

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Instituto de Florestas
Curso de Engenharia Florestal
Monografia

Caracterização química da madeira de *Eucalyptus pellitta* e *Pinus taeda* com extratos e sem extratos por infravermelho.

Kelysson de Freitas Amparado

Seropédica, RJ
2006

RESUMO

O presente trabalho permitiu observar a contribuição dos extrativos na análise de madeiras por espectroscopia no infravermelho das madeiras de *Pinus taeda* e *Eucalyptus pellitta*. Os espectros foram registrados com madeira livres de extrativos e com extrativos. Os espectros foram abalizados na faixa de 2000 a 1000 cm^{-1} e os sinais atribuídos segundo a literatura. Foi possível verificar a relação de unidade composicional da lignina para PSE/PCE com valores de 0,45 e 0,39 respectivamente, e ESE/ECE com valores de 0,25 e 0,37 respectivamente. Também se verificou a presença de substâncias com grupo funcional acetoxílicos na região de 1734 para todas as madeiras com e sem extrativos. Esta análise levou-nos a verificar que os componentes químicos solúveis do *Eucalyptus* não interferem significativamente na análise da lignina de ECE.

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Instituto de Florestas
Curso de Engenharia Florestal

Caracterização química da madeira de
Eucalyptus pellitta e *Pinus taeda* com extratos
e sem extratos por infravermelho.

Kelysson de Freitas Amparado

Monografia
apresentada ao Curso
de Engenharia
Florestal, Instituto
de Florestas da
Universidade Federal
Rural do Rio de
Janeiro.
Orientador: Prof.
Dr. Heber dos Santos
Abreu.

Seropédica
2006

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FLORESTAS
CURSO DE ENGENHARIA FLORESTAL

KELYSSON DE FREITAS AMPARADO

Monografia submetida ao Curso de Engenharia Florestal como requisito parcial para obtenção do grau de Engenheiro Florestal pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

Dr. Heber dos Santos Abreu - Orientador

Dr. Alexandre Monteiro de Carvalho - Titular

Eng. Florestal Hulda Rocha e Silva - Suplente

ABSTRACT

The present research allowed to observe the extractive contribution on wood analysis by infrared spectroscopy of the *Pinus taeda* e *Eucalyptus pellitta* woods. The spectra were reiterated with free wood extractive and with extractives wood. The range spectral between 2000 to 1000 cm^{-1} was analyzed and the band attributed according to literature. The ratio between compositional unit was verified second the following values of 0,45 and 0,39 (PSE/PCE) respective, and ESE/ECE witch values of 0,25 and 0,37. It was identified acethoxyl group by the band at 1734 cm^{-1} in all woods. This analysis took us to verified that the soluble wood components of *Eucalyptus* do not interfere deeply on lignin analysis.

Key-words: extractive, lignin, infrared.

Agradecimentos

Agradeço todos os dias ao Pai, a Deus, à Jah.

Aos técnicos da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro e aqueles da Fundação Osvaldo Cruz os quais me deram grande apoio quanto a realização das pesquisas e testes.

Agradeço ao esforço de minha Família por todos os dias de batalha para atenderem as minhas necessidades longe de casa.

Ao Prof. Heber dos Santos Abreu por ter se dedicado grande parte do seu tempo para as realizações de tarefas conjuntas na área da Química da Madeira, passando-me segurança, experiência profissional e, sobretudo, a confiança e amizade inigualável de um grande pesquisador.

Ao Prof. Alexandre Monteiro pelo incentivo e amizade no término da graduação e posterior ingresso no mestrado, dando-me a oportunidade de aprimorar conhecimentos junto a sua pessoa.

Àquelas pessoas, que ficaram felizes ao presenciarem algum sucesso objetivado ao longo do curso.

A banda, família, irmandade Tríplice Aliança, que através de um reggae de reivindicações, clamores e muita cobrança contra este cenário babilônico, me trouxeram muita garra sempre: "lutando, insistindo, persistindo, nunca desistindo até alcançar este degrau de hoje."

A todos meus alunos de monitoria que durante dois anos me levaram a tomar uma posição séria e, sobretudo, muito gratificante quanto da atuação na área do ensino.

O meu muito obrigado!

Sumário

1	
Introdução.....	
.....	
.....	8
2-	
Objetivo.....	
.....	
.....	
3-Material e	
Métodos.....	
.....	
.....	11
3.1.Descrição do	
material.....	
.....	
.....	
3.2.Metodologia de	
ensaios.....	
.....	
.....	
4-Resultados e	
Discussão.....	
.....	
.....	16
5-	
Conclusão.....	
.....	
.....	25
6-Referências	
Bibliográficas.....	
.....	
.....	26

INTRODUÇÃO

Atualmente no setor florestal a caracterização de madeiras segundo suas composição físico, química e anatômica é de extrema importância para se utilizá-las nos setores tecnológico e industrial (fabricação de pasta celulósica), nas áreas medicinais, farmacêutica e também na nutrição animal; na área patológica e entomológica e ainda outras subáreas.

Os extrativos são substâncias as quais podem ser removidas através de solventes naturais, como água, acetona, álcool, benzeno, éter, etc. Exemplos de extrativos solúveis em água, acetona e álcool são açúcares, ácidos, taninos, fenóis, tropolonas e polifenóis. Exemplos de extrativos solúveis em benzeno e éter são graxas, ceras, resinas e terpenos.

Particularmente foi dada importância maior na linha de produção de pasta celulósica a fim de prevermos uma estreita relação entre a presença de extrativos, os componentes constitucionais das ligninas, e sua posterior remoção nas fases de digestão e branqueamento da pasta de celulose.

Diversas são as formas em que os extrativos podem influenciar nas operações de polpação da celulose. Por exemplo, alguns extrativos, como as dihidroquercetinas, podem inibir a polpação sulfito de Douglas-fir e Western larch (GARDNER, 1960). Outro importante extrativo, ácido plicático, é ao mesmo tempo corrosivo como aumenta a demanda química por

neutralização cáustica na polpação kraft. (BARTON and MACDONALD, 1971).

Dentre os constituintes da madeira (celulose, hemiceluloses, lignina, cinzas e extrativos), as ligninas representam o segundo polímero natural mais abundante encontrado na Terra, depois da celulose (JUNG, 1998), respondendo por 25 a 30% da biomassa terrestre. Em tecidos maduros da madeira, varia de 18 a 38% (SARKANEM, 1963).

Lignina é um componente polimérico fenólico tridimensional de ligações cruzadas, com propriedade cimentante da parede celular, característico de tecidos de plantas lenhosas, se apresentando com alto peso molecular e constituído pelas unidades básicas dos álcoois p-cumarílico, coniferílico e sinapílico (LATORRACA & ABREU, 1997). (Figura 1). Durante o desenvolvimento celular, a lignina é incorporada como último componente da parede celular, interpenetrando as fibrilas e fortalecendo a parede (FENGEL E WEGENER, 1984), ocorrendo assim a lignificação.

