura IV.5 Espectros FT-Raman do marupá, da holocelulose e da celulose pura

Tabela IV.1 Posições das bandas e atribuições dos espectros Raman das madeiras estudadas.

<i>Dinizia excelsa</i> (angelim) cm^{-1}	<i>Apuleia molaris</i> (garapeira) cm^{-1}	<i>Hymenaea courbaril</i> (jatobá) cm^{-1}	<i>Simaruba amara</i> (marupá) cm^{-1}	Atribuição ^{1,2}	Espécie Química ²
3068	3068	3068	3072	$\nu(\text{C-H})$	lignina
2938	2939	2899	2936	$\nu_s(\text{CH})$	lignina
2848	2842	2846	2845	$\nu(\text{CH})$ e $\nu(\text{CH}_2)$	celulose
1657	1655	1654	1659	$\nu(\text{C=O})$; $\nu(\text{C=C})$ ou $\delta(\text{HOH})$	lignina
1603	1602	1600	1600	$\nu(\text{C=C})$ [anel aromático]	lignina
1504		1505	1505	$\nu(\text{C=C})$ [anel aromático]	lignina
1459	1450	1459	1460	$\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$ e $\delta(\text{HOC})$	celulose
1420		1422	1420		lignina
1374	1370	1375	1374	$\delta_{\text{s}}(\text{CCH})$; $\delta_{\text{s}}(\text{HCO})$ e $\delta_{\text{s}}(\text{HOC})$	celulose
1333	1333	1334	1333	$\delta(\text{OH})$; $\delta(\text{CCH})$ e $\nu(\text{C-OH})$	celulose
1193	1194	1190	1191	$\nu(\text{C-O})$	lignina
1147	1148	1151	1151	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$	celulose
1121	1124	1122	1124		celulose
1095	1095	1096	1096		celulose
1042	1036	1042	1042		celulose
970	988	971	971		celulose
901	897	900	902		celulose
785		780	786		lignina
739	732	731	732		lignina
596	595	595	595		lignina
527	515	522	524	$\delta_{\text{as}}(\text{CH})$	celulose
375	376	375	376		celulose

Nota 1 - ν_s : estiramento simétrico; ν_{as} : estiramento assimétrico e δ : deformação angular no plano.

Nota 2 - Agarwal e Ralph, 1997.

IV.3.2 Tentativas para observar as modificações das superfícies das madeiras irradiadas por luz UV

Baseando-se nos trabalhos com polpa de papel, foram feitas diversas tentativas para averiguar se as modificações ocasionadas pela radiação UV na superfície das madeiras também podiam ser monitoradas por espectroscopia Raman. Em analogia aos resultados obtidos com DRIFT, normalizou-se o espectro pela banda da celulose em 900 cm^{-1} , porém sem sucesso, pois os resultados não eram reprodutíveis. Partiu-se, então, para padrão externo, conforme sugerido por Mendes et al. (2003), para análise quantitativa via FT-Raman, utilizando a banda intensa em $993,76\text{ cm}^{-1}$ do sulfato de sódio anidro. Dessa maneira, pôde-se observar que as oscilações espectrais eram causadas pela instabilidade do próprio equipamento.

