

## **Tecnologias analíticas instrumentais para a investigação de madeira**

**Cibele Bugno Zamboni**

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)

**Dalton Giovanni**

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)

**Paulo Sergio Cardoso da Silva**

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)

**Edson Gonçalves Moreira**

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)

**Cristian Marcelo Villegas Lobos**

Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" (ESALQ)

**Gabriel Adrián Sarriés**

Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" (ESALQ)

**Ana Rita de Araujo Nogueira**

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA)

**Márcio Arruda Bacchi**

Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA)

**Luiz Antonio Martinelli**

Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA)

**Elisabete A. de Nadai Fernandes**

Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA)

### **RESUMO**

A madeira é uma commodity produzida no Brasil que tem relevância no cenário econômico entretanto o impacto ambiental, devido à expansão das áreas de exploração, tem gerado preocupação com o desmatamento e conseqüentes alterações ambientais, principalmente na região amazônica. Na presente investigação foram testadas três metodologias analíticas instrumentais para autenticação da madeira nativa da Amazônia com base em sua caracterização físico-química. O emprego combinado das técnicas espectrométricas como Fluorescência de Raios X (FRX), bem como análise de compostos orgânicos por Espectroscopia Raman (ER) e Infravermelho (IR) mostraram-se eficiente para uso em metrologia forense, disponibilizando dados que podem ser usados na identificação de madeira nativa, compondo metodologia alternativa para monitoração dos problemas enfrentados na região amazônica (desmatamento, queimadas e invasões ilegais). Além disso, a metodologia estabelecida no presente estudo pode ser aplicada a outras regiões do Brasil, que também produz esse tipo de commodity e enfrentam os mesmos problemas.

**Palavras-chave:** Madeira nativa, Amazônia, Fluorescência de Raios X (FRX), Espectroscopia Raman, Identificação forense, Desmatamento.



## 1 INTRODUÇÃO

As commodities são produtos de origem agropecuária ou de extração mineral, produzidos em larga escala, que fornecem matéria-prima para diferentes setores da sociedade. Seus principais tipos são: agrícola, pecuário, ambiental e mineral. A madeira é uma commodity ambiental que tem peso econômico na balança comercial do Brasil, entretanto o impacto ambiental devido a expansão das áreas de exploração de madeira (desmatamento), bem como invasões para cultivo ilegal e queimadas, tem gerado preocupação, principalmente na Amazônia. As consequências são graves e envolvem desde perda de biodiversidade, risco de extinção de animais silvestres, alterações climáticas e do ciclo hidrológico, além de significativas perdas financeiras [1-4].

O problema que se deseja abordar na presente investigação é o estabelecimento de mecanismo forense, utilizando técnicas analíticas, que possam identificar a procedência dessa commodity ambiental e auxiliar na monitoração de sua cadeia produtiva. Investigação multielementar realizada por Análise por Ativação com Nêutrons (AAN) [5] mostrou-se eficiente na discriminação geográfica de amostras de commodities pecuárias (carne bovina) de diferentes biomas brasileiros [6], bem como de amostras de commodity agrícola (soja) de regiões da Argentina [7]. A técnica AAN oferece diversas vantagens, como alta sensibilidade e seletividade, mas requer pré-tratamento minucioso da amostra e/ou maior tempo para análise, além da necessidade de uso de fonte de nêutrons (Reator Nuclear). Análises combinadas de Fluorescência de Raios X (FRX), Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia Raman (ER), que são frequentemente empregadas como controle de qualidade (por de serem rápidas, simples e precisas) podem compor metrologia alternativa que auxiliem na identificação de madeira. O objetivo do presente estudo é implantar procedimento analítico alternativo que possa ser utilizado na identificação de madeira nativa da região amazônica.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (FRXDE)

A técnica de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (FRXDE) [8] baseia-se na medida das radiações características emitidas pelos elementos da amostra (no caso, madeira), quando excitados com raios X. Estas radiações têm energias conhecidas para cada elemento químico e sua intensidade depende da sua concentração na amostra. As amostras podem ser analisadas in natura e na forma de pó solto acondicionado em porta amostra de polietileno com fundo de polipropileno de 4 micra de espessura. No equipamento de FRX (modelo X-123 SDD Complete X-Ray Spectrometer – Amptek®) os raios X provenientes da amostra de madeira são selecionados por meio de pulsos eletrônicos produzidos por um detector Silício Drift (SDD) e identificados pelas suas energias características de raios X. As intensidades fluorescentes são detectadas e os espectros construídos e analisados usando os softwares dedicados.



