

## EFEITOS DO INTEMPERISMO NOS PRINCIPAIS COMPONENTES QUÍMICOS DE MADEIRAS DA AMAZÔNIA

Hemyly Pessoa dos SANTOS<sup>1</sup>  
Bazilio Frasco VIANEZ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Bolsista IC INPA-PIBIC/INPA/CNPq; <sup>2</sup>Orientador COTI/INPA.

### INTRODUÇÃO

A madeira quando exposta ao ambiente sofre um processo de decomposição física, química e mecânica conhecida como intemperismo (Feist e Hon 1984). Este processo é causado pela combinação do oxigênio, raios ultravioletas, umidade, vento e poluição atmosférica que, além de modificarem sua coloração, também afetam o desempenho dos produtos utilizados para protegê-la (Pastore e Silva 2004).

A fotodecomposição das madeiras tem sido analisada por diversos pesquisadores (Müller *et al.* 2003; Pastore e Silva 2004; Barreto e Pastore 2009; Gonzalez e Silva 2010). A caracterização dos efeitos causados pela radiação ultravioleta na superfície da madeira fornece informações sobre suas propriedades, permitindo que suas aplicações e usos finais sejam mais bem definidos.

A celulose e a lignina, que são os principais componentes químicos da madeira, são os que mais sofrem os efeitos da radiação ultravioleta. Segundo Pastore (2004) a lignina é o primeiro componente principal a decompor-se no processo de intemperismo e conforme seu teor vai diminuindo, ocorre a formação de grupos carbonílicos. A degradação da celulose é indicada pela redução de peso e grau de polimerização (Pandey 2005). Para análise da degradação química desses dois componentes na superfície da madeira, a medição da absorvância da luz infravermelha em equipamento FT-NIR se apresenta como uma ferramenta que pode detectar essas modificações de forma rápida e precisa.

Segundo Camargos e Gonzalez (2001), a preferência por uma determinada espécie de madeira deve-se inicialmente as suas características visuais como cor, brilho e figura. Como a cor não é uma característica absoluta de um objeto, mas uma percepção humana (Melchiades e Boschi 1999), representar a cor através de números, é um método de mensuração preciso e objetivo. Para isso, a Comissão Internacional de Iluminação estabeleceu o método CIELAB, que define a sensação da cor por meio de três elementos: a luminosidade ou brilho, a tonalidade ou matiz e a saturação ou cromaticidade. A colorimetria de refletância tem sido uma ferramenta muito utilizada para se acompanhar às mudanças de cor causadas pelo intemperismo, devido a sua rapidez e por ser um método não destrutivo.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o mecanismo de degradação superficial das madeiras da Amazônia pela ação dos raios ultravioletas e o seu efeito na coloração e nos principais componentes químicos da madeira.

### MATERIAL E MÉTODOS

Como material de pesquisa foram utilizadas três espécies de madeira da Amazônia provenientes da área de exploração da Madeireira Mil, localizada na cidade de Itacoatiara no Estado do Amazonas. A seleção ocorreu de forma que fossem estudadas espécies de baixa, média e alta densidade. Respeitando esse critério, foram utilizadas as espécies: *Ocotea amazonica* Mez. (Meissn.) (louro), *Clarisia racemosa* Ruiz & Pav. (guariúba) e *Qualea homosepala* Ducke (mandioqueira), que possuem respectivamente, densidades de 0,44g/cm<sup>3</sup>, 0,56g/cm<sup>3</sup> e 0,67g/cm<sup>3</sup>.

#### Teste de intemperismo artificial

Os corpos-de-prova foram cortados e aplainados de forma orientada nos planos transversal, tangencial e radial, nas dimensões 32,0 cm de comprimento X 7,5 cm de largura X 0,5 cm de espessura e foram lixados com lixa de grã 300. Neste ensaio, cada espécie teve 10 replicatas, perfazendo um total de 30 amostras, onde 27 delas (nove de cada espécie) foram utilizadas no teste de intemperismo. As outras três (uma de cada espécie) foram mantidas acondicionadas em sacos plásticos pretos para serem usadas nas leituras padrão da madeira não intemperizada.

