

ANÁLISE DOS CONSTITUENTES QUÍMICOS DE MADEIRAS DA AMAZÔNIA

Iago Jorge dos Santos FREIRE¹
Bazilio Frasco VIANEZ²

¹Bolsista IC INPA-PAIC/FAPEAM; ²Orientador COTI/INPA

INTRODUÇÃO

A madeira é mais bem definida quimicamente, como biopolímero tridimensional, formado por celulose, hemicelulose e lignina (Rowell *et al* 2005), responsáveis pela maiorias das suas propriedades físicas (Lepage 1986). Os demais compostos da madeira, presentes em menor quantidade, são compostos de baixo peso molecular e são chamados extrativos, sendo encontrados principalmente na casca, geralmente formados por terpenos, óleos essenciais, resinas, fenóis, taninos, graxas e corantes (Philipp e D'Almeida 1988).

A composição química da madeira adquire uma importância muito significativa devido à sua influência em algumas das propriedades da madeira. Destes compostos, os macroconstituintes (representados, majoritariamente, por lignina e celulose) são os mais comumente verificados, uma vez que os mesmos são responsáveis pelas principais propriedades mecânicas da madeira. Vale lembrar que estes macroconstituintes tem função estrutural nos vegetais, o que significa que sua concentração é bastante alta nos mesmos (Rowell *et al* 2005).

Além desses, existem outros compostos que também são comumente verificados, como taninos, que são compostos fenólicos de grande interesse econômico e ecológico, com propriedades ecológicas importantes, como, cicatrizante de feridas e queimaduras. Os taninos então têm sido amplamente empregados como substâncias marcadoras para a avaliação da qualidade de diversas matérias-primas. (Silanikove *et al* 2001).

Sendo assim, o estudo dos macroconstituintes de diferentes espécies são imprescindíveis visto que de acordo com os resultados obtidos traça-se um perfil químico para cada uma e através deste define-se a aplicação correta para uso final de tal produto (Hillis 1984). Além disso, a comparação e consequente validação dos resultados obtidos por diferentes metodologias se torna um instrumento relevante para maior confiabilidade dos mesmos.

Este trabalho teve como objetivo analisar os componentes químicos das madeiras *Swartzia laevis* Amsh (Saboarana), *Vochysia maxima* Ducke (Quaruba) e *Dipteryx polyphylla* Huber (Cumaru), visando um melhor conhecimento científico e o aproveitamento tecnológico das espécies florestais amazônicas, e a comparação e consequente validação dos resultados obtidos por diferentes metodologias.

MATERIAL E MÉTODOS

O material utilizado foi constituído de amostras madeireiras das espécies: *Swartzia laevis* Amsh (Saboarana), uma madeira pesada (0,80 g/cm³), com alburno bege, cerne castanho claro com veios ou manchas enegrecidas; grã regular; textura fina; sem cheiro ou gosto; *Vochysia maxima* Ducke (Quaruba), uma madeira moderadamente pesada (0,60 a 0,65 g/cm³); cerne rosado, pouco diferenciado do alburno mais claro; grã regular; textura média a grossa; sem cheiro ou gosto; e *Dipteryx polyphylla* Huber (Cumaru), uma madeira muito pesada (0,95 a 1,00 g/cm³), alburno bege contrastando com o cerne castanho escuro amarelado; grã irregular; textura média; aspecto fibroso característico; odor desagradável quando recém-cortada e gosto imperceptível. Os resíduos dessas madeiras foram reduzidos a fragmentos menores e submetidos à moagem em moinho WILEY, em seguida peneirados para obtenção das serragens em peneirador RO-TAP. As análises químicas foram realizadas no laboratório de Química da Madeira do INPA.

Determinação do teor de extrativos em etanol-tolueno (1:2)

Foram pesados 5g de serragem e transferidos para cartuchos de celulose secos. Os cartuchos foram transferidos para o extrator Soxhlet e adaptados ao balão de fundo chato (250 ml) contendo aproximadamente 125 ml de solução de etanol-tolueno (1:2) cada balão. Foram deixados em refluxo até a completa extração, por no mínimo 8 horas, ou até que a solução no interior do soxhlet não apresentasse mais coloração. Após secagem pesou-se os balões até peso constante (ASTM D1107-56- 2007) e o teor foi determinado pela equação:

$$TE\% = (Pf - Pi) / Ps \times 100$$

Onde: Pi = Peso do balão seco inicial. Pf = Peso do balão com extrativos. Ps = Amostra sem umidade.