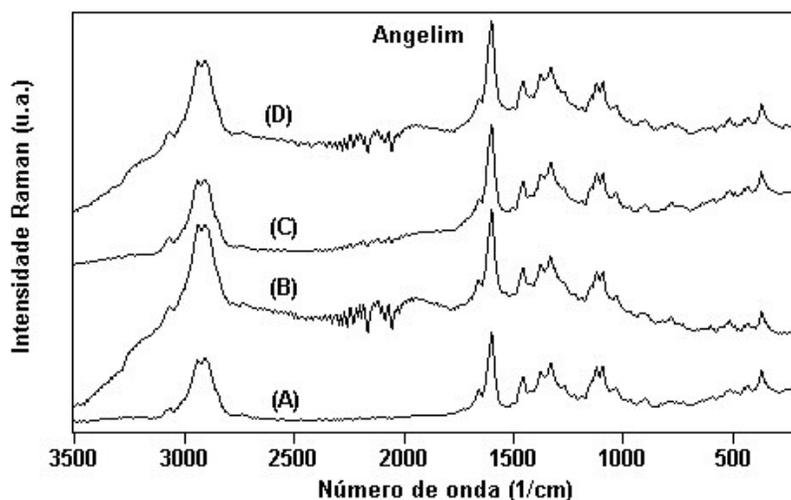


Figura IV.6 Espectros FT-Raman de amostras do angelim (A) sem tratamento; (B) sem tratamento e recoberta com Au; (C) irradiada com UV por 200 h e (D) irradiada com UV por 200 h e recoberta com Au.

As amostras foram novamente irradiadas com UV por 200 h e, com auxílio do padrão externo, certificou-se que os espectros Raman não acusavam alteração na intensidade da banda da lignina em 1600 cm^{-1} , da celulose ou de qualquer outra banda. Nesta e em todas as

tentativas anteriores, para cada amostra sempre foi utilizada a média de seis espectros Raman, devido à heterogeneidade da madeira.

Outra tentativa para verificar as mudanças químicas da superfície da madeira, por meio do efeito SERS, consistiu em recobrir amostras de madeiras irradiadas e não-irradiadas com fina camada de ouro (10 nm). Os espectros da Figura IV.6 mostram os resultados encontrados para a madeira de angelim vermelho que foram obtidos no interferômetro FT-Raman.

Confrontando os espectros da Figura IV.6, verifica-se que a madeira recoberta com ouro não apresentou o efeito de intensificação do sinal Raman (SERS). Nas situações madeira recoberta com ouro irradiada e não-irradiada, apenas pode ser notado aumento da intensidade de fundo (*background*), usualmente observado para superfícies metálicas que apresentam efeito SERS (Rubim, 1993). É importante notar que, apesar da madeira ter sido irradiada por 200 h com luz UV, a proporção entre a banda da lignina em 1600 cm^{-1} e as demais bandas mantém-se inalterada.

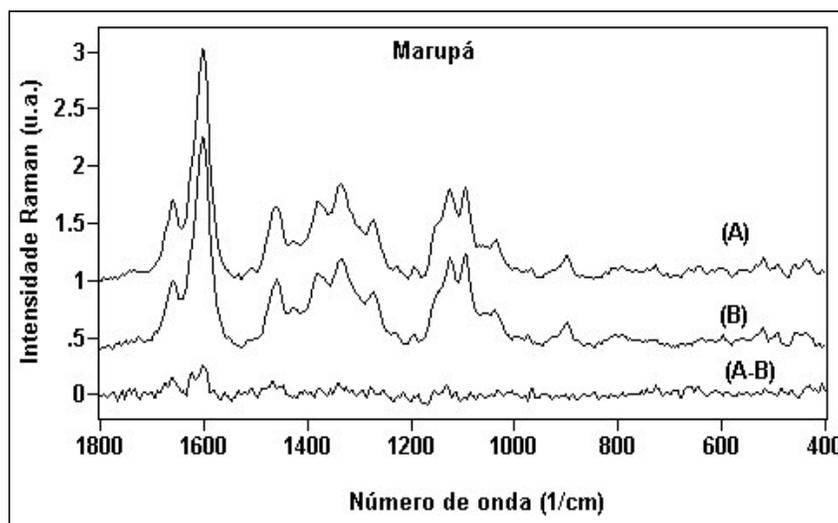


Figura IV.7 Espectros FT-Raman do marupá (A) após 200 h de radiação UV ($\lambda = 350\text{ nm}$) e 14 dias de lixiviação em água, (B) madeira sem tratamento e (A-B) resultado da diferença entre os espectros.

