

## DETERMINAÇÃO DE CONSTITUINTES QUÍMICOS E EXTRATIVOS DAS MADEIRAS DE ESPÉCIES FLORESTAIS AMAZÔNICAS

Hellen Alexandre de OLIVEIRA<sup>1</sup>; Maria de Jesus Coutinho VAREJÃO<sup>2</sup>; Irineide de Almeida CRUZ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Bolsista PIBIC/CNPq-INPA; <sup>2</sup>Orientadora COTI/INPA; <sup>3</sup>Co-orientadora COTI/INPA

### 1. Introdução

A determinação dos constituintes químicos da madeira é de extrema importância para identificar as características de cada espécie e sua devida aplicabilidade. Em sua composição química, a madeira é formada por polímeros, como a celulose, hemiceluloses e lignina que são responsáveis pela maioria das suas propriedades físicas. Em adição a estes componentes, a madeira ainda contém quantidades variáveis de substâncias de baixo peso molecular, os extrativos, que incluem uma grande gama de compostos orgânicos, sendo os principais: terpeno, ácidos graxos, compostos aromáticos e óleos vegetais (Lepage 1986)

Os componentes estruturais englobam as substâncias macromoleculares que constituem a parede celular de todas as madeiras e cuja remoção implica na utilização de processos químicos ou mecânicos com elevada quantidade de energia que alteram fundamentalmente as propriedades das células. Tais macromoléculas são: celulose, hemiceluloses e lignina. Do segundo grupo, o dos componentes não estruturais, faz parte das substâncias de massa molecular pequena como os extrativos que por sua vez, detêm um papel importante já que estão diretamente relacionados com a durabilidade natural da madeira. Fazem parte também desse grupo as substâncias minerais, designadas por cinzas, e que se encontram no lúmen das células e nos espaços vazios existentes na estrutura da madeira, podendo ser removidos pela utilização de solventes de polaridade adequada, e também a sílica estruturalmente ligada aos carboidratos, e outros elementos, tais como cátions metálicos, que geralmente estão ligados ou complexados pela lignina, carboidratos e sílica. Este grupo de componentes não estruturais é mais específico de cada espécie no que diz respeito ao tipo e à quantidade dos compostos que abrange. (Pettersen 1984)

O estudo de espécies de diferentes famílias se torna imprescindível para que se identifique o perfil de cada espécie (Silva *et al.* 2004). As famílias de espécies estudadas são de *Leguminosae* (*Peltogyne* sp.; *Hymenolobium petraeum* Ducke), *Lecythidaceae* (*Holopyxidium latifolium* (A.C. Sm R. Knuth) *Fabaceae* (*Hymenaea courbaril* L.) e *Vochysiaceae* (*Vochysia maxima* Ducke). Assim, a análise dos componentes químicos dessas espécies madeireiras (resíduos) da Amazônia, visa gerar informações de conhecimentos para um melhor aproveitamento tecnológico das mesmas através da determinação do teor de umidade, extrativos, lignina, celulose, e também teor de cinzas e sílica dos resíduos madeireiros, uma vez que é imprescindível definir o perfil químico de cada espécie a fim de identificar possíveis aplicações tecnológicas.

### 2. Material e Métodos

As amostras foram coletadas no Estado do Amazonas, numa região localizada no município de São Gabriel da Cachoeira 00°08'53.00"S de latitude e 6°59'09.00"W de longitude (Vianez 2012) e município de Itacoatiara, adquiridas na empresa Mil Madeireira e Polo moveleiro de Itacoatiara. Os resíduos madeireiros utilizados constituíram-se de uma mistura de madeiras das espécies florestais *Holopyxidium latifolium* (A.C. Sm) R. Knuth (jarana), *Hymenaea courbaril* L. (jatobá), *Hymenolobium petraeum* Ducke (angelim- pedra), *Peltogyne* sp. (violeta) e *Vochysia maxima* Ducke (quaruba). O material foi retirado aleatoriamente do caule das árvores de cada espécie, seco ao ar livre e acondicionado em sacos plásticos para estudo posterior, onde somente a madeira foi sujeita a análise, isto é, não foram utilizadas cascas.