Determinação do teor de extrativos em etanol

A extração continuou com etanol, deixando sob refluxo até completa extração. A extração à quente em Soxhlet foi realizada por cerca de 8 horas (ASTM D1105 2007).

$$TE\% = (Pf - Pi) / Ps \times 100$$

Onde: Pi = Peso do balão seco inicial. Pf = Peso do balão com extrativos. Ps = Amostra sem umidade

Determinação do teor de extrativos em água quente

A serragem extraída com tolueno-etanol (1:2) e etanol, já seca, foi extraída com 1 L de água destilada fervente, em banho maria por cerca de 4 hs, trocando a água de hora em hora. O material foi filtrado em cadinhos de Gooch, e seco à temperatura ambiente por 24 horas. Foi colocado em estufa a 90 ± 2 °C por 2 horas e pesado até peso constante (ASTM D1110-84- 2007).

$$TE \% = (P_1 - P_2) / P_1 \times 100$$

Onde: P₁ = Peso da amostra antes da extração. P₂ = Peso seco após extração.

Determinação do teor de lignina

Pesou-se 1,0g da amostra de madeira livre de extrativos, e em um béquer, foi feito tratamento com ácido sulfúrico 72%. Foi deixado em repouso por 2 horas no banho frio e foi adicionado 560 mL de água. Levado ao banho-maria (fervendo) por 4 horas, com um condensador de refluxo. Filtrou-se as amostras em cadinho de Gooch, previamente seco em estufa. O material foi lavado com 500 mL de água destilada aquecida, colocada em estufa a 90 ± 2 °C por 2 horas e pesada (ASTM D1106-56 2007). Determinando o teor por meio da fórmula:

$$TL \% = (P_2 / P_1) \times 100$$

Onde: P₁ = Peso seco inicial da amostra. P₂ = Peso seco de lignina obtida.

Determinação do teor de celulose

Foi pesado 1,0 g de serragem livre de extrativos. Realizou-se o processo de tratamento da serragem com 50 mL de solução nitro-alcoólica (2:8). Esse material foi deixado sob refluxo em banho-maria por exatamente 1 hora. O processo foi repetido até que fosse obtida uma serragem embranquecida e/ou até que a solução nitro-alcoólica não apresente mais qualquer coloração. A celulose foi lavada com 50 mL de álcool, em seguida com 100 mL de solução álcool-água (1:1), por fim com água até que não apresentasse mais traços de acidez ao papel Tornassol. A celulose obtida foi seca em estufa a 90 ± 2 °C e depois pesada até peso constante. (Halward e Sanchez 1975). O teor de celulose foi calculado pela seguinte fórmula:

$$TC \% = (P_2 / P_1) \times 100$$

Onde: P₁ = Peso seco inicial da amostra. P₂ = Peso seco da celulose obtida.

Determinação do teor de taninos e polifenóis totais

Reação de Stiasny: O método de Stiasny consistiu no tratamento dos extratos aquosos com ácido clorídrico HCl (concentrado) e formaldeído (H₂CO) (40%). No final, foi observado um precipitado sólido de cor marrom-claro, que foi filtrado (funil sinterizado, porosidade média), lavado com água, seco em estufa a T=103 ± 2°C até peso constante. Esse material é referido como “Número de precipitado em formaldeído” que indica o teor de compostos polifenólicos na casca que reagem com formaldeído. A seguir o teor de fenólicos totais foi determinado pela razão entre a massa do precipitado fenólico e o peso seco da amostra (Barbosa *et al.* 2006).

Método espectrofotométrico: O método para determinar o TFTC (Teor de Tiocianato Férrico) é colorimétrico, e foi feito utilizando o reagente Folin-Denis com carbonato de sódio, e padrão acácia negra (*Acacia mearnsii*) fornecido pela SETA S.A. Foi realizado a leitura da absorbância em espectrofotômetro (ÚNICO UV/VIS, mod. 2.100) em $\lambda = 650$ nm. Por meio do estudo dos dados obtidos, foi realizada uma análise de regressão simples para ajuste do coeficiente da reta para os compostos fenólicos na casca. Os resultados obtidos em ppm foram convertidos para g/mL e calculados os percentuais (Reicher *et al.* 1981).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para as análises realizadas, de extrativos, lignina, celulose e polifenóis totais, os resultados estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados dos teores de extrativos, lignina, celulose e polifenóis totais, para as espécies analisadas.

