

FOTODECOMPOSIÇÃO E PROTEÇÃO DE MADEIRAS TROPICAIS

Janine Oliveira e Silva¹
Tereza Cristina Monteiro Pastore²

RESUMO

Este trabalho compara os processos de fotodecomposição de cinco madeiras tropicais submetidas ao intemperismo simulado sob a ação conjunta de radiação ultravioleta e água e somente na presença de radiação. Na condição mais prejudicial foram examinados os efeitos de proteção do verniz poliuretânico e do stain. Os processos de degradação foram monitorados por espectrocolorimetria. O angelim vermelho e o ipê-amarelo foram as madeiras mais resistentes ao intemperismo, seguidas pela garapeira e pelo jatobá, nesta ordem. Os dois produtos testados não impediram que ocorresse variação de cor das superfícies das madeiras, porém ambos causaram retardamento no processo.

Palavras-chave: Uv_fotodegradação da madeira, sistema CIE-L*a*b*, produtos de acabamento

ABSTRACT

PHOTODECOMPOSITION AND PROTECTION OF TROPICAL WOODS

This study compares the photodegradation processes of five tropical woods submitted to simulated weathering under the action of ultraviolet radiation plus water together and only in the presence of the ultraviolet radiation. It was also examined the protection effect of a poliuretanic varnish and a stain under the more danous condition. The degradation processes were monitored by spectrophotometry. Angelim vermelho and ipê-amarelo were the most resistant woods to weathering, followed by garapeira and jatobá, in this order. The two finishing products tested did not impede the occurrence of the total variation color of woods surfaces but both caused retardation of the process.

Key words: wood photodegradation, CIE-L*a*b* system, finishing products

INTRODUÇÃO

Quando submetida ao intemperismo, a madeira sofre danos que são inicialmente detectados pela variação de cor, porém podem chegar a comprometer as propriedades químicas, físicas e mecânicas. O intemperismo é uma combinação complexa da ação do sol, da chuva ou da umidade e dos ventos que ocorre somente até 2,5 mm abaixo da superfície externa da madeira (Hon, 2001). Destes fatores, o processo de decomposição devido à radiação ultravioleta (UV) presente na luz do sol é o mais prejudicial, pois dá início a modificações químicas dos principais polímeros que constituem a madeira: a celulose, a lignina e a hemicelulose (Feist & Hon, 1984). A variação da cor da madeira no sentido do vermelho-amarronzado é atribuída à formação de estruturas tipo quinona, resultantes da fotodegradação da lignina e dos extrativos, via radicais livres (Hon, 2001).

Um outro fator importante é a ação da água, que causa a lixiviação tanto de extrativos como dos produtos fotodegradados (Feist & Hon, 1984) e expõe uma nova superfície à ação do tempo.

Várias alternativas foram relatadas como efetivas para proteger a madeira contra intempéries, nominalmente as tintas, os revestimentos e as madeiras modificadas quimicamente (Feist & Hon, 1984). Ambos, a degradação da madeira sob intemperismo e a durabilidade dos produtos para acabamento são de interesse imediato dos consumidores, porém cabe ressaltar a relação imediata com a preservação das florestas nativas e cultivadas.

Esta pesquisa centrou-se no acompanhamento do processo de decomposição e no efeito de proteção de dois produtos de acabamento de madeiras submetidas ao intemperismo simulado: irradiação das amostras com energia UV seguida de lixiviação com água. Para tal, foram selecionadas as

¹ Instituto de Química/UnB, Campus Darcy Ribeiro, Brasília/DF – janinequimicaunb@yahoo.com.br

² Laboratório de Produtos Florestais – LPF/IBAMA, Brasília/DF – tereza.pastore@ibama.gov.br

