

**CARACTERIZAÇÃO DO ATAQUE DE FUNGOS APODRECEDORES DE MADEIRAS
ATRAVÉS DA COLORIMETRIA E DA ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO**
CHARACTERIZATION OF WOOD DECAY BY ROT FUNGI USING COLORIMETRY AND
INFRARED SPECTROSCOPY

Mírian de Almeida Costa¹ Alexandre Florian da Costa² Tereza Cristina Monteiro Pastore³
Jez Willian Batista Braga⁴ Joaquim Carlos Gonzalez⁵

RESUMO

Amostras de madeiras de marupá (*Simarouba amara*) e andiroba (*Carapa guianensis*) foram submetidas ao ataque dos fungos *Trametes versicolor* (podridão branca) e *Gloeophyllum trabeum* (podridão parda). A colorimetria foi empregada para determinar as cores das madeiras antes e após o ataque dos fungos. Para acompanhar a variação do teor dos compostos químicos foi utilizada a técnica de espectroscopia de refletância difusa no infravermelho médio. Ambas as espécies foram consideradas não resistentes ao fungo de podridão branca. Para o fungo de podridão parda, a andiroba foi considerada resistente e o marupá não resistente. Ambas as espécies de madeira se apresentaram mais escuras após o ataque do fungo *Gloeophyllum trabeum*. Já o ataque do fungo *Trametes versicolor* causou clareamento na madeira da andiroba e escureceu ligeiramente o marupá. Os resultados da análise dos espectros de infravermelho mostraram que em ambas as espécies de madeira houve redução na intensidade das bandas de celulose, hemiceluloses e lignina após o ataque do *Trametes versicolor*, e redução somente na intensidade da banda de celulose após o ataque do *Gloeophyllum trabeum*.

Palavras-chave: biodeterioração; podridão parda; podridão branca; técnicas não destrutivas.

ABSTRACT

Wood samples of marupá (*Simarouba amara*) and andiroba (*Carapa guianensis*) were submitted to *Trametes versicolor* (white rot) and *Gloeophyllum trabeum* (brown rot) fungi attack. Colorimetry was used to determine the color of the wood before and after wood decaying fungi. To evaluate the changes in chemical compounds levels in the wood samples, the diffuse reflectance medium infrared spectroscopy was used. Both wood were non resistant against white rot fungus, while with brown rot attack andiroba was resistant and marupá was not. After *Gloeophyllum trabeum* attack both woods changed to a darken color, and after *Trametes versicolor* attack andiroba changed to a lighter color and marupá darkened slightly. The analysis showed a reduction in the peak intensity of cellulose, hemicellulose and lignin, for both species, after *Trametes versicolor* attack and a reduction in the peak intensity of cellulose after *Gloeophyllum trabeum* attack.

Keywords: bio-deterioration; brown rot; white rot; non destructive techniques.

1. Engenheira Florestal, MSc., Universidade de Brasília, Campus Universitário Darcy Ribeiro, Caixa Postal 04357, CEP 70919-970, Brasília (DF). almeida.mira@gmail.com
2. Engenheiro Florestal, Dr., Professor no Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Caixa Postal 04357, CEP 70919-970, Brasília (DF). lucate@unb.br
3. Bacharel em Química, Dr^a, Analista Ambiental do Laboratório de Produtos Florestais, Serviço Florestal Brasileiro, SCEN Trecho 02, Edifício Sede do IBAMA, CEP 70818-900, Brasília (DF). tereza.pastore@florestal.gov.br
4. Engenheiro Florestal, Dr., Professor Adjunto da Universidade de Brasília, Campus Universitário Darcy Ribeiro, Caixa Postal 4478, CEP 70904-970, Brasília (DF). jez@unb.br
5. Engenheiro Florestal, Dr., Professor no Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Caixa Postal 04357, CEP 70919-970, Brasília (DF). goncalez@unb.br

Recebido para publicação em 13/11/2009 e aceito em 21/09/2010

INTRODUÇÃO

Conforme Costa (1999) uma das causas que tem contribuído, não apenas para a diminuição da procura da madeira brasileira, mas também para reduzir seu valor comercial, é a falta e/ou inadequado tratamento preventivo contra a infestação de micro-organismos que a danificam, em especial os fungos, que comprometem diretamente seu aspecto estético. Kelley et al. (2002) afirmam que a deterioração e a descoloração causadas por fungos são as maiores fontes de desvalorização na produção de madeira com perdas de 15 a 25% do valor da madeira em pé e de 10 a 15% de produtos de madeira durante a estocagem e utilização.

Visando sempre o seu uso final, estudos sobre a caracterização tecnológica de madeiras, têm sido realizados. Dentre estes a determinação da cor vem se destacando como um fator fundamental para a caracterização da qualidade da madeira, a qual influencia no aspecto e, conseqüentemente, na sua comercialização (GOUVEIA, 2008). Além desta, a espectroscopia de refletância difusa no infravermelho médio é outra técnica que tem sido utilizada para avaliar o grau de alteração na composição química da madeira atacada por fungos apodrecedores (PANDEY e NAGVENI, 2007).

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

Para que o conhecimento prévio das propriedades da madeira seja dinâmico e menos oneroso, é necessária a implementação de novas tecnologias. Dentro desse contexto, as técnicas não destrutivas apresentam vantagens em relação aos métodos convencionais para caracterização da madeira, permitindo avaliar uma peça sem ter de extrair dela corpos de prova. Além disso, um grande volume de material pode ser analisado com maior rapidez e precisão, tornando-se versátil seu enquadramento numa rotina de linha de produção.