## 2.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica analítica utilizada para identificação, caracterização e quantificação de materiais orgânicos e inorgânicos [9-11]. Por meio da análise de espectros infravermelhos, é possível obter informações sobre as vibrações moleculares presentes na amostra. Essas vibrações estão diretamente relacionadas às ligações químicas presentes na amostra, possibilitando identificar sua composição química. O ensaio FTIR é realizado em um espectrômetro de infravermelho equipado com um interferômetro de Michelson. A amostra de madeira é exposta a um feixe de luz infravermelha que interage com as moléculas da amostra, causando absorção em frequências específicas (correspondentes às vibrações moleculares) criando um interferograma que contém informações sobre a absorção de luz pela amostra em diferentes frequências. Esse interferograma é submetido a uma transformada de Fourier, resultando no espectro infravermelho, que representa a intensidade de absorção em função do número de onda ou do comprimento de onda.

## 2.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN (ER)

A Espectroscopia Raman [10, 11] é uma técnica que permite a identificação da estrutura química do material analisado (madeira). As informações obtidas são extraídas a partir do espalhamento sofrido pela radiação eletromagnética após a interação da mesma com o material, que pode ser inorgânico ou orgânico. A técnica é complementar à espectroscopia FTIR, possibilitando a identificação de um maior número de picos para uma mesma amostra.

## 3 RESULTADOS

Para avaliação de desempenho dos ensaios propostos, as técnicas de FRX, ER e FTIR foram testadas para duas amostras de madeira distintas (A1 e A2), procedentes de Rolim de Moura, Rondônia (Tabela 1 e Figura 1), que faz parte do bioma amazônico. As amostras foram trituradas em almofariz, calcinadas e compactadas em forma de pastilhas (~ 80mg). Todas as medidas foram realizadas em triplicata. Os resultados são apresentados nas Figuras 2, 3, 4 e 5 para análises de FRXDE. Nas Figuras 6 e 7 as análises espectroscópicas por FTIR e Raman, respectivamente.

Figura 1. Mapa do Brasil com a localização de Rolim Moura – RO. Fonte: Adaptado de Canva

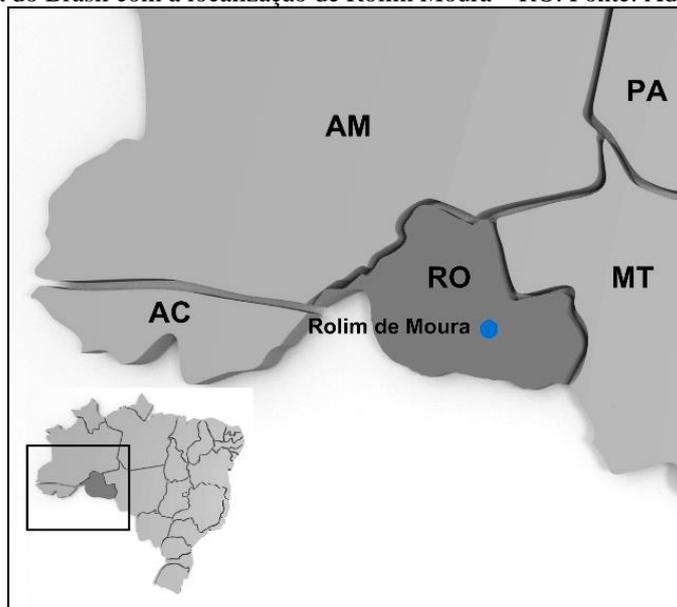


Tabela 1. Identificação das amostras de madeira

| Amostras Madeira | Espécie                     | Família     | Latitude | Longitude |
|------------------|-----------------------------|-------------|----------|-----------|
| A1               | <i>Endopleura uchi</i>      | Humiriaceae | -9.8591  | -62.7472  |
| A2               | <i>Martiodendron elatum</i> | Fabaceae    | -9.8544  | -62.7542  |

