



UFAM

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
FLORESTAIS E AMBIENTAIS-PPGCIFA**

Estudo da ação do intemperismo natural e artificial nos componentes químicos do lenho de três espécies madeireiras da Amazônia por espectroscopia de infravermelho próximo (FT-NIR)

Ériton Gonçalo Rubem

Manaus – AM
Julho de 2014



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
FLORESTAIS E AMBIENTAIS-PPGCIFA**

Estudo da ação do intemperismo natural e artificial nos componentes químicos do lenho de três espécies madeireiras da Amazônia por espectroscopia de infravermelho próximo (FT-NIR)

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Ciências Florestais e Ambientais da Universidade Federal do Amazonas como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências Florestais e Ambientais.

Ériton Gonçalo Rubem

Orientador: Dr. Basílio Frasco Vianez

Co-Orientadora: Dra. Maria de Jesus Varejão

Manaus – AM
Julho de 2014

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

R894e Rubem, Ériton Gonçalo
Estudo da ação do intemperismo natural e artificial nos componentes químicos do lenho de três espécies madeiras da amazônia por espectroscopia de infravermelho próximo (FT-NIR) / Ériton Gonçalo Rubem. 2014
89 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Basílio Franco Vianez
Coorientadora: Maria de Jesus Coutinho Varejão
Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais e Ambientais) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Intemperização natural e artificial. 2. FT-NIR - Fourier Transform Near Infrared. 3. Degradação. 4. Celulose e lignina. I. Vianez, Basílio Franco II. Universidade Federal do Amazonas III. Título



Poder Executivo
Ministério da Educação
Universidade Federal do Amazonas
Faculdade de Ciências Agrárias
Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Florestais e Ambientais - PPGCIFA



PARECER

Defesa nº161

A banca examinadora, instituída pelo colegiado do Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais e Ambientais, da Faculdade de Ciências Agrárias, da Universidade Federal do Amazonas, após arguir do mestrando **ÉRITON GONÇALO RUBEM**, em relação ao seu trabalho de dissertação intitulado “ESTUDO DA AÇÃO DO INTEMPERISMO NATURAL E ARTIFICIAL NOS COMPONENTES QUÍMICOS DO LENHO DE TRÊS ESPÉCIES MADEIREIRAS DA AMAZÔNIA POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO (FT-NIR)” é de parecer favorável à APROVAÇÃO do mestrando habilitando-o ao título de Mestre “*Magister Scientiae*” em Ciências Florestais e Ambientais, na área de concentração em **CIÊNCIAS FLORESTAIS E AMBIENTAIS (CIFA)**.

Pesquisador Doutor Babilio Frasco Vianez
Pesquisador do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia.
Presidente da banca examinadora

Pesquisadora Doutora Maria de Jesus Coutinho Varejão
Pesquisadora do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia
Primeira examinadora

Pesquisadora Doutora Ceci Sales-Campos
Pesquisadora do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia
Segunda examinadora

Manaus, 14 de julho de 2014.

Prof. Dr. Marciel José Ferreira
Coordenador do Programa de Pós Graduação em
Ciências Florestais e Ambientais – PPG-CIFA

Dedico

Aos meus pais Carmito Félix e Glorinha Gonçalo, meus maiores exemplos;

Aos meus irmãos Elton, Janilson, Erick e Maria do Carmo.

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, pelo dom da vida e por todas as bênçãos proporcionadas no decorrer de minha existência.

Aos meus pais, Carmito Félix Rubem e Glorinha Gonçalo de Carvalho, por toda a dedicação e empenho para que eu pudesse alcançar meus objetivos.

A todos os familiares, em especial a meus irmãos Elton Gonçalo Rubem, Janilson Gonçalo Rubem, Erik Gonçalo Rubem e Maria do Carmo Gonçalo Rubem, pelo inestimado apoio e incentivo. Em memória de meus avós (Humberto e Almerita).

Agradeço à Universidade Federal do Amazonas – UFAM, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais - PPGCIFA pela oportunidade de formação;

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas – FAPEAM, pela bolsa concedida e assim apoiar o desenvolvimento da pesquisa.

Agradeço aos Doutores Basílio Frasco Vianez e Maria de Jesus Varejão pela orientação durante o período da docência;

Agradeço ao Mestre Cristiano Nascimento pela orientação com a Tecnologia FT-NIR durante o período de elaboração desta dissertação;

Agradeço à bolsista Juziele pelo apoio nas análises do material utilizado nos testes de intemperização natural e artificial;

À Antônia Costa, secretária do PPGCIFA/UFAM;

À turma 2011 e aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais e Ambientais da UFAM, pelos bons momentos acadêmicos.

RESUMO

A madeira quando exposta à radiação solar sofre degradação química superficial que provoca uma mudança de cor e um enfraquecimento da sua resistência mecânica. Esse processo de degradação superficial é comumente chamado de processo de intemperização. Apesar de apresentarem resultados satisfatórios, os métodos de análise convencionais expõem o operador aos ambientes de risco e/ou materiais tóxicos indispensáveis nas análises. Uma alternativa à tradicional avaliação destrutiva seria o uso de métodos não destrutivos para avaliar as propriedades da madeira. Como opção para realização das análises de forma não destrutiva surge a tecnologia de infravermelho próximo com transformada de Fourier (FT-NIR), que permite obter informações sobre as propriedades químicas de uma amostra. O trabalho teve por objetivo avaliar os efeitos do intemperismo nos principais macroconstituintes da madeira (celulose e lignina) através da tecnologia FT-NIR. Para alcançar o objetivo proposto optou-se pela utilização de resíduos madeireiros de três espécies florestais amazônicas: Maçaranduba (*Manilkara huberi*), Tauari (*Couratari stellata*) e Marupá (*Simarouba amara*) escolhidas por apresentarem alta, média e baixa densidade respectivamente e relativa inserção no mercado madeireiro da região Amazônica. As amostras foram submetidas aos métodos de intemperização natural e artificial, onde o teste de intemperização natural teve duração de um ano e o teste de intemperização artificial teve a duração de 27 semanas. As amostras foram analisadas semanalmente com o espectrofotômetro FT-NIR durante o período dos testes de intemperização natural e artificial. Os resultados dos testes mostraram alteração nos espectros durante os processos de intemperização natural e artificial e provam que a luz UV modificou a estrutura química da madeira por meio da decomposição de constituintes químicos da lignina e da formação de compostos relacionados à celulose. No teste de intemperismo natural e artificial a maçaranduba demora mais para decompor a celulose e a lignina, porém com o aumento do período de intemperização, todas as bandas referentes à celulose e à lignina se alteram e tendem a diminuir. A velocidade de decomposição da superfície da madeira é característica de cada uma das espécies estudadas.

Palavras-chaves – Intemperização natural e artificial, FT-NIR, degradação, celulose e lignina.

ABSTRACT

Wood when exposed to sunlight undergoes chemical degradation surface which causes a change of color and weakening its mechanical strength. This process of surface degradation is commonly called weathering process. Although providing satisfactory results, the conventional methods of analysis expose the operator to hazardous environments and / or toxic materials necessary in the analyzes. An alternative to traditional destructive evaluation would be to use non-destructive methods for evaluating properties of wood. As an option to perform the analysis nondestructively technology emerges near infrared Fourier transform (FT-NIR), which gives information about the chemical properties of a sample. The study aimed to evaluate the effects of weathering on the main macroconstituintes wood (cellulose and lignin) through FR-NIR technology. To achieve the proposed objective we chose to use timber waste from three Amazonian forest species: Maçaranduba (*Manilkara huberi*), Tauari (*Couratari stellata*) and Marupá (*Simarouba amara*) chosen for having high, medium and low density respectively and relative insertion timber market in the Amazon region. The samples were subjected to methods of natural and artificial weathering, where the natural weathering test lasted a year and the artificial weathering test lasted 27 weeks. The samples were analyzed weekly with the FT-NIR spectrophotometer over the period of natural and artificial weathering tests. The test results showed changes in spectra during the processes of natural and artificial weathering and UV light prove that the chemical structure of modified wood by decomposition of the chemical constituents and the formation of lignin-related cellulose compounds. In the natural and artificial weathering test maçaranduba takes longer to break down cellulose and lignin, but with the increase in period of weathering, the peaks related to pulp and lignin change and decrease and tend. The rate of decomposition of the wood surface is characteristic of each species.

Keywords - Natural and artificial weathering, FT-NIR, degradation, cellulose and lignin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Árvore de maçaranduba com detalhe da madeira em tora.	19
Figura 2. Árvore de tauarí com detalhe da madeira em tora.	20
Figura 3. Árvore de marupá com detalhe da madeira em tora.	21
Figura 4. Estrutura química da celulose.	23
Figura 5. Esquema dos componentes monoméricos das hemiceluloses.....	24
Figura 6. Estrutura química da celulose.	26
Figura 7. Espectro eletromagnético.	28
Figura 8. Tipos de vibrações moleculares.	29
Figura 9. Absorção das ligações químicas nas bandas do infravermelho próximo.....	32
Figura 10. Bandas de sobretons (overtones) do espectro MIR para o NIR.	33
Figura 11. Espectro da amostra de madeira e as bandas de absorção de maior destaque na região do NIR.	34
Figura 12. Esquema de leitura das amostras através do espectrofotômetro NIR.	36
Figura 13. Esquema de conversão dos dados obtidos na leitura das amostras através transformada de Fourier (FT-NIR).	37
Figura 14. Variáveis que podem causar variações durante exposição de um determinado material ao intemperismo natural.	38
Figura 15. Estação localizada em Guaramirim - SC.	39
Figura 16. Localização da região onde foram obtidas as madeiras.	43
Figura 17. Disposição das amostras submetidas ao teste de intemperização natural	44
Figura 18. Teste de Intemperismo Artificial realizado na câmara de intemperismo BASS-UUV.	45
Figura 19. Câmara de intemperismo artificial BASS-UUV utilizada no experimento.	46
Figura 20. Equipamento FT-NIR Antaris que analisa espectros na região entre 1.000 a	47
Figura 21. Amostra submetida ao intemperismo natural com a localização dos pontos de leituras com o equipamento FT-NIR.	47
Figura 22. Espectrofotômetro FT-NIR Analyser, modelo Antaris II - Thermo Scientific utilizado na leitura das amostras de madeira.	48
Figura 23. Amostra submetida ao teste de intemperismo artificial com a localização dos pontos onde foram realizadas as leituras com o equipamento FT-NIR	49
Figura 24. Gráfico espectral obtido através da leitura das três amostras in natura com o espectrofotômetro FT-NIR.	51

Figura 25. Bandas de absorção das amostras in natura. Marupá (Vermelho); Tauarí (Roxo) e Maçaranduba (Verde).	53
Figura 26. Média da leitura das amostras submetidas ao intemperismo natural. Azul Escuro: Amostra in natura; Roxo: 4° semana; Verde: 16° semana; Azul claro: 33° semana; Vermelho: 53° semana.	55
Figura 27. Espectros NIR das amostras de Marupá (<i>Simarouba amara</i>) durante a exposição ao intemperismo natural.	57
Figura 28. Espectros NIR das amostras de Tauari (<i>Couratari guianensis</i>) durante a exposição ao intemperismo natural.	57
Figura 29. Espectros NIR das amostras de Maçaranduba (<i>Manilkara huberi</i>) durante a exposição ao intemperismo natural.	57
Figura 30. Variação na intensidade das bandas de absorção da celulose em 2336 nm nas amostras do marupá (azul), tauarí (laranja) e maçaranduba (cinza), submetidas ao teste de intemperização natural.	60
Figura 31. Amostras de marupá atacadas por cupins.	61
Figura 32. Variação na intensidade das bandas de absorção da lignina em 1920 nm nas amostras do marupá (azul), tauarí (laranja) e maçaranduba (cinza), submetidas ao teste de intemperização natural.	62
Figura 33. Variação na intensidade das bandas de absorção da lignina em 1460 nm nas amostras do marupá (azul), tauarí (laranja) e maçaranduba (cinza), submetidas ao teste de intemperização natural.	63
Figura 34. Amostras submetidas ao teste de intemperização natural após 1 ano de experimento.	65
Figura 35. Bandas de absorção das amostras in natura. Marupá (Vermelho); Tauari (Roxo) e Maçaranduba (Verde).	66
Figura 36. Média da leitura das amostras submetidas ao intemperismo artificial. Azul Escuro: Amostra in natura; Roxo: 1° semana; Verde: 2° semana; Azul claro: 4° semana; Rosa: 8° semana; Violeta: 16° semana; Vermelho: 27° semana.	67
Figura 37. Espectros NIR das amostras de Marupá (<i>Simarouba amara</i>) durante a exposição ao intemperismo artificial.	68
Figura 38. Espectros NIR das amostras de Tauari (<i>Couratari guianensis</i>) durante a exposição ao intemperismo artificial.	69
Figura 39. Espectros NIR das amostras de Maçaranduba (<i>Manilkara huberi</i>) durante a exposição ao intemperismo artificial.	69

Figura 40. Variação na intensidade das bandas de absorção da celulose em 2336 nm nas amostras do marupá (azul), tauarí (vermelho) e maçaranduba (verde), submetidas ao teste de intemperização artificial.	71
Figura 41. Variação na intensidade das bandas de absorção da lignina em 1920 nm nas amostras do marupá (azul), tauarí (vermelho) e maçaranduba (verde), submetidas ao teste de intemperização artificial.	74
Figura 42. Variação na intensidade das bandas de absorção da lignina em 1460 nm nas amostras do marupá (azul), tauarí (vermelho) e maçaranduba (verde), submetidas ao teste de intemperização artificial.	76
Figura 43. Amostras submetidas ao teste de intemperização artificial após 1 ano de experimento.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química das madeiras de coníferas e folhosas.	21
Tabela 2. Região do infravermelho de interesse para análises químicas.....	31
Tabela 3. Atribuição das regiões espectrais às possíveis transições vibracionais.	33
Tabela 4. Madeiras amazônicas utilizadas no estudo classificadas quanto à densidade.	43
Tabela 5. Posição das bandas de absorção e seus constituintes químicos.....	53
Tabela 6. Comportamento das bandas de absorção de maiores destaques nas amostras durante o processo de intemperização natural.	59
Tabela 7. Índices de insolação, temperatura do ar e precipitação no ano de 2012.....	65
Tabela 8. Comportamento das bandas de absorção de maiores destaques nas amostras durante o processo de intemperização artificial. Fonte de irradiação – lâmpadas fluorescentes UV emitindo em 350 nm.	70

SUMÁRIO

RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XII
1 INTRODUÇÃO.....	15
2 OBJETIVOS.....	17
2.1 Objetivo Geral	17
2.2 Objetivos Específicos	17
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	18
3.1 Características gerais sobre as espécies madeiras	18
3.1.1 Maçaranduba	18
3.1.2 Tauari.....	19
3.1.3. Marupá.....	20
3.2 Principais constituintes da madeira	21
3.2.1 Celulose	22
3.2.2 Hemicelulose	23
3.2.3 Lignina.....	24
3.3 Degradação da madeira pela luz	25
3.4 A espectroscopia de infravermelho	27
3.4.1 A Espectroscopia de Infravermelho Próximo - NIR	29
3.4.2 A Espectroscopia de Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier (FT-NIR)	35
3.5 Teste de intemperização natural	37
3.6 Teste de intemperização artificial.....	40
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	43
4.1 Preparação do material de estudo	44
4.1.1 Teste de intemperização natural	44
4.1.2 Teste de intemperização artificial.....	45
4.2 Monitoramento das amostras com FT-NIR.....	46
4.2.1 Teste de intemperização natural	46
4.2.2 Teste de intemperização artificial.....	48
4.3 Análise dos dados	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51

5.1 Teste de intemperismo natural.....	54
5.1.1 Análise da banda de absorção da celulose com o intemperismo natural em 2336 nm....	59
5.1.2 Análise da banda de absorção da lignina com o intemperismo natural em 1920 nm.....	61
5.1.3 Análise da banda de absorção da lignina com o intemperismo natural em 1460 nm.....	63
5.2 Teste de intemperismo artificial	66
5.2.1 Análise da banda de absorção da celulose com o intemperismo artificial em 2336 nm .	71
5.2.2 Análise da banda de absorção da lignina com o intemperismo artificial em 1920 nm ...	74
5.2.3 Análise da banda de absorção da lignina com o intemperismo artificial em 1460 nm ...	76
6 CONCLUSÃO.....	80
7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

1 INTRODUÇÃO

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 (FAO, 2011).

Dentre as várias atividades desenvolvidas no setor florestal, a exploração madeireira é a principal atividade realizada. A madeira é bastante utilizada no setor da construção civil por possuir muitas propriedades desejáveis: densidade e expansão térmica baixa, resistência mecânica adequada ao uso final, além de ser isolante, durável e agradável esteticamente, sendo por esse motivo submetida à exposição climática incidente quando utilizada em áreas externas (HAYGREEN e BOYER, 1996).

A superfície da madeira quando exposta às intempéries climáticas sofre alterações físicas, mecânicas e químicas, comprometendo a sua aparência, resistência e durabilidade observada pela variação de cor, textura e aparecimento de rachaduras e fendas (HON, 2001).

Nas fases iniciais do processo de intemperismo, as madeiras escuras têm uma tendência a se tornarem mais claras e as madeiras claras ficam mais escuras, sendo que no final do processo, todas as madeiras tornam-se cinzas (FEIST, 1990). Além dessas mudanças, a variação no teor de umidade da madeira produz fissuras e uma degradação das propriedades físicas e mecânicas da sua camada superficial. A penetração de água em estado líquido, bem como a entrada de fungos nessas fissuras superficiais pode causar o seu apodrecimento (XIE et al., 2005).

A radiação ultravioleta (UV) em comparação ao processo de intemperismo natural é tida como o fator mais prejudicial no processo de degradação, pois desencadeia reações de decomposição por meio de radicais livres nos principais constituintes da madeira: celulose, hemicelulose e lignina (HON, 2001).

Existem ensaios de laboratório que simulam o intemperismo e permitem estimar e comparar a durabilidade natural das madeiras de diversas espécies. Essas ferramentas de análise são de grande utilidade quando se trata da redução do período de duração e os custos dos testes em campo na avaliação do processo de intemperização (OLIVEIRA et al., 1986).

O estudo das propriedades químicas da madeira é comumente realizado por meio de uma avaliação destrutiva, processo que demanda um tempo relativamente grande (alguns dias), que vai desde o preparo das amostras até a obtenção dos valores finais da propriedade investigada. Destaca-se também que a constante exposição a soluções químicas voláteis e

corrosivas como o álcool e o ácido sulfúrico que podem ser prejudiciais à saúde de quem realiza as análises e também ao meio ambiente de maneira geral (ANDRADE et al., 2011).

Uma alternativa à tradicional avaliação destrutiva seria o uso de métodos não destrutivos para avaliar as propriedades da madeira. Os métodos não destrutivos apresentam vantagens em relação aos métodos convencionais para a caracterização da madeira, como: possibilidade de avaliar a integridade estrutural de uma peça sem a extração de corpos-de-prova, maior rapidez para analisar uma grande população e versatilidade para se adequar a uma rotina padronizada numa linha de produção (ERIKSON et al., 2000). Com base nessa afirmativa, a tecnologia de infravermelho próximo com transformada de Fourier (FT-NIR) pode ser utilizada como opção para a realização das análises de forma não destrutiva, que permite obter informações sobre as propriedades físicas e químicas de uma amostra.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o mecanismo de degradação superficial causada pela radiação ultravioleta nas madeiras: Maçaranduba (*Manilkara huberi* Ducke) Tauari (*Couratari stellata* A.C. Smith) e Marupá (*Simarouba amara* Aubl).

2.2 Objetivos Específicos

- 1) Avaliar os efeitos do intemperismo nos principais macroconstituintes da madeira (celulose e lignina) através da espectroscopia de infravermelho próximo (FT-NIR).
- 2) Avaliar o grau de degradação química da madeira em relação à sua densidade.
- 3) Estimar o fator de aceleração no processo de intemperismo artificial comparado com o processo de intemperismo natural.

3 REVISÃO DA LITERATURA

A madeira pode ser utilizada em diversas aplicações, seja para uso estrutural ou como painel decorativo, seja no mobiliário externo ou no interno, porém, sempre que exposta à ação das intempéries, a madeira tem suas propriedades alteradas (SUDIANI et al., 1999).

Os principais fatores que contribuem para a degradação natural da madeira são: umidade, luz, forças mecânicas e temperatura, que podem atuar isoladamente ou de forma combinada. A madeira exposta à radiação solar sofre degradação fotoquímica devido à ação dos raios ultravioletas, que comprometem o seu aspecto geral, tornando-a acinzentada, amarelada ou escurecida, dependendo da influência da composição da madeira, principalmente dos extrativos (AYADY et al., 2003).

O processo de fotodegradação da madeira afeta diretamente os seus principais constituintes. Nesta situação, o conhecimento a respeito dos seus componentes macromoleculares e da sua susceptibilidade a agentes externos é importante para o entendimento do processo de fotodegradação.

3 1 Características gerais sobre as espécies madeiras

3.1.1 *Maçaranduba*

A Maçaranduba (*Manilkara huberi* Ducke) é uma espécie da família Sapotaceae, conhecida também por maçaranduba verdadeira. Atinge até 50 m de altura, possui tronco ereto e cilíndrico, com ritidoma marrom-acinzentado a escuro ou avermelhado, com fissuras profundas. Sua madeira é altamente dura e resistente, com densidade variando entre 0,9 e 1,04 g/cm³ e com 13% de umidade. Não apresenta odor ou gosto característico, tem o cerne de coloração marrom-escuro distinta do alburno marrom-amarelado claro, com granulação lisa, brilho moderado e textura fina (FERRAZ et al., 2004) conforme ilustrado na figura 1.

Figura 1. Árvore de maçaranduba com detalhe da madeira em tora.



Fonte: Rubem, 2014.

Ocorre na Amazônia, principalmente em regiões de terra firme. Pode ser encontrada no Caribe, América Central e América do Sul e no Velho Mundo. É uma das espécies arbóreas amazônicas mais conhecidas mesmo entre espécies do mesmo gênero. É muito utilizada na construção civil em telhas, material para assoalho dentre outros (EMBRAPA, 2004).

3.1.2 Tauari

O tauari (*Couratari stellata* A.C. Smith) é uma espécie pertencente à família Lecythidaceae. É também conhecida por nomes locais correspondentes, como maho-cigare na Guiana Francesa (GOURLET-FLEURY et al., 2004), ingie-pipa no Suriname e wadara na Guiana (MARÍN e FLORES, 2003). Em 2000, no Estado do Amazonas, a madeira de tauari foi a 14ª mais utilizada na indústria de laminado (LIMA et al., 2005); em 2006, já apareceu entre as 10 mais comercializadas no mercado de madeira serrada e madeira em tora (IBAMA, 2006).

No geral, o tauari é uma árvore de grande porte alcançando até 60 m de altura (MORI e SWARTHOUT, 2007) e se destacando entre as emergentes em algumas regiões da Amazônia (HOPKINGS, 2005).

A madeira de tauari apresenta densidade média ($0,60 \text{ g/cm}^3$), cernes e alburnos indistintos (Figura 2) de cor branco-amarelado a bege-amarelado-claro, brilho moderado, cheiro variável de pouco perceptível a perceptível, neste caso, desagradável, gosto levemente

amargo, macia ao corte, grã direita, textura média. Além disso, apresenta boa trabalhabilidade e custo moderado (DIAS e BARATA, 2000).

Figura 2. Árvore de tauarí com detalhe da madeira em tora.



Fonte: Rubem, 2014.

3.1.3. Marupá

O marupá (*Simarouba amara* Aubl) é uma espécie da família Simaroubaceae, conhecido também como: arubá, cabatã-de-leite, cajurana, caroba, carrapatinho, calunga, caraíba, caxeta, caxeta-de-casca-grossa, caxeta-branca, caxeta-peluda, craíba, malacacheta, marupaúba, marupá-do-campo, marupá-verdadeiro, marupaí, marupaí-do-campo, matabarata, mata-cachorro, mata-menino, mata-vaqueiro, paparaúba, paparaúba-branca, paraíba, paparaíba, pararaúba, paraúba, pau-paraíba, praíba, simaruba e tamanqueira. Sua madeira é macia, leve, de baixa densidade $0,38 \text{ g/cm}^3$. Seu cerne é branco amarelado, indistinto do alburno conforme apresentado na figura 3. Apresenta camadas de crescimento pouco distintas, grã direita, textura média, sem figura, brilho fraco e sem cheiro. Sua secagem é rápida (5 dias) e não apresenta defeitos. Possui excelente acabamento superficial na plaina, na moldureira, na lixa, na broca e na serra, porém com acabamento ruim no torno (MELO e CAMARGOS, 2002).