O presente estudo teve como objetivo avaliar a colorimetria e a espectroscopia de infravermelho médio como técnicas alternativas para caracterizar o ataque dos fungos apodrecedores *Trametes versicolor* e *Gloeophyllum trabeum* nas

madeiras de marupá (*Simarouba amara*) e andiroba (*Carapa guianensis*).

MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi realizado no Laboratório de Produtos Florestais (LPF), pertencente ao Serviço Florestal Brasileiro (SFB).

A susceptibilidade das espécies de madeiras frente ao ataque dos fungos apodrecedores foi determinada através de ensaio acelerado em laboratório. Para acompanhar as variações observadas nas madeiras submetidas ao ataque dos fungos, foram adotadas duas técnicas: a colorimetria, para avaliar a variação da cor, e a espectroscopia no infravermelho com transformada de *Fourier* por refletância difusa (DRIFT), para acompanhar a variação de grupamentos químicos.

Espécies de madeira

As espécies de madeira *Simarouba amara* Aubl., de cor clara e *Carapa guianensis* Aubl. de cor escura (avermelhada) foram escolhidas por apresentarem cores homogêneas e distintas uma da outra, permitindo assim determinar alterações na sua cor natural em decorrência da ação de fungos apodrecedores.

De cada espécie foram adquiridas três pranchas no mercado madeireiro de Brasília, a partir das quais foram preparados os corpos de prova.

Seleção e preparo

De cada prancha medindo 90 mm x 130 mm x 1500 mm foram retirados 45 corpos de prova medindo 20 mm x 20 mm x 10 mm. Estas amostras foram utilizadas para o ensaio acelerado de ataque de fungos, ensaio colorimétrico e de espectroscopia, resultando num total de 90 corpos de prova para as duas espécies estudadas. Cada corpo de prova foi previamente lixado manualmente, com uma lixa de grana 100 e posteriormente mantido em sala climatizada, sendo pesados regularmente até atingirem massa constante.

Ensaio de massa específica

A massa específica básica foi determinada seguindo-se as normas COPANT 30:1 – 005/461 e COPANT 30:1 005/462, utilizando-se dez corpos de prova nas dimensões de 20 x 20 x 100 mm. Este ensaio foi realizado visando identificar com maior clareza a massa específica básica média das madeiras estudadas.

Determinação da cor das madeiras

Para determinação da cor das madeiras foi empregada a técnica de refletância difusa no intervalo visível do espectro eletromagnético, conforme a metodologia adotada por González (1993). Os parâmetros colorimétricos dos corpos de prova foram determinados após a climatização dos mesmos, utilizando o espectrofotocolorímetro *Datacolor International Microflash – Model 200d*, interfaceado a um microcomputador, com resolução de 3 nm, equipado com uma esfera integradora de refletância difusa. O iluminante utilizado foi o D65, uma lâmpada de xenônio que simula a radiação solar diurna, com um ângulo de observação de 10° em temperatura ambiente.

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

Uma máscara negra foi utilizada entre a abertura do sensor do espectrofotocolorímetro e a amostra de madeira como utilizado por Gouveia (2008), em função da dimensão reduzida dos corpos de prova utilizados, inferiores à abertura padrão de leitura do aparelho. Este procedimento é válido, visto que o propósito do estudo foi avaliar as mudanças ocorridas nos parâmetros colorimétricos das madeiras submetidas à ação dos fungos apodrecedores e não a simples caracterização colorimétrica das espécies.

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

A variação total da cor (ΔE^*) foi utilizada para determinar as alterações na cor da madeira após o ataque dos fungos, conforme metodologia adotada por diversos autores (GOUVEIA, 2008; MITSUI e TSUCHIKAWA, 2005; PASTORE, 2004; MÜLLER et al., 2003).

Os dados colorimétricos foram coletados em duas etapas: após as amostras terem atingido teor de umidade de equilíbrio em sala climatizada, e após serem submetidas ao ataque dos fungos apodrecedores.

Análise da celulose, hemiceluloses e lignina

Os espectros de refletância foram obtidos por meio de um espectrofotômetro no infravermelho

médio com transformada de *Fourier*, marca Bruker, modelo Tensor 37, com dispositivo de refletância difusa *EasyDiff* da marca Pike. A resolução foi de 4 cm^{-1} e a faixa espectral entre 4000 e 850 cm^{-1} . Foram medidos 3 espectros por amostra de madeira, em sua face tangencial, obtidos obedecendo à mesma sequência adotada para os dados de colorimetria, ou seja: após as amostras terem atingido teor de umidade de equilíbrio, e após a realização do ensaio acelerado de ataque dos fungos.

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

Para possibilitar comparações quantitativas, os espectros DRIFT foram manipulados no *software* OPUS por meio da seguinte sistemática, adaptada de Pastore (2004): correção da linha base em múltiplos pontos; subtração uniforme, em todo o espectro, da diferença de altura entre a linha base do espectro e a base do eixo y; aplicação da ferramenta de alisamento (*smooth* de 5 pontos) nos espectros das amostras atacadas por *Gloeophyllum trabeum* e medição da intensidade das bandas de referência.

Ensaio acelerado de ataque de fungos

Foram seguidos os procedimentos da norma ASTM D 2017 (2005). Os fungos foram obtidos a partir de colônias puras mantidas sob refrigeração a 4°C no setor de Biodegradação e Preservação de Madeiras do LPF/SFB. Dos 45 corpos de prova de cada espécie de madeira, 15 foram destinados ao fungo de podridão parda *Gloeophyllum trabeum* (Persoon ex Fries.) Murrill, 15 para o fungo de podridão branca *Trametes versicolor* (Linnaeus ex Fries) Pilát, e 15 para as testemunhas que não foram submetidas ao ataque dos fungos.