Os resíduos em estudo foram transportados para o Laboratório de Química da Madeira/COTI, as madeiras foram reduzidas em fragmentos menores por meio de picotamento e submetidas à moagem em moinho de facas, para obtenção das serragens. Posteriormente passaram pela etapa de peneiração, separadas por ordem de grãos 20, 40, 60 e 80 mesh respectivamente, e armazenadas em sacos plásticos. A serragem comumente utilizada nos testes é a retida em 60 mesh. Todas as determinações foram realizadas em duplicata, pois de acordo com as normas ASTM para essas determinações é necessário que se realize o processo no mínimo em duas repetições.

#### Determinação do teor de umidade

Foram pesados 1g da serragem (60 mesh) e submetida a secagem em estufa 102 ± 2 °C pesada até peso constante (métodos gravimétricos) (ASTM 1984), por meio da fórmula:

$$TU\% = (Pu - Ps) / Ps \times 100 \quad Pu: \text{massa úmida.} \quad Ps: \text{massa seca.}$$

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

Foram pesados 5g de serragem e transferidas para o cartucho de celulose, já seco. Os cartuchos foram transferidos para o extrator Soxhlet e adaptado 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 apresente mais

coloração. Após secagem pesou-se os balões até peso constante (ASTM D1107-56- 2007), e o teor foi determinado pela equação:

$$TE\% = (P_f - P_i) / P_s \times 100$$

P<sub>i</sub> = Peso do balão seco inicial      P<sub>f</sub> = Peso do balão com extrativos      P<sub>s</sub> = Amostra sem umidade

#### Determinação do teor de extrativos em etanol

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

$$TE\% = (P_f - P_i) / P_s \times 100$$

P<sub>i</sub> = Peso do balão seco inicial      P<sub>f</sub> = Peso do balão com extrativos      P<sub>s</sub>: 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 1L de água destilada fervente, em banho maria por cerca de 4hs, 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).

$$T.E\% = (P_1 - P_2) / P_1 \times 100$$

P<sub>1</sub>: Peso da amostra antes da extração

P<sub>2</sub>: 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 então foi adicionado 560mL 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 500mL de água destilada aquecida. Colocou-se em estufa a 90 ± 2 °C por 2 horas, pesada até peso constante (ASTM D1106-56 2007). Determinando o teor por meio da fórmula:

$$\text{Lignina \%} = P_2 / P_1 \times 100$$

P<sub>1</sub> = Peso seco inicial da amostra.

P<sub>2</sub> = Peso seco de lignina obtida.

#### Determinação do teor de celulose

Foi pesado 1,0g de serragem livre de extrativos. Realizou-se o processo de tratamento da serragem com 50mL 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 50mL de álcool, em seguida com 100mL 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:

$$\text{Celulose \%} = P_2 / P_1 \times 100$$

P<sub>1</sub> = Peso seco inicial da amostra.

P<sub>2</sub> = Peso seco da celulose obtida.

#### Determinação do teor de cinzas e sílica

Colocou-se em cadinhos de platina 1g de serragem e levados à estufa (103 ± 2°C) por 1 hora, para retirada da umidade. Os cadinhos foram levados a mufla para incineração, iniciando com o aquecimento gradativo até 580 – 600°C. Após a incineração os cadinhos foram pesados até peso constante. (ASTM D1102-84, 2007). O teor de cinzas foi calculado pela fórmula:

$$\% \text{Cinzas} = (P_{\text{cinza}} / P_s) \times 100$$

P<sub>cinza</sub> = Peso da cinza

P<sub>s</sub> = Peso da serragem seca

Para determinação do teor de sílica, adicionou-se ao cadinho contendo cinzas, uma gota de Ácido Sulfúrico 1:1 e aqueceu-se na chapa de aquecimento, controlando a sua temperatura para vaporização do Ácido Fluorsilícico. Levou-se o cadinho à mufla para que a queima fosse completa à temperatura de 800-8500 durante 10 minutos. O cadinho foi pesado até peso constante. Em seguida adicionou-se 0,5ml de ácido sulfúrico 1:1 + 0,5ml de ácido fluorídrico (48%). Incinerando em mufla a 850°C durante 5 minutos, e procedendo a operação até peso constante nesta ordem (mufla 10min, dessecador 15min) (ASTM D1102-84 2007).