Recebido para a publicação em 2004

espécies amazônicas: angelim vermelho (*Dinizia excelsa* Ducke), garapeira (*Apuleia molaris* Spruce ex Benth), ipê-amarelo (*Tabebuia incana* A. Gentry), jatobá (*Hymenaea courbaril* L. var. *courbaril*) e marupá (*Simarouba amara* Aubl.). As quatro primeiras madeiras são tradicionais para uso exterior. O marupá, que possui coloração clara e é quase isento de extrativos, serviu como referência para as demais de cor escura. Os produtos de acabamento selecionados foram: verniz e stain por possuírem mecanismos de proteção diferenciados. O verniz poliuretânico, à base de resinas alquídicas e óleos uretanizados, forma um filme rígido sobre a superfície, tornando-a impermeável. Já o stain é uma mistura de resinas, fungicidas e pigmentos dissolvidos em óleo, que penetra nas fibras e acompanha a movimentação da madeira (Feist & Hon, 1984). Optou-se pelo verniz brilhante porque este tipo de acabamento é o preferido pelos brasileiros, enquanto o stain, é o produto mais indicado para madeiras de uso externo nos países europeus e norte-americanos. Visualmente, ambos os produtos interferem pouco na aparência natural das madeiras.

A mudança de cor da madeira e dos produtos de acabamento foi acompanhada e analisada por espectrocolorimetria de refletância difusa. Nesta técnica, o sistema de identificação de cor usado foi o sistema CIE-L*a*b* de 1976, desenvolvido pela *Comission International d'Eclairage*. Ele especifica a percepção (impressão física) das cores em termos de números, em um espaço tridimensional: a axial L* indica a luminosidade e varia de 0 (preto) a 100 (branco); as coordenadas a* e b* representam os eixos vermelho-verde e amarelo-azul, respectivamente. Este sistema tem sido utilizado em diversas áreas, principalmente a de produção de plásticos, tecidos, tintas, etc. (Billmeyer e Satzman, 1981). Para madeiras, a técnica foi usada para averiguar a modificação de cor de coníferas (Castellan et al., 1996); quantificar o grau de proteção de filtros solares (Greleier et al., 1997); elaborar tabela de cores visando facilitar a comercialização (Camargos e Gonzalez, 2001), verificar a variação da cor conforme o tipo de corte (Gonzalez et al., 2001) e monitorar a degradação de madeiras tropicais por radiação UV (Pastore et al., 2004).

MATERIAL E MÉTODOS

Os discos das madeiras, provenientes de diferentes regiões da Amazônia, estavam armazenados na xiloteca do Laboratório de Produtos Florestais - LPF/IBAMA/Brasília. Foram coletados na altura do DAP (diâmetro à altura do peito) ou DAS (diâmetro à altura da sapopema) do tronco das árvores. Amostras de tamanho cerca de 5,0 x 2,0 x 0,3 cm foram retiradas no sentido radial e ambas as superfícies foram aplainadas e polidas com lixas 220, 400 e 600, nesta ordem.

8

Para cada espécie foram obtidas sete amostras: uma testemunha (sem acabamento), três tratadas verniz poliuretânico (duplo filtro solar e brilhante) e três com stain (duplo filtro solar e semitransparente). Conforme instruções dos fabricantes destes produtos, disponíveis no mercado, foram aplicadas três demãos.

As amostras de todas as espécies foram irradiadas com luz UV em um reator fotoquímico (*Rayonet*, USA) com 12 lâmpadas emitindo em 350 nm. As amostras foram dependuradas em um carrossel e tiveram o verso da superfície protegido da irradiação. A distância entre as amostras e as lâmpadas era de cerca de 2,0 cm. A temperatura média dentro do reator em torno de $39 \pm 1^\circ\text{C}$ foi assegurada por um ventilador interno e por refrigeração do ambiente.

A seguir, todas as amostras sofreram lixiviação simulada, conforme a norma AWWA-E11-87, exceto as dimensões das amostras que foram alteradas para se adequarem ao compartimento de irradiação do reator UV. Da literatura, optou-se por ciclo de 10 h de irradiação UV seguido por 2 h de lixiviação (Anderson et al., 1991). O tempo total de irradiação das amostras foi 1300 h e o de lixiviação foi 260 h.