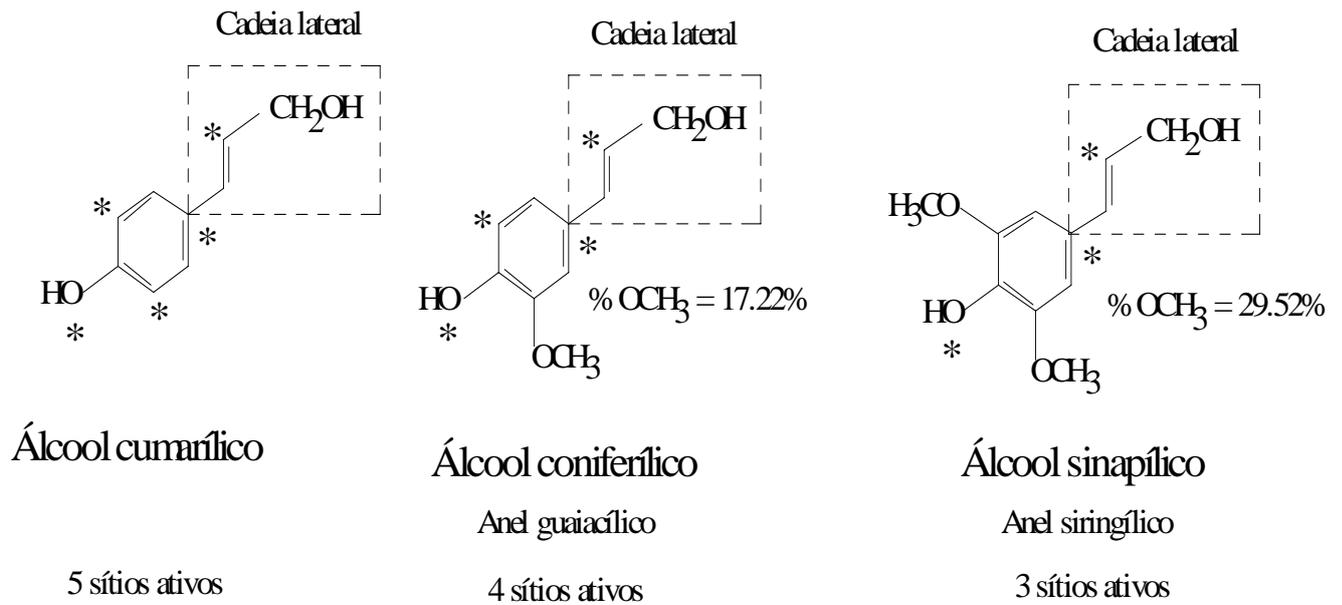


Fig.1. Precursores da lignina e respectivos sítios reativos (*).

A lignina é uma molécula muito complexa e de difícil caracterização (CARBALLO, 1990). Segundo FUKUSHIMA & HATFIELD (2003), é um polímero que tem como precursores os álcoois pára-coumarílico, coniferílico e sinapílico, também chamados de monolignóis, que se interligam numa malha complexa, resistente à hidrólise ácida e alcalina e a vários complexos enzimáticos. Quando estes monolignóis são incorporados à lignina, são chamados p-hidroxifenil, guaiacil e siringil, respectivamente (RAES et al., 2003).

A deposição de lignina proporciona à parede celular considerável resistência e rigidez. Essa lignificação também pode ser induzida por uma infecção ou ferida, para

proteger os tecidos das plantas contra o ataque de patógenos (RAES et al., 2003).

A composição da lignina varia significativamente entre as espécies, dentro da espécie e também na mesma planta, pois há variações de célula para célula de acordo com a localização da parede celular, conforme o estágio de desenvolvimento da célula e do tecido, e ainda com a influência de estresses ambientais (CAMPBELL E SEDEROFF, 1996, citados por STUART-GUIMARÃES et al., 2003).

Possui propriedades aglutinantes que dão consistência fibrosa às madeiras, revestindo as células do xilema, onde realizam função mecânica e de sustentação (BROWINIG, 1967).

Embora isto seja vital para as plantas, a lignina depositada na parede celular age negativamente no processo de produção de pasta celulósica, sendo necessário sua prévia retirada da madeira. Segundo JUNG & NI (1998), o grande custo, a complexidade e a poluição, associados a esse processo, são derivados dessa remoção para a produção de papéis de qualidade.

A lignificação é um processo altamente regulado decorrente da biossíntese das ligninas (VOM ENDT et al., s.d.), que começa nas células da parede primária e na lamela média, se estendendo sobre a parede secundária em direção ao lúmen (DONALDSON, 2001) (figura 2).