Espécies	Extrativos (%)	Lignina (%)	Celulose (%)	Polifenóis Totais(%)
<i>Swartzia laevicarpa</i>	19,84	26,89	49,62	Não detectado
<i>Vochysia maxima</i>	6,53	27,93	52,30	Não detectado
<i>Dipteryx polyphylla</i>	10,08	17,00	53,92	Não detectado

Com os resultados de extrativos dispostos na tabela pode-se notar que a espécie *S. laevicarpa* possui o maior valor de extrativos entre as madeiras analisadas, com desvio padrão de 1,36, entre os resultados obtidos em triplicata. Em seguida vem a *D. polyphylla*, com o maior desvio padrão dentre as amostras, 1,10. Por fim nota-se que a *V. maxima* possui a menor quantidade de extrativos entre as amostras, com desvio padrão de 1,58. Todas as espécies analisadas obtiveram resultados coerentes e satisfatórios, uma vez que em madeiras em geral o teor de extrativos é estabelecido entre 0 – 20% da massa seca da madeira (Rowell *et al.* 2005).

Ainda na análise da Tabela 1 pode-se observar que a espécie *V. maxima* foi a que apresentou maior quantidade de lignina presente na sua composição molecular, com desvio padrão de 0,48. Em seguida, a *S. laevicarpa* com desvio padrão de 1,12 e por fim a *D. polyphylla* com o maior desvio padrão, 2,01. Esses resultados mostraram bastante coerência frente à literatura apresentada em Cruz *et al.* (2012), que menciona que na madeira a lignina pode compor entre 15 e 35% do seu peso seco.

Para os valores de celulose nota-se que a espécie *D. polyphylla* possui maior percentagem desse componente em sua composição em relação às outras madeiras e seus resultados apresentaram um desvio médio de 0,81. Em seguida, a *V. maxima*, com desvio de 0,64, e o menor valor para celulose foi obtido pela *S. laevicarpa*, com desvio médio de 0,46. Mesmo assim segundo a literatura obtida em Nascimento *et al.* (2012) todas as espécies analisadas se

mostraram com resultados satisfatórios, uma vez que a celulose pode compor em média valores que variam de 40 a 55% da composição da madeira.

Para as análises de polifenóis totais, não foi detectável pelo método Stiasny a presença de polifenóis totais nas madeiras analisadas. Na primeira parte do teste as amostras *S. laevicarpa* e *D. polyphylla* foram identificadas com a presença de taninos condensados, pois obtiveram uma coloração marrom/verde após adição de solução de cloreto férrico (Brito *et al.* 2003). Em seguida, colocaram-se as amostras em banho-maria, onde não houve a formação de precipitado, sendo assim, não foi possível fazer a quantificação de polifenóis totais.

Para os valores de Polifenóis totais e taninos encontrados através do método espectrofotômetro verificou-se que a espécie *S. laevicarpa* possui maior quantidade dentre as espécies analisadas, 7,84%, sendo 1,84% de taninos; seguida pela *D. polyphylla*, 4,72%, sendo 2,44% de taninos e por último verificou-se que a *V. maxima* possui valor bem abaixo dessas substâncias em relação às outras espécies, 0,48%, sendo 0,10% de taninos.

Notou-se que quantificação dos polifenóis através da espectrofotometria UV-Visível foi mais eficiente que o método de Stiasny. Isto se deve ao fato de que o método espectrofotométrico considera também os polifenóis que reagem com o formaldeído sem conseguirem se precipitar (Vieira 2010). Na maioria dos casos, as análises de polifenóis e taninos são realizados em cascas das amostras madeireiras, tornando-se difícil, assim, a comparação com outras literaturas a fim de analisar a eficácia das metodologias empregadas, uma vez que as amostras utilizadas eram de madeira bruta.