Figura 3. Árvore de marupá com detalhe da madeira em tora.



Fonte: Rubem, 2014.

A madeira de marupá pode ser utilizada como: embalagens leves (caixotaria em geral, caixotaria para gêneros alimentícios e caixão), corpo e tampo para instrumentos musicais de corda (viola, violino, violão, guitarra, cavaquinho, entre outros), percussão (baterias, conga e bongôs), lápis, palito de dente, palito e pá de sorvete, pequenos objetos (puxador, brinquedo, cinzeiro, cabide, prendedor de roupa, escova de lavar e tábua para bater carne) e revestimentos em geral (MELO e CAMARGOS, 2002).

3. 2 Principais constituintes da madeira

A madeira é composta basicamente por três polímeros: a celulose, a hemicelulose e a lignina, distribuídas na parede celular e que apresentam variações entre coníferas e folhosas conforme apresentado na tabela 1.

Tabela 1. Composição química das madeiras de coníferas e folhosas.

Constituintes	Coníferas %	Folhosas %
Celulose	42 ± 2	45 ± 2
Hemicelulose	27 ± 2	30 ± 5
Lignina	28 ± 2	20 ± 4
Extrativos	5 ± 3	3 ± 2

Fonte: Fengel e Wegener, 1989.

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 (KLOCK et al., 2005).

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 rigidez 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).

3.2.1 Celulose

A celulose é o componente principal e majoritário da parede celular da fibra (KLOCK et al., 2005) e representa cerca de 42-45% do peso de madeira seca (HAN e JEFFEY, 1997). 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 em todo o globo (LEWIN e GOLDSTEIN, 1991).

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).

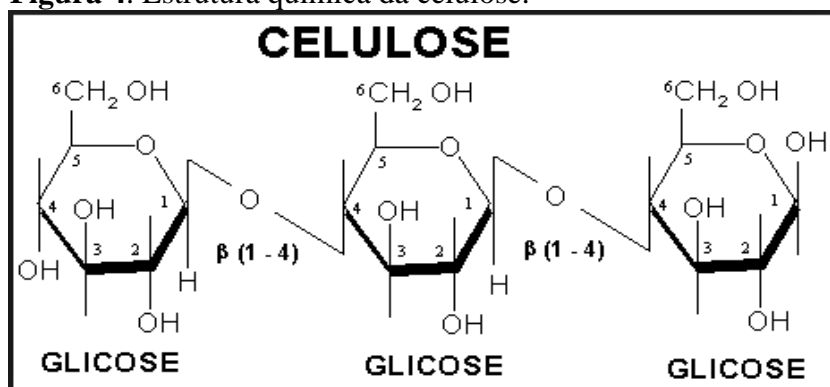
Fisicamente, a celulose é um material sólido encontrado na forma cristalina ou amorfa. A madeira possui cerca de 50 a 70% de regiões cristalinas que formam a estrutura da fibra da madeira (BIERMANN, 1996).

A forma cristalina da celulose é particularmente resistente ao ataque químico e à degradação. Estas propriedades devem-se, em parte, ao fato de seu peso molecular ser extremamente elevado (BIERMANN, 1996).

Em termos socioeconômicos, é o componente mais importante da madeira, sendo matéria-prima para produzir polpa para papel (SCHUCHARDT et al., 2001).

Trata-se de um polímero linear de alto peso molecular, constituído por um grande número de unidades de β -D-glucose (KLOCK et al., 2005). Possui fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$ e é um composto de unidades anidras de D-glucanopiranosas unidas por ligações β -(1-4)-glucosídicas. A estrutura parcial da celulose está ilustrada na figura 4.

Figura 4. Estrutura química da celulose.



Fonte: Melo, 2007.

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).

3.2.2 Hemicelulose

Hemiceluloses ou polioses são polissacarídeos de baixa massa molecular, presentes na madeira se comparado com a celulose. Estão intimamente associadas à celulose nos tecidos das plantas e diferem desta por serem constituídas de vários tipos de unidades de açúcares, ou seja, com menor grau de polimerização (KLOCK et al., 2005).

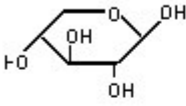
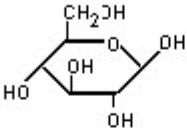
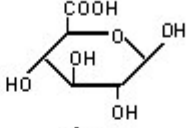
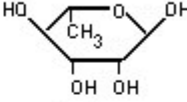
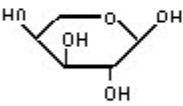
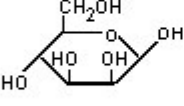
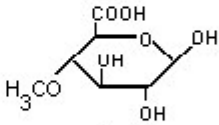
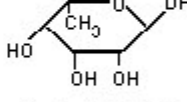
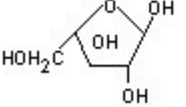
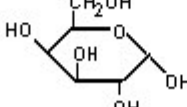
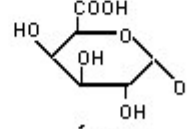
Constituem cerca de 27% das plantas gimnospermas e 30% das angiospermas, porém, estas diferenças não se restringem somente aos teores de polioses totais, mas também às porcentagens e composições das polioses individuais (BIERMANN, 1996).

Fisicamente, são materiais sólidos brancos, raramente cristalinos ou fibrosos. Quimicamente, as hemiceluloses são a fração polimérica de polissacarídeos, constituída de unidades de vários açúcares sintetizados na madeira e em outros tecidos das plantas (BIERMANN, 1996).

Difere da composição da celulose pelas cadeias moleculares mais curtas, grau de polimerização 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. As estruturas das hemiceluloses são melhores compreendidas considerando-se a conformação das unidades monoméricas que podem ser subdivididas em

grupos como pentoses, hexoses, ácidos hexurônicos e deoxi-hexoses como as ilustradas na figura 5 (LEWIN e GOLDSTEIN, 1991).

Figura 5. Esquema dos componentes monoméricos das hemiceluloses.

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-Arabinopiranoze</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>	

Fonte: Lewin e Goldstein, 1991.

As hemiceluloses formam, na realidade, uma classe de materiais e, por isso, Biermann (1996) sugere utilizar a palavra no plural para as denominações genéricas. Estão depositadas de forma intercalada nas microfibrilas de celulose em um estágio anterior à lignificação, dando elasticidade e flexibilidade ao agregado e impedindo que as microfibrilas de celulose se toquem.

Além de se ligarem às superfícies das microfibrilas de celulose, as hemiceluloses também se ligam firmemente entre si, mantendo ligações cruzadas através de pontes de hidrogênio, em uma rede complexa (FASANELLA, 2008).

3.2.3 Lignina

A lignina é uma substância amorfa localizada na lamela média composta, bem como na parede secundária. Durante o desenvolvimento das células, a lignina é incorporada como o último componente na parede celular, interpenetrando as fibrilas, fortalecendo e enrijecendo as paredes das células das plantas. (BARRICHELO, 1989).

Há maior teor de lignina em coníferas do que em folhosas além de algumas diferenças estruturais. A lignina de gimnospermas e angiospermas possuem estruturas básicas que diferem uma da outra. Podem ser classificadas em duas classes principais: ligninas guaiacil, presentes na maioria das coníferas e as ligninas guaiacil - siringil, presentes em angiospermas (arbóreas e herbáceas), sendo maior o teor de ligninas encontrado em gimnospermas do que em angiospermas. Nas folhosas a quantidade de lignina varia entre 20 a 25% e nas coníferas de 27 a 31% (D'ALMEIDA, 1981).

Segundo Fasanella (2008), as funções biológicas da lignina são:

1. Fornecer suporte estrutural à parede secundária de plantas vasculares. A parede celular lignificada pode ser vista como um complexo, com microfibrilas de celulose e hemicelulose, e a lignina como uma “matriz plástica” conferindo resistência ao material lignocelulósico;

2. Tornar a parede celular vegetal hidrofóbica, permitindo o desenvolvimento eficiente dos tecidos para transporte de água em plantas vasculares;

3. Conferir resistência contra ataques microbianos.

É uma substância que vai sendo incorporada durante o crescimento do vegetal como um composto heterogêneo, de alto peso molecular, de estrutura irregular e altamente insolúvel (FASANELLA, 2008).

As moléculas são constituídas por um sistema aromático composto de unidades de fenil-propanóide (BIERMANN, 1996) e sua estrutura química não é totalmente conhecida devido às alterações que sofre durante seu isolamento da madeira.

3.3 Degradação da madeira pela luz

Um dos principais modos de degradação dos materiais está relacionado ao intemperismo e as conseqüentes reações químicas desencadeadas por este mecanismo. Todos os polímeros se degradam no meio ambiente. Pode-se definir a degradação como o resultado de interações complexas de efeitos sinérgicos de radiação, temperatura e umidade, para além de outros fatores ambientais (FIGUEIREDO, 2011).

A madeira quando exposta à radiação solar sofre uma degradação química superficial que provoca uma mudança de cor e um enfraquecimento da sua resistência mecânica (DERBYSHIRE e MILLER, 1981; BEATRICE et al., 2005). Uma combinação complexa desses fatores contribui para o que chamamos de processo de intemperismo (FEIST, 1983; NZOKOU e KAMDEM, 2006). Os efeitos do intemperismo provoca degradação química

(mudança de cor) e degradação física na madeira (aspereza superficial, rachaduras e fissuras) conforme apresentado na figura 6 (FIGUEIREDO, 2011).

Figura 6. Estrutura química da celulose.



Fonte: Gouveia, 2008.

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 e dos gases atmosféricos poluentes. 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).

Destes fatores, o processo de decomposição devido à radiação ultravioleta (UV) presente na luz do sol dá início a modificações químicas dos principais polímeros que constituem a madeira: a celulose, a lignina e a hemicelulose (FEIST, 1990).

A radiação é capaz de atuar no orbital dos elétrons dos átomos e, portanto, nas ligações interatômicas. A radiação ultravioleta proveniente do espectro solar tem sua energia aumentada inversamente ao comprimento de onda. As radiações com comprimento de onda próximo de 350 nm apresentam energia suficiente para quebrar ligações entre os átomos de carbono e produzir radicais livres. O efeito da radiação ultravioleta consiste em acelerar a taxa de oxidação dos polímeros (FIGUEIREDO, 2011).

A fotodegradação da madeira é um fenômeno superficial devido à grande quantidade de grupos (carbonila, dupla ligação, hidroxila fenólica, entre outros) ou sistemas cromóforos (quinonas, bifenil, entre outros) dos componentes distribuídos na camada externa, que impedem a entrada da luz na madeira (HON, 2001).

A radiação ultravioleta consegue penetrar até uma profundidade de 75 micrômetros e a visível atinge cerca de 200 micrômetros. Apesar de a 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. Assim, de todo o espectro solar, a radiação ultravioleta é a que mais dano causa aos polímeros naturais (DAVIDSON, 1996).

Existe consenso geral de que o processo de decomposição da madeira é iniciado pela luz UV (OWEN et al., 1993; DAVIDSON, 1996; HON, 2001) e confirmam através de experimentos que todos os componentes da madeira são atacados, quando submetidos à radiação (CARTER, 1996; FENGEL e WENEGER, 1989).

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 (HON, 2001).

A lignina é tida como primeiro componente polimérico principal a decompor-se, sendo este processo acompanhado pela diminuição do teor de lignina e pela formação de grupos carbonílicos da superfície (PASTORE, 2004). A degradação da celulose é indicada pela perda de peso e pela redução do grau de polimerização (PANDEY, 2005).

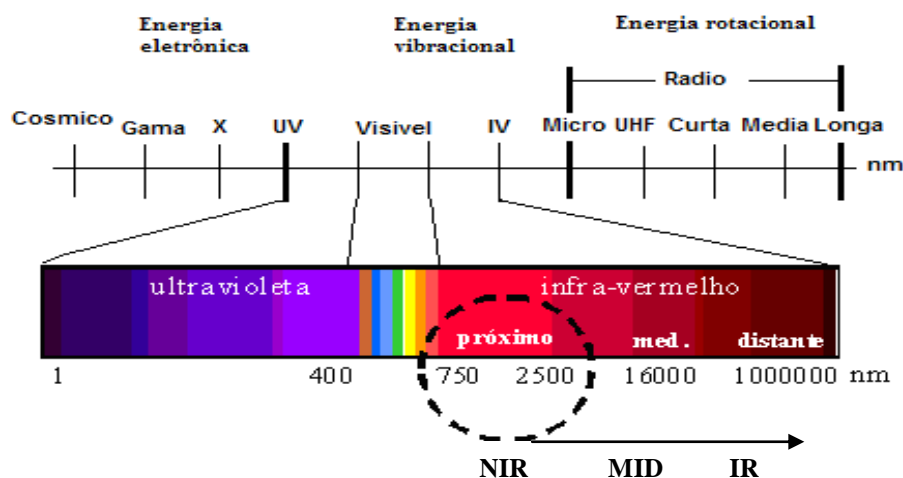
A mudança de cor é atribuída às ligninas, que são os primeiros componentes a terem as ligações rompidas, pois possuem tendência maior para absorverem a luz UV e a autooxidação (DAVIDSON, 1996).

Os primeiros trabalhos nos quais foram utilizadas as técnicas NIRS foram realizados para investigar as propriedades químicas da madeira, como o teor de celulose (WRIGHT et al., 1990; WALLBACKS et al., 1991; MICHELL, 1995). Outros estudos demonstraram também a possibilidade de investigar o teor de lignina (BRINKMAN et al., 2002) e densidade básica (VIA et al., 2003).

3.4 A espectroscopia de infravermelho

Segundo Milagres (2009), a espectroscopia é o estudo da interação de radiação eletromagnética (ou fótons) com a matéria, ou seja, ela detecta a radiação que é absorvida pelas ligações vibracionais moleculares. A radiação eletromagnética se distribui em diversas regiões de energia, sendo eles: infravermelho, visível e ultravioleta. Dentre esses, o olho humano é sensível à apenas uma pequena faixa de frequências: a região da luz visível do espectro eletromagnético, conforme ilustrado na figura 7.

Figura 7. Espectro eletromagnético.



Fonte: Hein, 2008.

A descoberta da espectroscopia de infravermelho é atribuída a Frederick William Herschel em 1800. Quando estudava o calor que passava através de filtros coloridos por ele utilizados na observação do sol, percebeu que as quantidades de calor transmitidas eram diferentes para filtros de cores diferentes. Posteriormente, analisou o espectro solar medindo a “temperatura de cada cor”, colocando três termômetros ao longo do espectro produzido por um prisma de vidro transparente à radiação, que decompunha a luz solar e verificando que as temperaturas aumentavam da zona do violeta para a zona do vermelho (NAES et al., 2002).

Após reparar neste padrão, decidiu medir a temperatura na zona invisível do espectro até o vermelho, notando que nesta região se verificavam os maiores aumentos de temperatura. Esta situação indicava a existência de uma luz invisível responsável pelos efeitos térmicos, à qual Herschel deu o nome de “radiação calorífica”. Atestou que esta nova radiação era refletida, refratada, absorvida e transmitida de maneira similar à luz visível, sendo diferente apenas por não ser visualizada pelos nossos olhos. Esta forma de luz que surge a partir do vermelho (com maior comprimento de onda) é hoje conhecida por radiação infravermelha (NAES et al., 2002). O trabalho de Herschel foi importante não somente pela descoberta do infravermelho, mas, também, porque ele demonstrou que existem formas de luz que não podem ser observadas pelo olho humano (NETO, 2005).

No espectro eletromagnético a região do infravermelho encontra-se entre as gamas do visível e microondas, e subdivide-se em infravermelho próximo (800 – 2500 nm), médio (2.500 a 25.000 nm) e distante ($2,5 \times 10^4$ a 10^6) (SUDYANI et al., 2003).

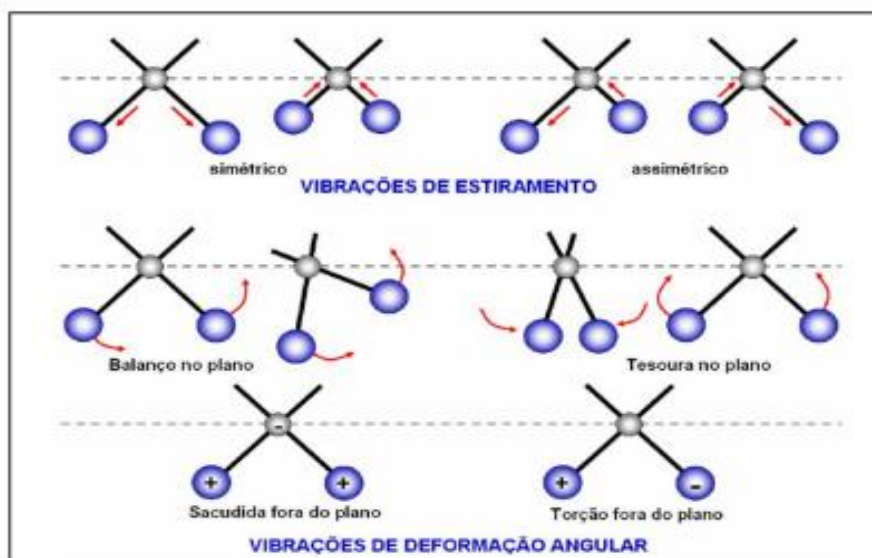
3.4.1 A Espectroscopia de Infravermelho Próximo - NIR

A técnica NIR (Near Infrared Spectroscopy) é baseada na espectroscopia vibracional e mede a interação da luz com o material. O método é fundamentado na absorção seletiva da luz pelos compostos químicos e é determinado pela vibração das ligações químicas dos constituintes das amostras. (HEIN, 2008).

A luz infravermelha, ao incidir numa molécula, provoca a excitação dos modos vibracionais. Quando a energia radiante corresponde à diferença entre dois níveis energéticos vibracionais a absorção ocorre (ALMEIDA, 2009).

Uma molécula não é uma associação rígida de átomos. Podemos comparar uma molécula a um sistema de bolas de massas variáveis, correspondentes aos átomos da molécula, e molas de diversos comprimentos correspondentes às ligações químicas da molécula. Há dois modos fundamentais de vibração da molécula: estiramento em que a distância entre dois átomos aumenta ou diminui, mas os átomos ficam no mesmo eixo de ligação, e deformação, em que a posição do átomo muda em relação ao eixo original da ligação (GOMES, 2007) conforme representados na figura 8.

Figura 8. Tipos de vibrações moleculares.



Legenda: + = vibração para fora do plano; - = vibração para dentro do plano.
 Fonte: Mashpedia, 2013.

Quando a luz infravermelha de mesma frequência incide na molécula, há absorção de energia e aumento da amplitude daquela vibração. Quando a molécula volta do estado excitado ao estado normal de partida, a energia absorvida é liberada em forma de calor. (GOMES, 2007). Vibrações de deformação geralmente requerem menos energia e ocorrem

em maiores comprimentos de onda do que as vibrações de estiramento, pois dependem das forças de ligação. As triplas ligações são mais fortes do que as duplas ligações, a qual, por sua vez, é mais forte do que a simples ligação (GOMES, 2007).

Para que ocorra absorção por parte de uma molécula é necessário que a radiação incidente na molécula provoque a excitação dos modos vibracionais de modo que a sua energia corresponda à diferença de dois níveis energéticos vibracionais. Assim, as absorções ocorrem a um determinado comprimento de onda, que corresponda à energia que permite a transição.

GBC (1995) afirma que toda absorção ocorre a nível molecular. É neste nível que as moléculas absorvem energia (luz) de determinados comprimentos de onda. A análise espectrofotométrica tem como base a seletividade na absorção de energia. Para obtenção de um espectro deve-se medir a quantidade de energia que é absorvida em função do comprimento de onda, e esta energia é denominada absorbância.

A técnica não mede diretamente o constituinte químico. O que a técnica de espectros de NIR mede é a interação da radiação com as ligações químicas dos constituintes da amostra. Haverá interação (absorção, transmissão ou reflexão) se houver ressonância entre dois entes: a onda eletromagnética e o campo elétrico gerado pela oscilação da ligação química. Assim, o método é fundamentado na absorção seletiva da luz pelos compostos químicos (HEIN, 2008).

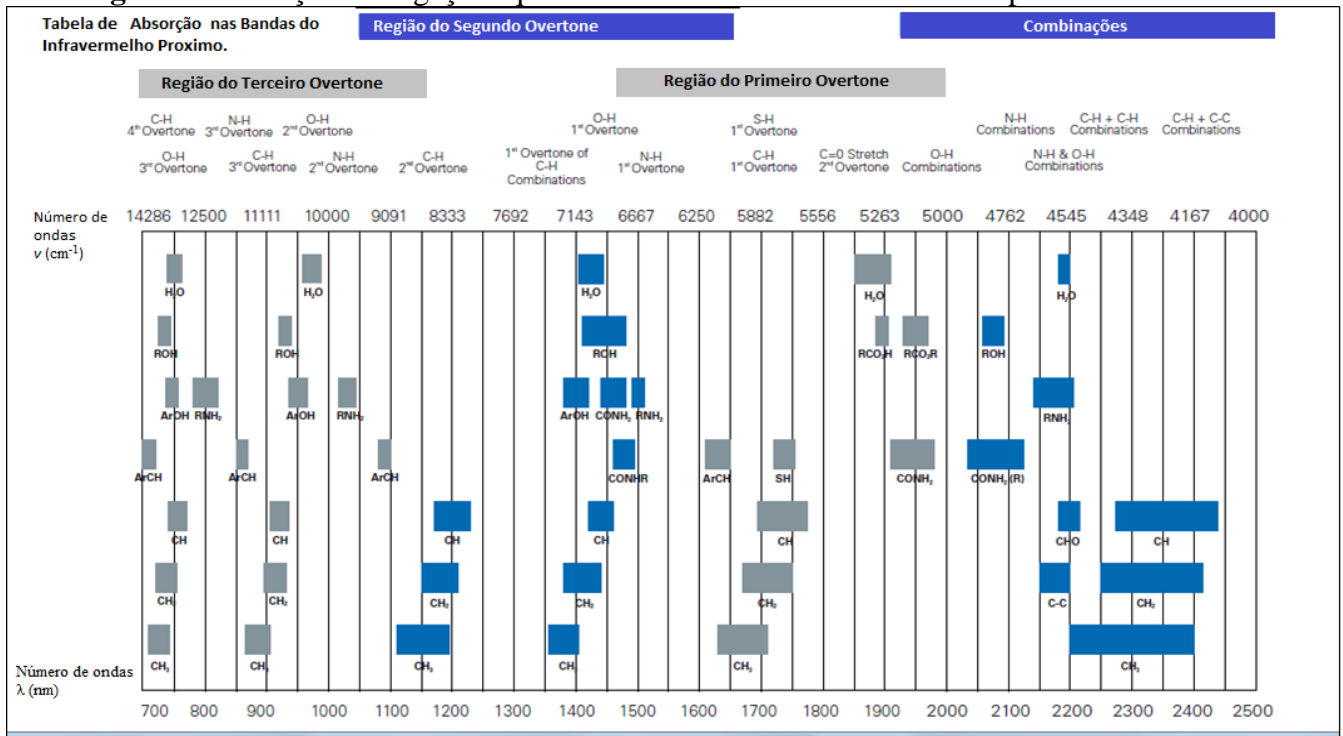
Para Milagres (2009) cada região no infravermelho está voltada para um objetivo específico. No Infravermelho Distante ou Longínquo e Médio estudam-se, respectivamente, os espectros de rotação das moléculas e os espectros de vibração molecular; enquanto que no infravermelho próximo estudam-se os harmônicos das vibrações moleculares conforme apresentado na tabela 2.

Tabela 2. Região do infravermelho de interesse para análises químicas.

Região	Comprimento de onda (nm)	Característica medida
Infravermelho Próximo (NIR)	800 – 2500 nm	Overtones e combinações de bandas de vibrações moleculares fundamentais, especialmente de estiramento e deformações angulares.
Infravermelho Médio (MIR)	2.500 a 25.000 nm	Vibrações moleculares fundamentais: estiramentos, deformações angulares, abano e tesoura.
Infravermelho Distante (FIR)	$2,5 \times 10^4$ a 10^6 nm	Rotações Moleculares

Fonte: Definição internacional ASTM, 2005.

Para Nisgoski (2005) o espectro na região infravermelho próximo não é de fácil interpretação, pois contém um alto número de bandas de fortes sobreposições. Entretanto, o mesmo contém informação sobre a molécula ou o sistema molecular, onde a energia absorvida pelo material é correlacionada com a propriedade da molécula desejada conforme ilustrada na figura 9.

Figura 9. Absorção das ligações químicas nas bandas do infravermelho próximo.