Os testes foram desenvolvidos de acordo com a norma ASTM G154, utilizando uma câmara de intemperismo BASS-UUV, com fonte de radiação de lâmpadas fluorescentes UV-A, com controle de radiação e temperatura. O equipamento foi programado para funcionar por 100 dias, com um único ciclo de 24 horas de radiação de UV, com intensidade 0,8mW/cm<sup>2</sup>. A distância média entre os corpos-de-prova e as lâmpadas foi de 4,5cm.

#### Análises em FT-NIR

Antes de serem colocadas na câmara, todas as amostras foram analisadas em aparelho FT-NIR Analyser – Thermo Scientific, modelo Antaris II, para leitura dos espectros de absorvância nos comprimentos de onda entre 350 e 2500

nm, para medição dos picos de celulose e lignina. Essas análises continuaram sendo realizadas semanalmente durante um período de 14 semanas. Nos corpos-de-prova, as leituras foram realizadas nos três pontos centrais das áreas expostas ao intemperismo.

Os espectros obtidos nas leituras em FT-NIR foram comparadas com o modelo desenvolvido por Varejão *et al.* (2012). Esta comparação foi realizada utilizando o software TQ Analyst no modelo de regressão por quadrados mínimos parciais (PLS-Partial Least Square), para estimar a variação percentual da celulose e lignina das três espécies estudadas.

#### Análise colorimétrica

As análises colorimétricas foram realizadas semanalmente, no espaço de cor CIE-L\*a\*b\*, antes e durante o processo de intemperismo, com o auxílio de um espectrofotômetro UltraScan VIS. Com os dados obtidos para as três variáveis de cor (L\*, a\* e b\*) antes e durante o período de radiação, foram calculadas as variações das coordenadas:  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  e  $\Delta b^*$ . A variação total da cor da madeira ( $\Delta E^*$ ) foi determinada pela equação:

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$$

Foram utilizados os valores da variação total de cor da madeira ( $\Delta E^*$ ) para classificar as mudanças de coloração ocorridas, conforme os dados estabelecidos por Hikita *et al.* (2001) que se fundamentou em níveis de percepção. Uma variação total entre 0,0 e 0,5 é classificada como desprezível, de 0,5 a 1,5 ligeiramente perceptível, de 1,5 a 3,0 notável, de 3,0 a 6,0 apreciável e de 6,0 a 12,0 muito apreciável (Cui *et al.* 2004).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A variação total da cor ( $\Delta E^*$ ), leva em consideração as coordenadas cromáticas e de luminosidade, fazendo com que se tenha uma visão bem mais ampla dos efeitos da radiação UV nas amostras. A Figura 1 ilustra as curvas de variação colorimétrica das espécies, mostrando a variação total de cor ( $\Delta E^*$ ) de cada espécie com o tempo de exposição à radiação UV.