PAREDE CELULAR DE UM TRAQUEÓIDE

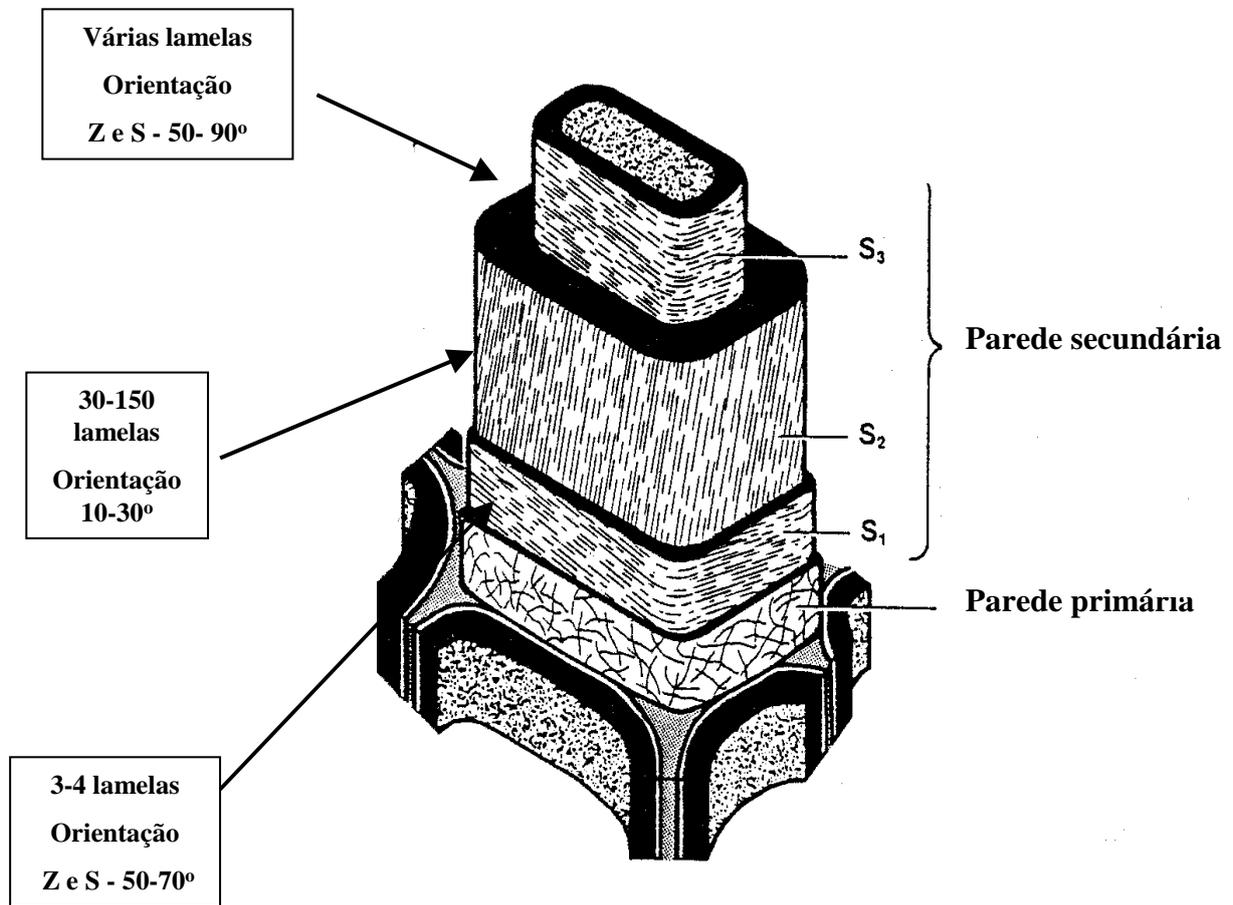


Figura 2 - Estrutura anômica da parede celular.

Muitas pesquisas estão sendo feitas para reduzir a quantidade de lignina na madeira ou para modificar sua estrutura de modo a facilitar o processo de produção de papel (JUNG & NI, 1998). Segundo VOM ENDT et al. (sem data), vários trabalhos têm descrito o isolamento e caracterização de genes codificadores de enzimas envolvidas na rota da biossíntese das ligninas. As enzimas consideradas específicas da síntese de ligninas são a cinamoil-CoA redutase (CCR) e cinamil álcool desidrogenase (CAD), sendo que o gene *cad*, que codifica a CAD, é apontado como alvo para a manipulação genética (STUDART-GUIMARÃES et al., 2003). VOM ENDT et al (sem data) isolaram e caracterizaram o gene codificador da enzima álcool cinâmico desidrogenase (CAD) de *Eucalyptus saligna*, e observaram que, por intermédio das seqüências isoladas, plantas de *E. saligna* com perfis modificados de ligninas podem ser obtidos através da redução da atividade da CAD pela expressão, em orientação antisensi, da seqüência *cad*, o que leva à formação de ligninas de composição alterada, mais facilmente separáveis pelos métodos normalmente utilizados na produção de polpa de celulose e papel.

Pesquisadores através da engenharia genética, desenvolveram pesquisas com intuito de produzir plantas com reduzido teor de lignina, ou com lignina que pode ser mais facilmente extraída (LANG, 2004). Segundo CHIANG E FUNAOKA (1990) (citados por STUDART-GUIMARÃES et al., 2003), foi observado que, na

natureza, madeiras cuja lignina é rica em subunidades sinapil são mais facilmente degradadas durante a produção da polpa celulósica.

3 - Objetivo

O atual trabalho tem como principal objetivo, a caracterização químicas das madeiras de *Eucaliptus pellitta* e *Pinus taeda* ao passo que pesquisadores através da engenharia genética, desenvolveram pesquisas no intuito de produzir plantas com reduzido teor de lignina, ou com lignina que pode ser mais facilmente extraída (LANG, 2004). Segundo CHIANG E FUNAOKA (1990) (citados por STUDART - GUIMARÃES et al. , 2003), foi observado que, na natureza, madeiras cuja lignina é rica em subunidades sinapil são mais facilmente degradadas durante a produção da polpa celulósica.

3-MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Descrição do material

O material utilizado foi coletado nas proximidades do Instituto de Florestas dentro da área da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - UFRRJ, município de Seropédica, estado do Rio de Janeiro, sendo utilizados

amostras em disco de *Eucalyptus pellitta* e *Pinus taeda*.

3.2. Metodologia de ensaios

- Determinação e quantificação de lignina

Para se determinar as relações dos tipos de lignina presentes nas espécies em estudo, foram realizados em laboratório os seguintes procedimentos:

• Obtenção da madeira livre de extrativos:
para cada espécie foram retirados, com a utilização de uma motosserra, cinco discos de aproximadamente 30 mm, que posteriormente foram descascados, cavaqueados e levados para o moinho de martelo na serraria. Em laboratório, tal material foi selecionado em peneira granulométrica por aproximadamente 20 minutos (Figura 3) para uma maior homogeneização das partículas.



Figura3. Peneira granulométrica.

As partículas de madeira de menores dimensões passaram por um processo de extração contínua a quente (Figura 4), sendo as classes de extrativos retiradas da madeira segundo a diferença de polaridade dos seguintes reagentes utilizados:

- 1- Hexano
- 2 - Acetato de etila
- 3 - Metanol
- 4- Água.



Figura 4.
Aparelhagem de extração contínua.
(Balão volumétrico +
extrator de Soxhlet + condensador de bolas)

Depois de obtida a madeira livre de extrativos, o material foi levado ao moinho de bolas (figura 5) permanecendo por um período de 15 (quinze) dias, para cada espécie; posteriormente o material foi mantido em um dessecador, na presença de KOH, por dois dias.



Figura 5. Moinho de bolas



Figura 6. Sistema de moagem desmontado

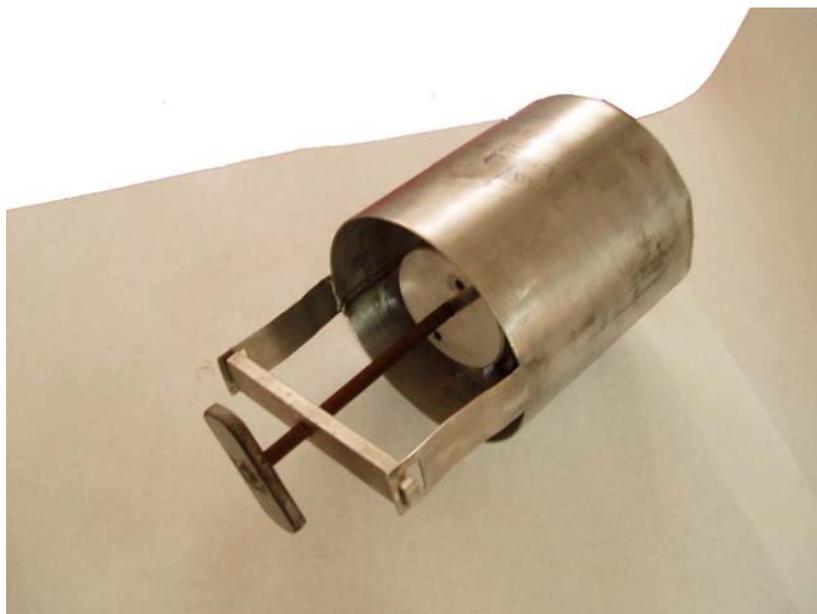


Figura 7. Sistema de moagem montado.