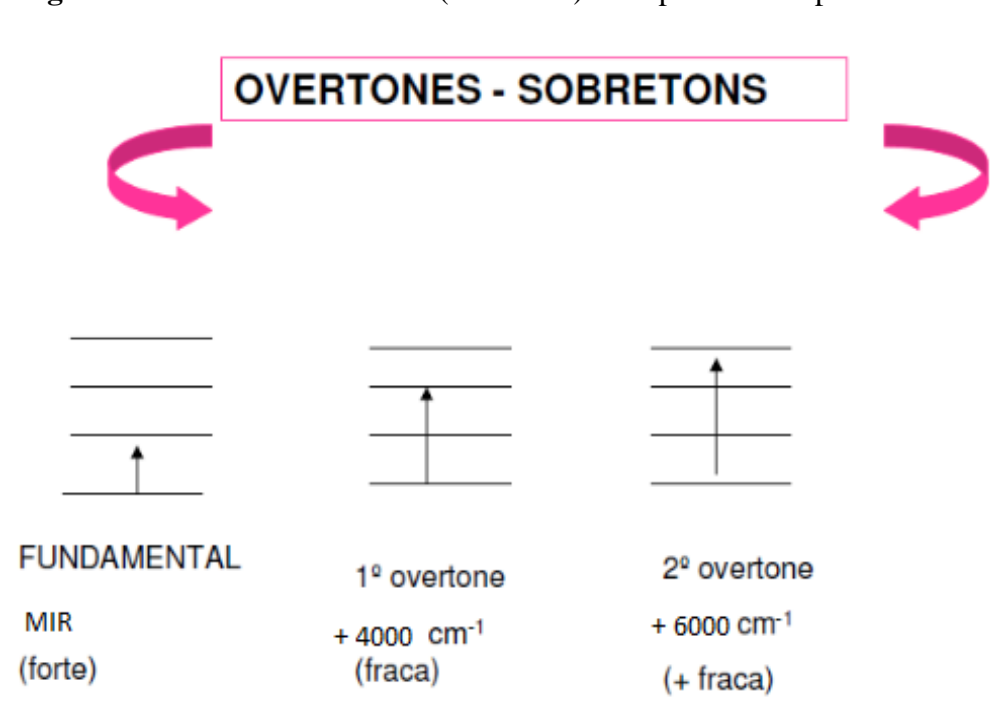
Fonte: Bruker, 2009.

As bandas observadas na região do infravermelho próximo são sobretons e combinações do nível fundamental das vibrações. As probabilidades das transições envolvidas nos sobretons são menores que as das transições do nível fundamental e, por este motivo, a intensidade do sinal é menor que o observado na região do infravermelho médio (MILAGRES, 2009).

Ao contrário das espectroscopias de infravermelho médio (MIR) e longínquo (FIR), a espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) gera espectros que apresentam sobreposições e bandas de combinações (Naes et al., 2002).

Kellner (2004) afirma que os sistemas NIR não têm um comportamento que obedece estritamente à lei de Hooke, portanto as ocorrências espectrais na região do infravermelho próximo são denominadas bandas de combinação e “sobretons” (overtones), que são harmônicas de frequências absorvidas na região do infravermelho médio (MIR). Estas transições correspondem a bandas de sobreposição num espectro de infravermelho, sendo de menor intensidade que as bandas dos modos vibracionais fundamentais conforme ilustrado na figura 10.

Figura 10. Bandas de sobretons (overtones) do espectro MIR para o NIR.



Fonte: FSA, 2013.

As ligações químicas que apresentam as maiores transições vibracionais são as que envolvem o átomo mais leve (H), sendo por isso, a espectroscopia NIR particularmente sensível às ligações C-H, N-H, O-H e S-H. As combinações resultam de duas ou mais vibrações a ocorrer simultaneamente (OSBORNE, 2000).

As principais regiões espectrais do infravermelho próximo e a natureza da transição vibracional associada a elas se encontram na tabela 3.

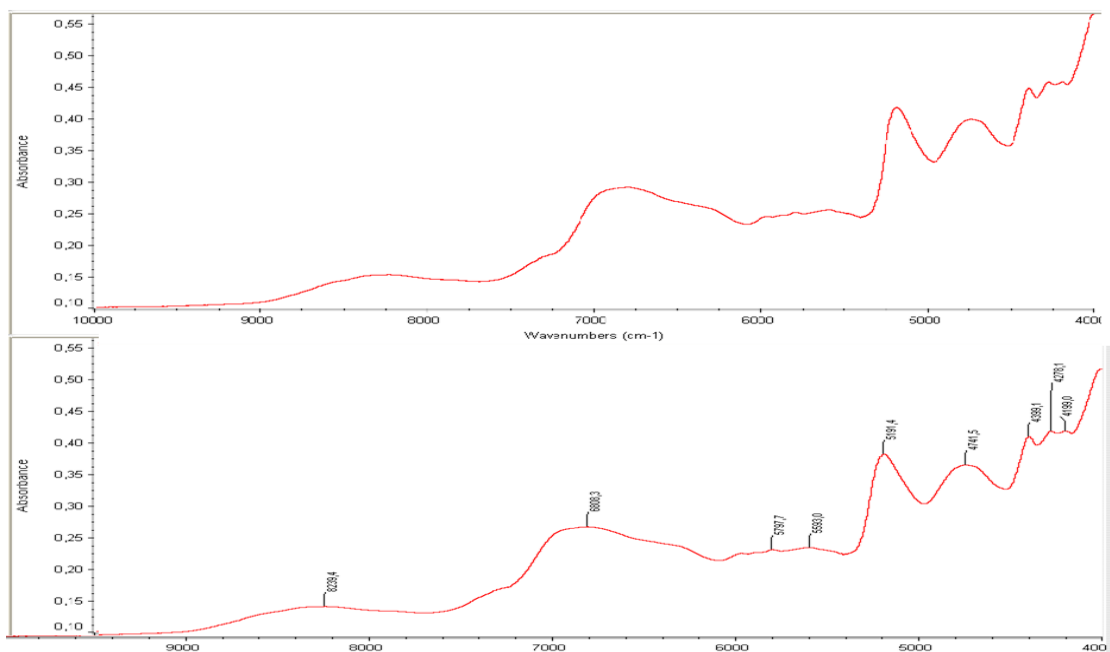
Tabela 3. Atribuição das regiões espectrais às possíveis transições vibracionais.

Região Espectral (nm)	Natureza da transição vibracional
2200-2450	Estiramento da combinação C-H
2000-2200	Estiramento da combinação N-H, O-H
1650-1800	Primeiro sobreton do estiramento C-H
1400-1500	Primeiro sobreton do estiramento N-H, O-H
1100-1225	Segundo sobretons do estiramento C-H
950-1100	Segundo sobretons do estiramento N-H, O-H
850-950	Terceiro sobretons do estiramento C-H
775-850	Terceiro sobretons do estiramento N-H, O-H

Fonte: Costa Filho, 2003.

O objetivo da espectroscopia de absorção no infravermelho é a determinação dos grupos funcionais de um dado material. Cada grupo absorve em uma frequência característica e assim, cria-se um gráfico a partir de informações sobre a intensidade da radiação versus a frequência. Esse gráfico recebe o nome espectrograma de infravermelho ou também de interferograma que apresenta as bandas de absorção em comprimentos de onda em nanômetros (nm) o qual permite caracterizar grupos funcionais em um material desconhecido, a partir do conhecimento prévio de estruturas padrão conforme apresentado na figura 11 (NAES, 2002).

Figura 11. Espectro da amostra de madeira e as bandas de absorção de maior destaque na região do NIR.



Fonte: Rubem, E.G, 2014.

As bandas de absorção na região do NIR são bem menos intensas (cerca de 10 a 1000 vezes) e mais sobrepostas que no MIR. Entretanto, isso não é uma desvantagem do NIR, visto que já se encontram disponíveis, para uso nessa região, fontes de radiação intensas e detectores de alta eficiência que contribuem para o aumento da relação sinal/ruído (HONORATO, 2006). Além disso, bons resultados podem ser obtidos quando se usa refletância difusa em amostras sólidas devido à melhor penetração da radiação (DE LIRA, 2010).

Segundo Gomes (2007) a absorvância em uma frequência particular é característica de um grupo funcional presente no composto químico. Suas principais vantagens: o grande

potencial na coleta de dados e a possibilidade de uma análise não destrutiva das amostras (pois a radiação NIR é suficientemente pequena, o que faz com que a amostra não altere sua estrutura). Se utilizados recursos de transmissão de dados do tipo fibras óticas, por exemplo, tornam as análises a distâncias mais simples e livres de vibração e descartam a presença de pessoas em ambientes de riscos ou materiais tóxicos indispensáveis em análises convencionais.

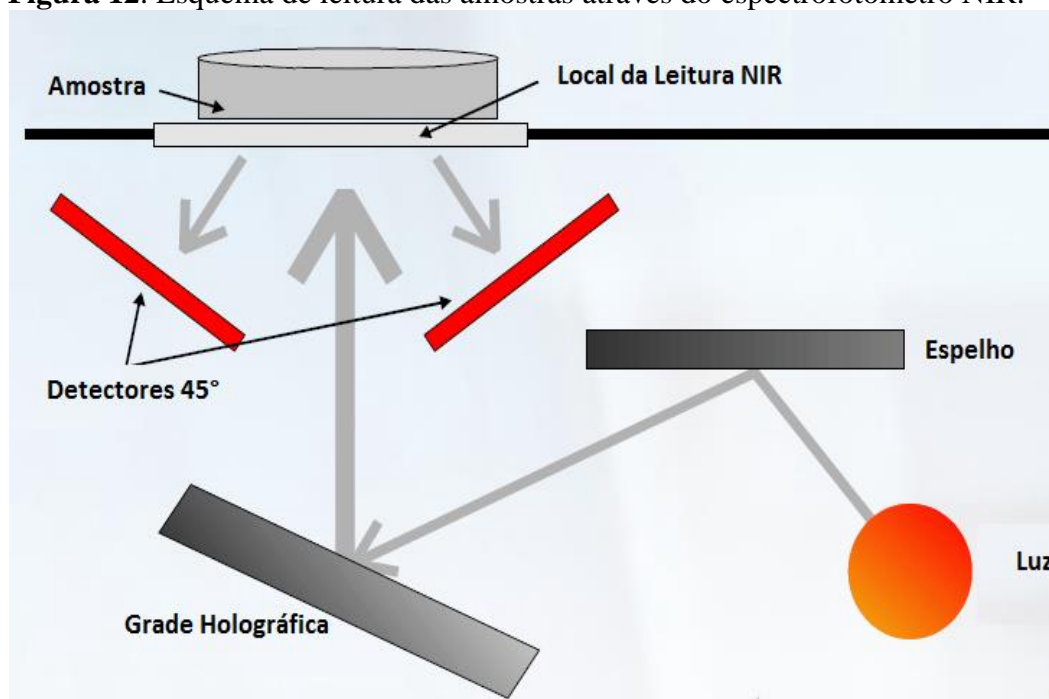
3.4.2 A Espectroscopia de Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier (FT-NIR)

Jean-Baptiste Joseph Fourier estudou e desenvolveu uma transformada integral em que sua função é expressa em termos de funções de base, onde a soma ou integral de funções senoidais são multiplicadas por coeficientes (amplitudes). A Transformada de Fourier associada à espectroscopia nos traz novas maneiras de identificação de variáveis de processo como exemplo a técnica FT-NIR (Fourier Transform Near infrared) (Ribeiro, 2007).

O desenvolvimento computacional trouxe o crescimento de várias técnicas de obtenção de dados de alta resolução. Dentre estas a Espectroscopia no Infravermelho Próximo por Transformada de Fourier (FT-NIR) que utiliza a aquisição de dados através das análises da radiação espectral, com desenvolvimento de estudos e pesquisas em diversas áreas (Ribeiro, 2007).

Almeida (2009) afirma que para a obtenção do espectro NIR é necessário um espectrofotômetro que consiste numa fonte luminosa, um sistema óptico e um detector de sinal. A aquisição de um espectro NIR pode ser feita em vários tipos de espectrofotômetros que têm por base princípios diferentes, e a sua seleção deve ser feita consoante a aplicação a que se destinam a sensibilidade e robustez pretendidas. Apesar de existirem outros tipos de espectrofotômetros, atualmente os mais utilizados são os FT-NIR, pois apresentam vantagem sobre os restantes. O esquema do espectrofotômetro do NIR (figura 12) nos dá uma percepção de como é realizada a leitura espectral.

Figura 12. Esquema de leitura das amostras através do espectrofotômetro NIR.



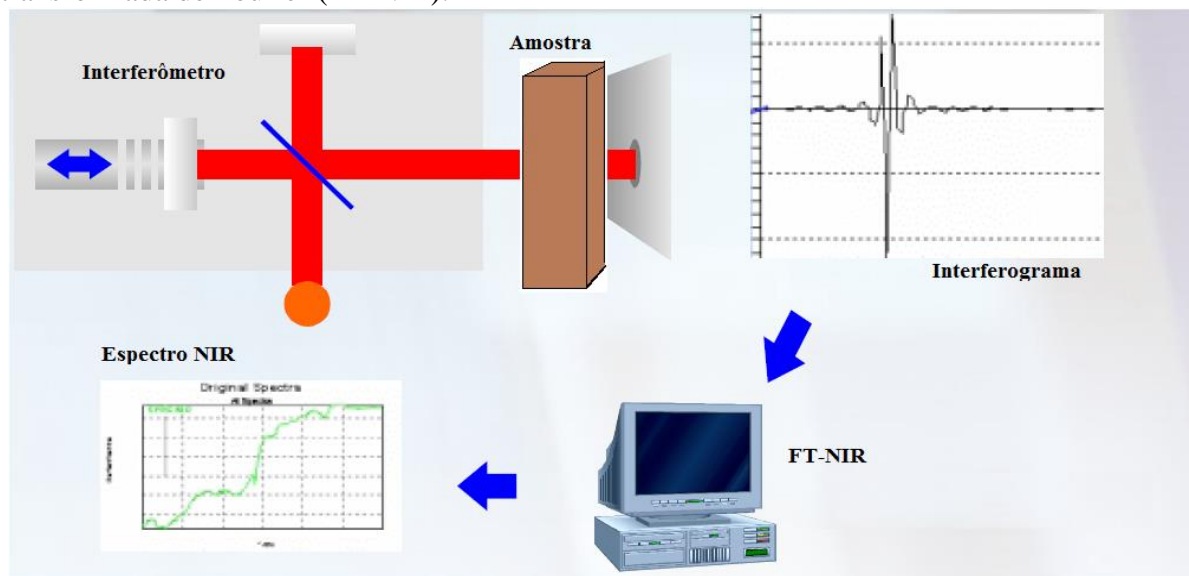
Fonte: GA, 2013.

Os instrumentos baseados na tecnologia FT-NIR necessitam de uma calibração e de ajustes iniciais, ou seja, quando instalados pela primeira vez no processo, ou em laboratórios, é necessário que sejam feitas amostras e geradas uma curva de calibração e o FT-NIR realizará a leitura a partir desta curva comparado com padrões laboratoriais (Ribeiro, 2007).

Os analisadores FT-NIR apresentam um conceito de medição diferente da instrumentação analítica convencional, pois empregam tecnologia óptica e eletrônica aliada ao conceito matemático da Transformada de Fourier. Os princípios físicos básicos envolvidos são os da absorção. O termo “Transformada de Fourier” refere-se ao método de obtenção do espectro, que essencialmente é um processo de modulação ou codificação, seguido de uma demodulação (Cohn e Ribeiro, 2002).

À medida que o espelho móvel percorre determinada distância, um interferograma é formado com a recombinação dos dois feixes. Deste modo um interferograma é formado pela soma de todas as ondas de diferentes amplitudes e frequências que chegam ao interferômetro. Contudo, apesar de o interferograma conter toda a informação fornecida pelo espectrofotômetro, a forma como ele é apresentado não é muito útil, assim esta informação é convertida num espectro, relacionando as intensidades com as respectivas frequências, através da transformada de Fourier (Perkins, 1986) conforme ilustrado na figura 13.

Figura 13. Esquema de conversão dos dados obtidos na leitura das amostras através transformada de Fourier (FT-NIR).



Fonte: GA, 2013.

Os espectros NIR gerados através desse processo, apresentam informações de absorção das ligações químicas existentes no material estudado, ou seja, onde há maior intensidade de absorção, certamente haverá mais informações químicas sobre esse material. A tecnologia NIR é dependente dos métodos convencionais de análises. A qualidade dos valores de referência determina o sucesso ou insucesso da técnica, considerando que o modelo de calibração é gerado com base nos valores convencionais da análise a ser determinada. A interpretação dos dados gerados (espectros de frequência) pelo FT-NIR requer a utilização de métodos multivariados de quimiometria. Estes métodos são utilizados para tradução de informações de difícil avaliação, para dados com menor dimensionalidade e de mais fácil manipulação (SKOOG et al., 2002).

3.5 Teste de intemperização natural

Existem basicamente dois tipos de testes de envelhecimento: O teste de envelhecimento natural e artificial. No teste de envelhecimento natural ou intemperismo natural, as amostras são expostas às condições climáticas naturais, em locais que apresentam condições de clima adverso por períodos suficientes para se analisar o comportamento da amostra. Já no teste de intemperização artificial é necessária a utilização da câmara de intemperismo para simular as diversas condições climáticas desejáveis, que são muito empregadas para comparar os resultados obtidos por meio de ensaios de envelhecimento natural com os obtidos em ensaios de envelhecimento acelerado (FIGUEIREDO, 2011).

A radiação é uma das três formas de troca de calor conhecidas. Toda a energia emitida pelo sol devido a suas reações químicas chega a terra por meio da radiação, uma vez que este tipo de transferência de calor não necessita de um meio físico para se propagar. James Clerk Maxwell desenvolveu a base da teoria da radiação em 1864, com a introdução do conceito de ondas eletromagnéticas e Heinrich Hertz demonstrou a existência de tais ondas através de ensaios laboratoriais (FIGUEIREDO, 2011).

Muitos materiais presentes em nosso cotidiano são sensíveis à exposição solar, tendo sua vida afetada de forma bastante significativa à radiação, principalmente no espectro do ultravioleta (UV) (BRYDSON, 1999).

Os materiais estão sujeitos à ação de diversos fatores que ocorrem de forma aleatória na natureza, como por exemplo, a radiação solar, a umidade presente no ar atmosférico e as variações na temperatura ambiente (amplitude térmica), bem como diversos outros fatores secundários, mas não menos importantes. Tais fatores atuam como catalisadores de reações químicas que podem levar a alterações na estrutura molecular, alteração nas propriedades mecânicas bem como alterações visuais, como a presença de descolorações e fissuras superficiais (FIGUEIREDO, 2011). Abaixo, na figura 14, segue um esquema ilustrativo dos principais agentes do intemperismo natural.

Figura 14. Variáveis que podem causar variações durante exposição de um determinado material ao intemperismo natural.



Fonte: Figueiredo, 2011.

Fonte de luz é a definição para um corpo que emite radiação no espectro da luz visível. O sol é a fonte de luz principal encontrada na terra. Seu espectro de radiação se estende entre 300 a 3000 nm. Quase toda a radiação emitida pelo sol é luz visível. As demais faixas do espectro se dividem entre radiação infravermelha (entre 760 e 3000 nm) e ultravioleta (entre 300 e 400 nm). A luz do sol é filtrada pela atmosfera (principalmente na região de baixo comprimento de onda) e chega à superfície da terra com uma faixa de comprimento de onda que vai do infravermelho (700 nm), passando pelo espectro visível (entre 400 nm a 700 nm) até o ultravioleta (400 nm) (FIGUEIREDO, 2011).

O ensaio de exposição ao intemperismo natural tem se mostrado ainda um grande aliado quando há necessidade de se estabelecer um tempo de vida útil para os revestimentos. No teste de intemperismo natural conseguimos todas estas combinações e suas características “reais” de desempenho, porém a longo prazo. As características do clima e as condições meteorológicas variáveis próprias de cada região determinam a corrosividade da atmosfera.

Um estudo da corrosividade atmosférica de países da América Latina e península ibérica – MICAT - foi iniciado em 1989 e congrega hoje 13 países, com 104 estações de corrosão atmosférica. O trabalho desenvolvido e implantado na Weg – Divisão Química atende às normas e exigências internacionalmente utilizadas no processo de testes naturais de intemperismo (ASTM D 1014, ABNT NBR 6209 e NBR 7011, entre outras), com o objetivo de também acompanhar o desempenho dos produtos na nossa região atmosférica (WEG, 2013), conforme ilustrado na figura 15.

Figura 15. Estação localizada em Guaramirim - SC.



Fonte: WEG, 2013.

Em regiões mais ao norte ou sul deste ponto de referência, torna-se necessário também realizar estes testes, para assim conhecer o desempenho dos sistemas protetivos adequados à realidade desta região do planeta. No Arizona se apresenta um ambiente quente, seco e de alta radiação UV, particularmente adequado para avaliar resistência a estes raios, grandes flutuações de temperatura (quente durante o dia e frio durante a noite) e baixa umidade. (WEG, 2013).

3.6 Teste de intemperização artificial

Em ensaios de envelhecimento, utilizar o sol como fonte de radiação não se mostra uma opção aceitável, uma vez que este apresenta variações na energia incidente na superfície terrestre, ocasionadas por diversos fatores, como a sazonalidade (verão e inverno), a posição relativa no céu (ao meio dia apresenta, em geral, maior intensidade de radiação), presença de nuvens e poluentes atmosféricos que filtram parte da radiação e influenciam na intensidade da radiação que chega ao nível do solo. Desta forma, para suprir estas deficiências, foi necessário o desenvolvimento de novos meios para se realizar tais testes. Uma solução que se mostrou bastante aceitável foi a utilização de fontes artificiais de luz, como alguns tipos de lâmpadas especiais que emitem luz com um espectro próximo ao do Sol na superfície (FIGUEIREDO, 2011).

No teste de intemperismo artificial são utilizados equipamentos em laboratórios de forma a simular condições climáticas controladas. Desta forma é possível realizar um teste de envelhecimento em um período de tempo bem menor, simulando tempos de exposição de meses ou até anos em curtos espaços de tempo. Isto permite encurtar muito o período de testes e obter resultados de maneira mais rápida e econômica. Por este motivo, este tipo de teste vem ganhando muita projeção, principalmente em países industrializados (BRYDSON, 1999).

Equipamentos para testes de envelhecimento acelerado são amplamente utilizados na indústria, nas etapas de pesquisa e desenvolvimento de novos produtos, controle de qualidade e homologação de produto. Para tanto, são utilizados diversos modelos de equipamentos para os testes, de acordo com o material a ser testado e as condições ambientais as quais será submetido (FIGUEIREDO, 2011).

Segundo Figueiredo (2011) estes equipamentos, as condições climáticas são reproduzidas por meio de variações da temperatura e da umidade relativa, bem como da variação da exposição à radiação solar, muitas vezes simulada por uso de lâmpadas especiais. Alguns equipamentos também simulam a presença de salinidade, encontrada em regiões

litorâneas. Assim, o material é submetido a diversos ciclos que simulam condições críticas de trabalho, em que cada ciclo representa de forma acelerada tais condições. Esses equipamentos são compostos de:

- sistema de iluminação artificial, composto por lâmpadas especiais;
- sistema de condicionamento do ar, para simular diversas condições de temperatura ambiente;
- sistema de aspersão de água, para simular condições de alta umidade relativa e exposição a chuva;
- sistema de controle e instrumentação, que mantém as condições do ensaio dentro de uma faixa escolhida pelo usuário.

Como exemplo, a radiação solar é simulada pela utilização de lâmpadas especiais, a presença de umidade é obtida por meio de geradores de vapor, *sprays* de água ou imersão do corpo de prova, bem como a temperatura interna é controlada por meio de aquecedores e refrigeradores de ar. Todos estes equipamentos necessitam de um controle preciso de operação para que as condições de ensaio sejam garantidas (BRYDSON, 1999).

Este tipo de equipamento tem grande importância pois permite visualizar de forma mais rápida e menos custosa os efeitos causados pelo intemperismo em diversos materiais, principalmente os poliméricos. Desta forma, permite que se acelere determinadas etapas no processo de criação de um novo produto ou até mesmo para controle e qualidade (FIGUEIREDO, 2011).

A energia radiante de fontes luminosas ou artificiais, seja ultravioleta ou visível, afeta de modo significativo à estabilidade de produtos fotossensíveis, pois tem efeito deteriorativo, uma vez que inicia e acelera reações de degradação através da ação fotoquímica. Quanto menor o comprimento de onda maior a energia de radiação e maior o dano causado ao material. Os polímeros sofrem degradação oxidativa quando expostos à luz, o que acarreta em descoloração e fragilização do material, comprometendo suas propriedades físicas e mecânicas (FIGUEIREDO, 2011).