Figura 2. Distribuição percentual das análises por FRXDE na amostra de madeira da espécie *Endopleura uchi* (A1).

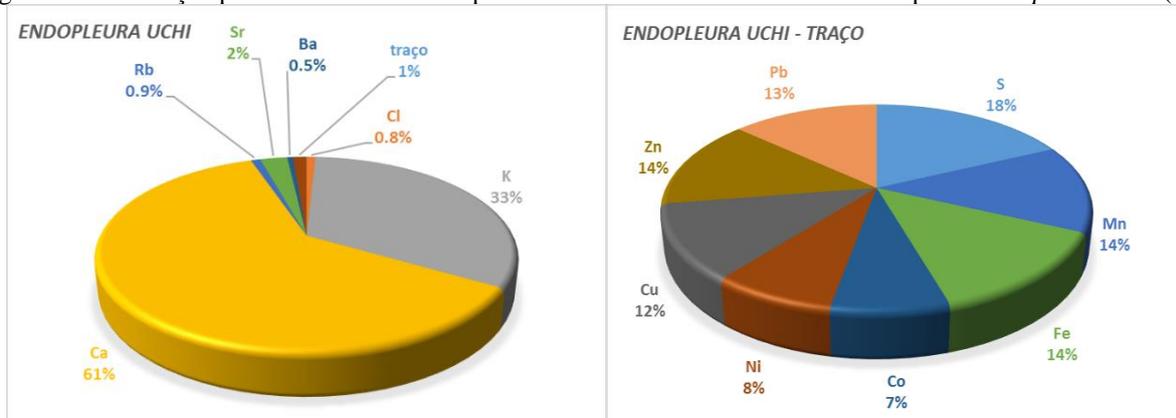


Figura 3. Distribuição percentual das análises por FRXDE na amostra de madeira da espécie *Martiodendron elatum* (A2).