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

P<sub>1</sub>= cadinho com amostra (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 850°C) – peso do cadinho seco

P<sub>2</sub>= cadinho com amostra (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HF a 850°C) – peso do cadinho seco

P<sub>o</sub>= amostra inicial (menor peso o cadinho + amostra a 100°C – peso do cadinho seco a 600°C).

### **3. Resultados e Discussão**

Na determinação do teor de umidade foi possível verificar que a *Peltogyne* sp (violeta) apresentou o maior teor de umidade enquanto a *Hymenaea courbaril* L. (jatobá) apresentou o menor valor (Tabela 1). Segundo a antiga norma brasileira, NBR 7190 - Cálculo e Execução de Estruturas de Madeira, da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT (1982), de acordo com a umidade relativa do ar da Amazônia, o valor da umidade de equilíbrio da madeira é aproximadamente 15%. Considerando que a umidade das espécies estudadas variaram entre 8 e 10% pode-se constatar que esse valor é sujeito a variações. De acordo com Wiandy e Rowell (1984) a resistência da madeira está relacionada à

quantidade de água na parede da célula da fibra. Acima do ponto de saturação das fibras a água se acumula nas cavidades das células da madeira (água livre), e não se verifica efeito sensível sobre a resistência da madeira associado à variação do teor de umidade neste intervalo. Para teores de umidade entre 0% (madeira seca em estufa) até o ponto de saturação das fibras a água se acumula nas paredes das células da madeira (água de impregnação), e afeta sensivelmente a resistência da madeira, pois o aumento da quantidade de água reduz as ligações por pontes de hidrogênio, entre os polímeros orgânicos das paredes das células, diminuindo a resistência da madeira. Assim, *Peltogyne* sp (violeta) pode ser considerada como a que apresenta menor resistência, pois para teores de umidade entre 0% (madeira seca em estufa) até o ponto de saturação das fibras a água se acumula nas paredes das células da madeira (água de impregnação), e afeta sensivelmente a resistência da madeira, pois o aumento da quantidade de água reduz as ligações por pontes de hidrogênio, entre os polímeros orgânicos das paredes das células, diminuindo a resistência da madeira.

Os valores do teor de umidade de *maxima* Ducke (quaruba), *petraeum* Ducke (angelim-pedra) e *latifolium* (A.C. Sm R. Knuth) (jarana) encontrados por Macedo (2012) se apresentaram na faixa de 10 a 13%, porém segundo Logsdon (1998) essa variação é aceitável pois a umidade das madeiras leva em consideração o fator umidade relativa do ar, levando em conta também o período de coleta da madeira podendo variar esse valor entre os estados de uma mesma região, visto que as espécies da literatura foram coletadas do Estado do Pará, com umidade relativa diferente do Amazonas.

O teor de extrativos, como mostrado na tabela 2, obteve maiores índices para a espécie *Peltogyne* sp (violeta), madeira bem mais escura em relação as outras, e menores índices para a espécie *Vochysia maxima* Ducke (quaruba), a madeira de coloração bem mais clara se comparada as demais. A literatura, que correlaciona as cores das madeiras tropicais e a quantidade de extrativos, geralmente localizados na parede celular do cerne, é escassa. Mori *et al.* (2004) desenvolveram um estudo detalhado com diferentes clones, e puderam verificar alta correlação entre a quantidade de polifenóis e a coloração das madeiras. Assim, o fato do maior teor de extrativo ter sido da espécie *Peltogyne* sp (violeta) pode ser explicado em decorrência do estudo.