As medidas da cor foram feitas em um espectrofotômetro (*Datacolor International Microflash 200D*, USA) equipado com esfera integradora de refletância difusa e com lâmpada Xe D65. O aparelho era calibrado com padrões do fabricante antes das leituras serem feitas. O espectro final representa o valor médio de nove medições realizadas em pontos diferentes da superfície das três amostras. Os parâmetros colorimétricos do sistema CIE-L*a*b* de 1976 foram usados para quantificar as modificações das cores.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros de refletância do angelim vermelho, garapeira, ipê-amarelo, jatobá e marupá, ilustrados na Figura 1A, são bastante similares e somente permitem afirmar que estas madeiras refletiram irradiação em toda a extensão da região do visível. Os menores valores de intensidade da refletância estão localizados na região do azul (ca. 400-560 nm) e aumentam continuamente até atingirem os valores máximos na faixa dominante do vermelho, após 600 nm. A aplicação do verniz ou do stain nas superfícies das madeiras provocou alteração nas curvas espectrais originais, conforme está exemplificado para a garapeira na Figura 1B. Todas as cinco espécies investigadas apresentaram este comportamento padrão, ou seja, após o tratamento da superfície tornaram-se mais escuras, pois as curvas espectrais refletem uma quantidade de luz menor do que a curva da testemunha.

V. 11, n.2, p. 07 - 13, ago./dez. 2004

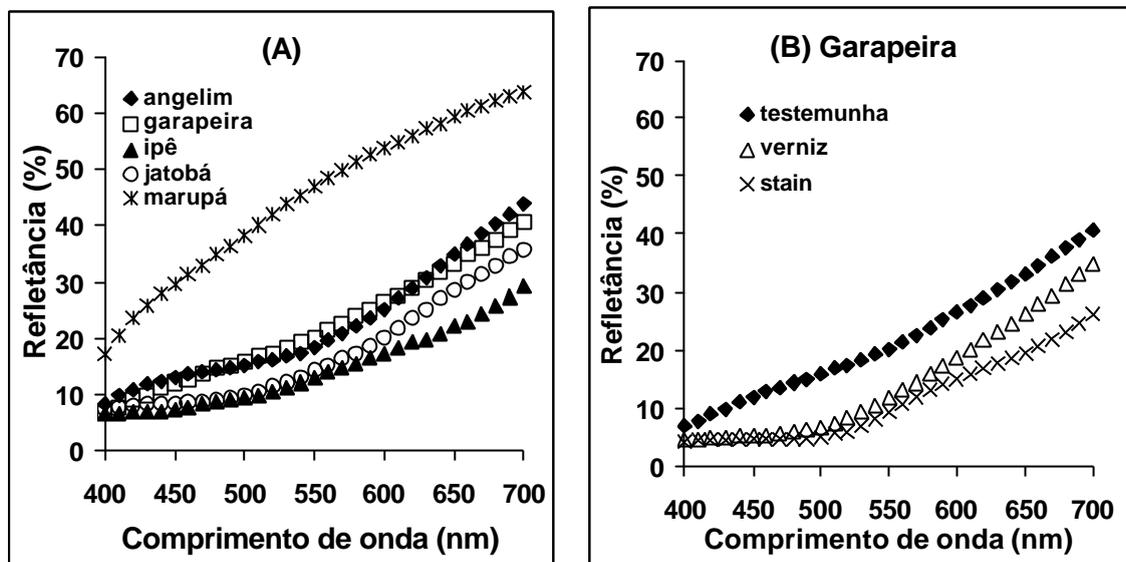


Figura 1. Espectros de refletância de amostras (A) do angelim, garapeira, ipê, jatobá e marupá e (B) da garapeira tratadas com verniz e stain.
Figure 1. Reflectance spectra of samples of (A) angelim, garapeira, ipê, jatobá, and marupá and (B) of garapeira treated with varnish and stain.

Assim como ocorreu com as madeiras sem produtos de proteção (Pastore, 2004), a incidência de radiação UV provocou modificações nas superfícies das madeiras cobertas com verniz poliuretânico transparente e com stain semitransparente (Figura 2A e 2B) que puderam ser detectadas pelo colorímetro. Destas curvas, verifica-se que o stain e o verniz apresentam efeito de proteção mais efetivo contra a radiação UV nas

regiões do azul e do verde, pois os espectros até cerca de 550 nm mantêm-se quase inalterados, mesmo após 1300 h de exposição. Percebe-se, para as espécies ilustradas e também para as demais estudadas, que as diferenças de intensidade das curvas para 50 h e 1000 h de irradiação são pequenas, indicando que as maiores mudanças ocorreram durante as primeiras horas de irradiação.