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

Nos frascos de vidro foram adicionados 26 ml de água para posterior adição de 70 g de solo preparado. Posteriormente, uma placa suporte do alburno das madeiras de *Cecropia* spp. (para fungos de podridão branca) e de *Pinus* spp. (para fungos de podridão parda) com dimensões de 29 x 35 x

03 mm foram dispostas sobre o solo. Os frascos de vidro foram parcialmente fechados e autoclavados em temperatura de 120°C por 30 minutos, para a esterilização do seu conteúdo.

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

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

Perda de massa dos corpos de prova

Após o período de doze semanas de ataque dos fungos, no qual os frascos de vidro com os fungos inoculados foram mantidos em câmara incubadora (28°C e umidade relativa de 75%), os corpos de prova foram retirados dos frascos e o micélio sobre eles foi cuidadosamente removido. Posteriormente, os mesmos foram novamente climatizados até atingirem massa constante, a partir da qual os valores de perda de massa foram obtidos, de acordo com a norma ASTM D 2017 (2005).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Massa específica básica

O marupá apresentou massa específica básica considerada leve (0,325 g/cm³), enquanto a andiroba foi classificada como média (0,527 g/cm³) conforme Melo et al. (1990) e Remade (2009), com desvios padrões e coeficientes de variação desprezíveis (menor que 0,02 e 4% respectivamente). Estes valores também estão muito próximos com os encontrados pelo LPF (2008), o qual apresentou um valor de 0,38 g/cm³ e 0,54 g/cm³ para as madeiras de marupá e andiroba respectivamente.

Perda de Massa

Na Figura 1 são apresentados os valores médios de perda de massa das madeiras de marupá e andiroba submetidas ao ataque dos fungos *Trametes*

versicolor e *Gloeophyllum trabeum*.

Os resultados apresentados na Figura 1 mostram que o marupá apresentou uma maior perda de massa em relação à andiroba, quando submetido a ambos os fungos. Em parte, este resultado pode ser compreendido devido ao maior teor de extrativos presentes na andiroba (SANTANA e OKINO, 2007), que protegem a madeira (LIMA et al., 2007), além de ser uma madeira mais densa que o marupá. Em relação ao fungo *Gloeophyllum trabeum*, a espécie marupá foi considerada não resistente (52,96%) e a espécie andiroba resistente (17,51%). Já para o fungo *Trametes versicolor*, ambas as espécies foram consideradas não resistentes de acordo com a classificação sugerida pela norma ASTM D 2017 (2005).

Em condições de laboratório, Jesus e Abreu (2002) consideraram o marupá não resistente ao fungo *Lenzites trabea* (podridão parda), com perda de massa de 61,94% e classificaram esta mesma espécie como moderadamente resistente aos fungos *Polyporus fumosus* e *Pycnoporus sanguineus* (podridão branca), com perdas de massa de 30,71 e 34,35% respectivamente. Estes resultados corroboram com os encontrados no presente estudo, que classificam o marupá como susceptível ao ataque do fungo *Gloeophyllum trabeum* (podridão parda). Pode-se observar ainda que a

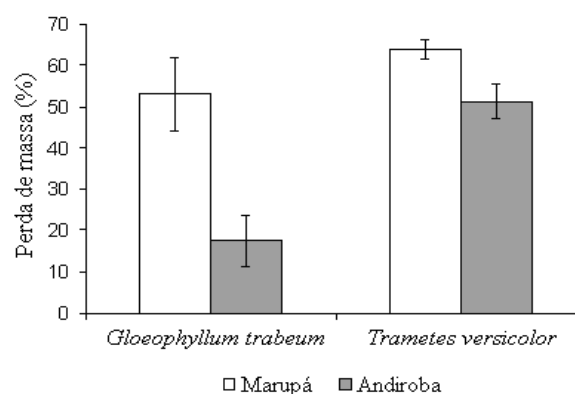


FIGURA 1: Valores médios da perda de massa (%) observados para as madeiras de marupá e andiroba submetidas ao ataque dos fungos *Trametes versicolor* (podridão branca) e *Gloeophyllum trabeum* (podridão parda)

FIGURE 1: Average weight loss (%) of marupá and andiroba attacked by *Trametes versicolor* (white rot) and *Gloeophyllum trabeum* (brown rot).

espécie andiroba, apesar de apresentar uma massa específica básica classificada como média (0,527 g/cm³), mostrou-se susceptível ao fungo *Trametes versicolor*. Chudnoff (1984) mostrou, por meio de testes em laboratório, que a durabilidade da madeira de andiroba é muito variável, apresentando tanto alta como baixa resistência ao ataque de fungos de podridão branca e parda. É considerada madeira não durável à deterioração por fungos em condições propícias ao desenvolvimento desses organismos.

Análise colorimétrica

A Tabela 1 apresenta os parâmetros colorimétricos das duas espécies estudadas na sua condição natural e após terem sido submetidas ao ataque dos fungos apodrecedores. Como esperado, as espécies apresentaram alterações em seus parâmetros colorimétricos, diferindo estatisticamente entre a testemunha e os fungos, pelo Teste de Tukey a 95% de confiança.

A cor clara (claridade) da madeira de marupá tornou-se bem mais escurecida após o ataque do fungo de podridão parda (L* de 55,95 para 31,07), e sofreu pequeno escurecimento após o ataque do fungo de podridão branca (L* de 55,95 para 51,88). O aumento do pigmento vermelho pode ter sido a causa da diminuição da claridade e do aumento

da cromaticidade (C*), o que pode ter ofuscado a presença do pigmento amarelo e tornado a madeira mais acinzentada, fato este que pode ser confirmado pela diminuição do valor de h*.

