

ESTUDO DOS CONSTITUINTES QUÍMICOS DE MADEIRA DA AMAZÔNIA

Iago Jorge dos Santos FREIRE¹
Bazilio Frasco VIANEZ²

¹Bolsista IC INPA-PAIC/FAPEAM; ²Pesquisador 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. 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 têm função estrutural nos vegetais, o que significa que sua concentração é bastante alta nos mesmos (Rowell *et al.* 2005).

Os compostos de baixo peso molecular são conhecidos como componentes estranhos, apesar disso podem apresentar uma grande influência nas propriedades e qualidade do processamento das madeiras. Por pertencerem a classes muito diferentes em termos de composição química existe certa dificuldade em se encontrar um sistema claro e compreensivo de classificação. Portanto, uma classificação simples seria dividindo tais substâncias em dois grupos: material orgânico, que é comumente chamado de extrativos; e o material inorgânico, obtido pelas cinzas (Hillis 1984). Este trabalho teve como objetivo analisar os componentes químicos das madeiras *Parkia panurensis* (arara-tucupi) e *Dicorynia paraensis* (angélica), 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 de cascas e madeiras das espécies, *P. panurensis* e *D. paraensis*. Os resíduos 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 umidade

Foi pesado 1g da serragem (60 mesh) e submetida a secagem em estufa a 102 ± 2 °C pesada até peso constante (métodos gravimétricos) (ASTM D4442-07), por meio da fórmula:

$$TU\% = (P_u - P_s) / P_s \times 100 \text{ Onde: } P_u = \text{massa úmida. } P_s = \text{massa seca.}$$

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:

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

Onde: P_i = Peso do balão seco inicial. P_f = Peso do balão com extrativos. P_s = 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).

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

Onde: P_i = Peso do balão seco inicial. P_f = Peso do balão com extrativos. P_s = 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).

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

Onde: P_1 = Peso da amostra antes da extração P_2 = 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 foram adicionados 560 mL de água. Levado ao banho-maria (fervendo) por 4 horas, com um condensador de refluxo. Filtraram-se as amostras em cadinho de Gooch, previamente seco em estufa. O material foi lavado com 500 mL 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:

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

Onde: P_1 = Peso seco inicial da amostra. P_2 = 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:

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

Onde: P_1 = Peso seco inicial da amostra. P_2 = Peso seco da celulose obtida.

Determinação do teor de cinzas e sílica

Colocou-se em cadinhos de platina 1 g 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:

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

Onde: P_{cinza} = Peso da cinza. P_s = 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 0,5 ml de ácido sulfúrico 1:1 + 0,5 ml 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 15 min) (ASTM D1102-84, 2007).

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

P_1 = cadinho com amostra (H_2SO_4 a 850°C) – peso da amostra seca.

P_2 = cadinho com amostra ($H_2SO_4 + HF$ a 850°C) – peso da amostra seca.

P_o = amostra inicial (peso do cadinho + peso da amostra seca a 100°C – peso da amostra seca a 600°C).

Para comparação dos resultados das análises químicas tradicionais obteve-se espectros de infravermelho em FT-NIRS (Espectroscopia do infravermelho próximo com transformada de Fourier/Antaris II Thermo Scientific) das amostras

sólidas. Coletou-se os espectros utilizando software de análise RESULTTM na região entre 10.000 e 4.000 cm^{-1} . A capacidade universal da técnica FT-NIRS é baseada na quimiometria, e isso permite estabelecer uma correlação entre os espectros e as suas propriedades físicas e químicas. Realizou-se o desenvolvimento das calibrações no software TQ AnalystTM. A metodologia fora desenvolvida utilizando modelo de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS - Partial Least Square). (Nascimento *et al.* 2012)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para as análises, realizadas em bancada, de umidade, cinzas, sílica, extrativos, os resultados estão dispostos na tabela a seguir:

Tabela 1. Resultados encontrados para as análises de umidade, cinzas, sílica e extrativos, para as espécies *Parkia panurensis* e *Dicorynia paraensis*.