Segundo Brydson (1999) para se conseguir uma correlação entre ensaios naturais e em laboratório são necessárias algumas observações. Há um número significativo de fatores que alteram o grau de correlação entre ensaios de vida acelerada e ensaios realizados sob condições externas, entre eles:

- Diferenças no espectro de radiação entre a luz solar e entre a emitida por fontes artificiais (lâmpadas);

- Intensidade de luz emitida por lâmpadas maior que a encontrada em ambientes externos;
- Temperaturas do corpo de prova durante ensaios mais altos que em condições normais de exposição;
- Condições de teste em que o corpo de prova é submetido continuamente à iluminação, ao invés de ciclos de claro/escuro;
- Condições de exposição com valores irreais de umidade, temperatura ambiente e radiação incidente.

Ao se realizar um ensaio deste tipo deve-se ter em mente que nenhum teste em laboratório consegue reproduzir de maneira exata o ciclo de vida real de operação de uma determinada peça ou produto. Existem vários tipos de câmaras de intemperização adaptadas para as diversas demandas existentes Abaixo estão descritos alguns exemplos:

ISO 9227; ASTM - B - 117 (Neutro); ASTM - B - 287 (Acético); ASTM - B - 368 (CASS); BSI - 7479; JIS - Z -2371; AFNOR -A05 - 101; DIN - 50021; ABNT - NBR - 8094; ABNT - NBR - 8823; ABNT - NBR - 8824; FIAT 50180 A1/B1/B3; Renault D 17 1058/--H.; ASTM-G-85; SAE J 2334; GM 9540 MET. B; Prohesion; Acid Rain CCT; VW PV 1210; NISSAN M 007; RENAULT D 17 2028/--B; RENAULT D 17 1686/--D; FIAT 50493/4; PEUGEOT D 23 1461; VOLVO STD 1027, 14; CCT1; CCT2 (BASS, 2013).

4 MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi realizado no Laboratório de Engenharia e Artefatos de Madeira – LEAM e no Laboratório de Química da Madeira – LQM pertencentes à Coordenação de Tecnologia e Inovação – COTI do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia – INPA.

Para alcançar os objetivos propostos optou-se pela utilização de resíduos madeireiros de três espécies florestais amazônicas: Maçaranduba (*Manilkara huberi* Ducke), Tauari (*Couratari stellata* A.C. Smith) e Marupá (*Simarouba amara* Aubl) escolhidas por apresentarem alta, média e baixa densidade respectivamente (tabela 4) e relativa inserção no mercado madeireiro da região Amazônica.

Tabela 4. Madeiras amazônicas utilizadas no estudo classificadas quanto à densidade.

Espécies	Nome Popular	Densidade
<i>Manilkara huberi</i> (Ducke) Stand. Sapotaceae	Maçaranduba	Alta (0,92 g/cm ³)
<i>Couratari stellata</i> A.C. Smith Lecythidaceae	Tauari	Média (0,60 g/cm ³)
<i>Simarouba amara</i> Aubl. Simaroubaceae	Marupá	Baixa (0,35 g/cm ³)

Fonte: Freitas e Vasconcellos, 2010.

O material de pesquisa utilizado na confecção das amostras utilizadas neste trabalho foi obtido dos resíduos de exploração da “Mil Madeiras Preciosas” - Precious Wood Amazon, localizada na cidade de Itacoatiara-AM conforme ilustrado na figura 16.

Figura 16. Localização da região onde foram obtidas as madeiras.



Fonte: <http://www.preciouswoods.com>, <http://pt.wikipedia.org/wiki/Itacoatiara>.

4.1 Preparação do material de estudo

4.1.1 Teste de intemperização natural

Para a realização do teste de intemperismo natural, os resíduos madeiros foram cortados e aplainados na direção das fibras com dimensões de 7,5 cm de largura, 30,2 cm de comprimento e 1,0 cm de espessura e posteriormente lixadas com lixa de grã 300. Foram preparadas 10 amostras para cada espécie submetida ao teste de intemperização natural, perfazendo um total de 30 amostras para as três espécies.

As amostras foram numeradas, montadas de forma aleatória em um suporte de madeira e expostas ao ar-livre, e posteriormente colocadas sobre uma bancada plana e inclinada ($\alpha = 3^\circ$) no sentido norte, de forma que a luz do sol incidisse perpendicularmente sobre a superfície tangencial das amostras, conforme ilustrado na figura 17.

Figura 17. Disposição das amostras submetidas ao teste de intemperização natural



Fonte: Vianez, 2012.

Foi usada uma amostra de cada espécie para servir de testemunha. As amostras testemunhas foram acondicionadas em sacos plásticos pretos e guardadas em um local sem incidência de luz para a realização de análise comparativa no processo de intemperismo da madeira. Tendo em vista que foi retirada uma amostra testemunha de cada espécie, o teste de intemperismo natural foi realizado utilizando 27 amostras no total, conforme ilustrado na figura 17.

As amostras foram submetidas ao teste de intemperização artificial durante 53 semanas (1 ano) na área externa da Coordenação de Pesquisas em Produtos Florestais – CPPF do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia – INPA.

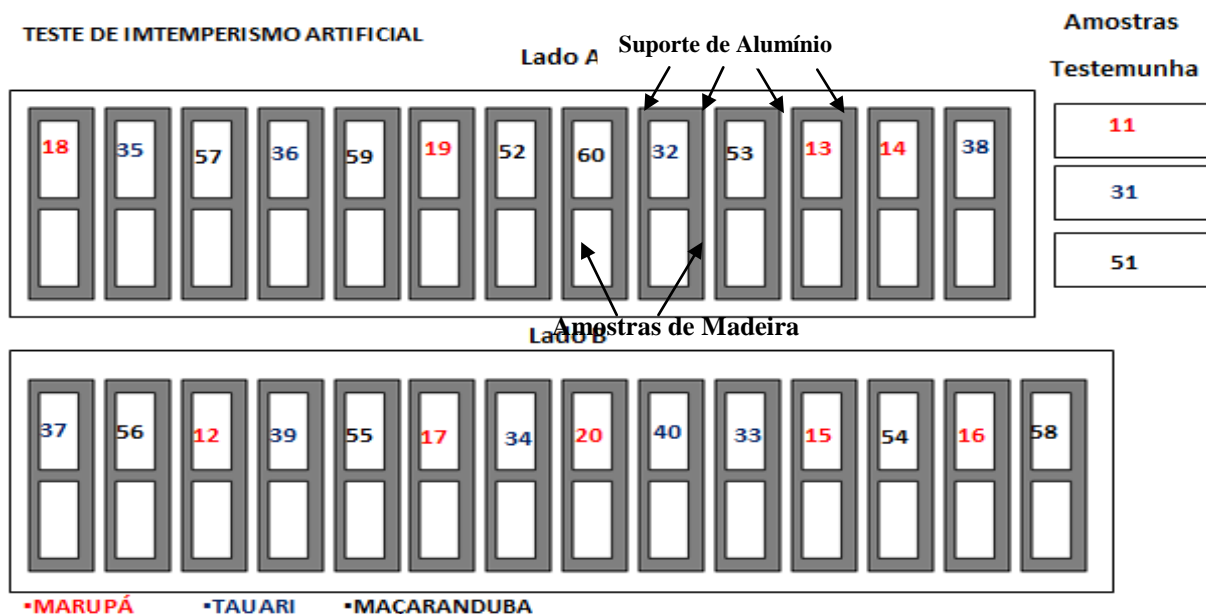
4.1.2 Teste de intemperização artificial

Para a realização do teste de intemperização artificial, os resíduos madeireiros também foram cortados e aplainados na direção das fibras, com dimensões de 8 cm de largura, 36,5 cm de comprimento e 0,5 cm de espessura e posteriormente lixadas com lixa de grã 300. Foram preparadas 10 amostras para cada espécie utilizadas no teste, perfazendo um total de 30 amostras nas três espécies.

As amostras foram distribuídas de forma aleatória em uma câmara de intemperismo artificial contendo duas laterais (laterais A e B) com 27 suportes de alumínio no total. Em cada suporte foi fixada uma peça de madeira perfazendo um total de 27 amostras submetidas ao ensaio e exposição direta. Na realização do referido teste também foi retirada uma amostra de cada espécie que foram armazenadas em sacos plásticos pretos para serem utilizadas como amostras testemunhas na análise comparativa do processo de intemperização artificial da madeira.

Cada suporte expôs duas áreas do corpo de prova, totalizando 54 superfícies diretamente expostas à ação do intemperismo artificial conforme representado na figura 18.

Figura 18. Teste de Intemperismo Artificial realizado na câmara de intemperismo BASS-UUV.



O teste de intemperização artificial foi realizado em uma câmara de intemperismo BASS-UUV equipada com lâmpadas fluorescentes UVB 340 e spray de água que simula precipitação pluviométrica conforme ilustrado na figura 19.

Figura 19. Câmara de intemperismo artificial BASS-UUV utilizada no experimento.



Fonte: Vianez, 2012.

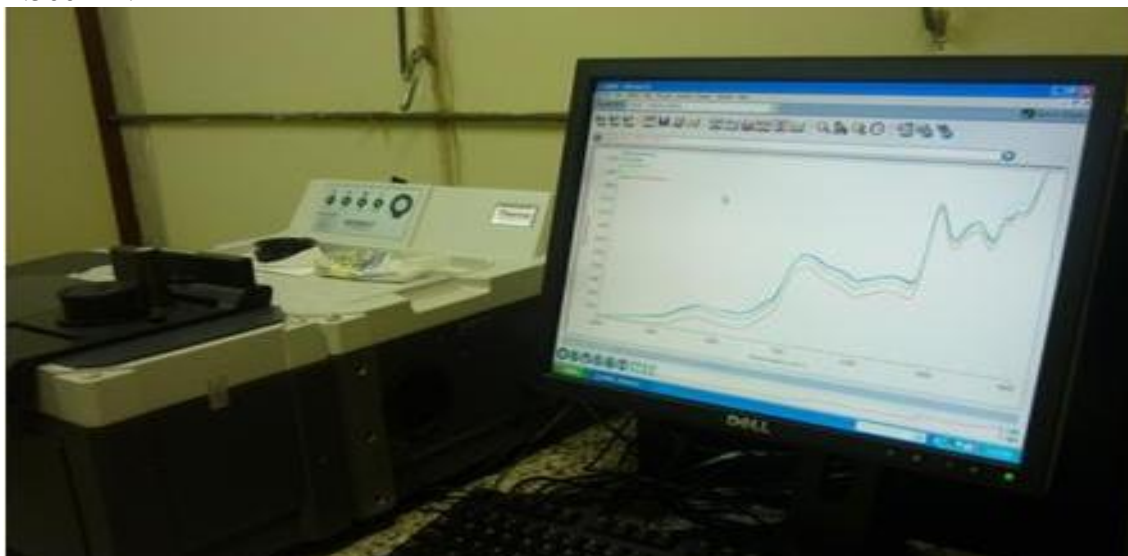
As amostras foram submetidas a dois ciclos diários de 10 horas de luz UVB e 2 horas de aspersão de água, segundo a metodologia utilizada por Nzokou e Kandem (2007). A irradiação das lâmpadas foi de $1,5 \text{ mW/cm}^2$ com temperatura fixada em 60° C durante a irradiação UVB e temperatura de 60° C durante o spray. Ao todo foram realizados 378 ciclos durante 189 dias, ou seja, 27 semanas de intemperização artificial.

4.2 Monitoramento das amostras com FT-NIR

4.2.1 Teste de intemperização natural

A cada sete dias, as amostras foram retiradas das bancadas onde estavam expostas ao intemperismo natural e levadas ao laboratório para que fosse realizada a leitura com o equipamento FT-NIR. O equipamento utilizado na leitura dessas amostras foi o Espectrofotômetro Antaris II da Thermo Scientific, que realiza leituras na região entre 1.000 e 2.500 nanômetros conforme ilustrado na Figura 20.

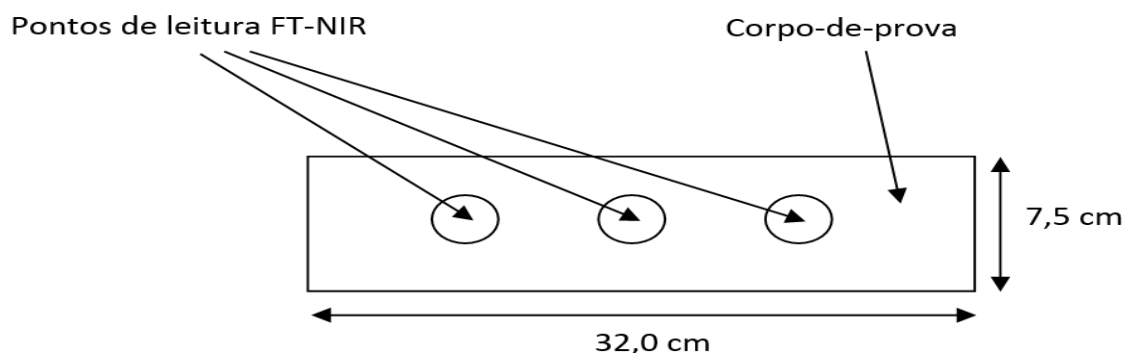
Figura 20. Equipamento FT-NIR Antaris que analisa espectros na região entre 1.000 a 2.500 nm.



Fonte: Varejão, 2010.
Foto: Nascimento, 2010.

Para o teste de intemperização natural, foram selecionados 3 pontos de leitura em cada amostra. A leitura dessas amostras com o equipamento FT-NIR foi realizada sempre nos mesmos pontos de leitura, a fim de evitar variações no resultado final do teste, conforme ilustrado na figura 21.

Figura 21. Amostra submetida ao intemperismo natural com a localização dos pontos de leituras com o equipamento FT-NIR.



Além da leitura semanal das amostras submetidas ao teste de intemperização natural, foi realizada também a leitura das amostras testemunha de cada espécie, a fim de comparar e verificar se as amostras acondicionadas também sofreriam alterações nos seus componentes químicos durante um ano de acondicionamento. A figura 22 ilustra o momento exato da leitura das amostras com o equipamento FT-NIR.

Figura 22. Espectrofotômetro FT-NIR Analyser, modelo Antaris II - Thermo Scientific utilizado na leitura das amostras de madeira.



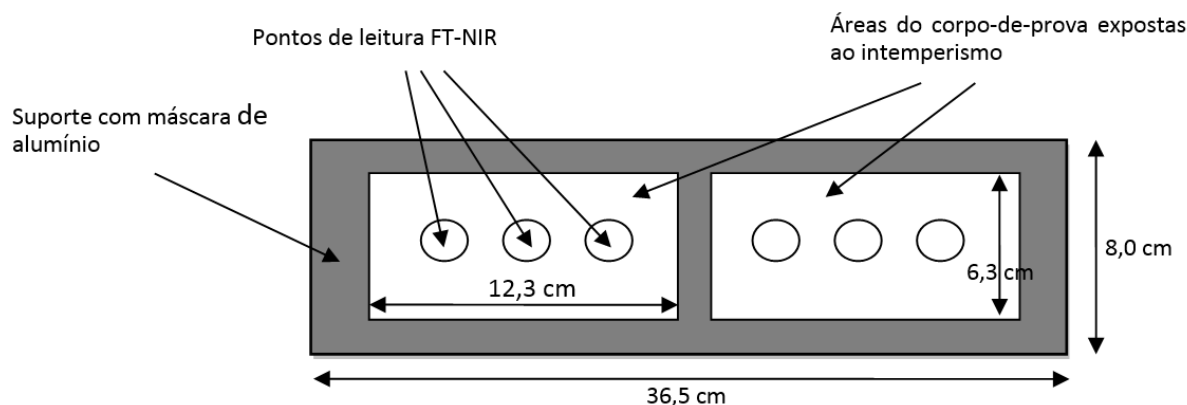
Fonte: Rubem, 2012.

Em cada ponto de leitura das amostras foi gerado um gráfico espectral, sendo que semanalmente foram gerados 90 espectros para cada espécie submetida ao teste. Para a análise dos espectros foi utilizada a média semanal de cada espécie. Para a realização da média espectral, fez-se necessário a utilização do software OMNIC[®].

4.2.2 Teste de intemperização artificial

A cada sete dias, todas as amostras submetidas ao teste de intemperização artificial também foram lidas com o equipamento FT-NIR. A leitura dessas amostras foi realizada sempre nos mesmos pontos de leitura, a fim de evitar variações no resultado final do teste, conforme ilustrado na figura 23.

Figura 23. Amostra submetida ao teste de intemperismo artificial com a localização dos pontos onde foram realizadas as leituras com o equipamento FT-NIR



Em cada ponto de leitura das amostras submetidas ao teste de intemperismo artificial foi gerado um gráfico espectral, sendo que semanalmente foram gerados 180 espectros para cada espécie submetida ao teste. Para a análise dos espectros foi utilizada a média semanal de cada espécie. Para a realização da média espectral, fez-se necessário a utilização do software OMNIC[®]. No teste de intemperização artificial foram obtidos 27 gráficos de leitura por espécie ao longo das 27 semanas de experimento.

Além da leitura semanal das amostras submetidas ao teste de intemperização artificial, foi realizada também a leitura das amostras testemunha de cada espécie, a fim de comparar e verificar se as amostras acondicionadas também sofreriam alterações nos seus componentes químicos durante um ano de acondicionamento.

4.3 Análise dos dados

Para a realização da análise de dados foram selecionadas as bandas de absorção mais intensas obtidos a partir das leituras das amostras *in natura*. Essas bandas de absorção fazem referência aos componentes químicos existente em determinado material (nesse caso a madeira). O software OMNIC[®] foi calibrado de forma que apresentasse as dez bandas de absorção mais intensas nas amostras. Em virtude disso, foi realizada uma pesquisa bibliográfica para verificar a qual composto químico está associado as bandas observadas após essa calibração.

Com a identificação desses componentes químicos nas bandas de absorção, foi realizada a análise separadamente, onde as bandas de maiores destaques foram igualadas à

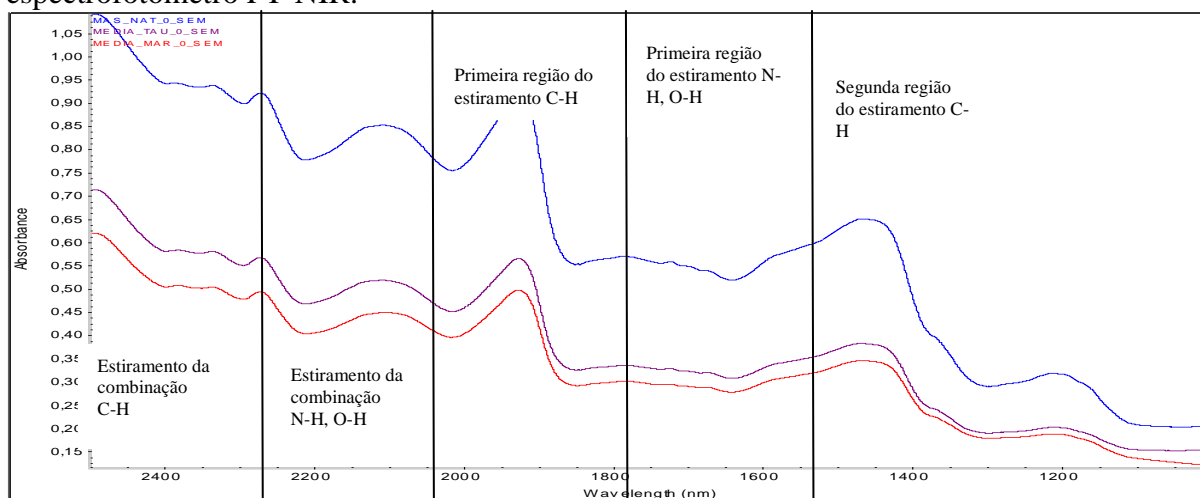
unidade (1) e os outros valores foram normalizados em relação a ela para verificar se sofreram aumento ou diminuição na sua intensidade, mostrando assim a influencia do intemperismo sobre o material estudado. Essa metodologia de análise foi realizada com base no trabalho da pesquisadora Pastore (2004), e tem como princípio básico identificar as alterações ocorridas no material de estudo antes, durante e após os testes de intemperização natural e artificial.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A aquisição dos espectros de Infravermelho Próximo foi realizada diretamente do material no modo de absorbância. Os espectros de madeira de marupá (*Simarouba amara*), tauari (*Couratari guianensis*) e maçaranduba (*Manilkara huberi*) podem ser vistos na figura 24. As informações espectrais são apresentadas na região de 1.000 a 2.500 nm.

Os espectros apresentados na figura 24 (amostras *in natura*) apresentam características 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). A figura 24 mostra o gráfico espectral com o espectrofotômetro FT-NIR e as bandas de absorção nas amostras *in natura* nas três espécies estudadas e as regiões espectrais com suas respectivas bandas de absorção.

Figura 24. Gráfico espectral obtido através da leitura das três amostras *in natura* com o espectrofotômetro FT-NIR.



Segundo Rosso (1999) as bandas de absorção na região de 1100 a 1300 nm referem-se à região do terceiro harmônico CO-CH e do ArCH (presente na lignina) e a segunda região de harmônicos do CH, CH₂ (presentes na celulose, hemicelulose e ligninas) e CH₃ (grupo CH₃ – lignina) que é a região onde a absorção é mais fraca.

A região 1300 a 1600 nm refere-se ao primeiro harmônico do grupo OH (celulose, hemicelulose e água) e ROH (hemicelulose e lignina) e também à primeira combinação dos harmônicos do CH (dos grupos CH, CH₂ e CH₃).

A região 1600 a 1900 nm refere-se à região da primeira combinação dos harmônicos do CH, CH₂, CH₃ e ArCH e trata-se da região de primeiro harmônico RCO₂H e RCO₂-R' e H₂O e segundo harmônico do C=O (hemicelulose e lignina).

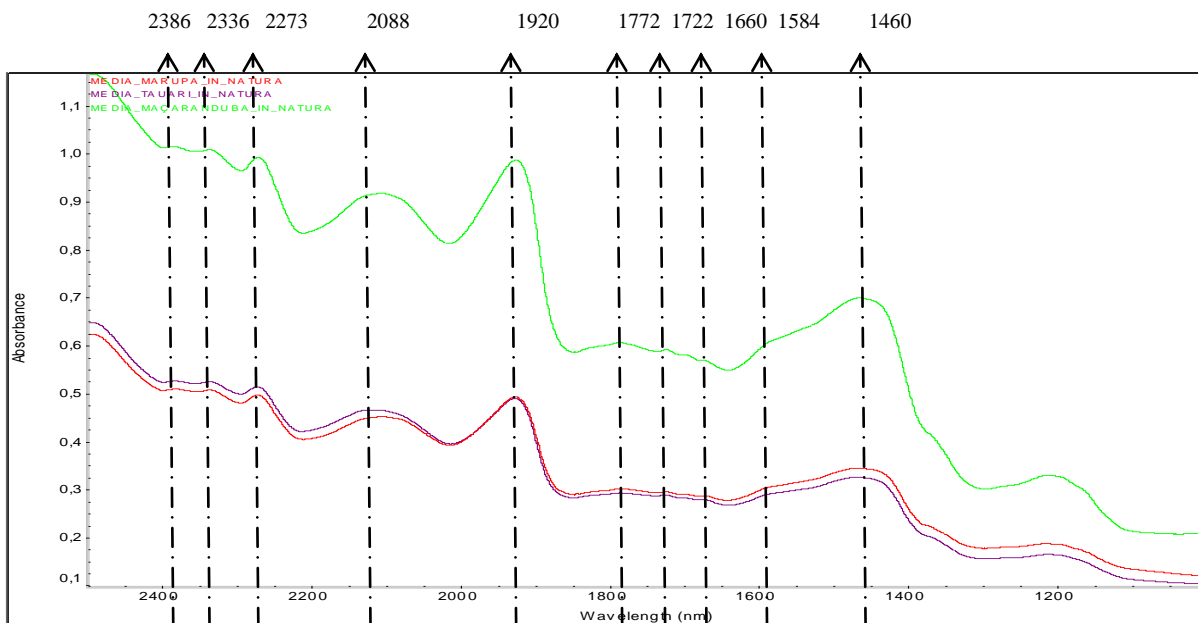
A região de 1900 2200 nm refere-se à primeira combinação de NH, OH e banda de combinação de ROH e combinação de C-C, CHO.

A região 2200 a 2400 nm refere-se à banda de combinação de CH+CH, CH+C-C, C-C, CH, CH₂, CH₃ e H₂O.