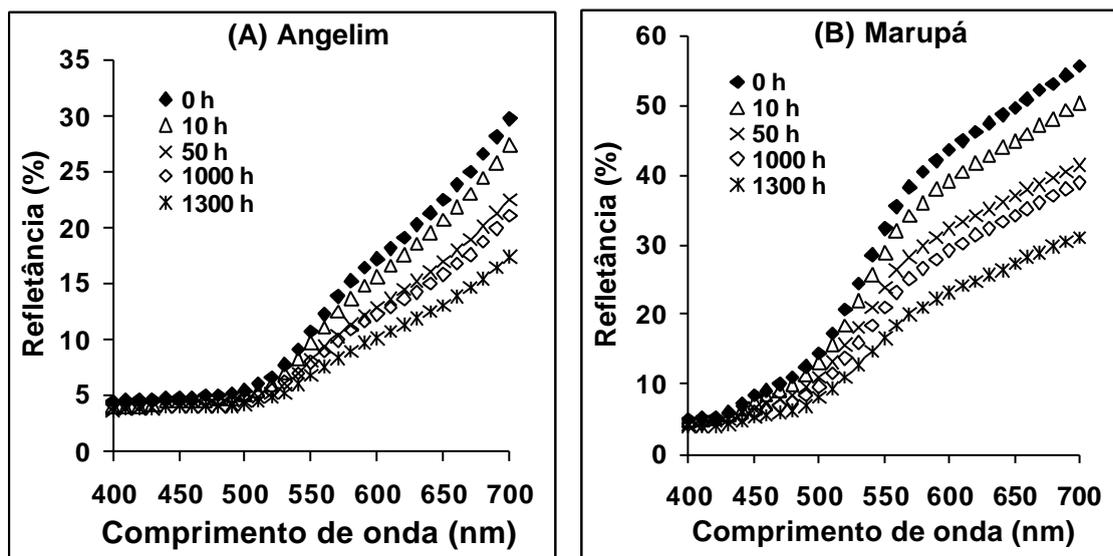


Figura 2. Evolução das curvas de refletância de madeiras tratadas com stain (A) e verniz (B), após diversos ciclos de tratamento.
Figure 2. Evolution of the reflectance curves of woods treated with stain (A) and varnish (B) after several cycles of treatment.
 V. 11, n.2, p. 07 - 13, ago./dez. 2004

A modificação da cor de madeiras é freqüentemente mensurada pelo sistema CIE-L*a*b*, de acordo com as variações da luminosidade ΔL^* e pelas coordenadas Δa^* e Δb^* , que correspondem aos pares de cores vermelho-verde e amarelo-azul, respectivamente (Billmeyer e Satzman, 1981). Na Figura 3A estão ilustradas as curvas de ΔL^* , Δa^* e Δb^* versus tempo de irradiação UV para o jatobá sem revestimento. Nas primeiras horas de irradiação, a perda

de luminosidade (ΔL^* negativo) é intensa. Após cerca de 300 h de radiação UV, há uma inversão na declividade da curva ΔL^* que sugere o final do processo de escurecimento da madeira e o início do clareamento. Porém, a partir de 500 h este último processo torna-se mais lento e a luminosidade tende a estabilizar-se à medida que aumenta o tempo de tratamento. As demais madeiras investigadas tiveram comportamento similar ao do jatobá.

