

INFLUÊNCIA DE COZIMENTOS QUÍMICOS SOBRE AS PROPRIEDADES CALORIMÉTRICA DE MADEIRA FUNGADA

Jorge Cruces^{1,2}, Márcia B. Cardoso¹, Renato R. Fioritti¹; Daniela Colevati Ferreira¹, Maria Luiza Otero D'Almeida¹; Song W. Park², Juan C. Villar³

1 Laboratório de Papel e Celulose-CT Floresta, IPT. São Paulo, Brasil

2 Engenharia Química, EPUSP. São Paulo, Brasil

3 Laboratório de Celulose e Papel, CIFOR-INIA. Madri, Espanha.

RESUMO

*Madeiras atacadas por fungos são bastante comuns em um país tropical como o Brasil. Este tipo de madeira, imprópria para a produção de papel, normalmente é direcionada para a queima visando a geração de energia, mas poderia também ser fonte de produtos químicos, como a lignina. Este trabalho avalia a possibilidade de efetuar extrações em madeira fungada de eucalipto (*Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus dunni*) por meio de cozimento soda e organosolve (soda + álcool) sem afetar suas propriedades calorimétricas. Amostras de caule, procedentes da mesma árvore, apodrecidas naturalmente por fungos de podridão branca, foram fornecidas por um fabricante de pasta celulósica. As amostras foram transformadas em cavacos e parte destes em serragem, usada para análises químicas (cinzas, lignina insolúvel, lignina solúvel, pentosanas, holocelulose e extrativos), calorimétricas e espectrocópicas na região do infravermelho. Os cavacos foram submetidos a cozimentos soda, em duas temperaturas, e a cozimento organosolve em uma temperatura. Foram determinados os rendimentos dos processos de cozimento e os resíduos sólidos obtidos foram analisados quanto aos teores de cinzas, de lignina Klason e quanto às suas características calorimétricas e espectroscópicas na região do infravermelho. O estudo mostrou que é possível efetuar extrações na madeira fungada sem afetar significativamente suas propriedades calorimétricas, tornando também possível seu uso para obtenção de produtos químicos de interesse, como a lignina.*

PALAVRAS-CHAVE: *Madeira, Lignina, Fungos xilófagos, Cozimento químico.*

ABSTRACT

*In a tropical country as Brazil it is very common to have wood attacked by fungi. This type of wood unsuitable for pulp production, usually is used for power generation, but it could also be a raw material for chemical products, as lignin. This study evaluates the possibility of making extractions in wood attacked by fungi, using soda and organosolve processes, without affecting its calorimetric properties. Stem samples, from a same tree (*Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus dunni*), attacked naturally by white rot fungi, were provided by a pulp manufacturer. The samples were chopped and part of the chips was used to make sawdust for chemical analysis (ash, Klason lignin, soluble lignin, pentosans, holocellulose, extractives) and calorimetric and infrared spectroscopy analysis. The chips were pulped with soda at two different temperatures and with organosolve (soda + ethanol), at one temperature. The yield of the processes were determined and in the solid fractions obtained the amounts of ash and Klason lignin were determined as well as the thermogravimetric, calorimetric and infrared spectroscopy characteristics. The study showed that it is possible to carry out extraction on wood attacked by fungi without significantly affecting its calorimetric properties, making it also possible its use for obtaining chemicals, such as lignin.*

KEYWORDS: *Wood, Lignin, White decay fungi, Chemical pulping.*

1. INTRODUÇÃO

Na atualidade, os sistemas de geração de energia a partir de biomassa competem com os combustíveis fósseis, sendo a madeira a biomassa mais empregada. As fábricas de celulose normalmente utilizam a madeira imprópria para produção de pasta celulósica para geração de energia. Por outro lado, há um crescente interesse pelo aproveitamento de materiais lignocelulósicos, em especial a madeira, como matéria-prima substitutiva do petróleo na geração de certos produtos químicos.