Para a espécie andiroba, a variação nos valores de L* evidenciou uma coloração mais clara após o ataque do fungo de podridão branca (L* de 38,27 para 41,22), e mais escura após o ataque do fungo de podridão parda (L* de 38,27 para 26,69), como era o comportamento esperado (LEPAGE, 1986).

Como o L* é influenciado pelas coordenadas cromáticas a* e b*, as quais caracterizam a coloração da madeira, pode-se observar como as cores do marupá e da andiroba tornaram-se mais intensas e saturadas, devido ao aumento da pigmentação amarela (b*) e da cromaticidade (C), após o ataque do fungo *Trametes versicolor* (podridão branca). Por outro lado, após o ataque do fungo *Gloeophyllum trabeum* (podridão parda) em relação às duas espécies de madeira, foi observada uma diminuição de todos os parâmetros colorimétricos com exceção do a* para o marupá (Tabela 1).

Kokutse et al. (2006) encontraram uma correlação significativa entre a porcentagem de perda de massa e a variável L*, ao determinar a resistência natural da madeira de teca ao ataque de

TABELA 1: Parâmetros colorimétricos das madeiras de marupá e andiroba em condição natural (testemunha) e após o ataque dos fungos *Trametes versicolor* (podridão branca) e *Gloeophyllum trabeum* (podridão parda).

TABLE 1: Colorimetric parameters of marupá and andiroba woods in natural condition (control) after *Trametes versicolor* (white rot) and *Gloeophyllum trabeum* (brown rot) fungi attack.

Espécies	Fungos	L*	a*	b*	C	h*	ΔE*
Marupá	Testemunha	55,95a (0,59)	2,25a (0,13)	13,46a (0,45)	13,65a (0,46)	80,45a (0,44)	-
	<i>Trametes versicolor</i>	51,88b (1,86)	4,99b (0,57)	20,45b (1,13)	21,05b (1,23)	76,30b (0,89)	8,65
	<i>Gloeophyllum trabeum</i>	31,07c (4,20)	5,40c (1,03)	10,48c (2,32)	11,84c (2,29)	62,22c (5,18)	25,33
Andiroba	Testemunha	38,27d (1,44)	7,39d (0,20)	11,34d (0,39)	13,55d (0,42)	57,01d (0,54)	-
	<i>Trametes versicolor</i>	41,22e (1,63)	8,43e (0,50)	14,17e (0,89)	16,51e (0,96)	59,27e (1,28)	4,78
	<i>Gloeophyllum trabeum</i>	26,69f (2,64)	4,92f (1,26)	6,19f (1,86)	7,97f (2,16)	50,44f (4,25)	13,02

Em que: L* = luminosidade; a* = matizes do eixo vermelho-verde; b* = matizes do eixo amarelo-azul; C = saturação; h* = ângulo de tinta; ΔE* = variação total da cor. Para cada espécie, os valores seguidos por letras diferentes em cada coluna foram estatisticamente diferentes pelo Teste de Tuckey a 95% de confiança. Os valores entre parênteses são os desvios padrões.

quatro espécies de fungos, entre eles o *Gloeophyllum trabeum*, porém, a regressão não foi significativa entre a perda de massa e as variáveis a^* e b^* para este fungo.

Os valores de ΔE^* são apresentados na Tabela 1, devendo-se atentar aos sinais (+) e (-), que representam o aumento da variação total da cor ($+\Delta E^*$) ou sua redução ($-\Delta E^*$),

A variação total na cor (ΔE^*) foi maior para a madeira do marupá após o ataque do fungo *Gloeophyllum trabeum* (25,33), e conforme a tabela de classificação da diferença de coloração usada por Barreto e Pastore (2009), que se baseia em níveis de percepção, a variação total da cor devido ao ataque dos dois fungos pode ser classificada como muito apreciável.

A andiroba ficou mais clara e saturada após o ataque do fungo de podridão branca, o que reflete na variação total de cor e que classificou a madeira como apreciável. Na Figura 2 são apresentadas as curvas de reflectância das espécies estudadas em sua condição natural (testemunha) e após o ataque dos fungos *Trametes versicolor* e *Gloeophyllum trabeum*.

As curvas de reflectância da madeira de marupá atacada pelos fungos apresentaram ligeiro escurecimento, refletindo menos a luz incidente do que a testemunha, conforme pode ser verificado na Figura 2A. Além disso, nas amostras atacadas pelo fungo *Gloeophyllum trabeum*, foi possível verificar o aumento da influência dos pigmentos vermelhos (a^*) em detrimento dos amarelos (b^*), pela inversão

da inflexão da curva de reflectância.

Na curva de reflectância de andiroba atacada pelo fungo *Trametes versicolor* a madeira apresentou-se mais clara, refletindo mais a luz incidente, como ilustrado na Figura 2B, enquanto no ataque do fungo *Gloeophyllum trabeum* a madeira apresentou-se mais escurecida, evidenciando uma diminuição na intensidade de reflexão em relação à testemunha.

Análise Química

A Figura 3 apresenta os espectros obtidos por DRIFT para ambas as espécies de madeiras submetidas ao ataque dos fungos. Estes espectros são apresentados para melhor visualização e para acompanhamento do comportamento dos grupamentos de componentes químicos em determinados números de onda do espectro, relatados na literatura (PANDEY e NAGVENI, 2007; SCHWANNINGER et al., 2004; PANDEY e PITMAN, 2003). Neste caso, os pontos observados foram as bandas localizadas em 1736, 1510, 1375, e 899 cm^{-1} .