Espécies	Umidade(%)	Cinzas(%)	Sílica(%)	Extrativos(%)
<i>Parkia panurensis</i> (Casca)	12,37	2,93	Não detectado	12,80
<i>Parkia panurensis</i> (Madeira)	15,92	0,70	Não detectado	5,17
<i>Dicorynia paraensis</i> (Casca)	11,47	9,66	1,45	11,93
<i>Dicorynia paraensis</i> (Madeira)	14,70	0,69	0,33	5,92

Com os resultados dispostos na tabela 1 pode-se perceber que tanto para a espécie *D. paraensis*, quanto para a espécie *P. panurensis*, os valores de umidade presentes na madeira são maiores em relação à casca. Resultado coerente visto em consideração a composição das camadas que compõe a estrutura interna de um tronco. Além do que, as amostras madeireiras também demonstraram um resultado bastante satisfatório para os padrões de madeiras da região amazônica, que é de 15%. Segundo Logsdon (2002), essas amostras possuem grande equilíbrio estrutural, garantindo assim uma boa base experimental.

O teor de cinzas raramente é inferior a 0,2% ou superior a 1% da massa seca da madeira. (Varejão *et al.* 2010). Observando os dados dispostos na tabela, percebeu-se que para as amostras madeireiras essa teoria se confirmou, porém as amostras de cascas se mostraram fora da quantidade pré-estabelecida.

Segundo Barrichelo e Brito (1978), tal ocorrência pode ser explicada pela composição elementar da casca da madeira, que pode apresentar uma porcentagem menos elevada de H, N e O (material que se queima no estado gasoso) e uma porcentagem maior de C (carbono fixo). Essa proporção diferenciada influencia na combustão, pois os componentes voláteis acabam queimando de forma mais rápida, enquanto o carbono fixo queima lentamente na fase sólida como carvão.

Na espécie *P. panurensis* não foi detectado nenhuma quantidade de sílica e na espécie *D. paraensis* encontrou-se uma porcentagem baixa, o que segundo Nascimento *et al.* (2012), são valores satisfatórios, pois valores muito elevados de sílica, aumenta o efeito abrasivo na madeira e eleva seu grau de dureza, podendo tornar seu aproveitamento anti-econômico. No beneficiamento da madeira causa dificuldades no processamento de obtenção de peças, como tábuas, vigas, etc.

Com os resultados de extrativos dispostos na tabela pode-se notar que para a espécie *D. paraensis* e a espécie *P. panurensis* obtiveram-se 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. Também ficou evidenciado que tais componentes foram encontrados em maior quantidade na casca, fato previsto por Rowell *et al.* (2005).

Para as análises, realizada em FT-NIRS e em bancada, de lignina e celulose, os resultados estão dispostos nas figuras a seguir:

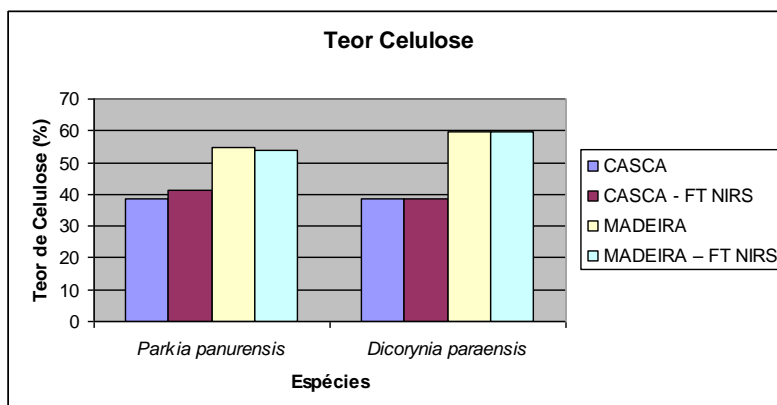


Figura 1: Teor de celulose apresentados pelas espécies *P. panurensis* e *D. paraensis*.