Em um país tropical, como o Brasil, é comum encontrar madeiras fungadas, sendo grande a variedade de fungos encontrados. Dentre eles, estão os fungos xilófagos que podem causar manchas e/ou apodrecimento da madeira. Os fungos manchadores normalmente provocam manchas profundas no alburno da madeira, causadas por hifas pigmentadas ou por hifas hialinas que secretam substâncias coloridas (França, 1986). Os fungos que causam podridão na madeira são basicamente de três tipos (Brazolin, 2009): fungos de podridão mole (atacam preferencialmente a celulose e as hemiceluloses e a madeira continua rígida, mas pouco resistente à flexão); fungos de podridão parda (atacam preferencialmente a celulose e as hemiceluloses e a madeira torna-se friável, quebradiça e mais escurecida que a sadia); fungos de podridão branca (atacam celulose, hemiceluloses e lignina, degradando no estágio inicial somente a lignina da parede celular, e a madeira torna-se esponjosa e mais clara que a sadia).

O fato da madeira fungada apresentar certa degradação pode ser um ponto positivo para extração de componentes de interesse, como, por exemplo, a lignina, que possui anéis aromáticos que podem ser precursores de outros produtos, tais como adesivos, resinas fenólicas, plásticos biodegradáveis, resinas epóxi, bases de formação de gel ou carvão ativo (Carrott e Carrot, 2007; El Mansouri e Salvad, 2006; Stewart, 2008). No caso de madeiras fungadas o ideal seria que a extração não interferisse significativamente em seu destino que é a de queima para geração de energia.

O objetivo deste estudo foi verificar se o resíduo obtido de uma madeira fungada submetida a dois tipos de tratamento de extração mantém as características calorimétricas iniciais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram obtidas de um fabricante de pasta celulósica amostras fungadas de caule procedentes da mesma árvore, que segundo o fabricante era um clone da espécie híbrida *Eucalyptus grandis x Eucalyptus dunnii*, de seis anos e seis meses de idade, plantada no Estado de São Paulo, tendo essas árvores densidade básica média de 507 kg/m³ e teor de lignina médio de 29 %.

De acordo com o fabricante, a amostra de caule foi cortada em discos, que foram acondicionados em sacos plásticos, quando ainda úmidos, e guardados em local coberto durante três meses. O alto teor de umidade favoreceu o ataque por fungos xilófagos. Os fungos foram identificados, pelos pesquisadores responsáveis do laboratório de árvores, madeiras e móveis do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), como fungos xilófagos de podridão branca. Havia discos aparentemente menos fungados e outros mais fungados. Os discos foram separados em dois grupos e denominados, respectivamente, *Caule A* (discos com menos de 20% de sua área atacada por fungos) e *Caule B* (discos com mais de 50% de sua área atacada por fungos).

As amostras *Caule A* e *Caule B* foram secas ao ar, tiveram as cascas retiradas e ambas foram picadas em cavacos, sendo parte dos cavacos transformada em serragem. Na fração da serragem que passou por peneira de 40 mesh (ABNT NBR 14660:2004) foram realizados os ensaios indicados na Tabela 1 e, também, efetuada análise termogravimétrica em atmosfera de nitrogênio, pelo método ASTM E1131:2008 empregando o equipamento TGA Q50 da TA Instruments, e tirados espectros de absorção no infravermelho, obtidos por reflexão total atenuada (ATR) em um espectrofotômetro com transformada de Fourier (FTIR), marca Nicolet, modelo IS10. Parte dos cavacos foi classificada segundo o método TAPPI UM 21:1991 e as frações retidas nas peneiras com diâmetro superior a 4,8 mm foram submetidas aos cozimentos soda e organosolve nas condições indicadas na Tabela 2 e na Tabela 3, respectivamente.