Na Figura 3, cada banda escolhida está relacionada com um grupamento específico, assim, a banda localizada em 1510 cm^{-1} é associada às ligações C=C presentes nos anéis aromáticos e utilizada como referência nesse estudo para avaliação da intensidade da lignina. A banda localizada em 1736 cm^{-1} está associada com as ligações carbonílicas C=O não conjugadas em hemiceluloses, referentes aos grupamentos dos

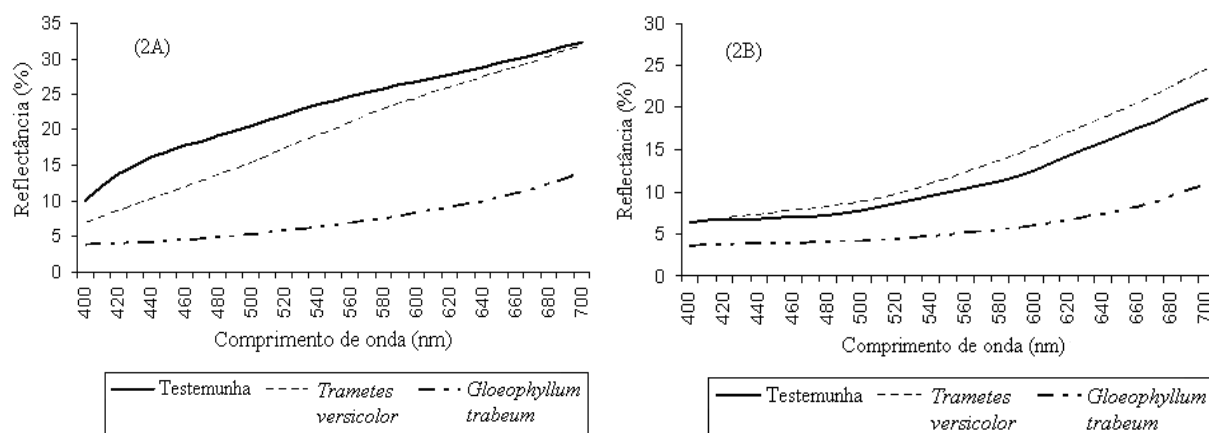


FIGURA 2: Curvas de reflectância da madeira de marupá (2A) e andiroba (2B) em condição natural (testemunha) e após o ataque dos fungos *Trametes versicolor* (podridão branca) e *Gloeophyllum trabeum* (podridão parda).

FIGURE 2: Reflectance curves of marupá (A) and andiroba (B) in natural condition (witness) and after *Trametes versicolor* (white rot) and *Gloeophyllum trabeum* (brown rot) attack.