Em último ensaio, a amostra de marupá ilustrada na Figura IV.7 (A) sofreu 200 h de irradiação UV seguida de lixiviação em água por 14 dias consecutivos. Portanto, de acordo com os resultados obtidos no infravermelho (Figura III.16), a banda próxima a 1600 cm^{-1} deveria ter sua intensidade diminuída em consequência da decomposição da lignina e da solubilização dos produtos da fotodegradação. No entanto, a diferença entre os espectros da madeira tratada e não-tratada (Fig. IV.7 (A - B)) revela variação insignificante.

Como mencionado no item I.3 do Capítulo I, a decomposição da madeira é um fenômeno essencialmente superficial. Vários autores (Davidson, 1996; Müller, 2003; Hon, 2001) demonstraram experimentalmente que a radiação UV atinge $75\text{ }\mu\text{m}$ de profundidade e a luz visível alcança até cerca de $200\text{ }\mu\text{m}$. Portanto, levantou-se a hipótese de que a radiação IR emitida pelo *laser* Nd:YAG ultrapassava a camada superficial, onde estavam ocorrendo as modificações químicas, e o espalhamento verificado é originado nas camadas abaixo da superfície tratada e modificada.

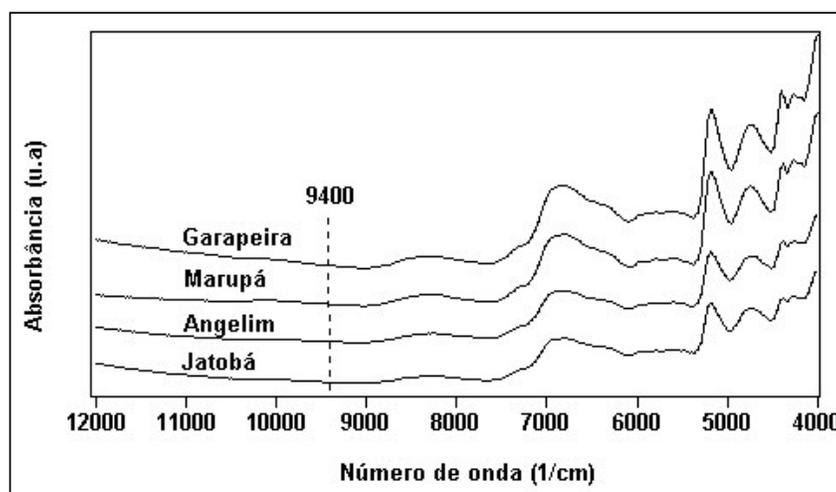


Figura IV.8 Espectros NIR das madeiras, ilustrando a ausência de banda de absorção em 9400 cm^{-1} (1064 nm) equivalente ao $\lambda_{\text{emissão}}$ do *laser* usado no FT-Raman.

Esta hipótese pode ser confirmada observando-se os espectros FT-NIR (Infravermelho próximo por transformada de Fourier) das madeiras, ilustrados na Figura IV.8. Estes espectros

mostram que as madeiras investigadas não absorvem em 1064 nm (9400 cm^{-1}), o que significa que a radiação do *laser* de excitação Raman atravessa a superfície quimicamente modificada do material e o espalhamento observado refere-se a camadas inferiores subjacentes, que se mantêm quimicamente inalteradas.

Recentemente, a *Bruker Optics* do Brasil (2004) nos informou que a penetração da radiação do *laser* de Nd:YAG na madeira é maior que $200\text{ }\mu\text{m}$, o que veio corroborar com essa hipótese.

IV.3.3 Os extrativos da madeira

A espectroscopia Raman tem mostrado ser a ferramenta adequada para detectar estruturas cromóforas da lignina, em polpas para papel (Agarwal e Atalla, 2000) e na madeira (de Oliveira et al., 2002). Como tentativa de verificar a presença do extrativo no angelim vermelho, compararam-se os espectros da madeira com o da madeira lixiviada em água por 14 dias, ininterruptamente.