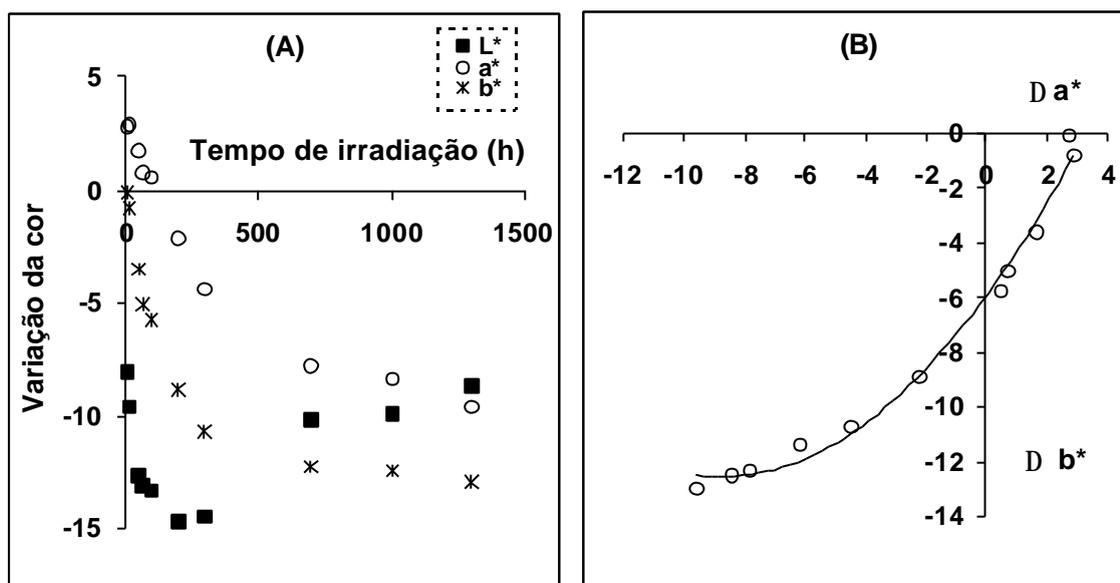


Figura 3. (A) Curvas de variações da luminosidade - ΔL^* - e das cores - Δa^* e Δb^* - do jatobá e (B) curva de tendência para o esverdeamento versus o tempo de irradiação UV.

Figure 3. (A) Curves of luminosity - ΔL^* - and colours - Δa^* and Δb^* - variations of jatobá wood and (B) tendency curve to greenish versus UV irradiation time.

A variação de Δa^* e Δb^* (Figura 3A) com o aumento do número de ciclos energia UV/lixiviação apresenta valores negativos, o que significa estar ocorrendo uma remoção gradativa das substâncias cromóforas da superfície. A cor marrom-avermelhado original da madeira

do jatobá (IBDF, 1988), apresentou tendência para o verde (Δa^* negativo) azulado (Δb^* negativo), conforme ilustrado na Figura 3B, cujos valores de Δa^* e Δb^* diminuem em proporção direta ao aumento do número de ciclos de irradiação UV/lixiviação.

Tabela 1. Variação de ΔL após as madeiras serem irradiadas com UV por 100 h seguido ou não por 20 horas de lixiviação.
Table 1. Variation of ΔL after woods be UV irradiated for 100 h followed by 20 hours of leaching or not.

Espécie	$\Delta L^*(\%)$	
	com lixiviação	sem lixiviação
Angelim vermelho	-8,48	-1,98
Garapeira	-8,35	-2,16
Jatobá	-13,39	-3,51
Ipê amarelo	-3,79	-
Marupá	-13,83	-4,13

Para verificar o efeito da lixiviação após o tratamento com luz UV, comparou-se os resultados de ΔL^* , Δa^* e Δb^* com aqueles obtidos à partir da variação de cor causada somente pela radiação UV (Pastore, 2004). Na Tabela 1 estão relacionados os resultados para os dois procedimentos experimentais, que permitem observar que a taxa de perda de luminosidade das madeiras foi intensificada pela lixiviação. Estes resultados corroboram com os obtidos para folhosas de clima temperado de Anderson et al. (1991) e sugerem que os produtos da fotodecomposição da lignina e dos extrativos estão sendo removidos pela água e, repetidamente, uma nova camada da superfície é exposta a intempéries. Os resultados da Tabela 1 também confirmam a afirmação de Hon (2001) de

que os produtos da fotoxidação dos polímeros das madeiras formam uma barreira de proteção e impedem a radiação UV de penetrar nas camadas subsequentes.

A diferença total de cor ΔE^* , quantificada pelo sistema CIE- $L^*a^*b^*$ por meio da equação:

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

também mostrou-se útil para confrontar o desempenho dos dois produtos de acabamento com a testemunha. A partir de espectros como os do angelim e do marupá (Figura 2A e 2B, respectivamente) verifica-se que tanto o filme de verniz poliuretânico como as camadas de stain aplicadas sobre a madeira sofrem variação de cor com o tratamento simulado de intemperismo.