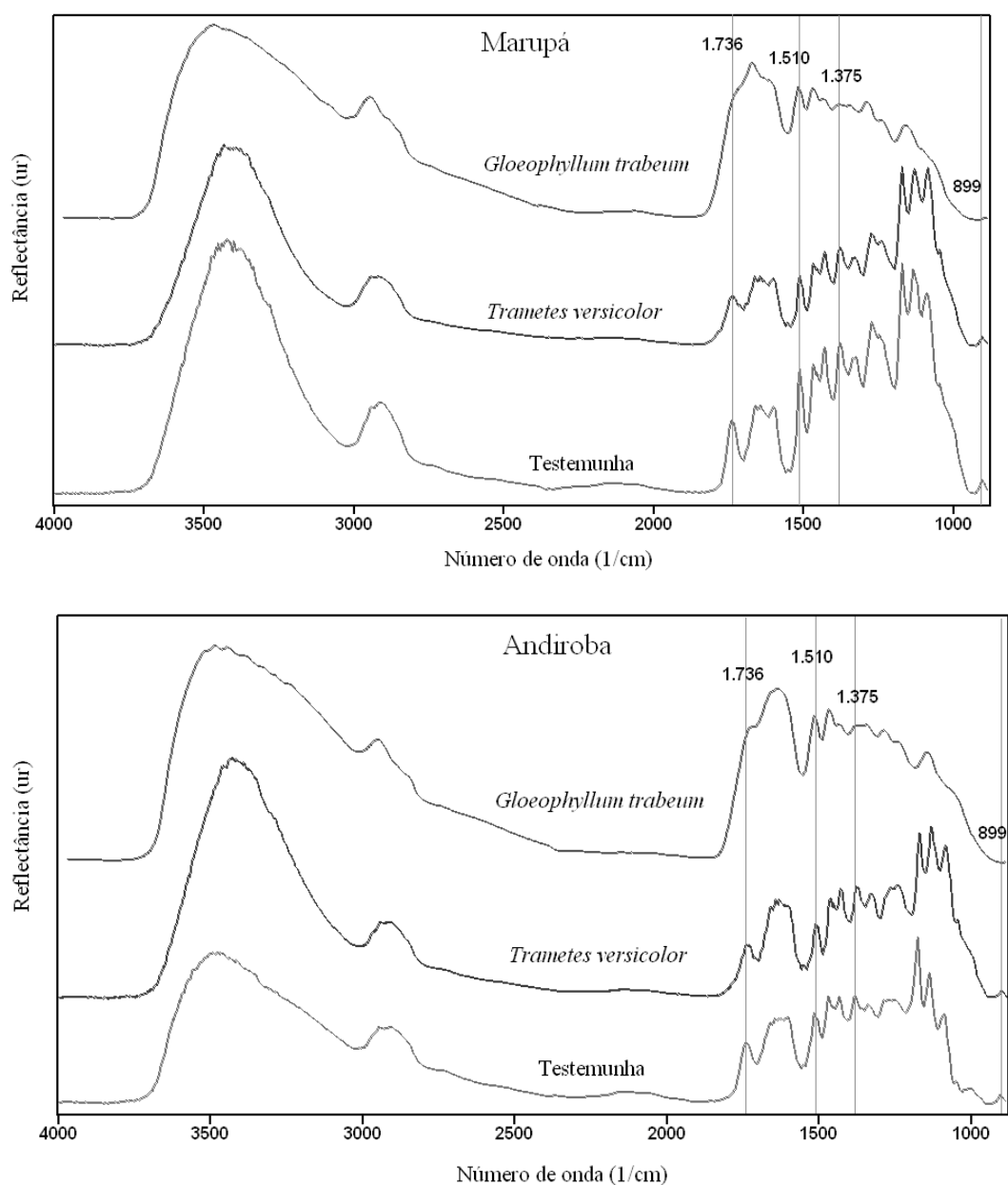


FIGURA 3: Comportamento de quatro grupamentos químicos presentes nas madeiras de marupá e andiroba após o ataque dos fungos *Trametes versicolor* e *Gloeophyllum trabeum* em relação ao estado natural da madeira (testemunha).

FIGURE 3: Behavior of four chemical groups in marupá and andiroba woods after *Trametes versicolor* and *Gloeophyllum trabeum* attack in relation to the natural condition (control).

aldeídos, cetonas, além dos grupos acetil e carboxil. Esta banda indica a formação ou desaparecimento de substâncias cromóforas, quando sua intensidade sofre variação. A banda localizada em 1375 cm^{-1} está associada com deformações angulares C-H na celulose e hemiceluloses, porém foi analisado para avaliar a intensidade apenas das hemiceluloses, uma vez que a quantidade de hemiceluloses na madeira é bem menor que a quantidade de celulose. Já a

banda localizada em 899 cm^{-1} foi relacionada com deformações angulares C-H da celulose.

Efeito do ataque dos fungos

Pode-se observar na Figura 3 que após o ataque do fungo *Gloeophyllum trabeum* nas duas espécies de madeiras, quase todas as bandas localizadas na região de impressão digital ou *fingerprint*, que varia entre $2000\text{ a }800\text{ cm}^{-1}$,

descaracterizaram-se totalmente, tornando-se muito diferentes das bandas atacadas pelo fungo *Trametes versicolor* e da testemunha.

Para determinar as variações relativas das intensidades de lignina, celulose, hemiceluloses e carbonila, a banda de lignina (1510 cm^{-1}) foi analisada em relação à intensidade das bandas de celulose (899 cm^{-1}), hemiceluloses (1375 cm^{-1}) e carbonila (1736 cm^{-1}), uma vez que esta banda de lignina é a mais pura, ou seja, não sofre interferência de outros compostos, conforme apresentado na Tabela 2. Os resultados mostram que a deterioração do marupá causada pelo fungo de podridão branca apresentou uma leve diminuição não significativa da razão I_{1510}/I_{899} em relação à testemunha. No entanto, para as razões I_{1510}/I_{1375} e I_{1510}/I_{1736} , a diminuição da razão foi significativa em relação à testemunha. Este comportamento era esperado, mostrando que houve uma redução do teor de celulose e hemiceluloses.

Este resultado deveu-se à diminuição da intensidade das bandas de celulose e hemiceluloses, a uma taxa menor do que a banda da lignina, o que sugere uma maior seletividade do *Trametes*

versicolor a este polímero.

Fungos de podridão branca são conhecidos por deteriorar todos os constituintes da estrutura da parede celular. Os seletivos deterioram primeiro as hemiceluloses e a lignina, resultando em desfibrilação causada pela dissolução da lamela média. Já os fungos não seletivos removem a lignina e os carboidratos estruturais a uma taxa semelhante, resultando em uma deterioração homogênea da parede celular, conforme observação de Pandey e Nagveni (2007). Blanchette (1984) investigou a preferência de 26 espécies de fungos de podridão branca pela lignina em várias espécies de coníferas e folhosas, e concluiu que mesmo que um fungo deteriore diferentemente cada tipo de madeira, ainda persiste sua seletividade pela deslignificação, o mesmo tendo sido verificado nesse estudo.

A intensidade da banda da carbonila aumentou para a andiroba e para o marupá atacados por *Gloeophyllum trabeum*, devido à deterioração da lignina, e a sua consequente diminuição de teor, reduzindo, portanto, a razão I_{1510}/I_{1736} . O baixo desvio padrão observado para madeira de marupá

TABELA 2: Variação relativa na intensidade das bandas de lignina e carboidratos para avaliar alterações na intensidade das bandas nas amostras de madeira de marupá e andiroba em condição natural e após o ataque dos fungos *Trametes versicolor* e *Gloeophyllum trabeum*.

TABLE 2: Relative variation of lignin and carbohydrates intensity bands to evaluate changes in 'marupá' and 'andiroba' wood samples in natural condition and after *Trametes versicolor* and *Gloeophyllum trabeum* attack.

Espécies	Fungos	Relação $I_{\text{lignina}}/I_{\text{carboidrato}}$		
		I_{1510}/I_{899}	I_{1510}/I_{1375}	I_{1510}/I_{1736}
Marupá	Testemunha	10,20a (1,6)	0,87a (0,04)	2,05a (0,2)
	<i>Trametes versicolor</i>	8,97a (1,1)	0,71b (0,04)	1,25b (0,4)
	<i>Gloeophyllum trabeum</i>	55,29b (32,1)	1,16c (0,1)	1,25b (0,3)
Andiroba	Testemunha	9,93c (1,04)	0,81d (0,03)	1,67c (0,2)
	<i>Trametes versicolor</i>	8,35c (1,2)	0,64e (0,04)	1,41d (0,1)
	<i>Gloeophyllum trabeum</i>	177,19d (249,7)	1,04f (0,1)	1,14e (0,2)

Em que: I = Intensidade da banda. Valores entre parênteses são os desvios padrões. Para cada espécie os valores em uma coluna seguidos pela mesma letra não possuem diferença estatística pelo Teste de Tuckey a 95% de probabilidade.

sugere um ataque discreto e homogêneo dos fungos, com exceção da razão I_{1510}/I_{899} para o fungo *Gloeophyllum trabeum*. Otjen e Blanchette (1984) explicaram que o apodrecimento por fungos de podridão branca é caracterizado microscopicamente por uma remoção uniforme de todos os componentes celulares (celulose, hemiceluloses e lignina). Os dados indicaram que as hemiceluloses foram removidas junto com a lignina, talvez devido a sua relação espacial próxima da lignina dentro da parede celular (BLANCHETTE, 1984).