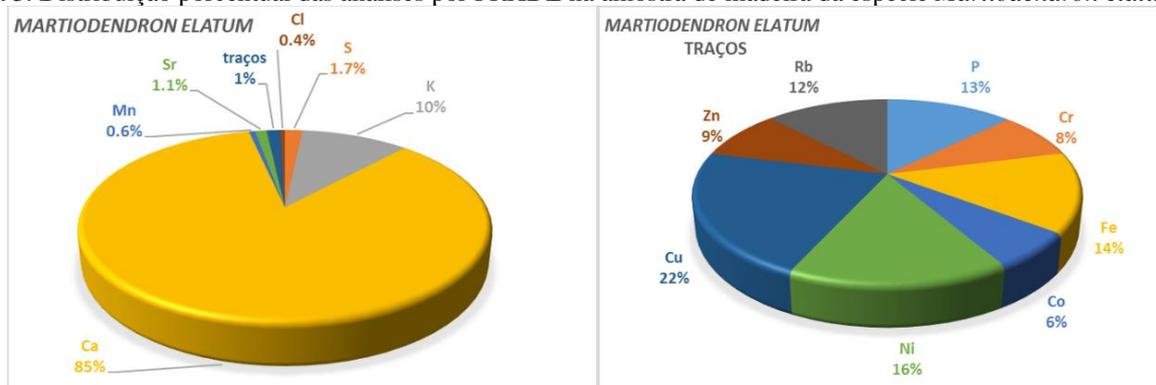
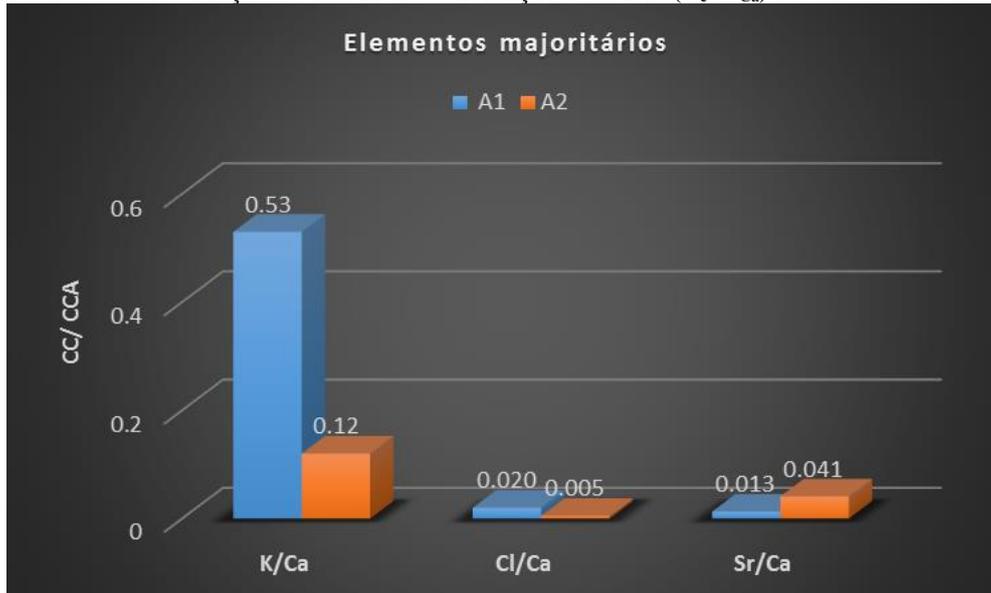
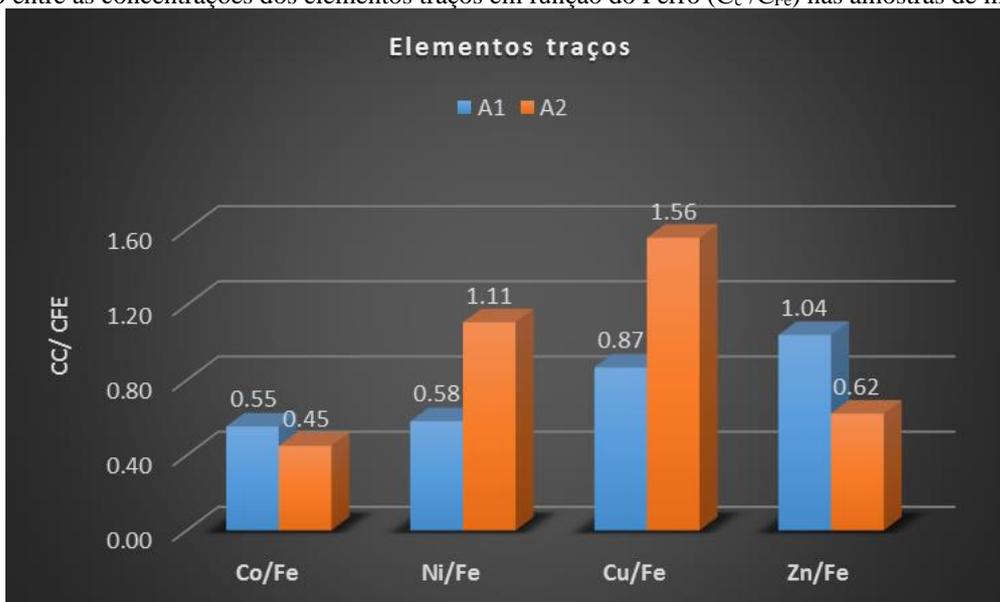


Figura 4. Razão entre as concentrações dos elementos em função do Cálcio ( $C_c / C_{Ca}$ ) nas amostras de madeira (A1 e A2)