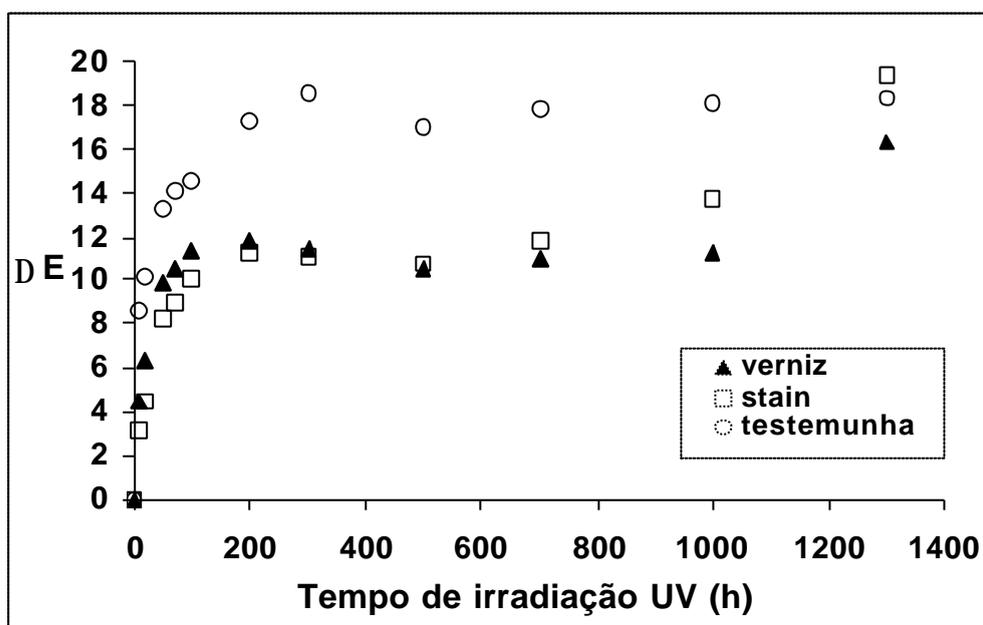


Figura 4. Evolução das modificações de cor do jatobá testemunha e amostras protegidas com stain e verniz, submetidas ao intemperismo simulado.

Figure 4. Evolution of the colour modifications of jatobá control and samples protected with stain and varnish, submitted to simulate weathering.

A variação de cor na madeira recoberta com produtos de proteção, embora ocorra em intensidade menor do que com a madeira bruta, pode também ser monitorada pelo espectrocolorímetro, como consta na Figura 4. Nela, observa-se que para as madeiras sem proteção a variação de ΔE^* é grande no início do tratamento e estabiliza-se, posteriormente. Por exemplo, mais de 72% das modificações de cor do jatobá testemunha ocorreram durante as primeiras 50 h. Além disto, V. 11, n.2, p. 07 - 13, ago./dez. 2004

o efeito de estabilização da cor de cada produto também pode ser visualizado pelas curvas da Figura 4. Acompanhando a evolução da curva do stain, verifica-se que, após cerca de 500 h de irradiação UV e 100 h de lixiviação, ocorre uma mudança na inclinação, que indica, possivelmente, a decomposição da própria madeira do jatobá. Assim, pelas curvas obtidas e nas condições experimentais testadas, pode-se inferir para o jatobá que o stain foi menos resistente que o verniz.

Tabela 2. Evolução de ΔE das madeiras após os ciclos de radiação UV/lixiviação.
Table 2. ΔE evolution of woods after the UV radiation/leaching cycles.