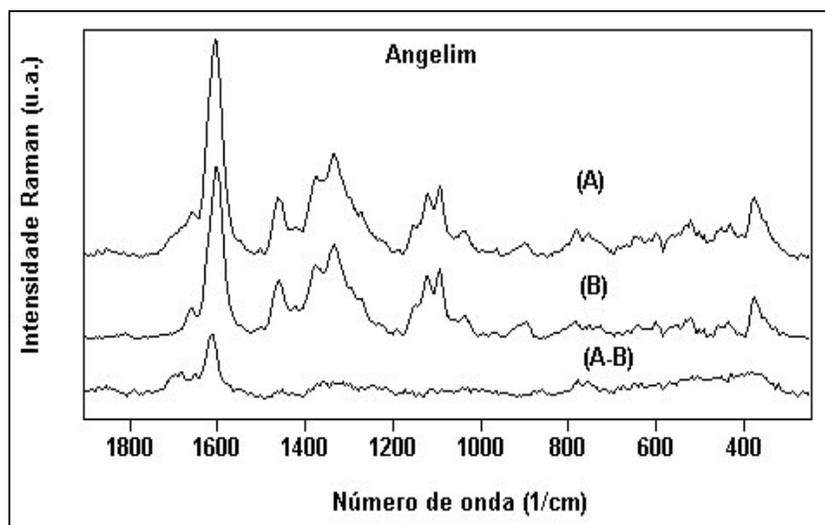


Figura IV.9 Espectros FT-Raman do angelim vermelho, (A) antes e (B) após ser lixiviado com água durante 14 dias e o espectro resultante (A - B), relativo aos extrativos solúveis em água.

A Figura IV.9 ilustra o espectro resultante, no qual verifica-se certa semelhança com o obtido para a brasileína e para a brasilina (Oliveira et.al., 2002), pela presença da banda bem resolvida em 1611 cm^{-1} e um ombro em 1690 cm^{-1} . Com base em espectros de modelos da 1,4-benzoquinona, da 1,3,5-benzenotriol e da 2,5-dihidroxi-1,4-benzoquinona, Oliveira et al. atribuíram a banda em 1611 cm^{-1} aos modos de vibração $\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\nu(\text{C}=\text{O})$ e ao ombro em 1690 cm^{-1} ao acoplamento $\nu(\text{C}=\text{O})$ e $\nu(\text{C}=\text{C})$.

Essa semelhança também pode ser observada na Figura VI.10 no espectro resultante entre uma região escura da madeira menos o espectro de uma região mais clara; ambos espectros feitos com auxílio de microscópio para focalização da radiação *laser* nas amostras. O espectro resultante exibe bandas em 1661 cm^{-1} e em 1697 cm^{-1} , porém, percebe-se claramente que a banda em 1697 cm^{-1} é mais intensa no espectro da região escura, o que pode ser indicativo da presença de teor mais elevado de extrativos nessas regiões.

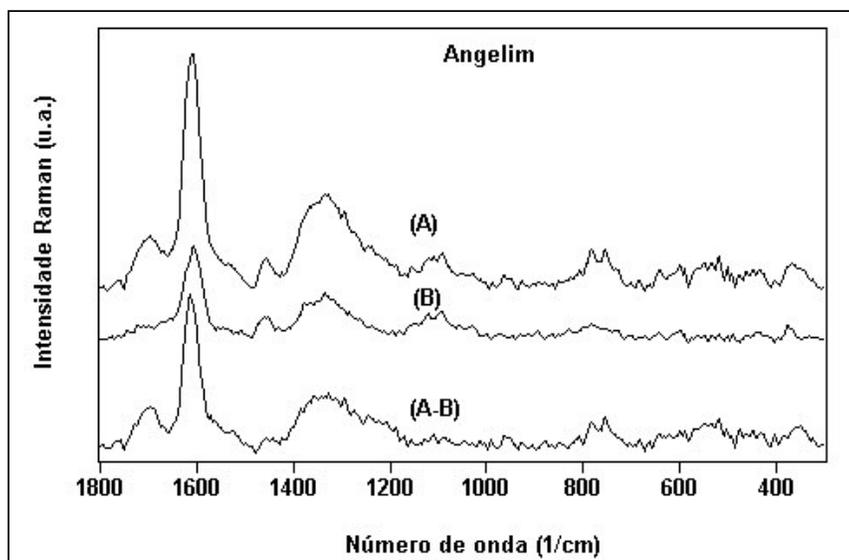


Figura IV.10 Espectros Raman convencionais das regiões (A) escuras e (B) claras e o espectro resultante (A - B) do angelim vermelho.