CONCLUSÃO

As espécies apresentaram resultados esperados para os teores de extrativos (0 – 20%), lignina (entre 15 e 35%) e celulose (de 40 a 55%), percentuais estes, relativos à massa seca da madeira,

A espectrofotometria UV-Visível foi mais eficiente que o método de Stiasny e isso se deve ao fato desse método espectrofotométrico considerar também os polifenóis que reagem com o formaldeído sem conseguirem se precipitar.

A análise dos componentes químicos das madeiras é de suma importância, pois com esse conhecimento podemos avaliar suas propriedades e identificar as melhores aplicações tecnológicas e industriais para as mesmas.

REFERÊNCIAS

- ASTM D1105, Norma ASTM. 2007. *Standard Test Method for Preparation of Extractive Wood* ASTM, EUA. 2p.
- ASTM D1106-96, Norma ASTM, 2007. *Standard Test Method for Acid-Insoluble Lignin in Wood* ASTM, EUA. 1p.
- ASTM D1107-56, Norma ASTM. 2007. *Standard Test Method for Ethanol-Toluene Solubility of Wood*. American Section of the International Association for Testing Materials, ASTM, EUA. 2p.
- ASTM D1110 – 84, Norma ASTM. 2007. *Standard Test Methods for Water Solubility of Wood* ASTM, EUA. 2p.
- Barbosa, A.P.; Palmeira, R.C.F.; Nascimento, C.S.; Feitoza, D.S.; Cunha, M.S.C. 2006. Leguminosas Florestais da Amazônia Central. I. *Prospecção das Classes de Compostos Presentes na Casca de Espécies Arbóreas*. *Fitos*, 1(3): 47-57.
- Brito, E.O.; Gonçalves, C.A.; Lelis, R.C.C.; Nascimento, A.M. 2003. Produção de Chapas de Madeira Aglomerada com Adesivo Uréia-Formaldeído Modificado com Tanino de *Mimosa caesalpiniaefolia* Bentham (Sabiá). *Floresta e Ambiente*, 10(1): 57-61.

- Cruz, I.A.; Nascimento, C.S.; Varejão, M.J.C. 2012. Avançando fronteiras: Potencial químico, ecológico-econômico e espécies florestais de São Gabriel da Cachoeira. In: *Desvendando as Fronteiras do Conhecimento na Região Amazônica do Alto Rio Negro*. Capítulo 4. Projeto Fronteiras. AM. p. 51-68p.
- Halward, A. e Sanchez, C. 1975. *Métodos de ensaio nas indústrias de papel e celulose*. Editora Brusco, São Paulo, 458pp.
- Hillis, W.E. 1984. Wood quality and utilization. In: *Eucalypts for wood production*. Hillis & Brown. Ed.: CRISO/Academic Press, Austrália. p. 259–289.
- Lepage, E.S. 1986. Química da Madeira. In: *Manual de Preservação de Madeira*, Vol. 1, IPT: São Paulo 250 pp.
- Nascimento, C.S.; Varejão, M.J.C.; Vianez, B.F. 2012. Espectroscopia de infravermelho próximo com transformada de Fourier na predição de extrativos e polifenóis totais em cascas de espécies florestais da Amazônia. In: Vianez, B.F.; Varejão, M.J.C.; Abreu, R.L.S.; Sales-Campos, C. (Org.). *Potencial tecnológico de madeiras e resíduos florestais da amazônia central*. 1ed. Manaus: Editora INPA, p. 213-224.
- Philipp, P.; D’Almeida, M.L.O. 1988. Celulose e Papel. Volume I. *Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica*. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – Centro Técnico em celulose e papel. Segunda edição, São Paulo, 964pp.
- Reicher, F.; Sierakowski, M.R.; Correa, J.B.C. 1981. Determinação espectrofotométrica de taninos pelo reativo fosfotúngstico-fosfomolibdico. *Arquivos de Biologia e Tecnologia*, 24(4): 407-411.
- Rowell, R.M.; Petterson, R.; Han, J.S.; Rowell, J.S.; Tshabalala, M.A. 2005. Cell Wall Chemistry. In: Rowell, R.M. *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. Editora Taylor & Francis Group, New York, USA.
- Silanokove, N.; Perevolotsky, A.; Provenza, F.D. 2001. Use of tannin-binding chemicals to assay for tannins and their negatives postingestive effects in ruminants. *Animal feed Science and Technology*, 91: 69-81.