Tabela 1. Valores do teor de umidade e extrativos das espécies florestais estudadas

	Umidade (%)	Tolueno – etanol (2:1) (%)	Etanol (%)	Solubilidade em água (%)	Extrativos totais (%)
<i>Holopyxidium latifolium</i> (A.C. Sm) R. Knuth	9,9	2,4	0,20	3,77	6,37
<i>Hymenolobium petraeum</i> Ducke	9,2	8,41	1,11	3,25	12,77
<i>Peltogyne</i> sp	10,15	13,98	0,17	4,36	18,51
<i>Vochysia maxima</i> Ducke	9,16	3,18	0,41	1,53	5,12
<i>Hymenaea courbaril</i> L.	8,52	7,75	0,54	1,31	9,6

Os teores de extrativos, lignina e celulose são expressos no gráfico (Figura 1). Os valores encontrados para celulose e lignina se aproximam dos estudos obtidos por Castro (2012) e Jankowsky (1979), com diferença de 1 a 3%.

Os valores de lignina encontrados em: *latifolium* (33,39%); *petraeum* (33,28%); *Peltogyne* sp: (29,19%); *maxima* (27,7); *courbaril* (34,35%).

E os valores de celulose obtidos para *latifolium*: (53,18%); *petraeum* (51,39%); *Peltogyne* sp: (52,22%); *maxima* (49%); *courbaril*: (45,12%), próximos aos encontrados por Jankowsky (2009).

Os valores de celulose de *maxima* e *courbaril* se mostraram relativamente baixos, (abaixo de 50%) o que diferem da literatura, porém segundo Castro (2012), esse fato é considerado natural, pois essas espécies são sujeitas a variações, em decorrência de inúmeros fatores como umidade ou quantidade de extrativos. O teor de cinzas encontrados (Tabela 2) das espécies em estudo se mostrou relativamente baixo, porém próximos aos valores encontrados por Jones (1976), com variações de aproximadamente 0,2%. Marabotto (1979) afirma que o teor de cinzas é totalmente variável não só entre espécies, mas também entre árvores da mesma espécie. O valor de cinzas e sílica se aproximou da literatura, observa-se que o valor de sílica é relativamente baixo. Esses valores também podem variar bastante, pois segundo Jones (1976), a quantidade de ácido silícico absorvida pelo vegetal varia conforme a espécie e o tipo de solo em que a planta vive. Porém os baixos valores de sílica também podem ser explicados em decorrência da metodologia utilizada que não se apresenta de forma sensível para a detecção, pois o método utilizado foi o gravimétrico, e o método que apresenta maior sensibilidade na detecção é o método espectrofotométrico.

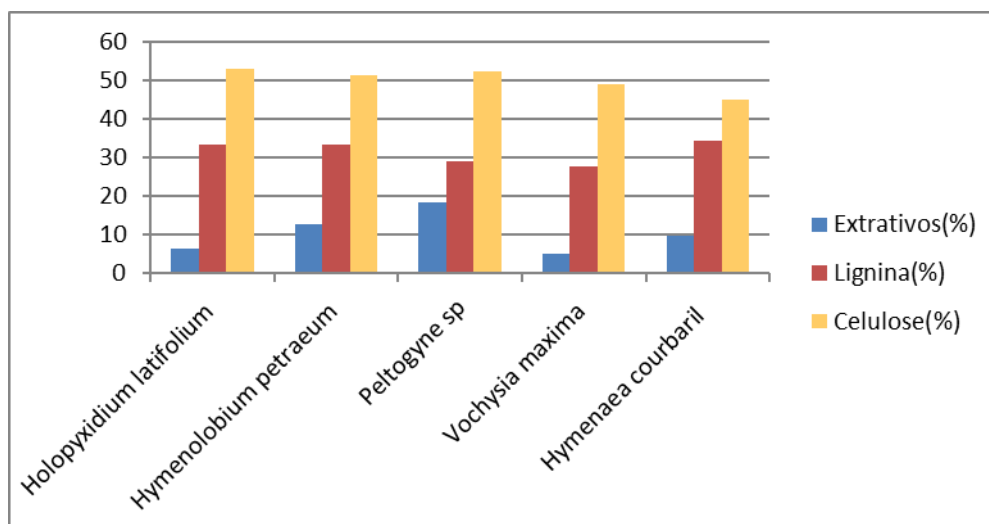


Figura 1. Valores dos macroconstituintes químicos das espécies madeireiras do regime de São Gabriel da Cachoeira 00°08'53.00"S de latitude e 6°59'09.00"W de longitude (Vianez 2012) e município de Itacoatiara.