É necessário ressaltar que, provavelmente, nesse espectro resultante também estejam ocorrendo variações dos teores de lignina, celulose e hemicelulose, que são distribuídos

heterogeneamente no tecido lenhoso, por exemplo, os extrativos concentram-se mais nas células dos raios (Fengel e Wegener, 1984).

IV.4 Conclusões

A espectroscopia FT-Raman não é uma técnica adequada para acompanhar a degradação da superfície da madeira por radiação ultravioleta. Os resultados experimentais sugerem que a radiação *laser* no infravermelho próximo esteja atingindo regiões abaixo da superfície de modificação química da madeira.

O uso de padrão externo, como o sulfato de sódio para medidas quantitativas nos espectros FT-Raman, é um recurso adequado para compensar os desvios causados por instabilidades do equipamento, tais como oscilações na potência da fonte de irradiação e alterações no alinhamento óptico.

A madeira, nas condições experimentais utilizadas, não apresentou intensificação do espalhamento Raman – efeito SERS –, após a sua superfície ter sido recoberta com fina película de ouro (10 nm).

Os resultados obtidos sugerem que a técnica FT-Raman tem grande potencial a ser explorado na identificação de estruturas cromóforas dos pigmentos da madeira.

IV.5 Referências bibliográficas

AGARWAL, U.P. An overview of Raman spectroscopy as applied to lignocellulosic materials. In: ARGYROPOULOS, D.S. **Advances in lignocellulosics characterization**. Atlanta: TAPPI Press, 1999.

AGARWAL, U.P. Assignment of the photoyellowing-related 1675 cm^{-1} band to p-quinones and its implication to the mechanism of color reversion in mechanical pulps. **J. Wood Chem. Technol.**, v. 18, n. 4, p. 381- 402, 1998.

AGARWAL, U.P.; ATALLA, R.H. *In situ* Raman microprobe studies of plant cell walls: macromolecular organization and compositional variability in the secondary wall of *Picea Mariana* (Mill.) B.S.P. **Planta**, 169, 325 – 332, 1986.

AGARWAL, U.P.; ATALLA, R.H. Raman spectral features associated with chromophores in high-yield pulps. **J. Wood Chem. Technol.**, v. 14, n. 2, p. 227-241, 1994.

AGARWAL, U. P.; ATALLA, R.H. Using Raman spectroscopy to identify chromophores in lignin-lignocellulosics. In: **Lignin: historical, biological, and materials perspectives**. Washington, DC: American Chemical Society, 2000. cap. 11, p. 250-264.

AGARWAL, U.P.; ATALLA, R.H.; FORSSKÅHL, I. Sequential treatment of mechanical and chemimechanical pulps with light and heat: a Raman spectroscopic study. **Holzforschung**, v. 49, p. 300-312, 1995.

AGARWAL, U.P.; RALPH, S.R. FT-Raman spectroscopy of wood: identifying contributions of lignin and carbohydrate polymers in the spectrum of black spruce (*Picea mariana*). **App. Spectrosc.**, v. 51, n. 11, p. 1648-1655, 1997.

AGARWAL, U.P.; WEINSTOCK, I.A.; ATALLA, R.H. FT Raman spectroscopy for direct measurement of lignin concentrations in kraft pulps. **Tappi Journal**, v. 2, n. 1, p. 22-26, 2003.

BRUKER OPTICS DO BRASIL. **Atendimento técnico** [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <tereza@lpf.ibama.gov.br > em 30 mai. 2004.

DAVIDSON, R.S. The photodegradation of some naturally occurring polymers. **J. Photochem. Photobiol. B: Biology**, v. 33, n. 1, p. 3-25, 1996.