• Espectroscopia no Infravermelho: os espectros no infravermelho (Abreu, 1990) das ligninas de cada espécie, foram realizados na Fundação Osvaldo Cruz, sendo comparados com os espectros das madeiras livres de extrativos, objetivando-se identificar o tipo de lignina presente no material de estudo. Foram observados os principais sinais: 3500 cm^{-1} , $3000\text{-}2980\text{ cm}^{-1}$, 1740 cm^{-1} , 1690 cm^{-1} , 1670 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1328 cm^{-1} e 1268 cm^{-1} (Browning, 1967).

As intensidades de absorção em 1500 cm^{-1} (vibração do anel aromático), foram determinadas através do método de linha base. Tal sinal foi utilizado como referência interna

por depender menos dos substituintes aromáticos.

Os espectros das madeiras foram registrados em pastilhas de KBr a partir de 2mg de cada material correspondente (madeiras pré-extraídas com acetona, e a seguir com uma solução de NaOH 1%) para 300mg de KBr. Os espectros foram registrados em aparelho de espectrometria no IV por transformada de Fourier, Perkin-Elmer.

5-RESULTADOS E DISCUSSÃO

Entende-se que a faixa entre 2000 a 1000 cm^{-1} corresponde à região mais representativa do espectro. Foram atribuídos os sinais e as intensidades foram calculadas com base no sinal em 1500 cm^{-1} (Vibração do anel aromático) como referência interna, já que este representa a única absorção do espectro que não sofre perturbações dos substituintes do anel. Os espectros foram normalizados com correção da linha base. As intensidades foram calculadas usando o método de linha base de cada sinal. Uma tabela de comparação entre diferentes números de onda e para cada amostra analisada foi elaborada (Tabela 1.).

A madeira com extrativo apresenta uma composição química diversificada com tipos diferentes de classe de substâncias solúveis.

Essas substâncias muitas vezes contribuem para a variação da intensidade de alguns sinais. Neste contexto é esperado que a madeira sem extrativo tenha apenas a influência da celulose e da hemicelulose principalmente na região entre 1500 a 1000 cm^{-1} . A tabela 1 apresenta as atribuições dos respectivos sinais.

cm-1	Atribuições	PCE	PSE	ECE	ESE
1738-1709	Estiramento de C=O em cetonas não conjugadas, de grupo éster (frequentemente de carboidratos) e grupos ácidos carboxílicos.	1734	1734	1738	1734
1460-1470	Deformação assimétrica em -CH ₃ e -CH ₂ -CH ₂	1457	1457	1456	1458
1422-1430	Vibração do esqueleto aromático combinado com deformação no plano de C-H influenciado pela substituição do anel.	1424	1422	1424	1419
1365-1370	Estiramento de C-H alifático de -CH ₃ -CH ₃	1373	1372	1371	1372
1325-1330	Respiração do anel siringílico com contribuição do estiramento de C=O e de estruturas condensadas.	1319	1319	1317	1326
1266-1270	Respiração do anel guaicílico com contribuição do estiramento de C=O.	1263	1259	1263	1242

Tabela 1. Atribuição dos sinais no infravermelho das ligninas de *Eucalyptus pellitta* com extrativos (ECE) e sem extrativos (ESSE) e *Pinus Taeda* com extrativos (PCE) e sem extrativos (PSE).

A intensidade relativa calculada foi usada para relacionar a interferência de grupos funcionais sobre as intensidades de sinais dos espectros. A amostra PCE mostrou que a maioria dos sinais possui intensidade superior aos sinais do espectro PSE. Em 1734 cm⁻¹ que

caracteriza a presença de carbonila de vários grupos funcionais, deve-se a presença de substâncias principalmente da hemicelulose (galactoglicomananas - Hemicelulose de coníferas) que possui grande quantidade deste grupo ligados ao C-2 e C-3 (Figura 6).

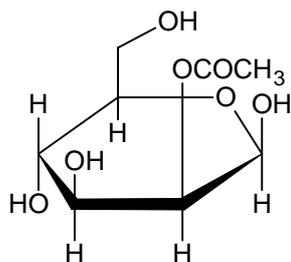
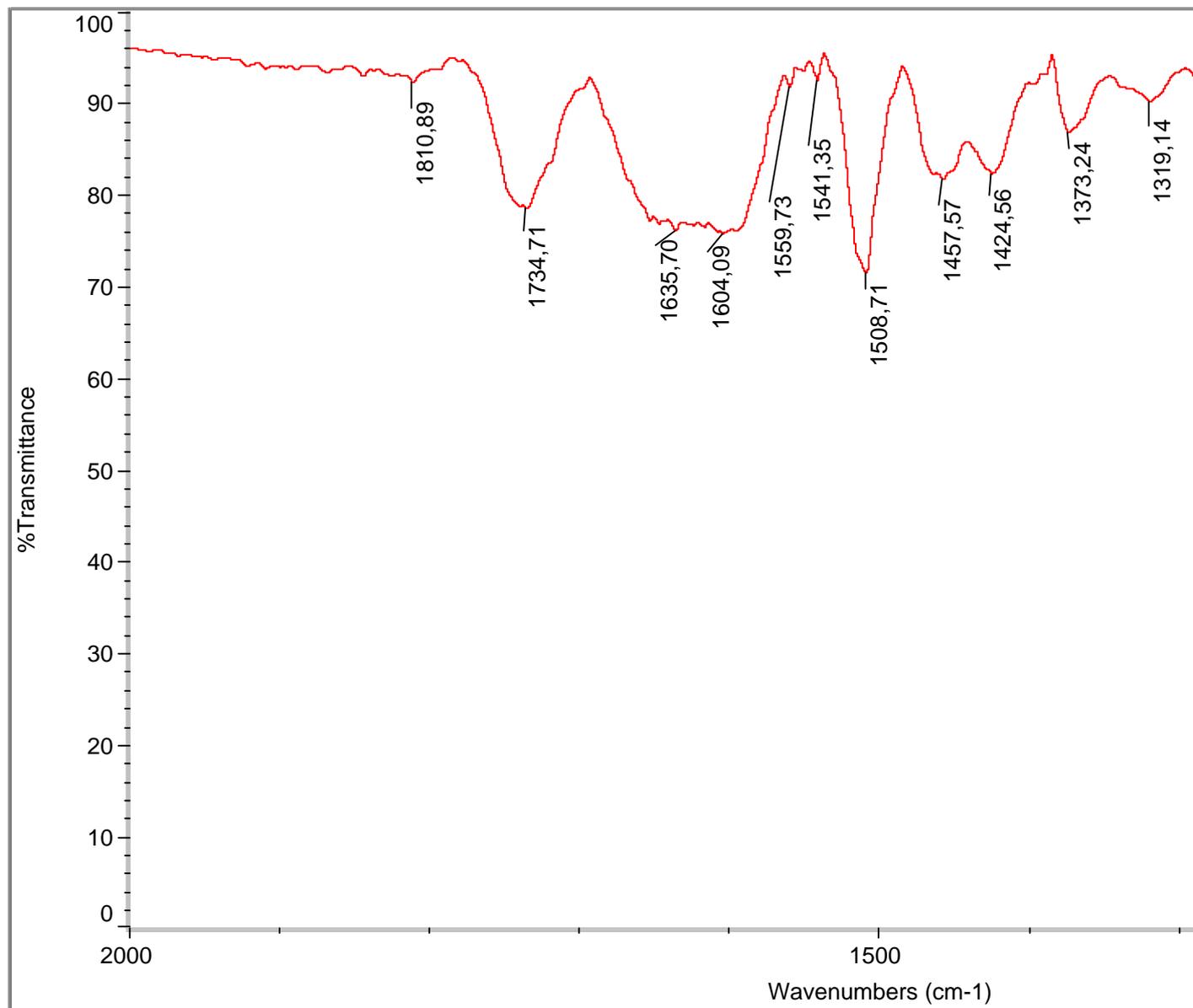