Antes de submeter as amostras ao teste de intemperização natural, foi feita a leitura com o espectrofotômetro FT-NIR (amostras *in natura*) para verificar quais bandas de absorção seriam identificados nas três espécies estudadas. Conforme apresentado na figura 25, cerca de dez bandas de absorção foram observadas nesses espectros. Essa quantidade de bandas de absorção que se apresentam com mais evidência são considerados números relativamente pequenos, uma vez que a quantidade de grupos funcionais existentes é consideravelmente maior.

Por meio da figura 25 foi possível observar o comportamento dos grupamentos dos componentes químicos em pontos específicos do espectro, notadamente relatados na literatura. Neste caso, os pontos observados foram as bandas localizados em 2386, 2336, 2273, 2088, 1920, 1772, 1722, 1660, 1584, 1460 nm. Essas bandas de absorção foram selecionadas por serem mais acentuadas dentre as demais. A média das leituras feitas nas amostras *in natura* com o espectrofotômetro FT-NIR no marupá (*Simarouba amara*), tauari (*Couratari guianensis*) e maçaranduba (*Manilkara huberi*) estão representados na figura 25.

Figura 25. Bandas de absorção das amostras in natura. Marupá (Vermelho); Tauarí (Roxo) e Maçaranduba (Verde).



Nota-se que o nível de absorção foi mais intenso na maçaranduba, que apresentou absorção superior às outras duas espécies submetidas ao teste. Cabe destacar que a maçaranduba também apresenta maior teor de extrativos, e que isso pode ter ocasionado o aumento na intensidade da absorvância. 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 aos extrativos e às ligninas (PASTORE, 2004).

As posições das bandas de absorção no infravermelho das três madeiras estudadas assim como seus componentes químicos e suas referências estão relacionadas na tabela 5.

Tabela 5. Posição das bandas de absorção e seus constituintes químicos.

Comprimento de Onda (nm)	Componente Químico	Referência
2386	Lignina	McLellan et al. 1991
2336	Celulose	Osborne and Fearn 1986
2273	Extrativos ou resinas	Via et al. 2003
2088	Celulose	Osborne and Fearn 1986
1920	Lignina	Osborne and Fearn 1986
1772	Celulose	Osborne and Fearn 1986
1722	Celulose	Wright et al. 1990
1660	Lignina	Meglen and Kelly 2000
1584	Celulose	Osborne and Fearn 1986
1460	Lignina	Via et al. 2003

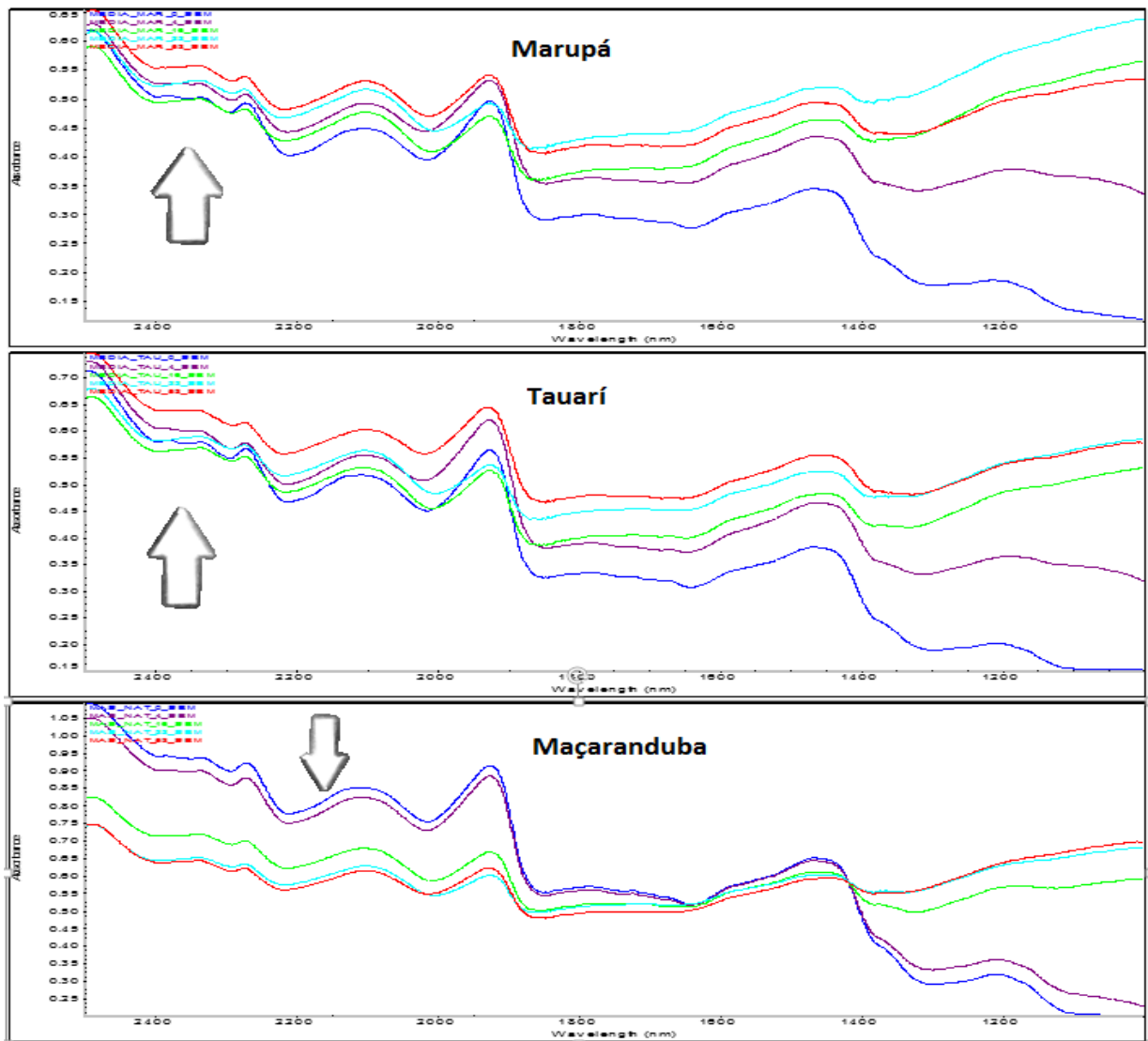
Cabe ressaltar que as bandas de absorção aqui descritas fazem referência às madeiras de coníferas e que esses valores de absorção serviram como base para a realização do estudo aqui exposto visto a carência de trabalhos dessa natureza utilizando folhosas.

5.1 Teste de intemperismo natural

Após a identificação das bandas de absorção mais importantes e seus respectivos componentes químicos, foi realizada a comparação dos gráficos das amostras *in natura* com os gráficos dessas mesmas amostras após o intemperismo natural.

A figura 26 mostra os gráficos de absorção obtidos através da leitura direta das amostras do marupá, tauarí e maçaranduba, submetidas à ação do intemperismo durante 12 meses (1 ano). Para facilitar a compreensão, foram analisadas as leituras dos espectros em diferentes períodos (sempre de forma crescente), a fim de obter maior entendimento sobre o que acontece com as bandas durante o processo de degradação pelos raios UV. Foram selecionadas as bandas de absorção nas amostras *in natura*, com 4, 16, 33 e 53 semanas de intemperização natural para verificar onde estavam localizadas as bandas de absorção e o que acontecia com os mesmos antes, durante e após o experimento. A figura 26 ilustra os períodos de intemperização natural em que foram realizadas as leituras com o espectrofotômetro nas amostras das três espécies analisadas.

Figura 26. Média da leitura das amostras submetidas ao intemperismo natural. Azul Escuro: Amostra in natura; Roxo: 4° semana; Verde: 16° semana; Azul claro: 33° semana; Vermelho: 53° semana.



Em geral, para uma banda do espectro, a área sob a banda de absorção da madeira de controle é maior do que a área sob a madeira envelhecida devido à perda de compostos de madeira (ANDERSON et al., 1991a). Entretanto observa-se na figura 26 que a única espécie que seguiu esse padrão no decorrer do experimento foi a Maçaranduba (*Manilkara huberi*), pois apresentou diminuição na absorção enquanto as demais tiveram um aumento significativo conforme ilustrado na figura.

Segundo Pastore (2004) esse fenômeno ocorre porque a fotodecomposição da madeira faz com que algumas estruturas químicas sejam destruídas e outras sejam criadas, resultando em um aumento ou decréscimo na intensidade das bandas com o aumento do tempo de exposição à radiação UV. Outro fator importante que pode explicar a variação nas bandas de

absorção é a ação da água, que causa a lixiviação tanto de extrativos como dos produtos fotodegradados e expõe uma nova superfície à ação do tempo (FEIST, 1983).

Podemos observar na figura 26 que o marupá (*Simarouba amara*) e o tauari (*Couratari guianensis*) apresentaram um aumento nos níveis de absorção em toda a faixa espectral enquanto na maçaranduba esse processo é exatamente o inverso. Isso pode ser explicado com base nos fatores relatados anteriormente que nos mostra a relação do aumento de absorção com a criação de novas estruturas químicas devido à baixa resistência ao intemperismo, o que não acontece na maçaranduba que apresenta alta resistência e baixa degradação. Esse fenômeno de aumento e diminuição das bandas de absorção ainda pode ser explicado através de comparações com trabalhos realizados por Barbosa, J.S. et al. (2012) que testou a resistência de algumas espécies madeireiras da Amazônia através de experimentos com intemperismo natural, e descobriu que a degradação da celulose variou entre as diferentes espécies e que as espécies de maior densidade obtiveram o menor nível de degradação. Baseado nessa afirmativa, pode ser constatado que enquanto nas espécies de menor densidade são criadas novas estruturas químicas (que acarreta no aumento das bandas de absorção), a espécie de maior densidade vai perdendo os seus compostos químicos no decorrer do teste de intemperização natural (que acarreta na diminuição das bandas de absorção).

Campos (2008) afirma que a variação nos gráficos de absorção mostra que o intemperismo é um fenômeno que afeta todos os compostos de madeira e que tal degradação tem uma influência significativa nas propriedades de superfície das amostras.

Para facilitar a compreensão, as espécies foram ilustradas separadamente. O marupá está ilustrado na figura 27, o tauari na figura 28 e a maçaranduba na figura 29. Foram selecionadas as bandas de absorção nas madeiras *in natura*, com 4, 16, 33 e 53 semanas de intemperização natural. O espectro de absorção azul escuro mostra a madeira no estado *in natura*; o Roxo representa a 4ª semana; o verde representa a 16ª semana; O azul claro representa a 33ª semana e o vermelho representa a 53ª semana.

Figura 27. Espectros NIR das amostras de Marupá (*Simarouba amara*) durante a exposição ao intemperismo natural.

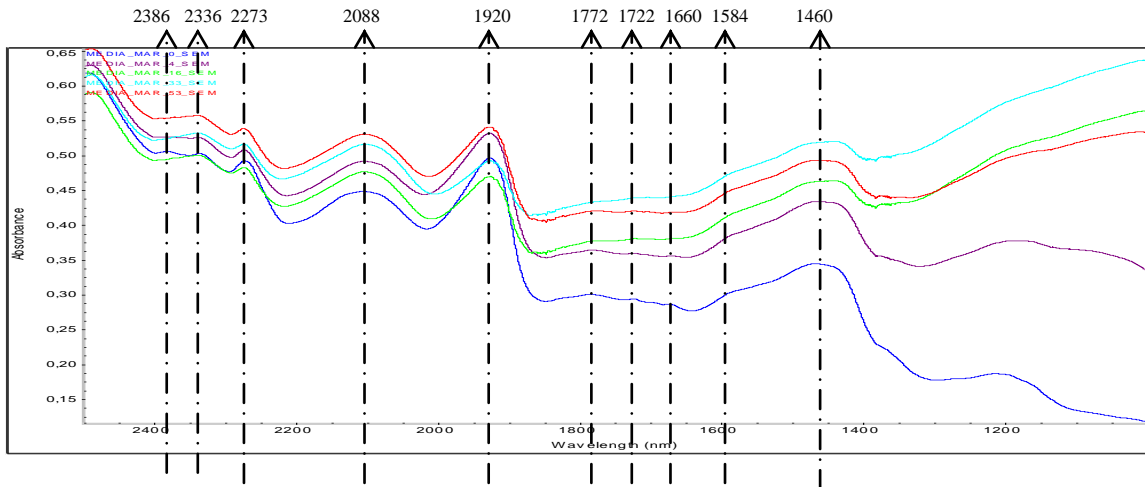


Figura 28. Espectros NIR das amostras de Tauari (*Couratari guianensis*) durante a exposição ao intemperismo natural.

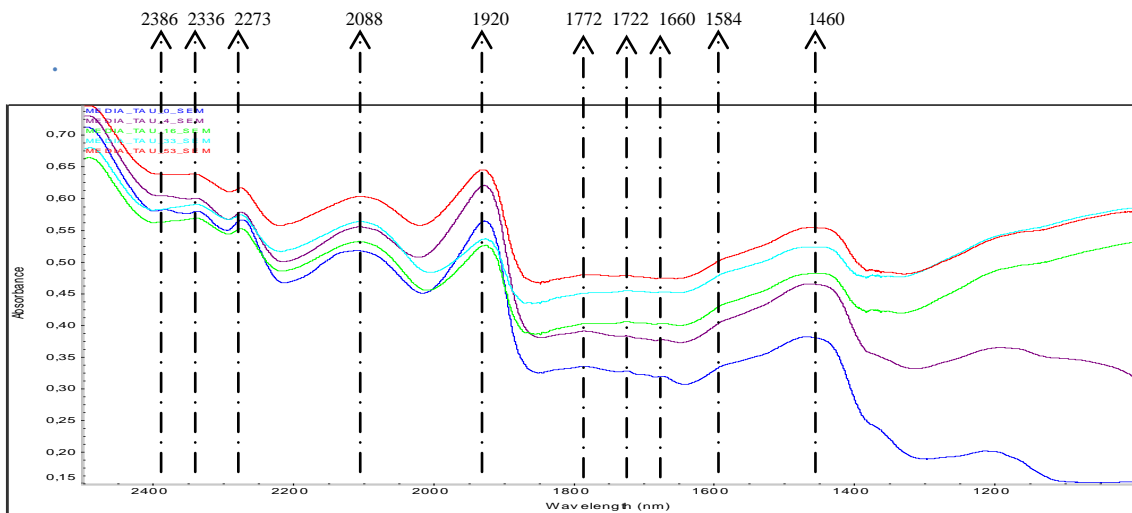
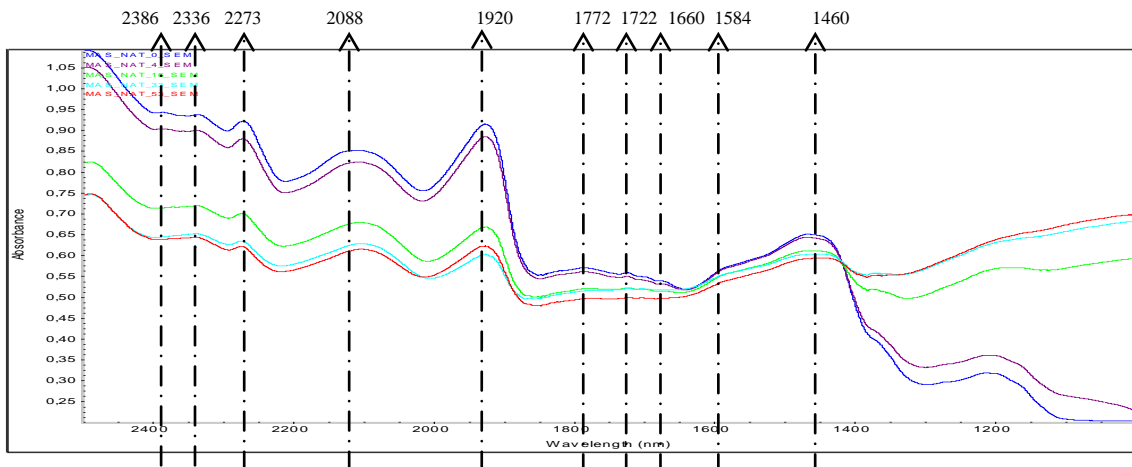


Figura 29. Espectros NIR das amostras de Maçaranduba (*Manilkara huberi*) durante a exposição ao intemperismo natural.



As diferenças entre os gráficos de absorção nas amostras no decorrer da exposição ao intemperismo natural podem ser facilmente vistos, tanto na forma como na intensidade das bandas de absorvância.

Nas Figuras 27, 28 e 29 podemos perceber que a banda de absorção em 2386 nm e 1660 nm sofrem diminuição na intensidade. Estas bandas estão associadas à lignina e a redução de suas intensidades com o tempo de irradiação, indica o consumo de lignina no processo. Logo nas primeiras quatro semanas, essas bandas não podem ser mais vistos nas amostras de marupá e tauarí. Já na maçaranduba, as mesmas bandas desaparecem a partir do 1º mês de intemperização natural, mostrando que este componente da madeira é imediatamente afetado durante o processo de degradação pelos raios UV.

Wessman et al (1988a) afirma que as mudanças químicas provocadas pela exposição da madeira aos agentes atmosféricos são muito rápidos durante os primeiros meses de intemperismo, e que depois as mudanças de valores de absorvância tornam-se muito pequenas.

Todas as três espécies estudadas mostraram uma banda forte de absorção em 2336 nm, 2273 nm, 2088 nm, 1920 nm e em 1460 nm além de outras menos intensas que ocorrem no decorrer de todo o espectro. Dessas bandas de absorção que apresentam maior intensidade, as localizadas em 2336 nm e 2088 nm fazem referência à celulose presente nas amostras de madeira (OSBORNE e FEARN, 1986), e as bandas de absorção em 1920 nm (OSBORNE e FEARN, 1986) e 1460 nm (VIA et al. 2003) fazem referência à lignina, também presente na madeira. Para Filho (2003) a banda localizada em 2336 nm corresponde ao modo de estiramento da combinação C-H; A banda da combinação 2088 nm corresponde ao modo de estiramento da combinação N-H e O-H, e a banda da combinação em 1460 nm também corresponde ao modo de estiramento de N-H e O-H. Nas outras regiões espectrais aparecem níveis de absorção menos intensas devido à presença de outros grupos funcionais existentes.

Apesar da banda em 2088 nm apresentar forte absorção, ela também apresenta uma curvatura muito maior do que as outras bandas (largura do ombro), sendo que isso pode representar um alto índice de erro, resultando em uma análise que não condiz com a realidade no processo de intemperização. Portanto, por esse motivo, foram selecionados para o estudo espectral somente as bandas de absorção em 2336 nm (que faz referência à celulose existente na madeira), em 1920 nm, e em 1460 nm (bandas que fazem referência à lignina existente na madeira).

Para facilitar a leitura dos dados em relação à intensidade da banda da madeira não irradiada, as bandas de maiores destaques foram igualadas à unidade e os outros valores foram normalizados em relação a ela, conforme apresentado na tabela 6.

Tabela 6. Comportamento das bandas de absorção de maiores destaques nas amostras durante o processo de intemperização natural.

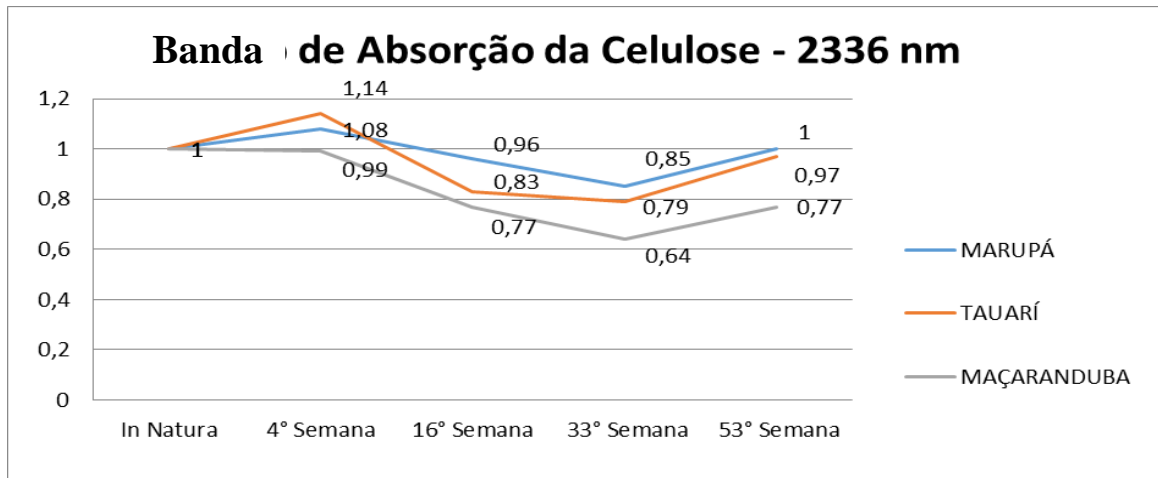
ESPÉCIES TEMPO (Semanas)	MARUPÁ			TAUARÍ			MAÇARANDUBA		
	2336 (nm)	1920 (nm)	1460 (nm)	2336 (nm)	1920 (nm)	1460 (nm)	2336 (nm)	1920 (nm)	1460 (nm)
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
4	1,08	0,87	0,67	1,14	0,95	0,69	0,99	0,94	0,86
16	0,96	0,54	0,32	0,83	0,58	0,39	0,77	0,46	0,36
33	0,85	0,39	0,22	0,79	0,42	0,33	0,64	0,29	0,21
53	1,00	0,64	0,46	0,97	0,72	0,44	0,77	0,38	0,49

5.1.1 Análise da banda de absorção da celulose com o intemperismo natural em 2336 nm

Pode-se verificar diretamente no figura 30 que a banda de absorção do marupá em 2336 nm sofreu um aumento e posteriormente um decréscimo com o tempo de irradiação, mantendo-se no mesmo nível de absorção inicial ao final do experimento. No tauarí o comportamento é praticamente o mesmo, com um aumento da absorção e posteriormente um decréscimo com o tempo de irradiação, e nas amostras de maçaranduba ocorreu queda na intensidade.

Para melhor esclarecimento, o resultado do valor de absorção referente à celulose nas três espécies estudadas estão representados na figura 30.

Figura 30. Variação na intensidade das bandas de absorção da celulose em 2336 nm nas amostras do marupá (azul), tauarí (laranja) e maçaranduba (cinza), submetidas ao teste de intemperização natural.



Fazendo uma análise da banda de absorção referente à celulose, verifica-se que até a 4ª semana de exposição houve um maior aumento na intensidade da banda em 2336 nm nas amostras de tauarí seguido pelo marupá. Desta forma também é possível notar que a maçaranduba manteve-se praticamente inalterada até a 4ª semana de exposição. Esse aumento inicial no nível de absorção da banda referente à celulose nas amostras de marupá e tauarí pode ter ocorrido porque madeiras de menor densidade tendem a sofrer a ação do intemperismo mais rapidamente, e por esse motivo tendem a criar novas estruturas químicas na sua superfície, oriundas de reações químicas diversas. Isto sugere que a taxa de formação de novos compostos na superfície da madeira é diferente para cada espécie exposta à radiação UV. Esse aumento na banda referente à celulose também pode estar associado a agentes externos que possam ter causado algum tipo de interferência nas amostras. Diante disso, os resultados dos testes mostraram que as madeiras de menor densidade apresentaram maior variação de absorção que podem estar associados ao ataque mais intenso de fungos.

Na 16ª semana todas as espécies tiveram queda na absorção da celulose, sendo mais intensa na maçaranduba, que apresentou queda de 23 % em relação à leitura inicial, seguida pelo tauarí que apresentou decréscimo de 17% em relação à leitura inicial. Na leitura realizada na 33ª semana de intemperização continuou havendo um decréscimo na intensidade de absorção da celulose, sendo mais intensa na maçaranduba que apresentou redução de 36% em relação à leitura inicial.

Ao final de um ano de intemperização natural, todas as amostras tiveram um aumento na intensidade de absorção em relação à leitura anterior, destacando-se o fato de que o marupá encerrou o experimento com a mesma intensidade de absorção inicial. Esse fato ocorreu

devido a um ataque de cupins nas amostras durante o experimento, onde houve a perda da camada superficial da madeira submetida à exposição das amostras aos raios UV, e esse fator expôs uma nova camada superficial da madeira conforme ilustrado na figura 31.

Figura 31. Amostras de marupá atacadas por cupins.