$C_c$ : concentração dos elementos majoritários (em comum) nas amostras de madeira  
 $C_{Ca}$ : concentração de Ca nas amostras de madeira

Figura 5. Razão entre as concentrações dos elementos traços em função do Ferro ( $C_c / C_{Fe}$ ) nas amostras de madeira (A1 e A2)



$C_c$ : concentração dos elementos traços (em comum) nas amostras de madeira  
 $C_{Fe}$ : concentração de Ferro nas amostras de madeira

Figura 6. Análise das amostras de madeira por FTIR para as amostras A1 e A2

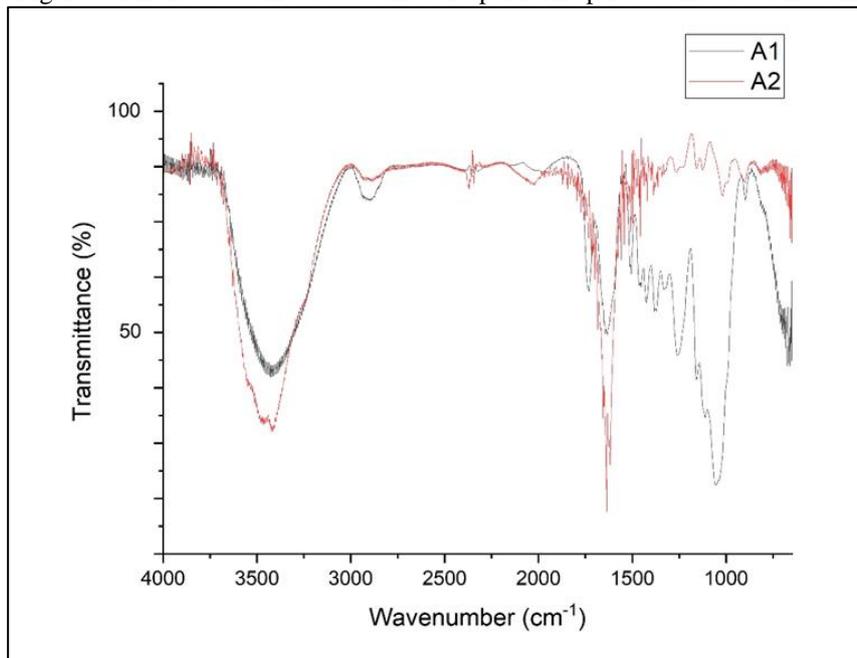
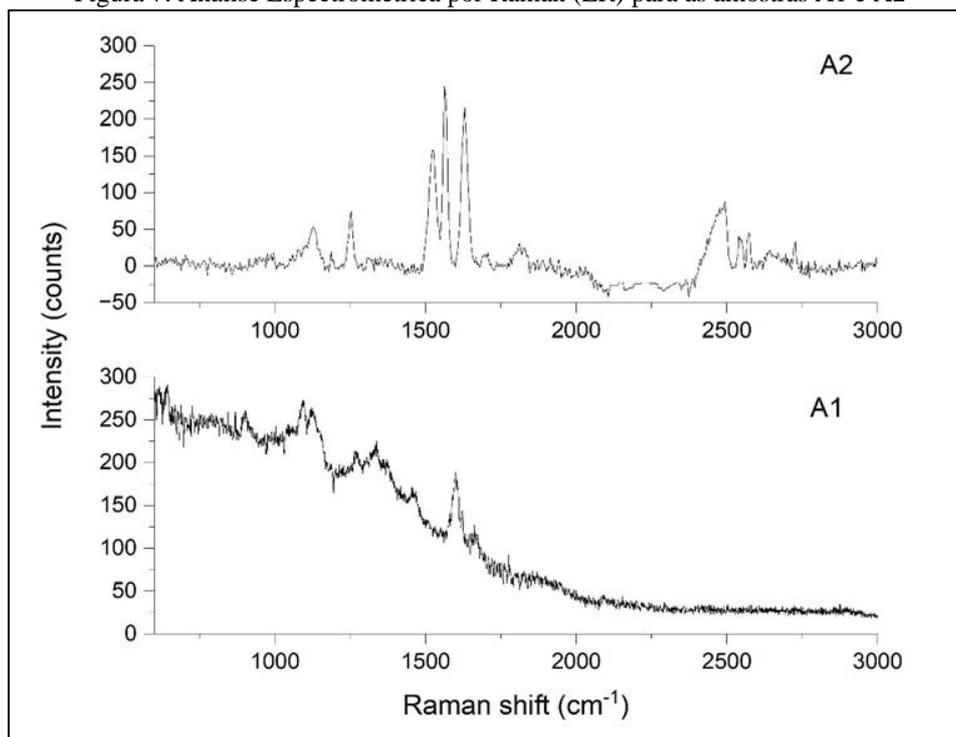