EDWARDS, H.G.M.; OLIVEIRA, L.F.C.; NESBITT, M. Fourier transform Raman characterization of brazilwood trees and substitutes. **Analyst**, v. 128, p. 82-87, 2003.

EVANS, P.A. Differentiating "hard" from "soft" woods using Fourier transform infrared and Fourier transform Raman spectroscopy. **Spectrochim. Acta**, v. 47A (9/10), p. 1441-1447, 1991.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry ultrastructure reactions**. Berlin: Walter de Gruyter & Co, 1984.

HON, D.N.-S. Weathering and photochemistry of wood. In: HON, D.N.-S.; SHIRAISHI, N. **Wood and cellulosic chemistry**, 2.ed. New York: Marcel Dekker, 2001, p. 513-546.

IBRAIM, A.; OLDHAM, P.B.; CONNERS, T.E.; SCHULTZ, T.P. Rapid characterization of wood pulp lignin by Fourier transform Raman spectroscopy. **Microchem. J.**, n. 56, p. 393-402, 1997.

KENTON, R.C.; RUBINOVITZ, R.L. FT-Raman investigation of forest products. **App. Spectrosc.**, v. 44, n. 8, p. 1377-1380, 1990.

KIHARA, M.; TAKAYAMA, M.; WARIISHI, H.; TANAKA, H. Determination of the carbonyl groups in native lignin utilizing Fourier transform Raman spectroscopy. **Spectrochim. Acta. Part A**, v. 58, p. 2213-2221, 2003.

LEWIS, R.I.; DANIEL, Jr, N.W.; CHAFFIN, N.C.; GRIFFITHS, P.R. Raman spectrometry and neural networks for the classification of wood types – 1. **Spectrochim. Acta**, v. 50A, n. 11, p. 1943-1958, 1994.

MENDES, L.S.; de OLIVEIRA, F.C.C.; SUAREZ, P.A.; RUBIM, J.C. Determination of ethanol in fuel ethanol and beverages by Fourier transform (FT)-near infrared an FT-Raman spectrometries. **Anal. Chem. Acta**, v. 493, p. 219-231, 2003.

MÜLLER, U.; RÄTZSCH, M.; SCHWANNINGER, M.; STEINER, M.; ZÖBL, H. Yellowing and IR-changes of spruce wood as result of UV-irradiation. **J. Photochem. Photobiol. B: Biology**, v. 69, p. 97-105, 2003.

OLIVEIRA, L.F.C. de; EDWARDS, H.G.M., VELOZO, E.S; NESBITT, M. Vibrational spectroscopic study of brazilin and brazilin, the main constituents of brazilwood from Brazil. **Vib. Spectrosc.**, v. 28, p. 243-249, 2002.

RUBIM, J.C. **O efeito Raman intensificado por superfície – SERS (Surface-enhanced Raman scattering) e algumas aplicações em Química**. São Paulo. Tese de livre-docência, Universidade de São Paulo, 1993.

SKOOG, D.A; JAMES, F.; NIEMAN, T.A. **Princípios de análise instrumental**. trad. Iñez Caracelli...[et al.] 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

VESTER, J.; FELBY, C.; NIELSEN, O.F.; BARSBRG, S. Fourier transform Raman difference spectroscopy for detection of lignin oxidation products in thermomechanical pulp. **Appl. Spectrosc.**, v. 58, n. 4, p. 404-409, 2004.

WEINSTOCK, I.A.; ATALLA R.H.; AGARWAL, U.P.; MINOR, J.L.; PEETY, C. Fourier transform Raman spectroscopy studies of a novel wood pulp bleaching system. **Spectrochim. Acta**, v. 49A, n. 5/6, p. 818-829, 1993.

V. CONCLUSÕES FINAIS

V.1 Conclusões

As duas técnicas espectroscópicas de refletância selecionadas para acompanhar as modificações físico-químicas das superfícies das madeiras, devido à irradiação UV, monocromática ou não, por um período de 200 h, mostraram ser bastante apropriadas para esse propósito.