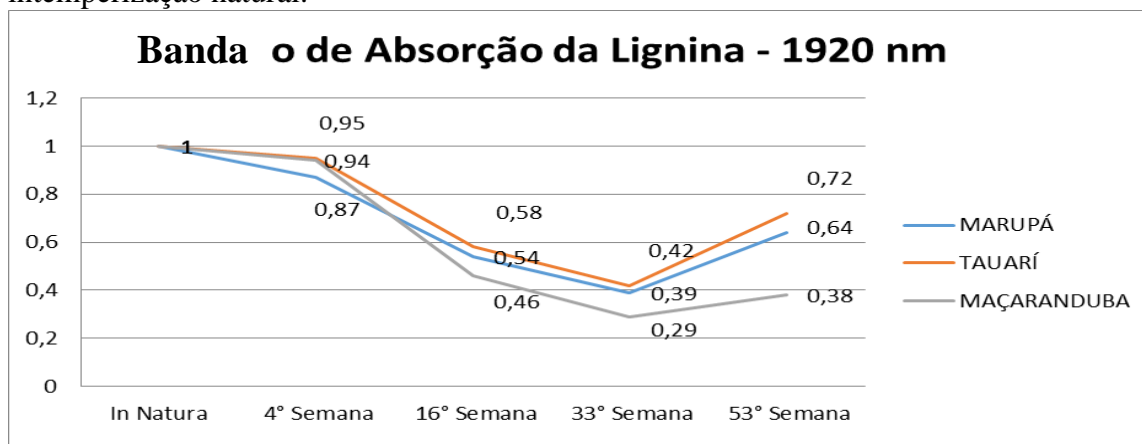
Fonte: Vianez, 2012.

5.1.2 Análise da banda de absorção da lignina com o intemperismo natural em 1920 nm

Analisando as outras bandas de absorção estudadas, foi constatado que a absorção das três espécies em 1920 nm e em 1460 nm (que estão diretamente associados à lignina) sofreram uma diminuição com o tempo de irradiação.

Os valores de absorção referentes à lignina nas três espécies estudadas estão representados nas figuras 32 e 33.

Figura 32. Variação na intensidade das bandas de absorção da lignina em 1920 nm nas amostras do marupá (azul), tauarí (laranja) e maçaranduba (cinza), submetidas ao teste de intemperização natural.



Analisando a banda de absorção em 1920 nm (figura 32) foi possível observar que até a 4ª semana de intemperização natural, o marupá foi a espécie que sofreu maiores perdas no teor de lignina da madeira (13%), porém na 16ª semana, a espécie que mais sofreu redução foi a maçaranduba, apresentando queda de 54% em relação ao seu estágio inicial, seguido do marupá (46%) e do tauarí (42%). Esse fato pode ser explicado com base nos fatores relatados anteriormente, onde as espécies de menor densidade tendem a sofrer um aumento de absorção nas bandas pela criação de novas estruturas químicas devido à baixa resistência desse material ao intemperismo. Como na maçaranduba esse fato não ocorre, ela acaba tendo maiores níveis de perda da lignina por não haver “acrécimo” de nenhum outro componente químico nas amostras dessa espécie. Sendo assim, a perda de componentes químicos nas amostras de maçaranduba é a que mais se aproxima da realidade, por não haver altos índices de interferências externas no resultado das leituras espectrais nessas amostras.

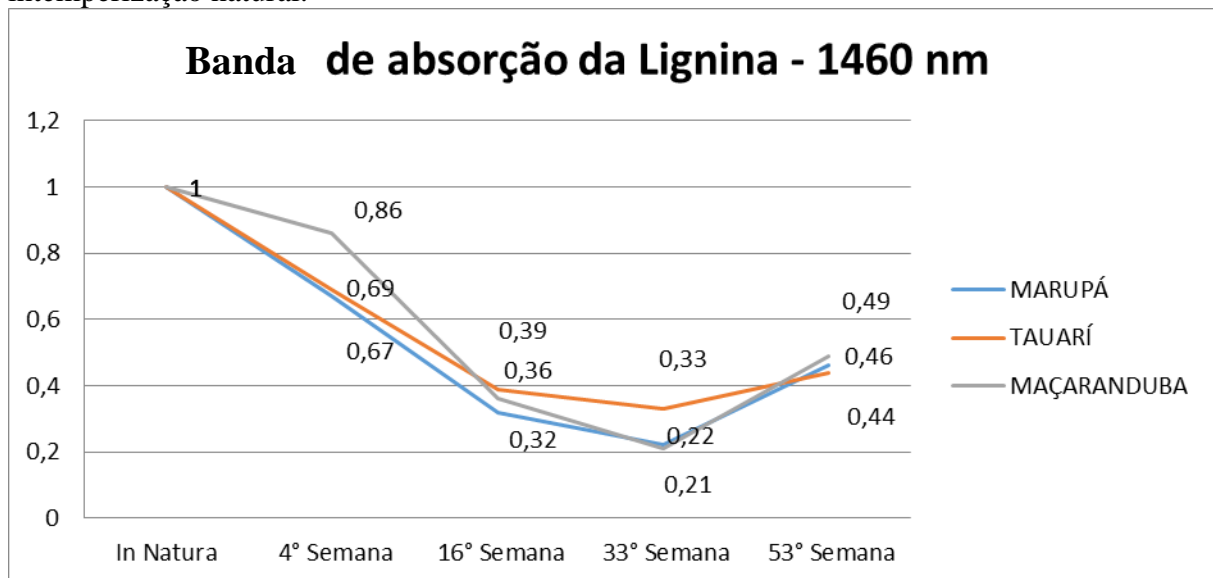
Após 33 semanas de intemperização natural, foi possível observar a continuidade na redução da banda de absorção em 1920 nm. A espécie que apresentou, nesse estágio, maior diminuição na banda da lignina continuou sendo a maçaranduba, com redução de 71% em relação ao estágio inicial, seguida do marupá (61%) e do tauarí (58%).

Após 53 semanas (1 ano) de intemperização natural, foi possível observar nas três espécies analisadas, um aumento no nível de absorção em 1920 nm (aumento causado pela remoção da camada superficial das amostras através do ataque de cupins), sendo que, ao final do processo, a espécie que apresentou maior redução nesse ponto de análise foi a maçaranduba, encerrando o experimento com redução de 62%, seguida do marupá (36%) e do tauarí (28%).

5.1.3 Análise da banda de absorção da lignina com o intemperismo natural em 1460 nm

Para que se possa obter resultados mais satisfatórios, foi realizada a análise na banda de absorção em 1460 nm, que também faz referência a lignina presente na madeira. A banda de absorção nessa faixa espectral é mais fraca do que a banda em 1920 nm, portanto mais susceptível a variações de intensidade. Os valores de absorção nesta banda estão representados na figura 33.

Figura 33. Variação na intensidade das bandas de absorção da lignina em 1460 nm nas amostras do marupá (azul), tauarí (laranja) e maçaranduba (cinza), submetidas ao teste de intemperização natural.



As figuras 32 e 33 mostram que já na 4ª semana de intemperização houve diminuição na intensidade de absorção nas bandas referentes à lignina (1920 nm e 1460 nm), e que a taxa de diminuição da banda localizado em 1460 nm foi maior do que a taxa de diminuição da banda localizada em 1920 nm (fato comum às três espécies), e apresentou maior diminuição na madeira de marupá, seguindo do tauarí e posteriormente da maçaranduba. A banda localizada em 1460 nm apresentou queda na absorção com redução de 33%, 31% e 14% respectivamente. A redução na intensidade de absorção nesses pontos de leitura indica perda dos componentes referentes à lignina na superfície da madeira, e que essas perdas são diferentes para cada espécie estudada e que as madeiras com menores densidades tendem a perder lignina mais rapidamente.

Esses valores comprovam 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, já que o seu conteúdo de extrativo é baixo (1,7%).

Na 16ª semana todas as espécies tiveram expressiva queda nas duas bandas de absorção analisadas, sendo que o marupá apresentou queda de 68%, seguido da maçaranduba com queda de 64% e do tauarí com 61% de perda de absorção. Esses valores divergem dos índices observados na banda em 1920 nm (maçaranduba com 54%, marupá com 46% e tauarí com redução de 42%), porém essa variação pode ser explicada pelo fato da banda em 1460 nm apresentar absorção mais fraca e com maior curvatura do “ombro”, e por isso pode apresentar maiores índices e estar mais suscetível a variações. O que vale ressaltar é que, sendo a banda de absorção mais forte ou mais fraca, as duas bandas indicam perda da lignina na madeira já na 4ª e posteriormente na 16ª semana intemperização natural.

Na 33ª semana de intemperização continuou havendo um decréscimo na intensidade de absorção, sendo mais intensa na maçaranduba que apresentou redução de 79% em relação à leitura inicial.

Ao final de um ano de intemperização natural, todas as amostras das espécies estudadas também tiveram um aumento na intensidade de absorção em relação à leitura anterior (aumento devido à remoção da camada superficial das amostras), mas mesmo assim, ao final do experimento, apresentaram significativa perda da lignina, que, ao longo de um ano, apresentou decréscimo em mais de 50% da lignina superficial em todas as três espécies estudadas.

Ao relacionar os valores equivalentes à celulose (2336 nm) e às da lignina (1920 nm e 1460 nm) é possível afirmar que, quando exposta à irradiação, a madeira apresenta elevação da relação entre a alteração dos compostos da lignina e celulose, pois com o aumento do período de intemperização, todas as bandas referentes à celulose e à lignina se alteram e tendem a diminuir. Este comportamento evidencia o potencial de degradação que os raios UV podem provocar à madeira.

Ao final do teste de intemperização natural, as amostras apresentaram rachaduras, tortuosidades, presença de fungos e mudança de cor, tornando-se acinzentadas, com aspecto envelhecido, conforme apresentado na figura 34.

Figura 34. Amostras submetidas ao teste de intemperização natural após 1 ano de experimento.



Fonte: Vianez et al, 2012.

Durante o período do teste de intemperização natural foram feitos estudos sobre os índices de intemperização na cidade de Manaus. Foi possível concluir que o período em que houve maior insolação e maior temperatura do ar foi o mês de outubro e que o mês de janeiro apresentou maior precipitação.

Tabela 7. Índices de insolação, temperatura do ar e precipitação no ano de 2012.

ANO DE 2012	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
Insolação (horas)	108	85	103	111	162	204	210	226	161	215	178	186
Temperatura Média do ar (°C)	26,3	26,2	26,5	27,6	27,7	28,2	27,6	28,8	28,1	28,8	29,1	28,2
Precipitação (mm)	364,2	288,7	293,5	195,6	167,8	85,4	83,2	26,6	90,3	181,4	284,5	239,6

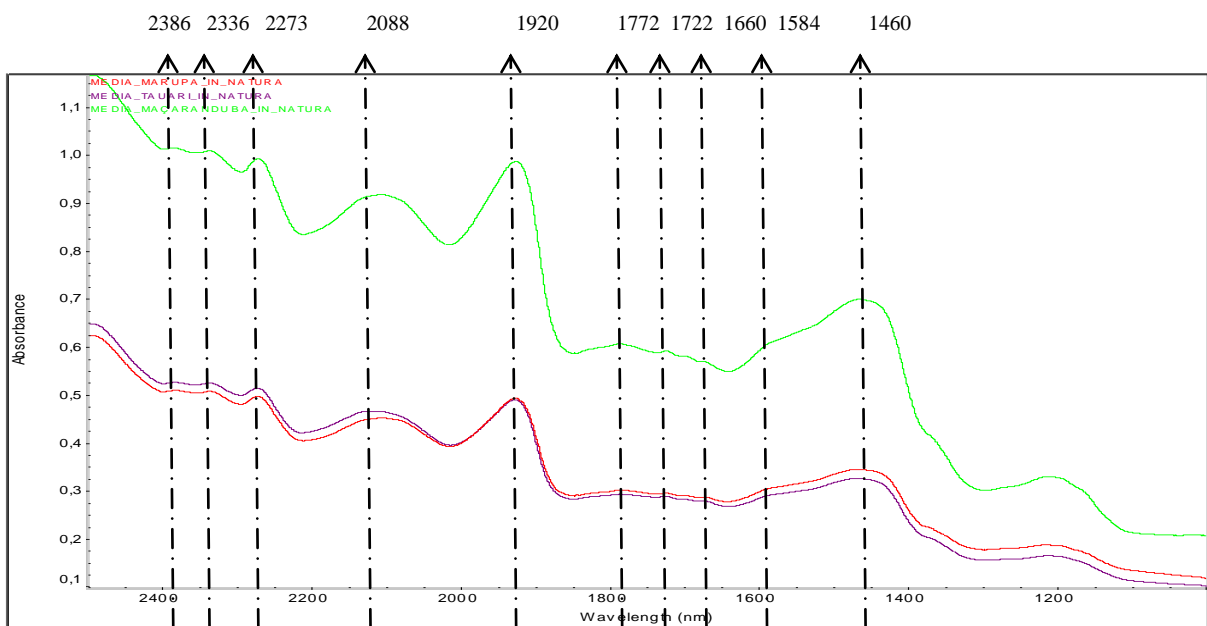
Fonte: INMET, 2012.

Como, em geral, os polímeros são bons isolantes térmicos, o tempo de exposição a uma determinada temperatura é um fator importante. Tempos de exposição muito pequenos não contribuem para a degradação térmica, portanto, o tempo de exposição deverá ser suficientemente longo para que se dê início à degradação da cadeia polimérica (DE PAOLI, 2008). Portanto, baseado nessa afirmativa, pode-se concluir que o período mensal em que houve maior degradação da cadeia polimérica foi exatamente o mês de agosto.

5.2 Teste de intemperismo artificial

A aquisição dos espectros de Infravermelho Próximo também foi realizada nas madeiras submetidas ao teste de intemperização artificial. Antes de submetê-las ao teste foi feita a leitura das amostras *in natura* para verificar quais bandas de absorção seriam identificados nessas amostras. Como resultado, os pontos de absorção mostraram maiores níveis de absorbância nas mesmas bandas relatadas no teste anterior, conforme ilustrado na figura 35.

Figura 35. Bandas de absorção das amostras *in natura*. Marupá (Vermelho); Tauari (Rocho) e Maçaranduba (Verde).

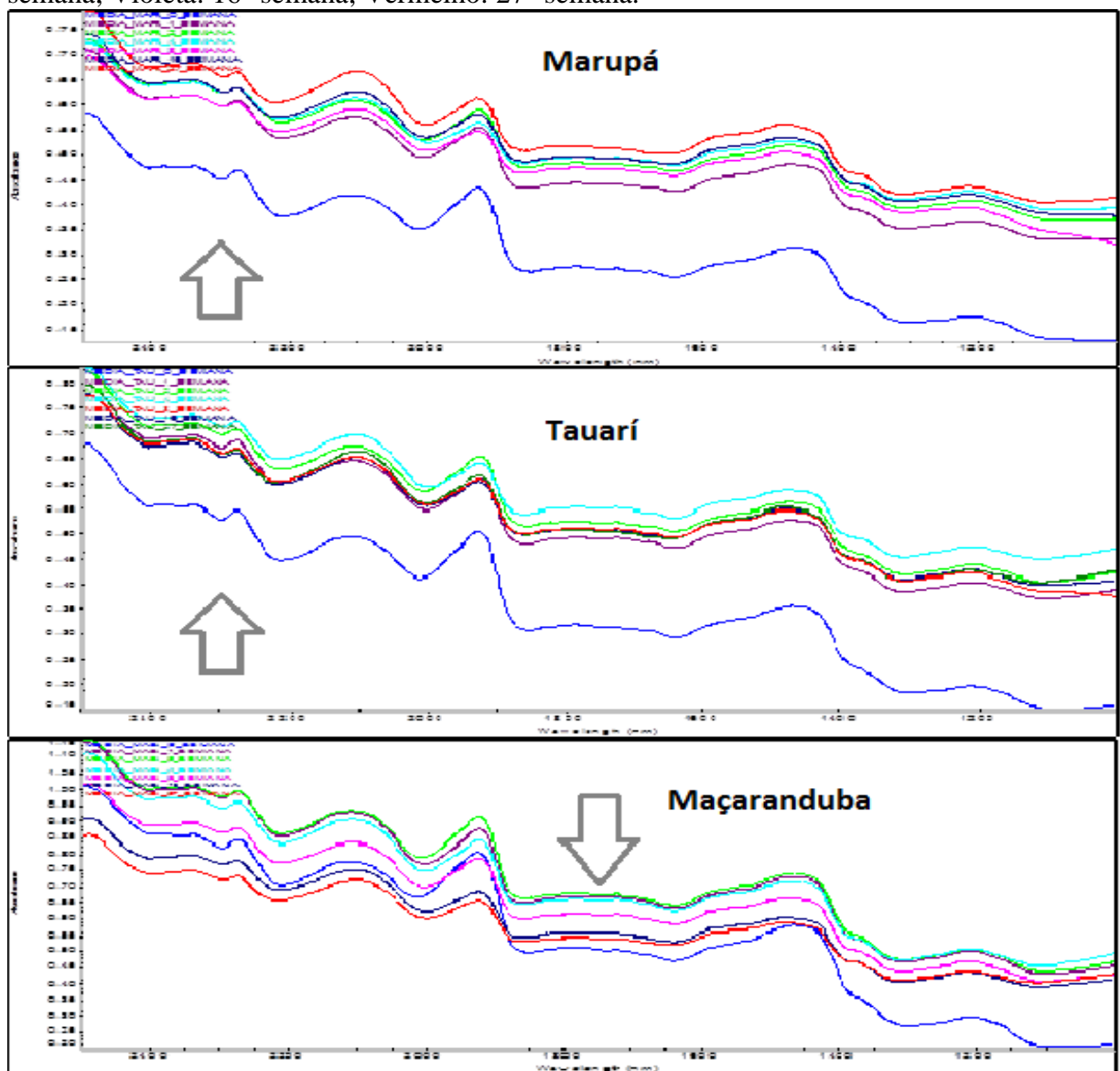


A figura 35 mostra as bandas de absorção obtidas através da leitura direta das amostras do marupá, tauari e maçaranduba (*in natura*) que posteriormente foram submetidos à ação do intemperismo artificial durante 27 semanas. Por meio dessa figura foi possível observar o comportamento dos grupamentos de componentes químicos nos mesmos pontos de absorção encontrados no teste anterior: Bandas localizadas em 2386, 2336, 2273, 2088, 1920, 1772, 1722, 1660, 1584, 1460 nm.

Nota-se que o nível de absorção foi mais intenso na maçaranduba, que apresentou absorção superior às outras duas espécies submetidas ao teste, conforme ocorreu com as amostras submetidas ao teste relatado anteriormente.

Para facilitar a compreensão, a figura 36 ilustra as leituras dos espectros em diferentes períodos e de forma crescente, a fim de obter maior entendimento sobre o que acontece com as bandas durante o processo de degradação pelos raios UV. Foram selecionadas as bandas de absorção nas madeiras *in natura*, com 1, 2, 4, 8, 16 e 27 semanas de intemperização artificial na câmara de intemperismo, a fim de verificar onde estavam localizadas e o que acontecia com os mesmos antes, durante e após o experimento.

Figura 36. Média da leitura das amostras submetidas ao intemperismo artificial. Azul Escuro: Amostra *in natura*; Roxo: 1º semana; Verde: 2º semana; Azul claro: 4º semana; Rosa: 8º semana; Violeta: 16º semana; Vermelho: 27º semana.



Observa-se na figura 36 que os resultados no processo de intemperização artificial são semelhantes aos resultados obtidos no teste de intemperização natural, onde as amostras de

marupá e tauarí tiveram um aumento na absorção, e que na maçaranduba esse processo foi exatamente o inverso e com menor intensidade. Isso sugere que nas espécies de menor densidade são criadas novas estruturas químicas, e na espécie de maior densidade esses compostos vão se perdendo no decorrer do experimento (que acarreta na diminuição das bandas de absorção). Nota-se que o marupá e o tauarí apresentaram maior variação logo na primeira semana de intemperização artificial, diferentemente do que ocorre no teste de intemperização natural, o que sugere que nas amostras de menor densidade as alterações mais intensas ocorrem logo na primeira semana do teste. Nota-se também que a partir da primeira semana, as alterações na intensidade de variação são pequenas.

Para facilitar a compreensão, as espécies submetidas ao teste de intemperização artificial foram ilustradas separadamente. O marupá está ilustrado na figura 37, o tauarí na figura 38 e a maçaranduba na figura 39. Foram selecionadas as bandas de absorção nas madeiras *in natura*, com 1, 2, 4, 8, 16 e 27 semanas de intemperização artificial. O espectro de absorção azul escuro mostra a madeira no estado *in natura*; rocho: 1° semana; verde: 2° semana; azul claro: 4° semana; rosa: 8° semana; violeta: 16° semana; e vermelho: 27° semana.

Figura 37. Espectros NIR das amostras de Marupá (*Simarouba amara*) durante a exposição ao intemperismo artificial

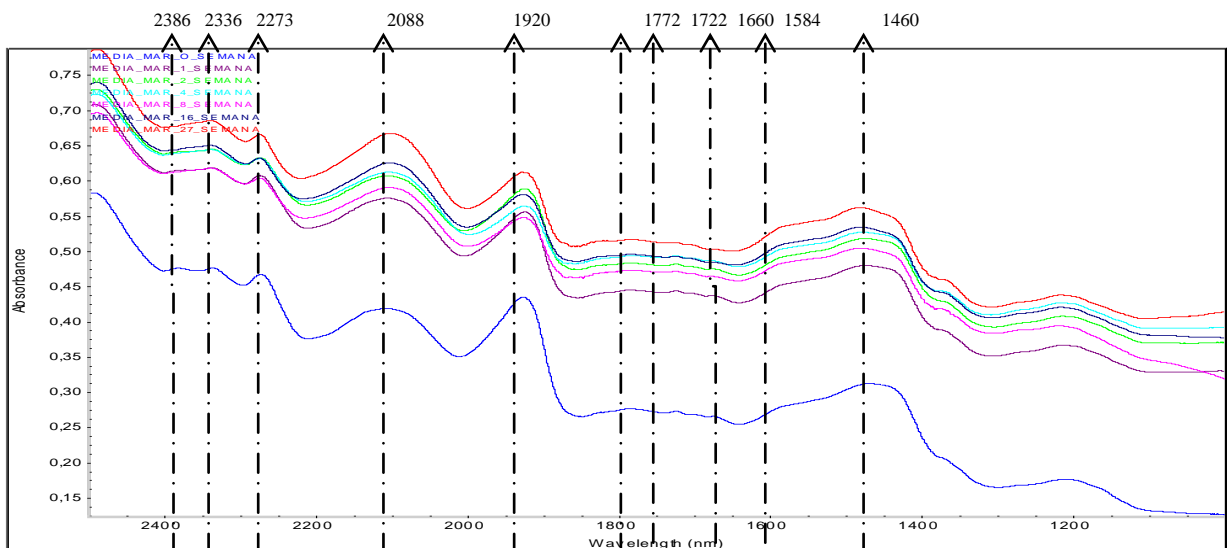


Figura 38. Espectros NIR das amostras de Tauari (*Couratari guianensis*) durante a exposição ao intemperismo artificial.