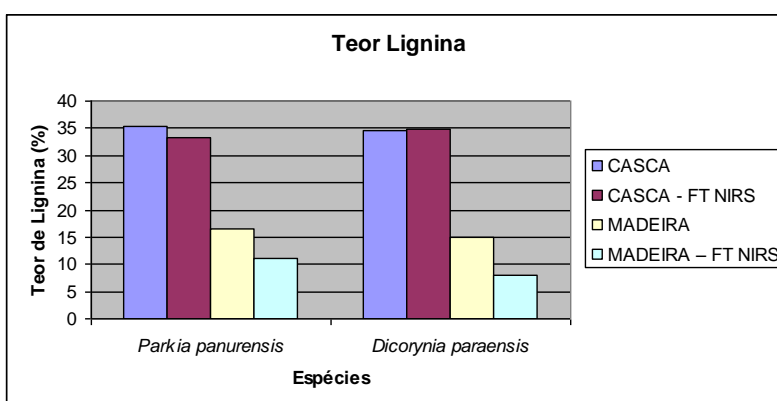


Figura 2: Teor de lignina apresentados pelas espécies *P. panurensis* e *D. paraensis*.

A lignina é um dos componentes molecular mais abundante e importante das células vegetais. Na madeira ocorre entre 15 e 35% em relação ao peso seco, sendo assim se pode observar que os resultados mostrados acima referentes à casca estão coerentes. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Cruz *et al.* (2012), e em relação ao FT-NIRS possui pequena variação, o que mostra não só a precisão, mas também a exatidão dos resultados.

Por outro lado, fica evidente que, os resultados obtidos para as amostras de madeira de ambas as espécies estão muito abaixo do valor definido pela literatura, fato confirmado pelos resultados do FT-NIRS, porém há de se notar que pode ter ocorrido um erro sistemático na análise, uma vez que a variação dos resultados é de 33% para *P. panurensis* e 47% para *D. paraensis*.

Os valores para celulose em média variam de 40 a 55% na madeira, e de 20 a 30% nas cascas. Portanto, percebeu-se uma variação significativa em relação à literatura dos resultados obtidos na madeira da espécie *D. paraensis*. Em relação ao resultado o FT-NIRS, houve uma variação de 0,35%, o qual valida os resultados obtidos em bancada. No geral, os teores de celulose obtidos, indicam madeiras com elevada rigidez, e resistência à tração. (Nascimento *et al.* 2012).

CONCLUSÃO

Através dos estudos realizados foi perceptível a importância e a necessidade de se analisar não só os macroconstituintes químicos das amostras, mas também os componentes de baixo peso molecular, pois é indispensável definir o perfil químico de cada espécie, visando um melhor conhecimento científico, a fim de identificar possíveis aplicações tecnológicas e industriais. Os resultados obtidos nos testes de bancada foram na sua maioria validados pelos resultados obtidos no FT-NIRS. Sendo assim, a metodologia utilizada mostrou-se bastante viável e eficaz, deixando uma boa base para outros trabalhos, que poderão se aprofundar mais nos estudos das amostras utilizadas, identificando suas características físicas e mecânicas.

REFERÊNCIAS

- ASTM D4442-07, Norma ASTM. 2007. Standard Test Methods for Direct Moisture Content Measurement of Wood and Wood-Base Materials, EUA. 1pp
- 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.
- Barrichelo, L.E.G.; Brito, J.O. 1978. Características do eucalipto como combustível: *Análise química imediata da madeira e da casca*. IPEF, p. 63-70
- 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, AM*.
- Halward, A.; 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: 259 – 289pp
- Logsdon, N. B. 2005. *Influência da umidade nas propriedades de resistência e rigidez da madeira*. Tese doutorado – Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos.
- 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.
- 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.
- Varejão, M.J.C.; Nascimento, C.C.; Santos, P.O.; Souza, S.S. 2010. *Deteção do teor de cinzas e sílica em materiais lignocelulósicos*. Editora INPA.