Tabela 1. Ensaios realizados e métodos empregados

Ensaio	Método
Lignina insolúvel	ABNT NBR 7989
Lignina solúvel	TAPPI UM250
Pentosanas	ABNT NBR 6968
Cinza	ABNT NBR 13999
Holocelulose (celulose + hemiceluloses)	Obtida por cálculo (resultado da diferença de 100 menos a soma das porcentagens de lignina insolúvel e solúvel, cinzas e extrativos em acetona)
Solúveis em água quente	Diferença de massa após contato com água quente (98 ± 2)°C durante três horas
Solúveis em soda 1%	Diferença de massa após contato com solução de água quente (98 ± 2)°C e soda 1% durante uma hora
Extrativos em acetona	ABNT NBR 14853
Teor de CHN (carbono, hidrogênio e nitrogênio)	ASTM D5373-8
Teor de enxofre	ASTM D4239-12
Poder calorífico superior e inferior	ASTM D5865-12

Tabela 2. Condições dos cozimentos soda

Variável	Valor
Temperaturas dos cozimentos	130 °C, 170 °C
Massa seca de madeira	600 g
Teor de NaOH	20 % em relação à massa seca da madeira (120 g de NaOH)
Volume de líquido no digestor	16 litros
Tempo de aquecimento até 95 °C	45 min
Tempo de degaseificação	15 min
Tempo de aquecimento até temperatura de cozimento	35 min para cozimento 130 °C 45 min para cozimento 170 °C
Tempo de cozimento	120 min
Tempo de resfriamento	60 min

Tabela 3. Condições dos cozimentos organosolve

Variável	Valor
Temperaturas dos cozimentos	130 °C
Massa seca de madeira	600 g
Teor de NaOH	20 % em relação à massa seca da madeira (120 g de NaOH)
Volume de líquido no digestor	16 litros
Tempo de aquecimento até 70 °C	30 min
Tempo de degaseificação	15 min
Tempo de aquecimento até 130 °C	45 min
Tempo de cozimento a 130 °C	120 min
Tempo de resfriamento	60 min

O resíduo sólido obtido em cada cozimento foi recolhido e lavado com água quente e depois com água fria, até atingir o pH da água. Foi determinado o rendimento dos cozimentos como sendo a razão entre a massa seca final e a massa seca inicial, expresso em porcentagem. Posteriormente, o resíduo sólido foi reduzido à serragem e na fração que passou pela peneira de 40 mesh foram analisados os teores de cinzas, de lignina insolúvel, de CHN, os poderes caloríficos superiores e inferiores, além da análise termogravimétrica e de espectros no infravermelho. Os métodos seguidos foram os já mencionados.

3. RESULTADOS

3.1. Caracterização do *Caule A* e *Caule B*

Nas Tabelas 4 e 5, são apresentados os resultados da caracterização do *Caule A* e *Caule B*.

Tabela 4. Resultados de cinzas, extrativos em acetona e solúveis em água quente e soda

Amostra	Cinza (%)	Extrativos em acetona (%)	Solúveis em água quente (%)	Solúveis em soda (%)
Caule A	0,38±0,02	0,43±0,08	3,67±0,14	13,04 ± 0,13
Caule B	0,38±0,03	0,33±0,06	2,94±0,26	13,07 ± 0,04

Tabela 5. Resultados de lignina, pentosanas e holocelulose

Amostra	Lignina insolúvel (%)	Lignina solúvel (%)	Pentosanas (%)	Holocelulose (%)
Caule A	24,61 ± 1,60	2,97±0,59	15,1±0,07	71,98 ± 1,22
Caule B	23,65 ± 1,10	3,27±0,18	15,0±0,14	72,82 ± 0,80

As amostras *Caule A* e *Caule B* apresentaram basicamente os mesmos valores de cinzas e de solúveis em soda 1%. Quanto aos valores de extrativos em acetona e solúveis em água quente, a amostra fungada apresentou valores mais baixos, mas a diferença encontrada não é relevante.