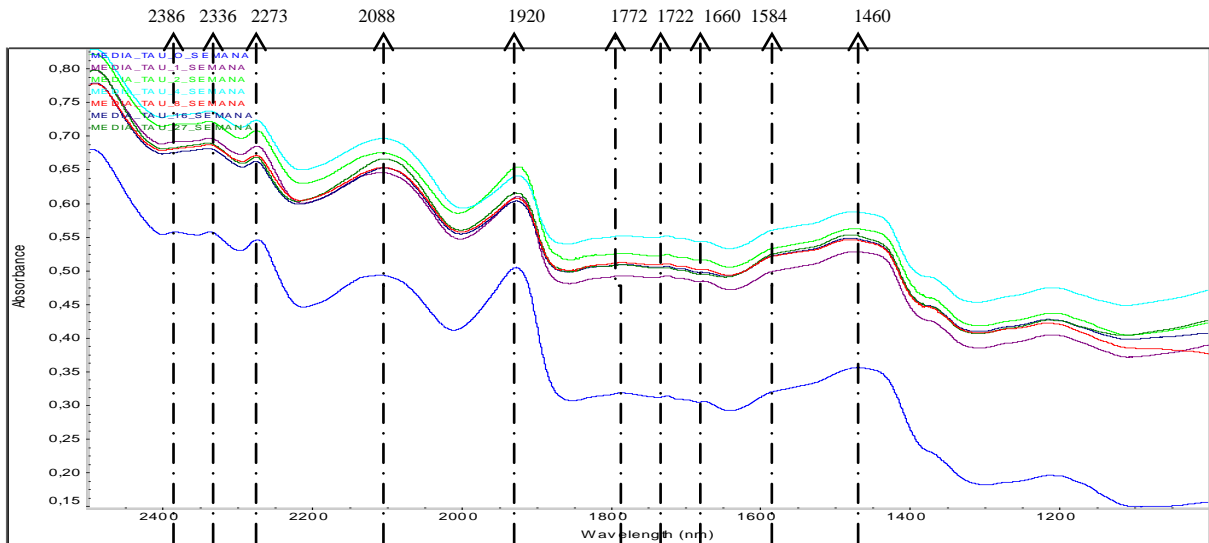
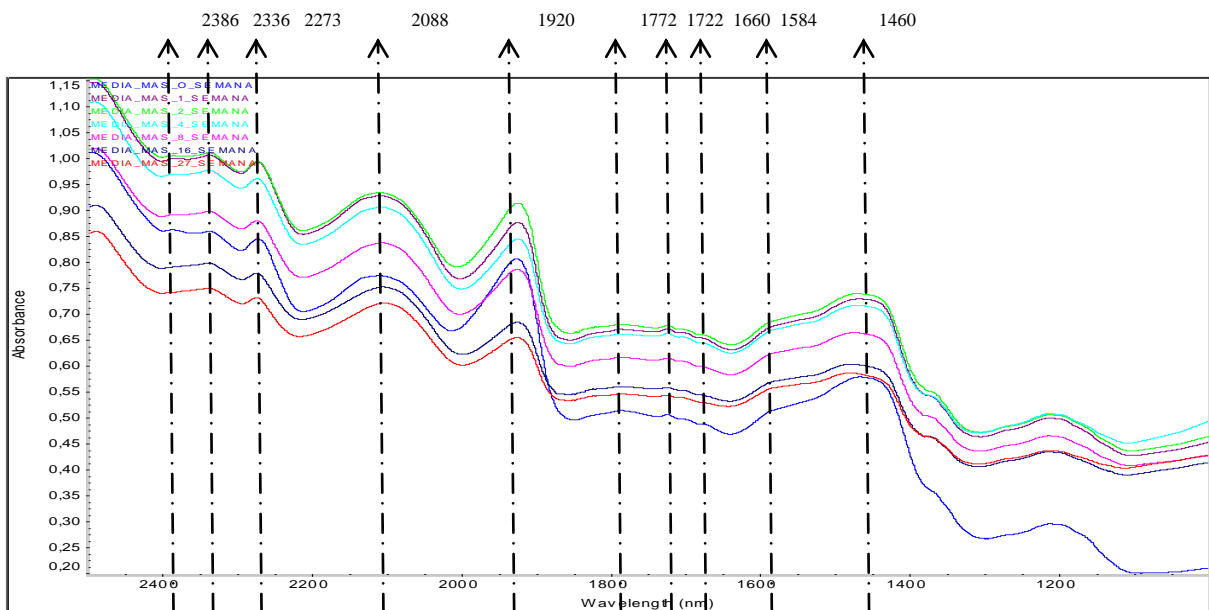


Figura 39. Espectros NIR das amostras de Maçaranduba (*Manilkara huberi*) durante a exposição ao intemperismo artificial.



Nas Figuras 37, 38 e 39 podemos perceber que as bandas de absorção em 2386 nm e 1660 nm desaparecem logo na primeira semana do teste, mostrando o consumo da lignina nesses pontos de absorção nas três espécies estudadas. Tendo em vista que no teste de intemperização natural essas bandas de absorção sofrem redução a partir do primeiro mês de experimento, pôde se constatar que no teste de intemperização artificial esse período é reduzido, tendo em vista que já na primeira semana de intemperização artificial essas bandas não foram mais identificados. Outras bandas de absorção, que também estão diretamente

relacionados à lignina na madeira também sofreram redução na intensidade, porém esse processo foi mais demorado. Repedindo o procedimento de análise no teste anterior, foram realizadas, no teste de intemperização artificial, medidas da altura de algumas bandas em relação às amostras *in natura*.

Verificou-se nas amostras submetidas ao teste de intemperização artificial, que as bandas de absorção de maior destaque foram os mesmos observados no teste anterior. Todas as três espécies estudadas mostraram uma banda forte de absorção em 2336 nm, 2273 nm, 2088 nm, 1920 nm e em 1460 nm além de outras menos intensas que ocorrem no decorrer de todo o espectro. Dessas bandas de absorção que apresentam maior intensidade, as localizadas em 2336 nm e 2088 nm fazem referência à celulose presente nas amostras de madeira (OSBORNE e FEARN, 1986), e as bandas de absorção em 1920 nm (OSBORNE e FEARN, 1986) e 1460 nm (VIA et al. 2003) fazem referência à lignina, também presente na madeira. Nas outras regiões espectrais aparecem níveis de absorção menos intensas devido à presença de outros grupos funcionais existentes.

Nesse caso, a banda de absorção em 2088 nm foi retirada da análise pelo mesmo motivo justificado no teste anterior, sendo que foram selecionados para o estudo espectral somente as bandas de absorção em 2336 nm (que faz referência à celulose existente na madeira), em 1920 nm, e em 1460 nm (bandas que fazem referência à lignina existente na madeira).

Para facilitar a leitura dos dados em relação à intensidade da banda da madeira não irradiada, as bandas de maiores destaques foram igualados à unidade e os outros valores foram normalizados em relação a ela, conforme apresentado na tabela 7.

Tabela 8. Comportamento das bandas de absorção de maiores destaques nas amostras durante o processo de intemperização artificial. Fonte de irradiação – lâmpadas fluorescentes UV emitindo em 350 nm.

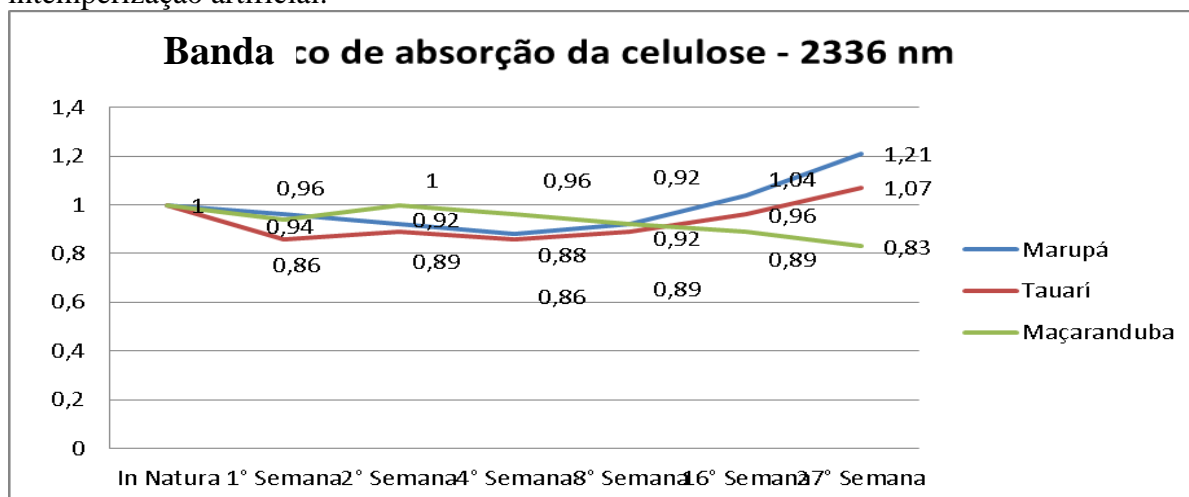
ESPÉCIES TEMPO (Semanas)	MARUPÁ			TAUARÍ			MAÇARANDUBA		
	2336 (nm)	1920 (nm)	1460 (nm)	2336 (nm)	1920 (nm)	1460 (nm)	2336 (nm)	1920 (nm)	1460 (nm)
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
1	0,96	0,70	0,73	0,86	0,67	0,70	0,94	0,95	0,86
2	0,92	0,65	0,60	0,89	0,65	0,63	0,96	0,81	0,84
4	0,88	0,49	0,52	0,86	0,51	0,55	0,96	0,66	0,78
8	0,92	0,49	0,48	0,89	0,55	0,54	0,92	0,62	0,70
16	1,04	0,56	0,55	0,96	0,54	0,59	0,89	0,46	0,66
27	1,21	0,55	0,58	1,07	0,58	0,60	0,83	0,40	0,56

5.2.1 Análise da banda de absorção da celulose com o intemperismo artificial em 2336 nm

Pode-se verificar diretamente na figura 40 que a banda de absorção que faz referência à celulose (2336 nm) sofreu um decréscimo nas três espécies analisadas, e que esse decréscimo foi constante apenas na maçaranduba, tendo em vista que no marupá houve aumento a partir da 16^o semana e no tauarí esse aumento foi constatado apenas na 27^o semana de intemperização artificial. Nas demais bandas de absorção (referentes à lignina) também houve redução nos níveis de lignina na madeira.

Para melhor esclarecimento, o resultado do valor de absorção referente à celulose nas três espécies estudadas está representado na figura 40.

Figura 40. Variação na intensidade das bandas de absorção da celulose em 2336 nm nas amostras do marupá (azul), tauarí (vermelho) e maçaranduba (verde), submetidas ao teste de intemperização artificial.



Fazendo uma análise na banda de absorção em 2336 nm, pôde-se constatar que todas as três espécies estudadas sofreram redução de absorção nesse ponto de referencia. Neste teste, a espécie que mais sofreu redução na 1^a semana de intemperização foi o tauarí, que apresentou queda de 14%, seguido da maçaranduba (6%) e posteriormente do marupá (4%). Esses valores divergem dos valores observados no teste de intemperização natural, que até a 4^a semana sofreu aumento de 8% para o marupá, 14% para o tauarí e pequena redução de 1% para a maçaranduba. Essa diferença dos valores observados nos dois testes de intemperização pode estar associada ao fato de que há interferências externas no teste de intemperização natural, uma vez que no teste de intemperização artificial (teste realizado na câmara de intemperismo) a ação de agentes externos nas amostras é praticamente nula.

Após duas semanas de intemperização artificial, nota-se que a banda de absorção que faz referência à celulose na madeira sofreu pouca alteração em relação à leitura anterior. Tendo por base a leitura inicial das amostras (amostras *in natura*), o tauarí apresentou queda de 11% na intensidade de absorção, seguido do marupá (8%) e posteriormente da maçaranduba, que se manteve praticamente inalterada até esse período da análise.

O marupá continuou apresentando perda de intensidade na 4ª semana de intemperização artificial (12%), porém a partir da 16ª semana as amostras sofreram aumento, com absorção de 0,92 na 8ª semana, 1,04 na 16ª semana e 1,21 na 27ª semana do teste (figura 40). Tanto no teste de intemperização natural quanto no teste de intemperização artificial, as amostras do marupá sofreram aumentos e decréscimos na intensidade da banda referente à celulose. Isso mostra que as espécies de menor densidade são mais vulneráveis à ação do intemperismo e que, quando submetidas aos testes, tendem a perder e a criar novas estruturas químicas na sua superfície, oriundas de reações químicas diversas ocorridas nas amostras. O teste de intemperização artificial apresentou maior variação de intensidade com valores entre de 0,88 a 1,21. Esses valores divergem dos valores obtidos no teste de intemperização natural, que apresentou variação de intensidade com valores entre 0,85 e 1,08, sugerindo assim que no teste de intemperização artificial ocorreram maiores variações na banda de observação e em menor espaço de tempo em relação ao intemperismo natural. Foi possível perceber que nas amostras de marupá, houve um aumento constante na absorção da intensidade a partir da 4ª semana do teste de intemperização artificial, e que ao final do processo, essas amostras encerraram com absorção em 1,21, o que sugere que a partir desse período, foram sendo criadas novas estruturas com a exposição aos raios UV da câmara de intemperização, enquanto no teste de intemperização natural esses valores estavam em constante redução (1,08 na 4ª semana, 0,96 na 16ª semana e 0,85 na 33ª semana de intemperização natural). Quando comparado o aumento e a redução da banda em 2336 nm nas amostras de marupá, concluímos que: no teste de intemperização artificial houve mais aumento nos níveis de absorção da banda referente à celulose, enquanto no teste de intemperização natural houve mais redução na sua intensidade.

A partir da segunda semana de intemperização artificial, o tauarí também sofreu pequena queda e posteriormente um aumento na intensidade de absorção da banda referente à celulose, apresentando absorção de 0,86 na 4ª semana, 0,89 na 8ª semana, 0,96 na 16ª semana e 1,07 na 27ª semana do teste, conforme ilustrado na figura 40. Tanto no teste de intemperização natural quanto no teste de intemperização artificial, as amostras do tauarí sofreram aumentos e decréscimos na intensidade da banda referente à celulose (em períodos

diferentes). O teste de intemperização artificial apresentou variação de intensidade com valores entre de 0,86 a 1,07. Esses valores divergem dos valores obtidos no teste de intemperização natural, que apresentou variação de intensidade entre 0,79 e 1,14, sugerindo assim que no teste de intemperização natural ocorreram maiores variações na banda de observação para esta espécie. Foi possível perceber que nas amostras de tauarí, houve um aumento constante na absorção da intensidade a partir da 4ª semana do teste de intemperização artificial, e que ao final do processo, essas amostras encerraram com absorção em 1,07 enquanto no teste de intemperização natural esses valores estavam em constante redução (1,14 na 4ª semana, 0,83 na 16ª semana e 0,79 na 33ª semana de intemperização natural). Em resumo, no teste de intemperização artificial as amostras de tauarí apresentaram pequeno aumento na banda de absorção de referencia (1,07 na 27ª semana) enquanto no teste de intemperização artificial as amostras apresentaram redução nos níveis de absorção nesta mesma banda observado (0,79 na 33ª semana). Quando comparado o aumento e a redução da banda em 2336 nm nas amostras de tauarí concluímos que: no teste de intemperização natural houve maior variação na banda referente à celulose (1,14 na 4ª semana e 0,79 na 33ª semana).

A partir da segunda semana de intemperização artificial, a maçaranduba sofreu perda constante na intensidade de absorção da banda referente à celulose, sendo de 4% na 4ª semana, 8% na 8ª semana, 11% na 16ª semana e 17% na 27ª semana do teste (figura 40). Esse decréscimo na intensidade de absorção da banda analisada indica perda constante da celulose na superfície das amostras da maçaranduba, porém em nenhum desses períodos de análise foi detectada perda de intensidade de absorção superior ao teste de intemperização natural, sendo que, no teste de intemperização artificial o maior índice de perda de absorção foi de 17% na 27ª semana de teste, e no teste de intemperização natural o maior índice de perda foi de 36% na 33ª semana. Essa análise comparativa indica que, no teste de intemperização natural (raios UV do sol) as amostras de maçaranduba sofreram maior degradação da celulose superficial do que quando submetidas ao teste de intemperização artificial (raios UV da câmara de intemperismo). Em resumo, a maçaranduba apresentou comportamento diferente em relação às duas espécies analisadas anteriormente. Isso pode ter ocorrido porque nas espécies de menor densidade são criadas novas estruturas devido à exposição aos raios UV (aumento na intensidade das bandas de celulose), enquanto nas espécies de maiores densidades esse fato não ocorre, acarretando em uma diminuição nas bandas de absorção. Nas espécies de menor densidade também ocorreu a perda da celulose na madeira, porém por serem mais vulneráveis à ação dos raios UV acabam sofrendo maiores alterações em relação às espécies de maior densidade, acarretando num aumento na intensidade da banda de absorção.

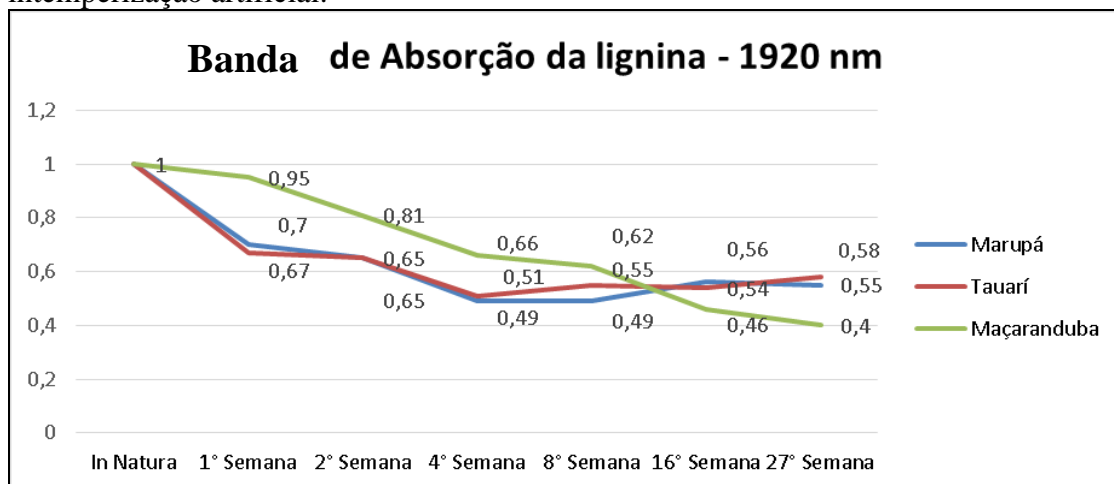
Fazendo um resumo entre as três espécies estudadas, foi possível observar na banda em 2336 nm que o marupá apresentou maiores variações de intensidade de absorção no teste de intemperização artificial enquanto no tauarí e na maçaranduba as maiores variações ocorreram no teste de intemperização natural. Diante desse fato foi possível observar que nas amostras de maior densidade o teste de intemperização natural foi mais prejudicial na banda referente à celulose enquanto na espécie de menor densidade o teste que mais afetou as amostras foi o teste de intemperização artificial.

5.2.2 Análise da banda de absorção da lignina com o intemperismo artificial em 1920 nm

Analisando as outras bandas de absorção estudadas, foi constatado na tabela 8 que a absorção das três espécies em 1920 nm e em 1460 nm (que estão diretamente associadas à lignina) sofreram uma diminuição com o tempo de irradiação.

Os valores de absorção da banda em 1920 nm nas três espécies estudadas estão representados na figura 41.

Figura 41. Variação na intensidade das bandas de absorção da lignina em 1920 nm nas amostras do marupá (azul), tauarí (vermelho) e maçaranduba (verde), submetidas ao teste de intemperização artificial.



Foi possível observar no teste de intemperização artificial que todas as três espécies estudadas sofreram redução de absorção nesse ponto de referencia. Neste teste, a espécie que mais sofreu redução na 1ª semana de intemperização foi o tauarí, que apresentou queda de 33%, seguido do marupá (33%) e posteriormente da maçaranduba (5%). Esses valores divergem dos valores observados no teste de intemperização natural, que até a quarta semana sofreu redução de 13% para o marupá, 6% para a maçaranduba e redução de 5% para o tauarí.

A partir da segunda semana do teste de intemperização artificial todas as três espécies analisadas continuaram apresentando queda na banda de absorção. O marupá apresentou perda de intensidade de 35% na 2ª semana, 51% na 4ª semana, 51% na 8ª semana, 44% na 16ª semana e 45% na 27ª semana do teste (figura 41). Tanto no teste de intemperização natural quanto no teste de intemperização artificial, as amostras do marupá sofreram perda na intensidade de absorção da banda referente à lignina. No teste de intemperização artificial o marupá apresentou perda máxima de 51% na 4ª semana, e no teste de intemperização natural a redução máxima foi de 61% na 33ª semana do experimento. Esses valores sugerem que no teste de intemperização natural ocorreram maiores variações na banda de observação da lignina no marupá, porém em maior espaço de tempo em relação ao intemperismo artificial.

A partir da segunda semana de intemperização artificial, o tauari também apresentou perda de intensidade, sendo de 35% na 2ª semana, 49% na 4ª semana, 45% na 8ª semana, 46% na 16ª semana e 42% na 27ª semana do teste (figura 41). Tanto no teste de intemperização natural quanto no teste de intemperização artificial, as amostras do tauari sofreram perda na intensidade de absorção da banda referente à lignina. No teste de intemperização artificial o tauari apresentou perda máxima de 49% na 4ª semana, e no teste de intemperização natural a redução máxima foi de 58% na 33ª semana do experimento. Esses valores sugerem que no teste de intemperização natural ocorreram maiores variações na banda de observação da lignina no tauari, porém em maior espaço de tempo em relação ao intemperismo artificial.

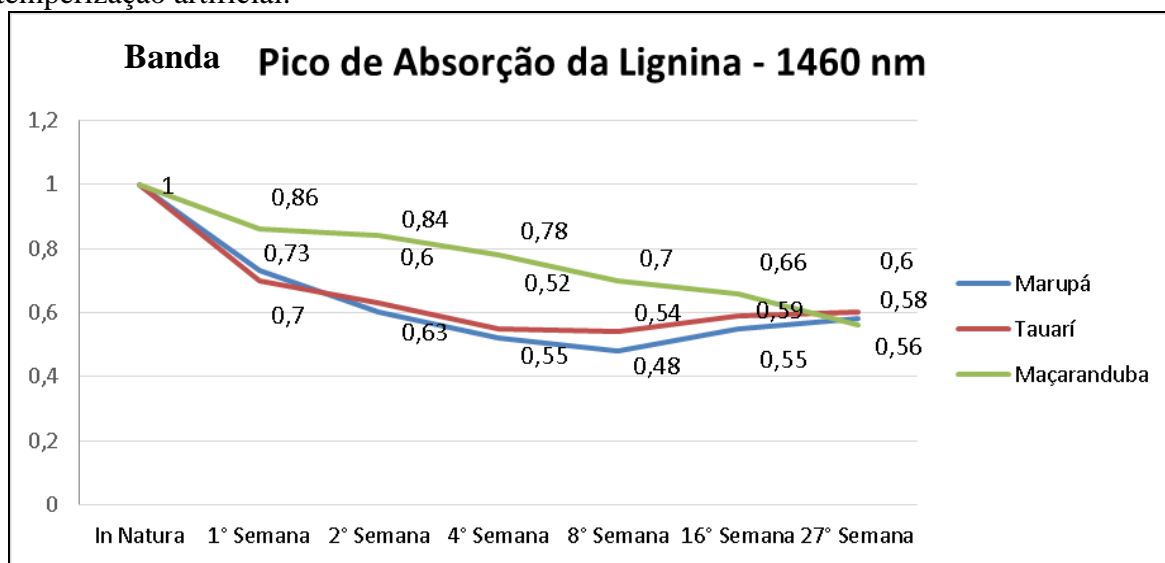
A partir da segunda semana de intemperização artificial, a maçaranduba também apresentou perda de intensidade, sendo de 19% na 2ª semana, 34% na 4ª semana, 38% na 8ª semana, 54% na 16ª semana e 60% na 27ª semana do teste (figura 41). Tanto no teste de intemperização natural quanto no teste de intemperização artificial, as amostras da maçaranduba também sofreram perda na intensidade de absorção da banda referente à lignina. No teste de intemperização artificial a maçaranduba apresentou perda máxima de 60% na 27ª semana, e no teste de intemperização natural a redução máxima foi de 71% na 33ª semana do experimento. Os testes com a maçaranduba mostram uma perda constante na absorção em 1920 nm, o que não ocorreu nas demais espécies analisadas. Esses valores sugerem que no teste de intemperização natural ocorreram maiores variações na banda de observação da maçaranduba, porém em maior espaço de tempo em relação ao intemperismo artificial.

Fazendo um resumo entre as três espécies estudadas, foi possível observar que nas três espécies as maiores variações na banda em 1920 nm ocorreram no teste de intemperização natural, e que a espécie que apresentou maior variação foi a maçaranduba (redução de 71% na 33ª semana do teste de intemperização natural).

5.2.3 Análise da banda de absorção da lignina com o intemperismo artificial em 1460 nm

Além da banda de absorção em 1920 nm, também foi realizada a análise na banda em 1460 nm, que também faz referência à lignina na madeira. Os valores de absorção da banda em 1460 nm nas três espécies estudadas estão representados na figura 42.

Figura 42. Variação na intensidade das bandas de absorção da lignina em 1460 nm nas amostras do marupá (azul), tauarí (vermelho) e maçaranduba (verde), submetidas ao teste de intemperização artificial.



Foi possível observar no teste de intemperização artificial que todas as três espécies estudadas também sofreram redução de absorção na banda em 1460 nm. Neste teste, a espécie que mais sofreu redução na 1ª semana de intemperização foi o tauarí, que apresentou queda de 30%, seguido do marupá (27%) e posteriormente da maçaranduba (14%). Esses valores divergem dos valores observados no teste de intemperização natural, que até a quarta semana sofreu redução de 33% para o marupá, 31% para o tauarí e redução de 14% para a maçaranduba.

A partir da segunda semana do teste de intemperização artificial todas as três espécies analisadas continuaram apresentando queda na banda de absorção. O marupá apresentou perda de intensidade de 37% na 2ª semana, 45% na 4ª semana, 52% na 8ª semana, 45% na 16ª semana e 42% na 27ª semana do teste (figura 42). Tanto no teste de intemperização natural quanto no teste de intemperização artificial, as amostras do marupá sofreram perda na intensidade de absorção da banda referente à lignina.