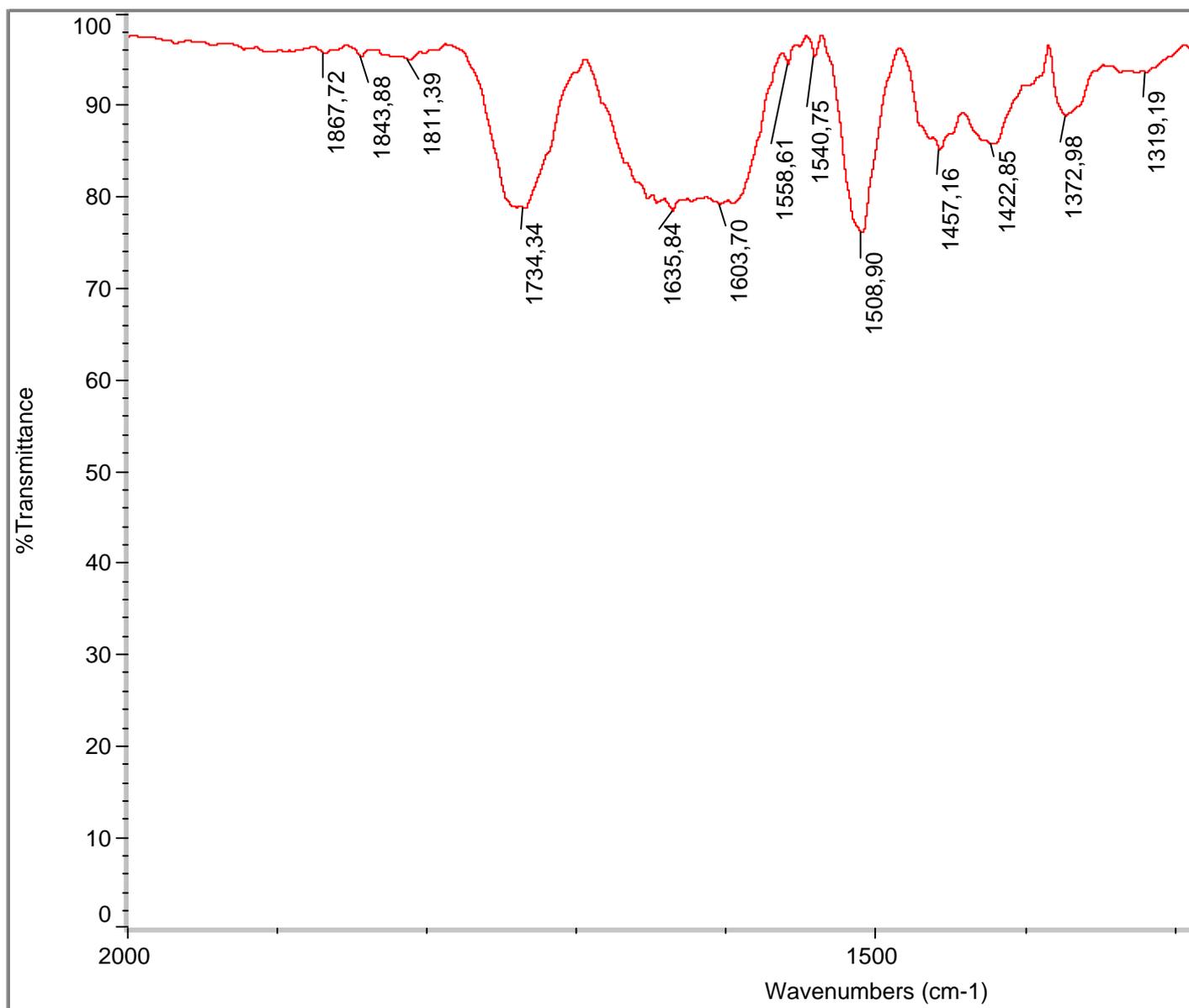
Figura 6. Estrutura de uma unidade de β - manose (Unidade da galactoglicomananas) com substituinte acetoxílico no carbono 2.

Os sinais em $1325-1330\text{ cm}^{-1}$ e $1266-1270\text{ cm}^{-1}$ foram também afetados por este grupo funcional. O aumento das intensidades destes sinais provavelmente deve-se a presença da contribuição de grupos carbonílicos, e/ou de substâncias aromáticas simples que possuem semelhantes padrões de substituição do anel aromático (Espectro 1 e 2). A razão entre esses sinais para PCE foi de 0,39, enquanto no espectro de PSE apresentou a razão de 0,45, indicando que há maior concentração de unidades guaiacila do que siríngila na lignina desta madeira, o que não está de acordo com a composição de ligninas de coníferas.