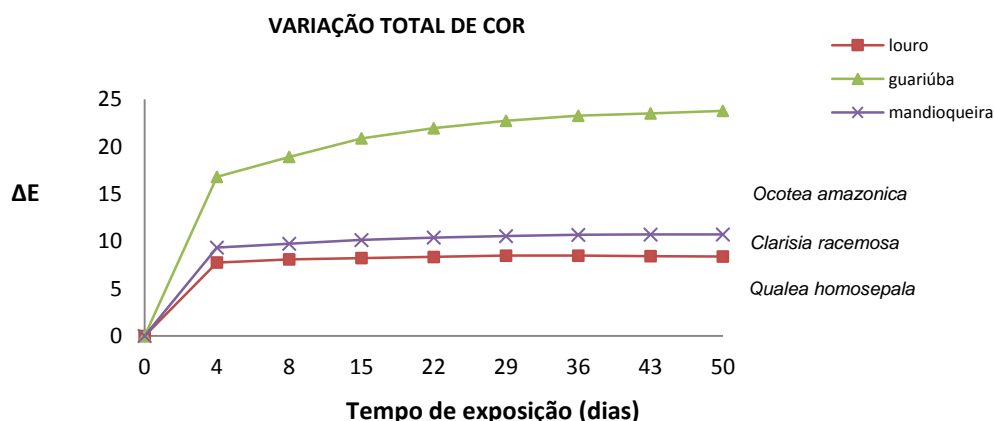


Figura 1. Curvas de variação total de cor ( $\Delta E^*$ ) causada pela exposição das madeiras à radiação UV.

Conforme a classificação de Cui *et al.* (2004), todas as variações totais de cores para as espécies foram muito apreciáveis, tendo valores de 8,40, 23,20 e 10,73 para *O. amazonica*, *C. racemosa* e *Q. homosepala*, respectivamente. Na Figura 1, se observa que as maiores variações de cor ocorreram nas primeiras horas de exposição, como relatado por outros autores em seus experimentos (Barreto e Pastore 2009; Gonzalez e Silva 2010).

Com um tempo de exposição de quatro dias a *O. amazonica* já tinha uma variação de 92,5% da variação total obtida após 49 dias, assim como a *C. racemosa* (70,7%) e a *Q. homosepala* (87%). A *C. racemosa*, evidentemente, foi a que sofreu a maior variação de cor, quando comparada com as outras espécies. A partir do dia 29 foi observada maior estabilidade das curvas de variação total da cor da *C. racemosa* e da *Q. homosepala*.

De forma geral, todas as espécies passaram pelo processo de escurecimento em sua coloração durante o início do estudo. Esse fato se deve a diminuição da coordenada L\*, que caracteriza a redução da luminosidade, juntamente com o aumento do valor de a\* que representa um aumento da pigmentação vermelha. Este aumento também foi observado no estudo de Gonzalez e Silva (2010).

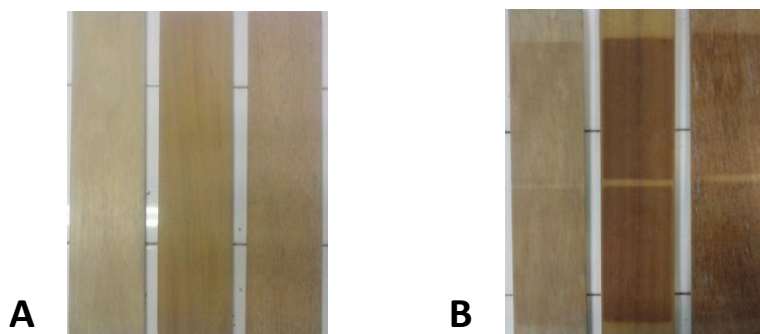


Figura 2. Amostras de *Ocotea amazonica*, *Clarisia racemosa* e *Qualea homosepala* (nesta ordem), não submetidas ao processo de radiação (A) e depois de 49 dias de intemperismo (B).

Pastore (2004) afirma que a lignina é o primeiro componente polimérico principal a ser decomposto e que durante o processo de radiação ocorre a diminuição do seu teor e a formação de grupos carbonílicos da superfície. Sendo assim, a variação de cor das madeiras no período inicial, do ponto de vista químico, pode ser explicada pela formação de compostos quinoidais provenientes da degradação da lignina pela radiação UV na presença de oxigênio. Ou seja, a absorção da luz leva à formação de radicais livres que reagem com o oxigênio e produzem grupos carbonílicos e carboxílicos cromóforos, que acabam promovendo a variação de cor.

A partir dos espectros obtidos pelo FT-NIR, pôde se determinar os teores de lignina e celulose ao longo do teste, os dados obtidos estão representados pelas figuras 3 e 4.