Figura 7. Análise Espectrométrica por Raman (ER) para as amostras A1 e A2



Os resultados de FRXDE enfatizam diferenças quantitativas entre os elementos majoritários (Ca, Cl, K e Sr) nas amostras de *Endopleura uchi* (A1) e *Hymenolobium modestum* (A2), bem como em elementos traços em A1 (S, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb) e A2 (P, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Rb). Além disso, existem diferenças qualitativas nas amostras, como a presença de Pb e Ba em A1 e de Cr e Rb em A2. Da mesma forma as análises espectroscopias por FTIR e ER mostram diferenças significativas entre A1 e A2 nas regiões de 1000 a 1500  $\text{cm}^{-1}$  e 1500 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.



#### **4 CONCLUSÃO**

A combinação de recursos analíticos empregados (FRX, ER e IFTR) mostrou-se eficiente em disponibilizar dados que podem ser usados na identificação de madeira nativa contribuindo para o gerenciamento da cadeia produtiva, na monitoração do desmatamento e indiretamente no combate da ilegalidade (por invasões irregulares e queimadas) que são os grandes problemas enfrentados na região amazônica.



## REFERÊNCIAS

EXPERIAN, S. Produção de soja no Brasil: entenda o mercado em números! 2023. Disponível em: <https://www.serasaexperian.com.br/conteudos/agronegocio/producao-de-soja/>. Acesso em: 07 dez. 2023.

FERRAZ, R. et al. Espacialização da soja nos biomas Amazônia, Cerrado, Mata Atlântica e Pampa entre os anos de 2007 e 2012. In: CONGRESSO INTERINSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 8., 2014, Campinas. Anais... Campinas: [s.n.], 2014.

IBFLORESTAS. Entenda as licenças ambientais para exploração da madeira. Disponível em: <https://www.ibflorestas.org.br/conteudo/licencas-ambientais-exploracao-madeira>. Acesso em: [data de acesso].

MARTINS, M. M. V.; NONNENBERG, M. J. B. O comércio de madeiras e as restrições impostas pelos mercados Europeus e Norte-Americanos: qual a sua efetividade? 2022. Texto para discussão.

ZAMBONI, C. B. Fundamentos da Física de nêutrons. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007.

FERNANDES, E. A. D. N. et al. Trace elements and machine learning for Brazilian beef traceability. Food Chemistry, v. 333, p. 127462, 2020.

HIDALGO, M. J. et al. Traceability of soybeans produced in Argentina based on their trace element profiles. Journal of Chemometrics, v. 34, n. 12, p. e3252, 2020.

WEST, M. et al. Atomic spectrometry update—X-ray fluorescence spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 25, n. 10, p. 1503-1545, 2010.

GRIFFITHS, P. R.; HASETH, J. A. Fourier transform infrared spectrometry. Science, v. 222, p. 560, 2007.

LARKIN, P. Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation. Amsterdam: Elsevier, 2017.

CHALMERS, J. M.; EDWARDS, H. G.; HARGREAVES, M. D. Infrared and Raman spectroscopy in forensic science. 2012.