Este monitoramento não foi possível ser feito pela espectroscopia FT-Raman. Os resultados experimentais sugerem que a radiação emitida pelo *laser* no infravermelho próximo atingia camadas imediatamente abaixo da superfície modificada, em que os polímeros da madeira não foram alcançados pela radiação UV. Uma possibilidade que foi testada, mas não explorada extensivamente, é o uso do efeito SERS (*Surface Enhanced Raman Scattering*) (Rubim, 1993), com excitação no infravermelho próximo. A deposição de um filme de prata ou ouro, com partículas de dimensões apropriadas para intensificação SERS em 1064 nm, promoveria a intensificação do sinal Raman das espécies químicas presentes nas primeiras camadas superficiais da madeira, mas este seria assunto para uma outra tese.

As modificações de cores e das estruturas químicas da celulose e da lignina, distribuídas na camada externa das madeiras, ocorreram rapidamente durante as primeiras dez horas de exposição à radiação UV. Após este período, a velocidade de variação foi reduzida e as curvas de intensidade de cor e de formação da carbonila *versus* o tempo de irradiação tenderam a estabilizarem-se, formando patamares quase constantes. Essas observações sugerem que a camada superficial, após ter sido formada, passe a exercer o papel de anteparo de proteção para as camadas subseqüentes, impedindo a radiação UV de penetrar e atuar nas camadas mais profundas, ou a própria difusão de oxigênio, agente químico importante no processo de fotoxidação da madeira.

Também foi observado que a velocidade de decomposição da superfície é diferente para cada espécie estudada, confirmando-se o fato de as madeiras claras sofrerem os efeitos da radiação UV mais rapidamente do que as de coloração escura. Isto ficou evidenciado pelas perdas de luminosidade, variação de cor, variação das intensidades das bandas $\nu(\text{C}=\text{O})$ e $\nu(\text{C}=\text{C})$ das superfícies das madeiras. O amarelecimento do marupá pode ser verificado a olho nu.

A função Kubelka Munk pode ser usada nos espectros no visível e nos espectros IR de refletância obtidos diretamente dos blocos de madeira ou serragem, sendo que o tempo de preparo das amostras foi mínimo (homogeneização da superfície com abrasivos). No DRIFT, não houve a necessidade de diluir a amostra em matrizes inertes, apesar de terem ocorrido distorções na região próxima a 1100 cm^{-1} . No entanto, estas não interferiam nas principais bandas monitoradas.

Na espectrocolorimetria, os resultados baseados na variação máxima da intensidade dos espectros KM de diferença correlacionaram-se bem com os resultados obtidos do sistema CIE-L*a*b*. Esses espectros permitiram identificar e monitorar as bandas de absorção. Dessa

maneira, eliminou-se a etapa de corte da amostra em lâminulas muito finas para obter os espectros de transmitância ou absorbância.

Os espectros KM de diferença do espectrocolorímetro foram bastante apropriados para estudar as madeiras tropicais indicadas para uso externo, normalmente de elevada dureza, que exigem procedimentos adicionais de preparo da amostra para serem cortadas, como por exemplo, o seu cozimento. Portanto, a maior vantagem dos espectros KM de diferença é manter a integridade física e química da madeira *in natura* e permitir observar somente as transformações induzidas pela radiação UV.

Além disso, verificou-se, por meio dos espectros, que todas as espécies de madeira apresentavam banda de absorção forte próxima a 410 nm, após o tratamento com UV. Portanto, há indicativo de que esta banda seja formada pela fotodegradação de um dos polímeros básicos presente em todas as madeiras, provavelmente as ligninas. Já, as outras bandas dos espectros de cor, que se localizam em comprimentos de onda maiores, devem estar relacionadas com a fotodecomposição dos extrativos, pois só ocorreram nas madeiras escuras. O marupá, madeira quase isenta de extrativos, apresentou um só pico em 410 nm.

Experimentalmente, ficou mostrado que a lignina, a hemicelulose e os extrativos contribuíram com a variação de cor provocada pela radiação ultravioleta. A celulose, nesta região do espectro, manteve-se inalterada.