Analisando os dados na Tabela 5, nota-se que não foram observadas diferenças significativas nos teores médios de lignina insolúvel. No entanto, é possível dizer que o ataque de fungos provocou uma diminuição do teor de lignina insolúvel, caso se considere a média dada pelo fornecedor das amostras para madeira de clones saudáveis (29 %). Segundo França (1986), o conteúdo de lignina diminui à medida que a amostra está mais fungada. Também, de acordo com Kirk e Highley (1973), a madeira atacada por fungos de podridão branca pode ter seu conteúdo de lignina reduzido em até 70 %. Por outro lado, para as amostras de *Caule A* e *Caule B*, os valores de holocelulose estão na faixa encontrada por Duarte *et al.* (2000), que é de 69 % até 77 %, em seus estudos com várias espécies de eucalipto.

Na figura 1, são apresentados os espectros no infravermelho das amostras *Caule A* e *Caule B*. As amostras apresentaram o mesmo padrão espectral. Considerando a faixa do espectro e fazendo um paralelo das bandas encontradas nesta faixa com as encontradas no estudo de Xu *et al.* (2013) para amostra de bambu com fungos de podridão branca e parda, para as quais atribuiu modos de vibração, tem-se: a banda em 1509 cm⁻¹ atribuída a vibrações do tipo C=C do esqueleto aromático presente na lignina e as bandas em 1735 cm⁻¹, 1373 cm⁻¹, 1156 cm⁻¹ e 898 cm⁻¹ atribuídas a modos vibracionais da celulose e hemiceluloses.

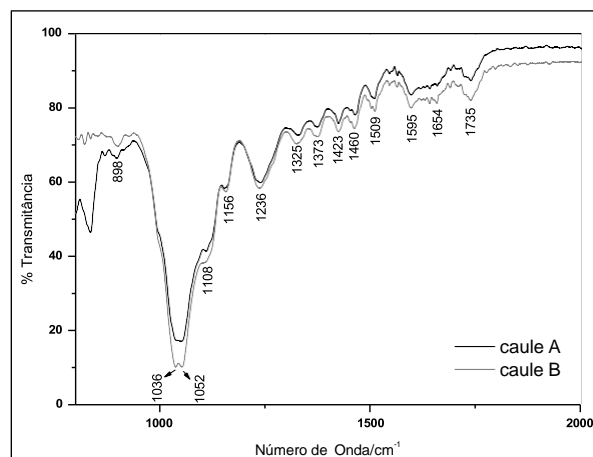


Figura 1: Espectrograma no infravermelho das Amostras: Caule A (—) e Caule B (---).

Calculando a razão entre a intensidade das bandas dos carboidratos e da lignina para as amostras *Caule A* e *Caule B*, têm-se os valores apresentados na Tabela 6. Aparentemente não há diferença entre os valores encontrados, uma vez que os valores obtidos tanto para teor de lignina quanto para o teor de holocelulose (Tabela 5) são semelhantes, em ambas as amostras.

Tabela 6. Razão de intensidade das bandas de carboidratos e da lignina para as amostras analisadas

	Amostra	
	Caule A	Caule B
I1735/I1509	1,1	1,2
I1373/I1509	1,6	1,5
I1158/I1509	2,9	2,8
I898/I1509	0,4	0,5

3.2. Caracterização das frações sólidas dos cozimentos

Na Tabela 7, são apresentados os rendimentos dos cozimentos efetuados e os teores de cinzas e de lignina insolúvel nas frações sólidas obtidas.

No cozimento soda, os rendimentos diminuíram com a temperatura, como era esperado. No caso do *Caule B* esta diminuição é mais acentuada, provavelmente por ele apresentar maior porosidade. No cozimento organosolve o *Caule A* e o *Caule B* apresentaram rendimentos próximos.

Nas frações sólidas dos cozimento os teores de cinzas são maiores do que os das amostras iniciais (Tabela 4), provavelmente devido a agentes de cozimento que não foram eliminados na operação de lavagem

Na condição mais amena de cozimento (130°C), a porcentagem da lignina dissolvida fica na faixa de 5% a 12%. No caso do cozimento soda, na condição mais drástica (170°C) a porcentagem lignina dissolvida foi em torno de 34%.