Já a deterioração do marupá causada pelo fungo de podridão parda resultou numa diminuição da intensidade das bandas de celulose, acompanhada pelo aumento relativo da intensidade de absorção da banda de lignina, hemiceluloses e carbonila. O desvio padrão muito elevado sugere um ataque mais severo e heterogêneo do fungo *Gloeophyllum trabeum*. Os resultados encontrados são concordantes com os relatados por Illman e Highley (1989), que explicaram que a deterioração causada por fungo de podridão parda não ocorre de forma homogênea, e sim de forma mais acentuada nas áreas localizadas na lamela média e nos cantos da célula. A podridão parda ataca a madeira despolimerizando os carboidratos, preferencialmente os compostos amorfos e nos estágios iniciais, a remoção das hemiceluloses é maior que a remoção da celulose (PANDEY e NAGVENI, 2007).

A andiroba comportou-se de forma semelhante ao marupá ao ser atacada pelo fungo de podridão branca, sendo que as bandas de carboidratos diminuíram a uma taxa menor que a diminuição da banda da lignina. A razão I_{1510}/I_{899} não diferiu estatisticamente da testemunha, sugerindo um ataque homogêneo deste fungo. Conforme Santana e Okino (2007), os teores de celulose de 46,5% e 48,5%, hemiceluloses de 20,6% e 19,5% e lignina de 32,9% e de 32%, portanto, são bem semelhantes para a andiroba e para o marupá respectivamente, sugerindo que o fungo pode ter agido de forma análoga em ambas as espécies de madeiras.

Do mesmo modo que no marupá, as intensidades obtidas da celulose em 899 cm^{-1} para a andiroba são extremamente dispersas, sugerindo um ataque bastante heterogêneo. Outro fator que pode ter contribuído para o elevado desvio padrão dos dados pode estar relacionado com a alta sensibilidade da técnica DRIFT em relação às variações na superfície da amostra, que foram muito aumentadas após o ataque do fungo. Anderson et al. (1991) sugerem a diluição da serragem de madeira

em uma matriz não absorvedora, por exemplo o KBr, para diminuir as anomalias nos espectros obtidos em blocos de madeira e que poderiam ser adequadas para resolver esse problema. A redução na razão I_{1510}/I_{1736} após o ataque do fungo deveu-se mais ao aumento da banda da carbonila que o aumento da banda da lignina.

Resultados semelhantes foram encontrados em Pandey e Nagveni (2007), trabalhando com *Pinus roxburghii* e *Hevea brasiliensis* atacados pelo fungo de podridão parda *Polyporus meliae* e pelos de podridão branca *Trametes versicolor* e *Trametes hirsuta*. A modificação química foi monitorada pela espectroscopia FTIR, e os resultados mostraram que os dois fungos *Trametes* preferiram deteriorar a lignina, tendo sido observado uma redução na intensidade relativa das bandas de lignina. Já a podridão parda levou a um aumento progressivo do teor de lignina, evidenciado pelo aumento na intensidade relativa das bandas de lignina e a correspondente diminuição na intensidade das bandas de carboidratos.

CONCLUSÕES

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

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

Ambas as espécies de madeira se apresentaram mais escuras após o ataque do fungo *Gloeophyllum trabeum*, sendo que a de andiroba apresentou-se mais clara após o ataque do fungo *Trametes versicolor*.

Em ambas as espécies de madeira houve uma redução na intensidade das bandas de celulose, hemiceluloses e lignina após o ataque do fungo *Trametes versicolor*, e uma redução na intensidade da banda de celulose após o ataque do fungo *Gloeophyllum trabeum*.

A colorimetria mostrou ser uma técnica eficiente para determinar e diferenciar o ataque dos fungos *Trametes versicolor* (podridão branca) e *Gloeophyllum trabeum* (podridão parda) nas madeiras de marupá e andiroba.

A técnica da espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier mostrou-se eficiente para determinar e diferenciar

o ataque dos fungos analisados nas madeiras de marupá e andiroba, além de oferecer informações relativas às principais alterações químicas que ocorreram nos corpos de prova.