Tabela 2. Valores de cinzas e sílica das espécies florestais estudadas

	Teor de cinzas(%)	Teor de sílica(%)
<i>Holopyxidium latifolium</i>	0,23	0,04
<i>Hymenolobium petraeum</i>	0,36	0,01
<i>Peltogyne sp</i>	0,20	0,03
<i>Vochysia máxima</i>	0,25	0,05
<i>Hymenaea courbaril</i>	0,53	0,03

#### 4. Conclusão

Através dos estudos realizados é visto a necessidade de se analisar os macroconstituintes químicos de resíduos madeireiros, pois é indispensável definir o perfil químico de cada espécie a fim de identificar possíveis aplicações tecnológicas e industriais. Os métodos utilizados se mostraram viáveis e perfeitamente utilizáveis nos processos de aproveitamento de resíduos madeireiros podendo ser utilizados para outras pesquisas, com exceção da metodologia para determinação de sílica que não se mostrou sensível à detecção.

#### 5. Referências Bibliográficas

- ASTM D1105, Norma ASTM. 2007. Standard Test Method for Preparation of Extractive Wood ASTM, EUA. 2pp.
- ASTM D1106-96, Norma ASTM, 2007. Standard Test Method for Acid-Insoluble Lignin in Wood ASTM, EUA. 1pp.
- 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. 2pp.
- ASTM D1110 – 84, Norma ASTM. 2007. Standard Test Methods for Water Solubility of Wood ASTM, EUA. 2pp.
- ASTM D1102-84, Norma ASTM. 2007. Standard Test Method for Ash in Wood ASTM, EUA. 4pp.
- Castro, J.P. 2012. Análises químicas de madeiras amazônicas visando armazenamento de bebida destilada. 30pp
- Halward; Sanchez, C. 1975. Métodos de ensaio nas indústrias de papel e celulose. Ed Brusco, SP. 458pp.
- Macêdo, A.N.; Costa e Souza, A.A.; Pompeu Neto, B. B. 2012. *Cement-wood particleboards made with wasterom the Amazon timber industry*. Porto Alegre, RS, Brasil. 10pp.
- Jankowsky. I.P. 1979. Influência do teor de extrativos na umidade de equilíbrio na madeira. IPEF 28pp.
- Jones L.P.H. 1978. Mineral components of plant cell walls. *The American Journal of Clinical nutrition*, 31: 94-97.
- Logsdon N.B. 1998. *Influência da umidade nas propriedades de resistência e rigidez da madeira*. São Paulo SP, Universidade de São Paulo. 103pp.
- Lepage E.S. 1986. Química da Madeira. In: *Manual de Preservação de Madeira*, vol 1, IPT: São Paulo 250 pp.
- Mori, C.L.S.O. et al. 2004. Influência das características tecnológicas na cor da madeira de eucaliptos. *Ciência Florestal*, 14(2): 123-132.
- Pettersen, R.C. In: Rowell, R.M. 1984. *The Chemistry of Solid Wood*. Advances in Chemistry Series vol. 207, 57pp
- Silva, J.M.C.; Tabarelli, M.; Fonseca, M.T; Lins, L.V. 2004. *Biodiversidade da Caatinga: áreas e ações prioritárias*. 45pp
- Wiandy, J.E.; Rowell, R.M. 1984. The Chemistry of Wood Strength. In: *The Chemistry of Solid Wood*. Washington, D.C. American Chemical Society.