No teste de intemperização artificial o marupá apresentou perda máxima de 52% na 8ª semana, e no teste de intemperização natural a redução máxima foi de 78% na 33ª semana do

experimento. Esses valores sugerem que no teste de intemperização natural ocorreram maiores variações na banda de observação da lignina no marupá, porém em maior espaço de tempo em relação ao intemperismo artificial. Quando comparados os dados referentes à lignina no marupá, é possível perceber semelhança entre os valores obtidos nas bandas de absorção em 1920 nm e em 1460 nm, que apresentaram redução máxima na intensidade de 51% e 52% (respectivamente) na 8ª semana de teste. Isso mostra que no teste de intemperização artificial ocorreu maior uniformidade na degradação da lignina, fato que não ocorreu no teste de intemperização natural.

A partir da segunda semana de intemperização artificial, o tauarí também apresentou perda de intensidade, sendo de 40% na 2ª semana, 48% na 4ª semana, 46% na 8ª semana, 41% na 16ª semana e 40% na 27ª semana do teste (figura 42). Tanto no teste de intemperização natural quanto no teste de intemperização artificial, as amostras do tauarí sofreram perda na intensidade de absorção da banda referente à lignina. No teste de intemperização artificial o tauarí apresentou perda máxima de 48% na 4ª semana, e no teste de intemperização natural a redução máxima foi de 67% na 33ª semana do experimento. Esses valores mostram que no teste de intemperização natural ocorreram maiores variações na banda de observação da lignina no tauarí, porém em maior espaço de tempo em relação ao intemperismo artificial. Quando comparados os dados referentes à lignina no tauarí, é possível perceber semelhança entre os valores obtidos nas bandas de absorção em 1920 nm e em 1460 nm, que apresentaram redução máxima na intensidade de 49% e 48% (respectivamente) na 4ª semana de teste. Isso mostra que no teste de intemperização artificial ocorreu maior uniformidade na degradação da lignina, fato que não ocorreu no teste de intemperização natural. É possível observar também que o tauarí apresentou maior nível de perda de intensidade das bandas na 4ª semana do teste, fato que não ocorreu no marupá que apresentou maior nível de perdas da lignina na 8ª semana.

A partir da segunda semana de intemperização artificial, a maçaranduba também apresentou perda de intensidade na banda em 1460 nm, sendo de 16% na 2ª semana, 22% na 4ª semana, 30% na 8ª semana, 34% na 16ª semana e 44% na 27ª semana do teste (figura 42). Tanto no teste de intemperização natural quanto no teste de intemperização artificial, as amostras de maçaranduba sofreram perda na intensidade de absorção da banda referente à lignina. No teste de intemperização artificial a maçaranduba apresentou perda máxima de 44% na 27ª semana, e no teste de intemperização natural a redução máxima foi de 79% na 33ª semana do experimento.

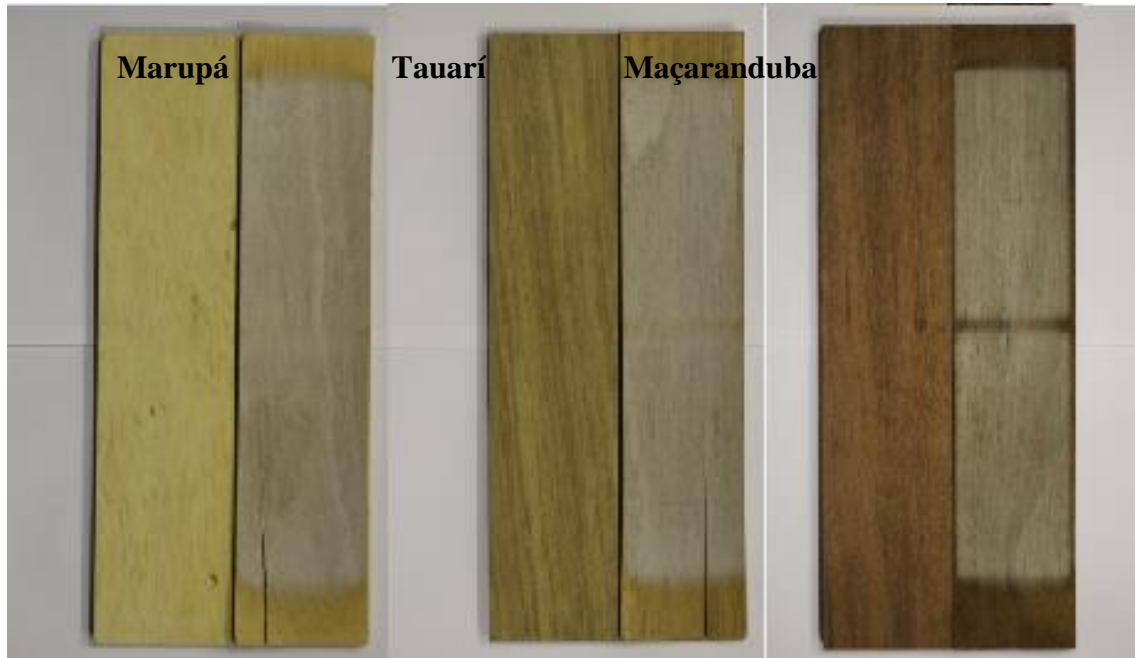
Esses valores mostram que no teste de intemperização natural ocorreram maiores variações na banda de observação da maçaranduba, porém em maior espaço de tempo em relação ao intemperismo artificial.

Fazendo um resumo entre as três espécies estudadas, foi possível observar que nas três espécies, as maiores variações na banda referente à lignina ocorreram no teste de intemperização natural, e que a espécie que apresentou maior variação foi a maçaranduba (redução de 79% na 33ª semana do teste de intemperização natural).

Quando comparados os dados referentes à lignina na maçaranduba, é possível perceber que, diferentemente do que ocorreu com as amostras de marupá e tauarí, não existe semelhança entre os valores obtidos nas bandas de absorção em 1920 nm e em 1460 nm, que apresentaram redução máxima na intensidade de 60% e 44% (respectivamente) na 27ª semana de teste. Isso mostra que para a maçaranduba, a banda de absorção em 1920 apresentou maior nível de absorção, fato que pode ser explicado devido à localização desta banda de absorção, que é mais forte e apresenta menor curvatura do “ombro” em relação da banda de absorção em 1460 nm. Foi possível observar também que o a maçaranduba apresentou maior nível de perda de intensidade das bandas na 27ª semana do teste e com perda constante da lignina, diferentemente do tauarí (com redução máxima na 4ª semana do teste) e do marupá (com redução máxima na 8ª semana do teste), mostrando claramente que, quanto menor a densidade da madeira, mais rápido é perda da lignina.

Ao final do teste de intemperização artificial as amostras apresentaram rachaduras, tortuosidades e mudança de cor, tornando-se acinzentadas e com aspecto envelhecido, conforme apresentado na figura 43.

Figura 43. Amostras submetidas ao teste de intemperização artificial após 1 ano de experimento.



6 CONCLUSÃO

As mudanças nos espectros NIR das superfícies das amostras provam que a luz UV modificou a estrutura química da madeira no teste de intemperização natural e artificial, por meio da decomposição das ligninas e da formação de compostos relacionados à celulose.

Em geral, a absorvância nos espectros do marupá e do tauari aumenta continuamente como produto da decomposição em todas as sequências de amostras analisadas. Isso mostra que há um aumento na formação de novos compostos nas madeiras de menor densidade. A única espécie que seguiu esse padrão no decorrer do experimento foi a maçaranduba que apresentou intensidade de absorção das amostras *in natura* com maior intensidade sob a madeira envelhecida devido à perda de compostos químicos da madeira.

No teste de intemperismo natural e artificial a maçaranduba demora mais para decompor a celulose e a lignina, porém com o aumento do período de intemperização, todas as bandas referentes à celulose e à lignina se alteram e tendem a diminuir.

A velocidade de decomposição da superfície da madeira é característica de cada uma das espécies estudadas.

O teste na câmara UV é mais confiável do que o teste de intemperização natural, por não apresentar interferência de agentes externos.

Os resultados obtidos mostram que as madeiras expostas ao intemperismo artificial apresentam uma degradação mais bem definida. Estes resultados mostram que os padrões de degradação entre os dois métodos não seguem as mesmas tendências.

Os testes de intemperização artificial podem fornecer informações importantes sobre o efeito da radiação UV, entretanto, não há como estabelecer uma comparação entre os dois processos de intemperismo devido a fatores como umidade, ataque de fungos, deposição de partículas poluentes e outros fatores que não podem ser controlados.

7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

ALMEIDA, F. M. N. **Espectroscopia de Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier (FT-NIR) na Caracterização de Farinhas para Alimentação Pueril**. Instituto Superior Técnico. Universidade Técnica de Lisboa – Lisboa. 2009.

ANDRADE, C.R.; TRUGUILHO, P.F.; NAPOLI, A.; QUINHONES, R.; LIMA, J.T. Calibrações por meio da técnica da espectroscopia no infravermelho próximo para teor de extrativos totais, de lignina total e holocelulose usando espectros obtidos na madeira sólida. **Ambiência - Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais**. V. 7 N. 1 Jan./Abr. 2011.

ASTM, American Society for Testing and Materials. **ASTM D 2702: Standard Practice for Rubber Chemicals—Determination of Infrared Absorption Characteristics**, United States, 2005.

AYADI, N.; LEJEUNE, F.; CHARRIER, F.; CHARRIER, B.; MERLIN, A. **Color stability of heat-treated wood during artificial weathering**. *Holz als Roh- und Werkstoff*, v. 61, n. 3, p. 221–226, jun. 2003.

BARBOSA, J. S.; VIANEZ, B.F.; Varejão, M.J.C. **Efeitos do intemperismo nos principais componentes químicos de três madeiras da Amazônia**. In: *I Congresso de iniciação científica do INPA – CONIC-PIBIC/CNPq/FAPEAM/INPA*. Manaus, INPA. p. 439 – 440. 2012.

BARRICHELO, L.E.G. & BRITTO, J.O. - **Química da Madeira – Manual Didático** - Centro Acadêmico “Luiz de Queiróz”. USP - Piracicaba. 1989.

BASS, EQUIPAMENTOS. **Serviços de ensaios e tabelas de normas técnicas**. Disponível em: http://www.bass.com.br/servicos_ensaios.shtml . Acesso em 03 de julho de 2013.

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

BEATRICE, G.; SUTTIE, E.; MERLIN, A.; Deglise, X. **Photodegradation and photostabilization of wood** - The state of the art. 88:268–274. *Polym Degrad Stab*, 2005.

BRINKMANN, K.; BLASCHKE, L.; POLLE, A. Comparison of different methods for lignin determination as a basis for calibration of near-infrared reflectance spectroscopy and implications of lignoproteins. **Journal of Chemical Ecology**, New York, v. 28, n. 12, p. 2483-2501, dez. 2002.

BRYDSON, J. A. **Plastics Materials, 7ª Edição**, ISBN 0750641320, 1999.

BRUKER, B. O. Inc. **Guide for Infrared Spectroscopy**. Analytical Life Science Process, Billerica, MA · USA, 2009.

CAMPOS, A. C. M. **Carvão de Eucalyptus: Efeito dos parâmetros da pirólise sobre a madeira e seus componentes químicos e predição da qualidade pela espectroscopia NIR.** 118f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

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.

COHN, P. E. e RIBEIRO, R. N. **Medição “on line” do alcali total nos licores branco e verde empregando tecnologia FT-NIR.** In: 35º Congresso e Exposição Anual de Celulose e Papel da ABTCP, 2002.

COSTA FILHO, P. A. **Estudo comparativo de técnicas de inteligência artificial e modelos lineares em determinações quantitativas no infravermelho próximo,** 201f. Tese (doutorado), Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Campinas, São Paulo, 2003.

D’ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação de pasta celulósica.** 2. ed. São Paulo: IPT-SENAI, 1981. v. 1.

DAVIDSON, R.S. The photodegradation of some naturally occurring polymers. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology.** V. 33. 1996. p.3-25.

DE LIRA, L. F. B. **Desenvolvimento de métodos analíticos para monitoramento da qualidade do biodiesel e suas misturas.** Recife, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPE, 2010. Tese de doutorado, 145p.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de polímeros,** 2ª versão *on-line*, 2008.

DERBYSHIRE, H.; MILLER, E.R. **The photodegradation of wood during solar irradiation. I. Effects on the structural integrity of thin wood strips.** *Holz Roh-Werkstoff*;39:341–350. 1981

DIAS, A. A.; BARATA, T. Q. F. **Madeiras Alternativas para a Construção Civil.** *Revista da Madeira: Wood Magazine*, Ano 9, n. 51, p 34-38. 2000.

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.

EMBRAPA. **Maçaranduba *Manilkara huberi*.** Belém: Embrapa Amazônia Oriental, 2004. (Projeto Dendrogene. Espécies Arbóreas da Amazônia, 4).

ERIKSON, R.G.; GORMAN, T.M.; GREEM, D.W.; GRAHAN, D. Mechanical grading of lumber sawn from small-diameter lodgepole pine, ponderosa pine and grand fir trees from northerner Idaho. **Forest Products Journal**, Madsaon, v. 50, 7/8, p. 59-65, 2000.

FAO – **Food and Agricultural Organization of United Nations.** FAOSTAT Data base. Disponível em <<http://www.fao.org/forestry/FO/Database/dbase-e.stm>>. Acesso em: 02 jul. 2011b.

FASANELLA, C. C. **Ação das enzimas ligninolíticas produzidas por *Aspergillus niger* e *Penicillium sp.* em bagaço de cana-de-açúcar tratado quimicamente.** Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ), Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, 2008.

FEIST, W.C. 1983. **Weathering and protection of wood.** Proc Am Wood Preserver's Assoc. 79:195–205.

FEIST, W.C. 1990. **Outdoor wood weathering and protection.** In: Rowell RM, Barbour RJ, editors. Archaeological Wood: Properties, Chemistry, and Preservation. Advances in Chemistry Series 225. In: Proceedings of 196th Meeting of the American Chemical Society, September 25– 28, 1988, Los Angeles. Washington, DC: American Chemical Society; 1990. Chapter 11.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood–chemistry: ultrastructure reactions.** New York: Walter de Gruyter, 1989.

FERRAZ, I.D.K.; LEAL-FILHO, N.; IMAKAWA, A.M.; VARELA, V.P.; PINA-RODRIGUES, F.C.M. Características básicas para um agrupamento ecológico preliminar de espécies madeireiras da floresta de terra firme da Amazônia Central. **Acta Amazônica**, v.34, p.621- 633, 2004.

FIGUEIREDO, R.C. **Modernização de uma câmara calorimétrica para execução de testes climáticos de envelhecimento acelerado.** Brasília: Universidade de Brasília, 2011.

FREITAS, J.A.; VASCONCELLOS, F.J. Identificação prática de madeira comerciais da Amazônia: Método macroscópico e chave dicotômica. **CTAmazônia CNPq**. Manaus, 54p. 2010.

FSA, FUNDAÇÃO SANTO ANDRÉ. **Introdução a Espectroscopia de Infravermelho.** Disponível em: <http://www3.fsa.br/materiais/Infravermelho.pdf>. Acesso em: 12 de junho de 2013.

GA, SOCIETY FOR MEDICINAL PLANT AND NATURAL PRODUCT RESEARCH GESELLSCHAFT FÜR ARZNEIPFLANZEN- Und naturstoff-forschung. **Near Infrared Spectroscopy - Introduction into the method.** Disponível em: http://www.ga-online.org/files/kiel2003/WS_Roos.pdf. Acesso em: 23 de setembro de 2013.

GBC.; In: **Introduction to UV-Visible spectroscopy.** GBC UV-VIS Cintra 10/20/40 Spectrometer Operation Manual. Dandenong: GBC Scientific Equipment Pty Ltd 1996.

GOMES, F. F. V. **Aplicações do Infravermelho Próximo por Transformada de Fourier (FT-NIR) na medição de variáveis na indústria.** Coronel Fabriciano, UNILESTE-MG, junho de 2007, 51 p.

GOURLET-FLEURY, S.; GUEHL, J.M.; LAROUSSINIE, O. **Ecology and management of a neotropical rainforest** - Lessons drawn from Paracou, a long-term experimental research site in French Guiana. Paris, Elsevier SAS. 2004.

GOUVEIA, F.N. **Aplicação de tratamentos térmicos para estabilização colorimétrica de madeiras tropicais**. Brasília: Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, 2008.

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

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.

HEIN, P.R.G. **Avaliação e controle genético das propriedades tecnológicas da madeira de Eucalyptus urophylla por meio de espectroscopia no infravermelho próximo**. 75p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

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.

HON, D.N.-S. **Wood and cellulosic chemistry**. Shiraishi, N., eds.; Marcel Dekker: New York, 2001.

HONORATO, F. A. **Previsão das propriedades das gasolinas do Nordeste empregando espectroscopia NIR/MID e transferência de calibração**. Recife, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPE. Tese de doutorado, 106p. 2006.

HOPKINS, M.J.G. **Flora da Reserva Ducke. Amazonas, Brasil**. Rodriguésia 56(86): 9-25. 2005.

IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis). 2006. **Documento de origem florestal - DOF, 10 espécies mais comercializadas por estado (tora, madeira serrada)**. 12/11/2006 <http://www.ibama.gov.br/ecossistemas/cgref/publicacoes> (Acesso em 10/12/2011).

INMET - INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA. **Boletim agroclimatológico mensal**. Ano de 2012. Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento – Dezembro de 2012.

KLOCK, U. **Qualidade da madeira juvenil de *Pinnus***. Curitiba, 2005. (Tese de Doutorado em Ciências Florestais). Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná.

KELLNER, R., MERMET, J.M., OTTO, M., VALCÁRCEL, M., WIDMER, H.M., **Analytical Chemistry: A Modern Approach to Analytical Science**, WILEY-VCH, 2nd edition, 2004.

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

LIMA, J.R.A; SANTOS, J. & HIGUCHI, N. 2005. Situação das indústrias madeireiras no estado do Amazonas em 2000. **Acta Amazonica** 35(2): 125-132.

MARÍN, W.A.; FLORES E.M. 2003. In: J.A. Vozzo (ed.). **Tropical tree seed manual - section Species Descriptions**. Washington, DC, US Department of Agriculture, Forest Service. <http://www.rngr.net/Publications/ttsm> (Acesso em 20/12/2011).

MASHPEDIA, **A espectroscopia de infravermelho**. Disponível em: http://www.mashpedia.com/Espectroscopia_de_infravermelho?pagetype=search&tab=1&pagencode=&xn=1. Acesso em 03 de julho de 2013.

MCLELLAN, T.M., J.D.; ABER, M.E.; MARTIN, J.M.; MELILLO,; NADELHOFFER, K.J. Determination of nitrogen, lignin, and cellulose content of decomposing leaf material by near infrared reflectance spectroscopy. *Can. J. For. Res.* 21(11): 1684-1688. 1991.

MEGLEN, R.; KELLEY, S.; **National Renewable Energy Lab**, USA Document. 2000.

MELO, J.C.P. **Síntese e caracterização de derivados da celulose modificada com anidridos orgânicos – adsorção e termodinâmica de interação com cátions metálicos**. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2007.

MELO, J.E.; CAMARGOS, J.A.A. **A Madeira e seus usos**. IBAMA. Brasília. 2002.

MICHELL, A. J. **Pulpwood quality estimation by near-infrared spectroscopic measurements on eucalypt woods**. *Appita*, Victoria, v. 48, n. 6, p. 425-428, mar. 1995.

MILAGARES, F.R. **Espectroscopia e o estudo da interação de radiação eletromagnética**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2009.

MORI, S.A.; SWARTHOUT, D. 2007. **Brazil nut family (Lecythidaceae) in the New World**. In: C.J. Cleveland (ed.). *Encyclopedia of Earth*. Washington, D.C., Environment information coalition. National council for science and environment. [http://www.eoearth.org/article/Brazil_nut_family_\(Lecythidaceae\)_in_the_New_World](http://www.eoearth.org/article/Brazil_nut_family_(Lecythidaceae)_in_the_New_World) (Acesso em 15/03/2012).

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

NAES, T., ISAKSSON, T., FEARN, T., DAVIES, T. **A User-Friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification**. NIR Publications, 2002.

NETO, W.B. **Parâmetros de qualidade de lubrificantes e óleo de oliva através de espectroscopia vibracional, calibração multivariada e seleção de variáveis**. Tese, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Campinas, São Paulo. 2005.

NZOKOU, P.; KAMDEM, D.P. 2006. **Influence of wood extractives on the photodiscoloration of wood surfaces exposed to artificial weathering**. *Color Res Appl.* 31:425–434.

OSBORNE, B.G.; FEARN, T. **Near infrared spectroscopy in food analysis**. LongmanScientific and Technical, Essex, England, pp200. 1986.

OSBORNE, B. G. **Near-infrared Spectroscopy in Food Analysis**. Encyclopedia of Analytical Chemistry. *John Wiley & Sons Ltd*. 2000.

OLIVEIRA, A.M.F.; LELIS, A.T.; LEPAGE, E.S.; **Agentes destruidores da madeira**. In: Lepage, E.S. Manual de preservação de madeiras. São Paulo: IPT, 1986. v. 1, p. 99-278.

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 note on the influence of extractives on the photo-discoloration and photo-degradation of wood**. *Polymer Degradation and Stability*, Inglaterra, v. 87, p. 375-379, 2005

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

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

PERKINS, W. D. Fourier Transform-Infrared Spectroscopy – Instrumentation. **Journal Chemometrics**. pp. A5-A10. 1986

RIBEIRO, R. N. **Utilização de redes neurais artificiais e tecnologia FT-NIR para predição do número kappa em um processo kraft de cozimento de madeira em indústria de celulose**. Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, 2007.

ROSSO, S. Predição das propriedades de *eucalyptus grandis* maiden por espectroscopia no infravermelho próximo. Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, 2010.

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.

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

SUDIYANI, Y.; TSUJIYAMA, S; IMAMURA, Y; TAKAHASHI, M; MINATO, K; KAJITA, H. Chemical characteristics of surfaces of hardwood and softwood deteriorated by weathering. **Journal of Wood Science**. v. 45, p. 348 – 353. 1999.

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

VAREJÃO, M. J. C.; NASCIMENTO, C. S.; CRUZ, I. A.; **Avançando Fronteiras: visão do potencial químico, ecológico-econômico das espécies florestais de São Gabriel da Cachoeira – Amazonas/Brasil**. Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia – INPA, 2012.

VIA, B. K.; SHUPE, T. F.; GROOM, L. H.; STINE, M. SO, C-H. Multivariate modelling of density, strength and stiffness from near infrared spectra for mature, juvenile and pith wood of longleaf pine (*Pinus palustris*). **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, v. 11, p. 365-378, 2003.

VIANEZ, B. F.; VAREJÃO, M. J. C.; NASCIMENTO, C. S.; SALLES-CAMPOS, C.; ABREU, R.L.S., BARBOSA, S. J., RUBEM, E.G. **Effects of ultraviolet radiation on the main chemical components of three amazon wood species**. 5^a International conference on environmentally-compatible forest products. Fernando Pessoa University – Porto – Portugal. 2012.

WALLBACKS, L.; EDLUND, U.; NORDEN, B.; BERGLUND, I. Multivariate characterization of pulp using ¹³C NMR, FTIR and NIR. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 74, n. 10, p. 201-206, oct. 1991.

WEG, INDUSTRIAS. Divisão Química da WED. **Ensaios de intemperismo em ambientes rural e marítimo**. Disponível em: <<http://ecatalog.weg.net/files/wegnet/WEG-ensaios-de-intemperismo-em-ambientes-rural-e-maritimo-artigo-tecnico-portugues-br.pdf>> Acesso em 16 de outubro de 2013.

WESSNAN, C.A., ABER, J.D., PETERSON, D.L., and MELILLO, J. M. **Foliar analysis using near infrared reflectance spectroscopy**. Can. J. For. Res. 18: 6-11, 1988a.

WRIGHT, J. A.; BIRKETT, M. D.; GAMBINO, M. J. T. Prediction of pulp yield and cellulose content from wood samples using Near Infrared Reflectance Spectroscopy. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 73, n. 8, p. 164-166, aug. 1990.

XIE, Y.; KRAUSE, A.; MAI, C.; MILITZ, H.; RICHTER, K.; URBAN, K.; EVANS, P.D. 2005. **Weathering of wood modified with the N-methylol compound 1,3- dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurea**. Polym Degrad Stabil; 89:189–199.