Como sugestão, dada a experiência adquirida com este estudo, recomenda-se que os espectros não sejam obtidos a partir dos blocos atacados e sim da amostra moída para que os valores das intensidades das bandas sejam menos dependentes da superfície da amostra.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard test method of accelerated laboratory test of natural decay resistance of woods. ASTM D 2017. **Annual book of ASTM standards**. ASTM, West Conshohocken, PA. 2005.
- ANDERSON, T. et al. Anomalies in diffuse reflectance infrared spectra of wood and wood polymers. **J. Mol. Structure**, Amsterdam, v. 249, n. 2-4, p. 257-275, Sept. 1991.
- BARRETO, C. C. K.; PASTORE, T. C. M. Resistência ao intemperismo de quatro madeiras tropicais: o efeito dos extrativos. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v.19, n. 1, p. 23-30, jan./mar. 2009.
- BLANCHETTE, R. A. Screening wood decayed by white rot fungi for preferential lignin degradation. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v. 3, n. 48, p.647-653, Sept. 1984.
- CAMARGOS, J. A. A. **Colorimetria Quantitativa aplicada na elaboração de uma tabela de cores para madeiras tropicais**. 1999. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal)-Universidade de Brasília, Brasília, 1999.
- CHUDNOFF, M. **Tropical Timbers of the World**. USDA Forest Service, Agriculture Handbook, Washington DC, n.607, 1984.
- COMISSION PANAMERICANA DE NORMAS TÉCNICAS. **COPANT 461**: Maderas: método de determinación del peso específico aparente. Caracas, 1972.
- COMISSION PANAMERICANA DE NORMAS TÉCNICAS. **COPANT 462**: Maderas: método de determinación de la contracción.. Caracas, 1972.
- COSTA, A. F. **Utilização de interações entre produtos químicos preservantes no desenvolvimento de formulações para a prevenção de fungos manchadores e emboloradores na madeira**. 1999. 103 f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais)-Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1999.
- GONÇALEZ, J. C. **Caracterization technologique de quatre especies peu connues de la foret amazonienne: anatomie, chimie, couleur, propriétés physiques et mécaniques**. 1993. 446 p. Tese (Doutorado em Ciências Florestais)-Ecole Nationale du Génie Rural et des Forêts, Paris, 1993.
- GOUVEIA, F. N. **Aplicação de tratamentos térmicos para estabilização colorimétrica de madeiras tropicais**. 2008. 133 p. Tese (Doutorado em Ciências Florestais)-Universidade de Brasília, Brasília, 2008.
- ILLMAN, B. S.; HIGHLEY, T. L. Decomposition of wood by brown-rot fungi. In: O'REAR, C.E.; LLEWELLYN, G.C. (Eds.). **Biodet. Research 2**, New York: Plenum Press, 1989. cap. 52, p. 465-484.
- JESUS, M. A.; ABREU, R. L. S. Durabilidade natural da madeira de pupunha (*Bactris gasipaes* Kunth) a fungos. **Acta Amazônica**, Manaus, v. 32, n. 4. p. 663-675, jul./set. 2002.
- KELLEY, S. S. et al. Use of NIR and pyrolysis-MBMS coupled with multivariate analysis for detecting the chemical changes associated with brown-rot biodegradation of spruce wood. **FEMS Microbiology Letters**, Oxford, v. 209, n. 1, p.107-111, 2002.
- KOKUTSE, A. D. et al. Decay resistance of Togolese teak (*Tectona grandis* L.f) heartwood and relationship with colour. **Trees**, Vancouver, v. 20, n. 2, p.219-223, Jan. 2006.
- LEPAGE, E. S. **Manual de preservação de madeiras**. São Paulo: IPT, 1986. v.1. 342 p.
- LIMA, S.R. et al. Estudo dos constituintes macromoleculares, extrativos voláteis e compostos fenólicos da madeira de candeia – *Moquinia polymorpha* (LESS.) DC. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 17, n. 2, p. 145-155, abr./jun. 2007.
- LPF. **Banco de Dados de Espécies de Madeiras Brasileiras**. Disponível em: <(www.ibama.gov.br/lpf/madeira)>. Acesso em: julho de 2008.
- MELO, J. E. de. et al. Classes de massa específica para madeiras da Amazônia brasileira. In: CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 6., 1990, Campos do Jordão. **Anais...** Campos do Jordão, 1990, p.695-699. v.3
- MITSUI, K.; TSUCHIKAWA, S. Low atmospheric temperature dependence on photodegradation of wood. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, Amsterdam, v. 81, n. 2, p.84-88, Nov. 2005.
- MÜLLER, U. et al. Yellowing and IR-changes of

- spruce wood as result of UV-irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology**, Amsterdam, v. 69, n. 2, p. 97 – 105, Feb. 2003.
- OTJEN, L.; BLANCHETTE, R. A. *Xylobolus frustulatus* decay of oak: patterns of selective delignification and subsequent cellulose removal. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v. 47, n. 4, p. 670-676, Apr. 1984.
- PANDEY, K. K.; NAGVENI, H. C. Rapid characterization of brown and white rot degraded chir pine and rubberwood by FTIR spectroscopy. **Holz als Roh – und Werkstoff**, Bangalore, v. 65, n. 6, p. 477-481, Apr. 2007.
- PANDEY, K. K.; PITMAN A. J. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. **Intern. Biodeter. and Biodegradation**, Amsterdam, v. 52, n. 3, p.151– 160, Oct. 2003.
- 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*)**. 2004. 117 f. Tese (Doutorado em Química Analítica)–Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2004.
- REMADE. Grupamento por massa específica das principais espécies de madeiras brasileiras (g/m³). Disponível em: <(http://www.remade.com.br/br/madeira_serrada.php?num=2&title=Grupamento%20por%20massa%20espec%EDfica)>. Acesso em: maio de 2009.
- SANTANA, M. A. E.; OKINO, E. Y. A. Chemical composition of 36 Brazilian Amazon forest wood species. **Holzforschung**, Berlim, v. 61, n. 5, p.469-477, Ago. 2007.
- SANTOS, Z. M. **Avaliação da durabilidade natural da madeira de *Eucalyptus grandis* W. Hill: Maiden em ensaios de laboratório**. 1992. 75 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal)–Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1992.
- SCHWANNINGER, M. et al. Examination of spruce wood biodegraded by *Ceriporiopsis subvermispora* using mid and near infrared spectroscopy. **J. Near Infrared Spectroscopy**, Chichester, v. 12, n. 1, p. 397-409, Apr. 2004.