Espécie	Tratamento	DE (%)					
		10 h	20 h	50 h	100 h	1000 h	1300 h
Angelim vermelho	testemunha	4,10	6,62	8,67	8,95	11,57	14,09
	verniz	2,07	3,28	6,23	6,54	8,25	12,88
	stain	1,91	2,70	6,43	7,23	9,00	13,01
Garapeira	testemunha	3,34	4,22	8,35	8,46	12,66	16,18
	verniz	2,37	3,16	6,80	7,20	9,28	15,64
	stain	1,40	1,79	5,09	5,47	7,40	11,02
Ipê-amarelo	testemunha	4,71	4,92	6,97	8,24	10,63	14,87
	verniz	1,70	2,29	4,84	5,03	5,67	10,41
	stain	2,37	2,83	5,72	6,05	6,60	10,03
Jatobá	testemunha	8,59	10,13	13,28	14,58	18,08	18,37
	verniz	4,55	6,34	9,93	11,38	11,20	16,32
	stain	3,21	4,48	8,30	10,04	13,73	19,38
Marupá	testemunha	8,30	10,02	13,54	14,24	16,06	20,97
	verniz	3,48	4,39	9,84	10,57	13,07	19,88
	stain	2,80	3,78	9,18	9,69	13,77	19,90

Pelos resultados de ΔE apresentados na Tabela 2, as testemunhas com maior estabilidade de cor foram, na ordem, angelim vermelho » ipê amarelo > garapeira > jatobá > marupá. Esta ordem coincide com a ordem de estabilidade de cor encontrada por Pastore et al. (2004) para estas mesmas espécies, porém tratadas somente com irradiação UV. Exceção feita ao ipê amarelo que não foi investigado anteriormente.

Os produtos foram bastante eficientes para todas as espécies durante as primeiras 20 h de tratamento, reduzindo quase pela metade o valor de ΔE^* da testemunha. Serve como exemplo o angelim vermelho, que após 20 h de irradiação, apresentou valor de $\Delta E^* = 6,62$ para a testemunha, diminuindo para $\Delta E^* = 3,28$ e para $\Delta E^* = 2,70$ para amostras tratadas com verniz e stain, respectivamente. No entanto, após 1000 horas de exposição à luz e água, a maioria das amostras revestidas apresentou variação de cor quase igual a das testemunhas. Isto significa que os produtos já não estavam bloqueando a passagem da radiação UV.

Vale lembrar que não é oportuna a comparação dos resultados da Tabela 2 com o desempenho dos produtos de acabamento sob intemperismo natural, pois no

procedimento adotado as madeiras foram completamente imersas em água para simular a lixiviação. Esta situação difere muito do processo de lixiviação causado pela água da chuva ou orvalho.

É importante ressaltar o comportamento diferenciado do jatobá porque, mesmo sendo de coloração escura, após 1300 h de irradiação UV e 260 h de lixiviação (Tabela 2), apresentou valores de ΔE muito próximos aos valores do marupá, madeira clara tomada como referência. Portanto, os extrativos do jatobá parecem exercer um efeito de proteção menor do que os extrativos das outras espécies escuras, sendo fotodegradados e extraídos mais rapidamente.

CONCLUSÕES

A técnica da espectrocolorimetria foi adequada para monitorar o início do processo de fotodegradação das madeiras devido à variação de cor ocasionada pela decomposição da lignina e dos extrativos.

Nas condições estabelecidas e das espécies investigadas, o angelim vermelho e o ipê-amarelo apresentaram mais resistência à degradação por raios UV e lixiviação simulada. Das madeiras indicadas para uso

V. 11, n.2, p. 07 - 13, ago./dez. 2004

externo, o jatobá foi a que sofreu maior dano.

O verniz poliuretânico transparente e o stain semitransparente bloquearam parcialmente a passagem da radiação UV, pois se detectou variação de cor nas superfícies das madeiras recobertas com estes produtos de acabamento.

AGRADECIMENTOS

Ao LMC/IQ/UnB pelo uso do reator e ao CNPq pela bolsa PIBIC.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ANDERSON, A. E.; PALWLAK, Z.; OWEN, N. L.; FEIST, W. C. Infrared studies of wood weathering. Part II. Hardwoods. *Applied Spectroscopy*. v. 45, n.4, p. 648-652, 1991.

AWPA. **American Wood-Preservers' Association Standard**. E11-87 Standard method of determining the leachability of wood preservatives. p. 299-300, Woodstock, 1995.

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

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

CASTELLAN, A.; NOURMAMOUDE, A.; GRELIER, S.; DEVIOLET, P.F. Photocoloration du bois de pin maritime em presença d'additifs protecteurs. *Cellulose Chemical Technology*, v. 30, p. 431-452, 1996.

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

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

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

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

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

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. 117f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília.

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