Tabela 7. Cinzas e lignina insolúvel nas frações sólidas e rendimentos dos cozimentos

Amostra	Cinza (%)	Lignina insolúvel (%)	Rendimento (%)
Caule A -soda 130 °C	1,69±0,02	23,3±0,92	81,75
Caule A -soda 170 °C	1,66±0,04	16,3±0,21	71,38
Caule B -soda 130 °C	1,55±0,01	21,7±0,47	83,22
Caule B -soda 170 °C	1,50±0,02	15,5±0,31	65,89
Caule A - organosolve 130 °C	1,78±0,01	21,7±0,47	82,52
Caule B - organosolve 130 °C	1,52±0,01	22,0±0,76	81,36

Na Tabela 8, são apresentados os valores obtidos para os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre, poder calorífico superior e poder calorífico inferior para as amostras *Caule A* e *Caule B* e para as frações sólidas de cozimentos. O ataque dos fungos pouco influencia esses valores. Os cozimentos causaram uma pequena diminuição nos valores de carbono e nitrogênio e por conseguinte dos poderes caloríficos superiores e inferiores. Ainda, os valores obtidos para as frações sólidas dos cozimentos são muito semelhantes entre si.

Os resultados apresentados na Tabela 8 estão dentro de faixas de valores encontrados na literatura para madeira não fungada. Neves *et al.* (2013), em seu estudo usando caule de clones de eucalipto de 4,5 anos e 5,5 anos para produção de biomassa, encontrou para carbono o teor de 47,89 (4,5 anos) e 45,26 (5,5 anos), para hidrogênio o teor de 6,69 (4,5 anos) e 5,78 (5,5 anos) e para enxofre e nitrogênio valores na faixa de 0,019 a 0,063 e 0,62 a 0,470, respectivamente, considerando as duas idades. No caso do poder calorífico superior, Quirino *et al.* (2004), em seu trabalho com várias espécies de caule de eucalipto, encontrou

valores na faixa de 17,59 MJ/kg a 20,99 MJ/kg. Desta forma, pode ser observado que os cozimentos efetuados não afetaram significativamente o potencial do material para obtenção de energia.

Tabela 8. Teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre e poder calorífico superior e inferior.

Amostras	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Enxofre (%)	Poder calorífico superior (MJ/kg)	Poder calorífico inferior (MJ/kg)
Caule A	48,6	6,64	<0,3	<0,1	19,47 ± 0,11	18,04 ± 0,11
Caule B	48,8	6,65	<0,3	<0,1	19,52 ± 0,11	18,09 ± 0,11
Caule A - soda 130 °C - fração sólida	47,8	6,24	<0,2	<0,1	17,42 ± 0,11	15,97 ± 0,11
Caule B - soda 130 °C - fração sólida	47,6	6,51	<0,2	<0,1	17,43 ± 0,11	15,93 ± 0,11
Caule A - organosolve 130 °C - fração sólida	47,5	6,45	<0,2	<0,1	17,37 ± 0,11	15,89 ± 0,11
Caule B - organosolve 130 °C - fração sólida	47,4	6,47	<0,2	<0,1	17,41 ± 0,11	15,94 ± 0,11

Nota: Os resultados referem-se à base seca.

Na Figura 2, são apresentados os gráficos da análise termogravimétrica para as amostras de *Caule A*, *Caule B* e as frações sólidas do cozimento soda a 130 °C e organosolve a 130°C.