Espectro 1 - Infravermelho de PSE



Espectro2 - Infravermelho em PCE



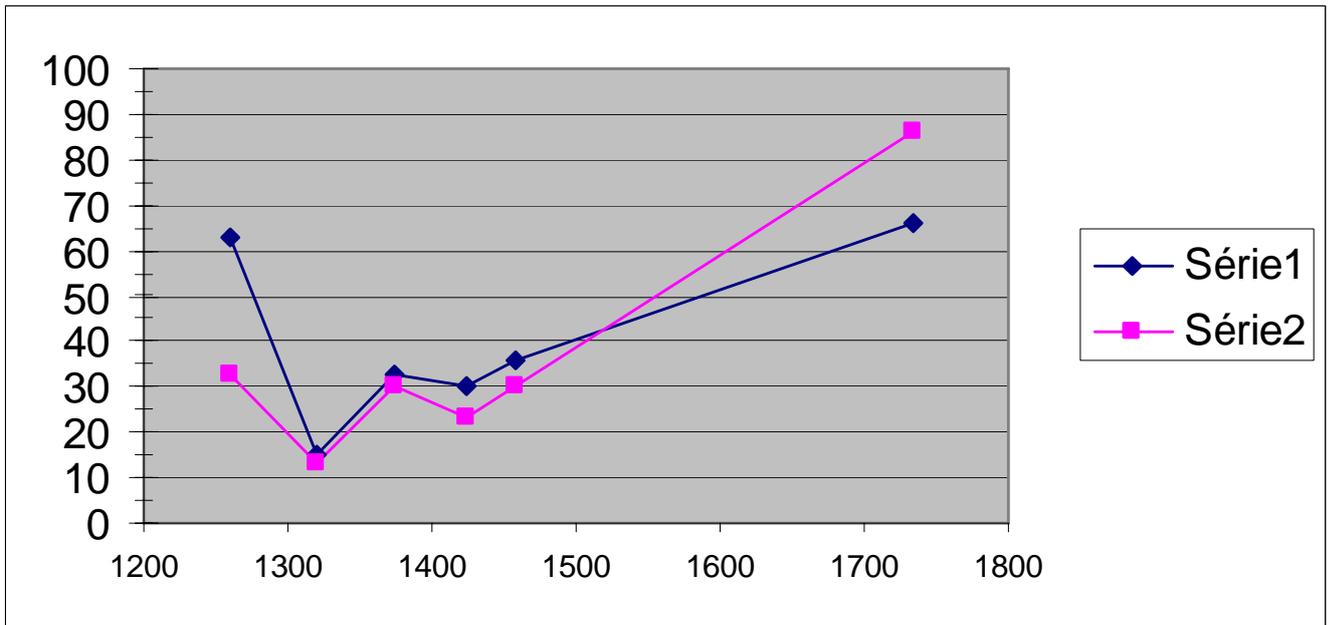


Figura 3. Comparação gráfica das intensidades dos sinais dos espectros de PCE e PSE

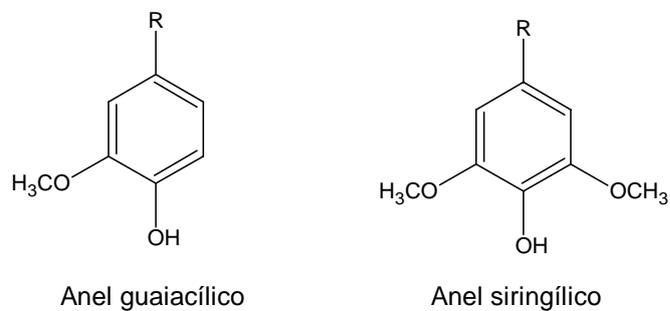


Figura 4. Estruturas que contribuem para absorção entre 1330-1260 cm

A análise dos Espectros de *Eucalyptus* mostrou que o sinal em 1734-1738 apresenta-se

com intensidade que ultrapassa o valor de 100%. Talvez isso se deva a presença de grande quantidade de elagitanino cuja unidade básica é formada pelo ácido elágico, substância química notável encontrada com muita freqüência no gênero *Eucalyptus*, enquanto em *Pinus* essa variação foi bem menor (Figura 8). É possível verificar na estrutura química de uma molécula do ácido elágico grande ocorrência de grupo funcional acetoxílico