Certificou-se, também, que a radiação UV provocou mudanças estruturais nos polímeros da superfície madeira, devido ao aparecimento de novas estruturas $\nu(\text{C}=\text{O})$ e desaparecimento de outras $\nu(\text{C}=\text{C})$ nos espectros DRIFT. Além da lignina, cuja decomposição pode ser acompanhada diretamente com a evolução do tempo de irradiação, foi observado que os extrativos e as hemiceluloses também contribuíram com a formação de compostos carbonílicos.

Após retirar quimicamente os extrativos, o angelim vermelho e o marupá sofreram aumento na taxa de degradação, o que sugere que aqueles compostos tenham função fotoprotetora. Essa hipótese foi levantada anteriormente por outros estudiosos, porém é a primeira vez que se obtém evidência experimental. O comportamento diferenciado do jatobá pode ter como causa a presença de compostos óleo-resinosos nos vasos da madeira.

A degradação da celulose pura pode ser acompanhada na região do infravermelho.

A duas técnicas de refletância puderam ser correlacionadas significativamente para o marupá, isto é, a formação de compostos coloridos está relacionada à fotodegradação da lignina e à formação de compostos contendo grupos carbonílicos não-conjugados. A presença de extrativos no marupá e nas outras madeiras fez que esta correlação fosse menos evidente, assim esse resultado corrobora a hipótese de que os extrativos atuam como fotoprotetores da madeira.

A técnica FT-Raman não foi adequada para acompanhar o processo de fotodegradação nas madeiras, porém possui uso potencial na detecção dos seus extrativos.

ANEXO 1: TRABALHOS APRESENTADOS

Trabalhos resumidos publicados em anais de evento

1. PASTORE, T. C. M.; SANTOS, K. O.; RUBIM, J. C. Estudo da fotodecomposição de madeiras causada pela radiação ultravioleta por espectrocolorimetria. In: VIII CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 8., 2003, São Paulo: **Anais...** Sociedade Brasileira de Silvicultura: Sociedade Brasileira de Engenheiros Florestais, 2003. 2 CD-ROM.
2. PASTORE, T. C. M.; SANTOS, K. O.; RUBIM, J. C. Estudo dos efeitos da radiação UV nos principais componentes de madeiras tropicais por espectrocolorimetria. In: XLII CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 2002, Rio de Janeiro. **Livros de Resumos**. Rio de Janeiro. SBQ, 2002, p. 394.
3. PASTORE, T. C. M.; SANTOS, K. O.; RUBIM, J. C. Estudo dos efeitos da radiação UV em madeiras tropicais por espectroscopia de refletância. In: XLI CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 2001, Porto Alegre. **Resumos**. Porto Alegre. SBQ, 2001. 1 CD-ROM.
4. SANTOS, K. O.; PASTORE, T. C. M.; RUBIM, J. C. Estudo e caracterização de madeiras por métodos espectroscópicos. In: **7º Congresso de Iniciação Científica da Universidade de Brasília**, 2001, Brasília. 7º Congresso de Iniciação Científica da Universidade de Brasília. Brasília. 2001, p. 576.
5. PASTORE, T. C. M.; SANTOS, K. O.; RUBIM, J. C. Um estudo espectroscópico dos efeitos da radiação UV em madeiras tropicais. In: 24º REUNIÃO ANUAL DA SBQ, 2001, Poços de Caldas. **Livro de Resumos**. Poços de Caldas. SBQ, 2001. QT 34.
6. SANTOS, K. O.; PASTORE, T. C. M.; RUBIM, J. C. Madeiras da Amazônia: efeito da radiação UV em quatro espécies florestais. In: XL CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 2000, Recife. **Resumos**. Recife: SBQ. 2000, v. 40, p.187.

Trabalho completo publicado em revista técnica indexada

1. PASTORE, T. C. M.; SANTOS, K. O.; RUBIM, J. C. A spectrophotometric study on the effect of ultraviolet irradiation of four tropical hardwoods. **Bioresource Technology**, v. 93, p. 37-42, 2004.