As curvas termogravimétricas das amostras *Caule A* e *Caule B* basicamente coincidem até 400°C, após esta temperatura a não coincidência se deve ao fato de se ter usado para o caule B atmosfera de nitrogênio e para o caule A de ar sintético. Esta coincidência indica que o ataque dos fungos não interferiu no resultado e que não ocorreu mudança significativa da composição química da madeira, fato confirmado pelos resultados obtidos na análise química dessas amostras. As curvas termogravimétricas dos resíduos dos cozimentos, efetuadas em atmosfera de nitrogênio, também coincidem e são semelhantes às do *Caule A* e *Caule B*.

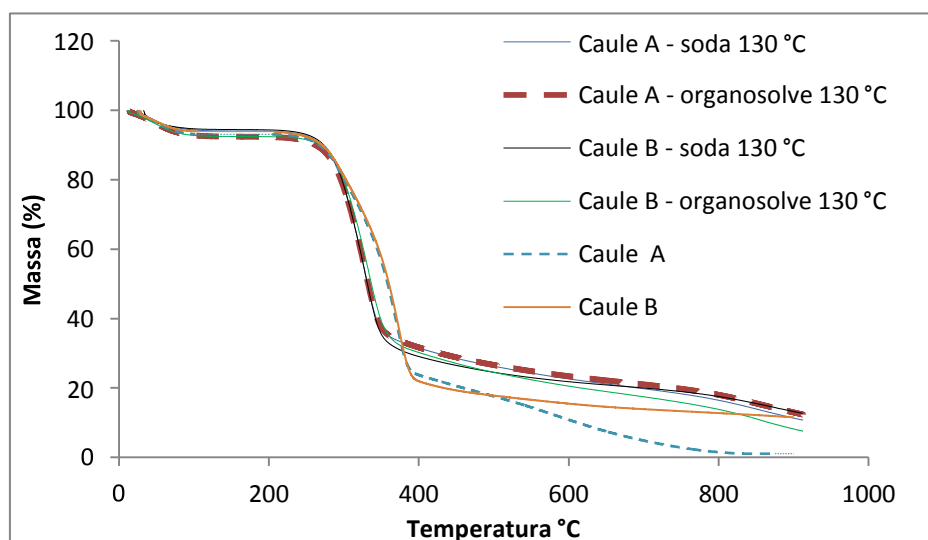


Figura 2. Análise termogravimétrica do Caule A e do Caule B e das frações sólidas dos cozimentos

Na Figura 3 são apresentados os espectros FTIR-ATR das frações sólidas dos cozimentos soda a 130 °C e dos cozimentos organosolve a 130 °C, na região entre 800 cm^{-1} e 2000 cm^{-1} . A atribuição das bandas mais representativas foi realizada de acordo com Faix (2008, p 92-93) para faia e picea e bambu; com Via *et al.* (2011) para pinus e com Xu *et al.* (2013) para bambu degradado por fungos de podridão branca e parda.

Analisando a Figura 3, observa-se que todas as amostras têm o mesmo padrão espectral na região estudada. Por outro lado, comparando os espectros obtidos para as frações sólidas do

cozimento (Figura 3) com os espectros do *Caule A* e do *Caule B* (Figura 1), observa-se que as intensidades das bandas atribuídas à lignina diminuem após cozimento, o que era esperado uma vez que parte da lignina foi removida durante o cozimento.