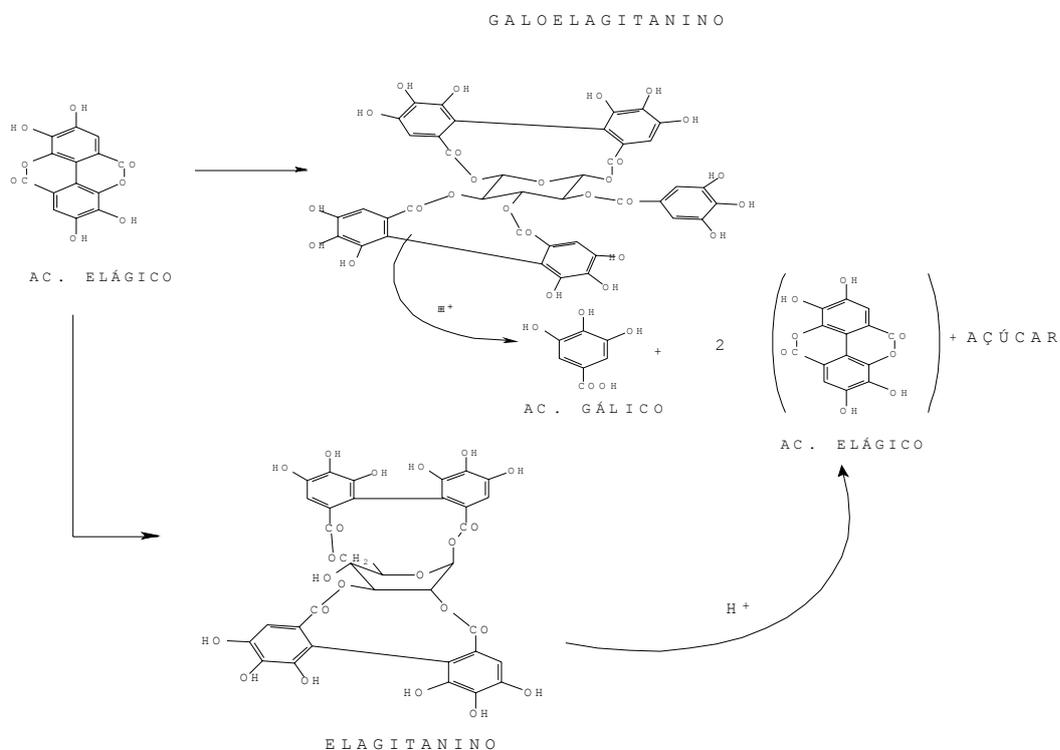
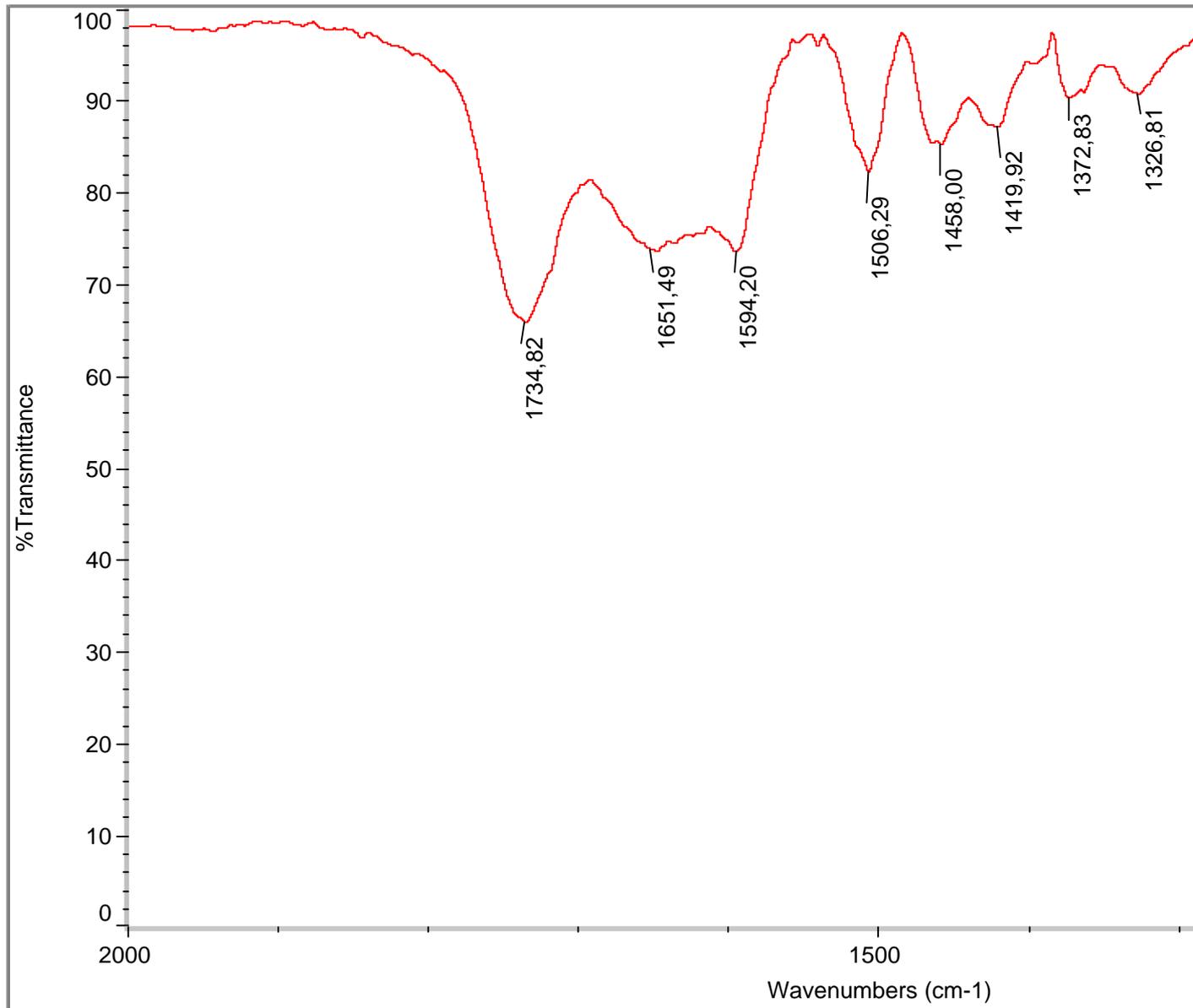


Figura 8. Estrutura de tanino gálico e elágico..

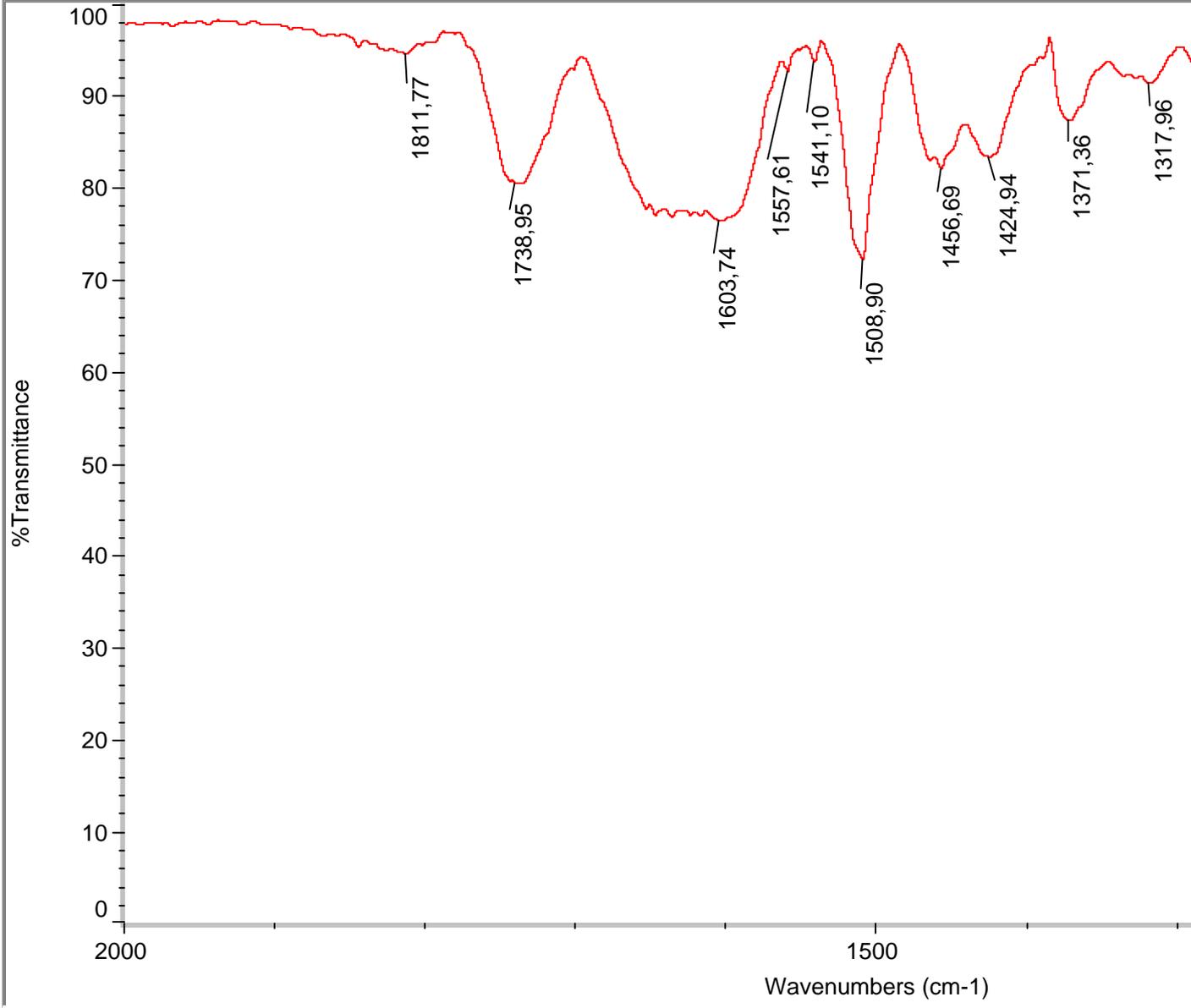
A relação entre os sinais $1220-1330\text{ cm}^{-1}$, não sofreu grande interferência de outras substâncias, haja vista que a razão entre eles 1319 e 1269 cm^{-1} , de ESE é igual $0,25$ e de ECE de $0,37$. Esta razão entre os sinais permitiu concluir que apesar da grande ocorrência