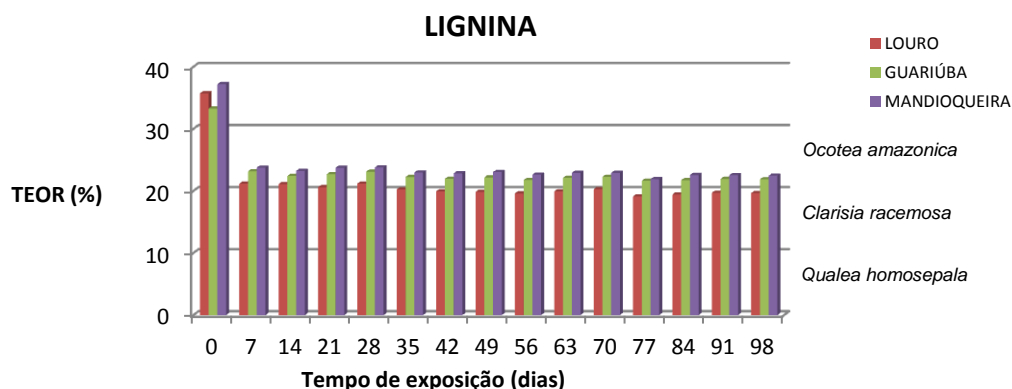


Figura 3. Predição do teor de lignina em madeiras de *Ocotea amazônica*, *Clarisia racemosa* e *Qualea homosepala* por metodologia não- destrutiva.

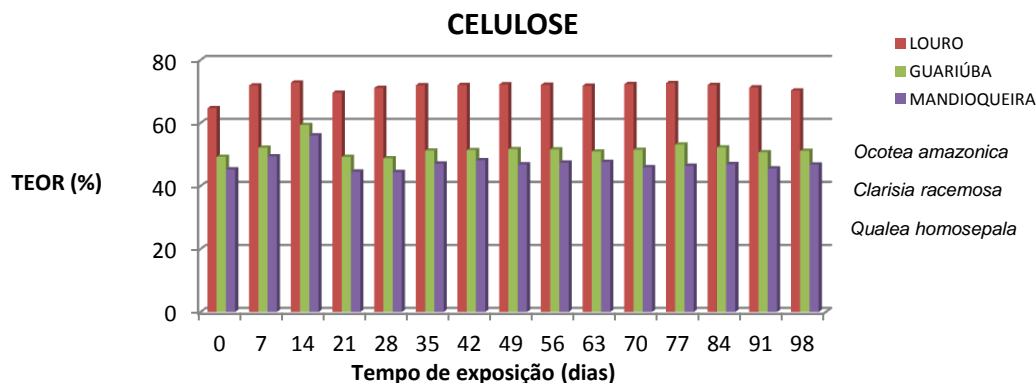


Figura 4. Predição do teor de celulose em madeiras de *Ocotea amazônica*, *Clarisia racemosa* e *Qualea homosepala* por metodologia não- destrutiva.

A lignina é o componente mais suscetível à absorção de energia ultravioleta e visível, pois apresenta uma banda de absorção máxima em 280nm que se estende até a região do visível, acima de 400nm. A absorção da luz resulta na formação de radicais livres que reagem com o oxigênio e produzem grupos carbonílicos e carboxílicos cromóforos que promovem a variação de cor (Pastore 2004). Na Figura 3 pode ser observado que ao longo do processo de radiação, a lignina sofreu uma visível degradação, sendo ela mais notável nos primeiros dias. Desta forma, as análises em FT-NIR ratificam os resultados colorimétricos, que justificam a alteração de cor das amostras pela produção de quinonas (extrativos que alteram a cor da madeira) que tem início após a degradação da lignina por oxidação.

Na Figura 4, nota-se que os teores de celulose das espécies *C. racemosa* e *Q. homosepala* variaram do início ao fim do processo de intemperismo. Essas variações podem possivelmente ser explicadas pela degradação de outros polissacarídeos presentes na madeira e que são instáveis, como por exemplo, a galactose, arabinose, xilose, manose e rhamnose (hemicelulose) presentes no tecido xilemático, pois são açúcares que apresentam cadeias químicas similares aos da celulose (OH-; CH-; CH<sub>3</sub>-), e uma vez degradados são associados ao mesmo grupamento ou até mesmo devido a vibrações das moléculas de celulose que acabam sofrendo variações de posição na sua estrutura.