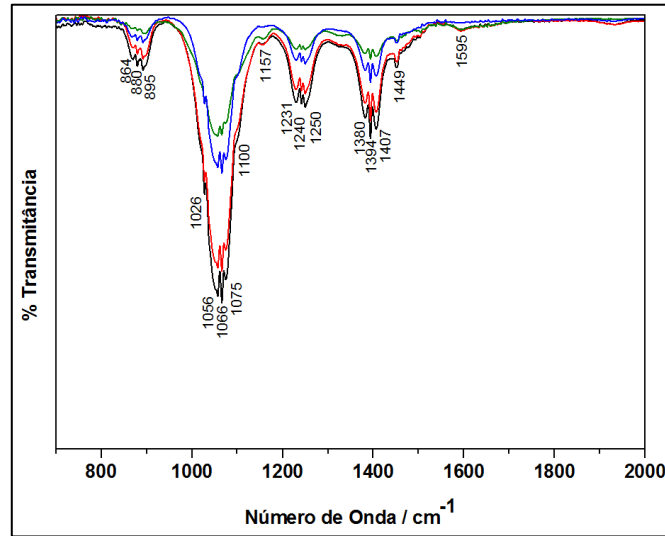


Figura 3. Espectrograma no infravermelho das frações sólidas dos cozimentos: Caule A - soda 130°C (azul); Caule B - soda 130°C (preto), Caule A - organosolve 130°C (vermelho) e Caule B - organosolve 130°C (verde).

4. CONCLUSÕES

A biomassa não aproveitável pela indústria celulósica, além de ser utilizada para geração de energia, tem potencial de aplicação para obtenção de matérias-primas que podem ser usadas para geração de bioprodutos. Nas condições do estudo, mostrou-se que é possível efetuar extrações em madeira fungada sem interferir significativamente em suas propriedades calorimétricas. Empregando condições brandas de cozimento, é possível obter um resíduo que pode ser direcionado para queima e uma fração líquida da qual se pode isolar produtos de interesse, como a lignina.

5. BIBLIOGRAFIA

BRAZOLIN, S. *Biodeterioração, anatomia do lenho e análise de risco de queda de árvores de Tipuana, Tipuana (Benth.) O. Kuntze, nos passeios públicos da cidade de São Paulo, SP*. Piracicaba, 2009. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo.

CARROTT, S.P.J.M.; CARROTT, R.M.M.L. Lignin-from natural adsorbent to activated carbon: a review. *Bioresource Technology*, v.98, p.2301-2312, 2007.

DUARTE, J.C.; STURION, J.A.A.; VICTÓRIA, R.C.; SHIMIZU, J.Y. Características de madeira de algumas espécies de eucalipto plantadas no Brasil. Colombo: Embrapa Florestas, 2000, 113p.

EL MANSOURI, N.E.; SALVADÓ, J. Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: application to lignosulfonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins. *Industrial Crops and Products*, v.24, p.8-16, 2006.

FAIX, O. Fourier transform infrared spectroscopy. In: *Methods in lignin chemistry*. Berlin (Germany), 2008. cap.4.1.

FRANÇA, M.A. Agentes destruidores da madeira. In: LEPAGE, E.S. (Coord.). *Manual de preservação de madeiras*. São Paulo : IPT, 1986. v.1, p.99-113. (IPT - Publicação, 1637).

KIRK, T.K.; HIGHLEY, T.L. Quantitative changes in structural components of conifer woods during decay by white - and brown-rot fungi. *Phytopathology*, v.63, p.1338-1342, 1973.

NEVES, T.A.; PROTÁSIO, T.P.; TRUGILHO, P.F.; VALLE, M.L.A.; SOUSA, L.C.; VIEIRA, C.M.M. Qualidade da madeira de clones de Eucalyptus em diferentes idades para a produção de bioenergia. *Amazonian Journal of Agricultural and Environmental Sciences*, v.56, n.2, p.139-148, 2013.

QUIRINO, W.F.; VALE, A.T.; ANDRADE, A.P.A.; ABREU, V.L.S.; AZEVEDO, M.C.S. Poder calorífico da madeira e de resíduos lignocelulósicos. *Biomassa & Energia*, v.1, n.2, p.173-182, 2004.

STEWART, D. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. *Industrial Crops and Products*, v.27, p.202-207, 2008.

XU, G., WANG, L., LIU, J., WU, J. FTIR and XPS analysis of the changes in bamboo chemical structure decayed by white-rot and brown-rot fungi. *Applied Surface Science*, v.280, p.799-805, 2013.

VIA, B.K.; FASINA, O.; PAN, H. Assessment of pine biomass density through mid-infrared spectroscopy and multivariate modeling. *Bioresources*, v.6, n.1, p.807-822, 2011.