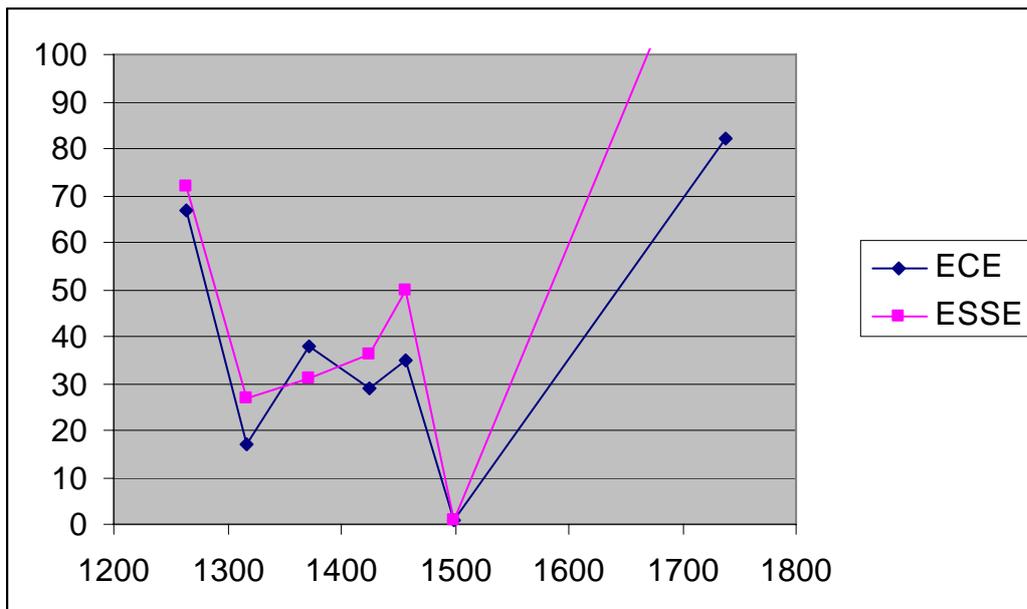
natural de substâncias na madeira, houve aumento de intensidade deste sinal aumentando a proposta de presença de unidade guaiacólica (Espectros 1 e 2).

Espectro 1 - Infravermelho de ECE



Espectro 2 - Infravermelho em ESE





Comparação gráfica das intensidades dos sinais dos espectros de ECE e ESE.

CONCLUSÕES:

- O método de espectroscopia no Infravermelho foi eficaz para verificação da interferência de extrativos na análise da lignina das madeiras.
- A madeira de PCE e PSE mostraram diferenças significativas nos sinais em 1734 e 1330 e 1260 cm^{-1} revelando a presença de substância que contribuem e deturpam a análise espectral visando a lignina.
- A madeira ECE e ESE, revelou que as substâncias dos extrativos não interferem

significativamente na análise da madeira na caracterização química da lignina.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, H.S. 1990. Isolamento e caracterização de algumas ligninas guaiacílicas-seringílicas. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil. 211 p.
- BARTON, G.M. & MACDONALD, B.F. The chemistry and Utilization of Western Red Cedar. Canadian Forestry Service, Publication No. 1023, revised 1971. 31 pages.
- BROWNING, B.L. **Methods of wood chemistry** - Interscience Publishers - New York, London, 1967.v.2.800p.
- CAMPBELL, M.M.; SEDEROFF, R.R. Variation in lignin content and composition - **Plant Physiology**, 1996.v.110, p.3-13.
- CARBALLO, L.R., "The influence of **chemical composition and age of caribea pine wood (Pinus caribea) on the physical e mechanical properties as well as on the yield of sulfite pulp**". 1990. Dissertação (Mestrado) - Universidade Escola de Floresta e Tecnologia da Madeira, Eslovaca.
- DONALDSON, L.A. Lignification and lignin topochemistry - an ultrastructural view. **Phytochemistry**, 2001.v.57, p. 859-873.
- FAIX, O. & O. BEINHOFF. 1988. FTIR spectra of milled wood lignins and lignin polymer models (DHP's) wich enhanced resolution obtained by decovolution. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 8: 505-522.

- FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood chemistry, ultrastructure, reactions. New York. Walter de Gruyter, 1984. p. 2-220.

- FUKUSHIMA, R.S.; HATFIELD, R.D. Composição fenólica da ligninas dioxano determinadas pela reação oxidativa com o nitrobenzeno. **Pesq. Agropec. Bras.**, Brasília, mar.2003.v.38,n.3,p.373-378.
- GARDNER, J.F. & BARTON, G.M. The Distribution of Dihydroquercetin in Douglas-fir and Western Larch. Forest Products Journal 10(3):171-173. 1960.

- JUNG, H.J.G.; NI, Writing. Comentary - Lignification of plant cell walls: Impact of genetic manipulation - **Proc.Natl.Acad.Sci.** USA, October, 1998. v.95, p. 12742-12743.

- LATORRACA, J.V.F.; ABREU, H dos S. **Extrativos da madeira.** Departamento de Produtos Florestais, Imprensa Universitária, Rio de Janeiro, 1997. 27p.

- RAES, J. et al. Genome - Wide Characterization of the lignification toolbox in Arabidopsis. **Plant Physiology**, nov.2003 .vol.133, p.1051-1071.

- SARKANEM, K.V. Wood lignins. In: BROWNING, B.L. The chemistry of wood. New York, London: Interscience Publishers, 1963. p.249-311.

- STUDART-GUIMARÃES, C. et al. Transformações genéticas em espécies florestais. *Ciência Florestal*, v.13, n.1, 2003.

- VOM ENDT, D.V. et al. Genes de lignificação: Em busca do eucalipto transgênico com reduzidos teores de ligninas. *Revista Biotecnologia - Ciência & Desenvolvimento- Encarte especial.* P.152-159. Disponível em : <<http://www.biotecnologia.com.Br/revista/bio15/gen es.pdf>.