## CONCLUSÃO

O envelhecimento acelerado por radiação ultravioleta na câmara de intemperismo mostrou claramente o efeito deletério dessa radiação na madeira, afetando as propriedades colorimétricas e químicas da madeira com o passar do tempo de exposição. Todas as três espécies sofreram alteração de cor, classificadas como muito apreciáveis, principalmente devido à diminuição da luminosidade. A *C. racemosa* foi a espécie mais suscetível às mudanças colorimétricas.

A espectroscopia FT-NIR, por ser uma técnica não destrutiva e rápida, se mostrou uma adequada ferramenta para o acompanhamento do processo de radiação artificial através das variações de intensidade das bandas associadas à decomposição da celulose e da lignina.

## REFERÊNCIAS

- ASTM G 154. 2006. Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials, ASTM International, West Conshohocken, USA.
- Barreto, C.C.K.; Pastore, T.C.M. 2009. Resistência ao intemperismo artificial de quatro madeiras tropicais: o efeito dos extrativos. *Ciência Florestal*, 19(1): 23-30.
- Camargos, J.A.A.; Gonzalez, J.C. 2001. A colorimetria aplicada como instrumento na elaboração de uma tabela de cores de madeira. *Revista Brasil Florestal*, 71: 30-41.
- Cui, W.; Kamdem, P.; Rypstra, T. 2004. Diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy (DRIFT) and color changes of artificial weathered wood. *Wood and Fiber Science*, 36(3): 291-301.
- Feist, W. C.; Hon, D. N. S. 1984. Chemistry of weathering e protection. In: Rowell, R.M (Ed). *The chemistry of solid wood*. American Chemical Society, Washington, U.S.A. 614 pp.
- Gonzalez, J.C.; Silva, L.F.X. 2010. Envelhecimento artificial acelerado de duas espécies florestais amazônicas para usos como madeira serrada. Engenharia Florestal, UnB, Brasília.
- Hikita, Y.; Toyoda, T.; Azuma, M. 2001. Weathering testing of timber – discoloration. In: IMAMURA, Y (Ed). *High performance utilization of wood for outdoor uses*. Kyoto, Japão.
- Melchiades, F.G.; Boschi A.O. 1999. Cores e tonalidades em revestimentos cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, 4: 11-18.
- Muller, U; Ratzsch, M; Schwanninger, M; Steiner, M; Zobl, H. 2003. Yellowing and IR-changes of spruce wood as result of UV-irradiation. *J. Photochem. Photobiol. Biol.*, 69(2): 97-105.
- Pandey, K.K. 2005. A note on the influence of extractives on the photo-discoloration and photo-degradation of wood. *Polymer Degradation and Stability*, Inglaterra, 87: 375-379.
- Pastore, T.C.M. 2004. *Estudos do efeito da radiação ultravioleta em madeiras por espectroscopia Raman (FT-Raman), de refletância difusa no infravermelho (DRIFT) e no visível (CIE-L\*a\*b\*)*. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Distrito Federal, Brasília. 117pp.
- Pastore, T.C.M.; Silva, J.O. 2004. Fotodecomposição e proteção de madeiras tropicais. *Floresta e Ambiente*, 21(2): 7-13.
- Varejão, M.J.C.; Nascimento, C.S.; Cruz, I.A. 2012. Avançando fronteiras: Potencial químico, ecológico-econômico de espécies florestais de São Gabriel da Cachoeira, AM, p. 51-67. In: Souza, LAG; Guillermo-Castellón, E. (Org.). *Desvendado as Fronteiras do conhecimento na região Amazônica do alto rio Negro*. Manaus: Editora INPA - Projeto FRONTEIRAS.