

## INFLUÊNCIA DA BIODETERIORAÇÃO POR FUNGOS XILÓFAGOS NAS CARACTERÍSTICAS DE EUCALIPTO

Jorge Cruces<sup>1,2</sup>, Nathália R. Bastos<sup>2</sup>, Daniela C. Ferreira<sup>1</sup>, Márcia B. Cardoso<sup>1</sup>, Maria Luiza O. D'Almeida<sup>1\*</sup>, Song W. Park<sup>2</sup>, Juan C. Villar<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Laboratório de Papel e Celulose-CT Floresta, IPT, São Paulo, Brasil, \*malu@ipt.br

<sup>2</sup> Engenharia Química, EPUSP, São Paulo, Brasil

<sup>3</sup> Laboratório de Celulose e Papel, CIFOR-INIA, Madri, Espanha.

### RESUMO

O aproveitamento dos resíduos florestais lignocelulósicos pela biorrefinaria valoriza a biomassa não utilizada na fabricação de polpas celulósicas. O presente trabalho mostra as características químicas e físico-químicas de eucalipto biodeteriorado por fungos xilófagos. Amostras de raízes, caule, galho e folhas, procedentes da mesma árvore e apodrecidas naturalmente por fungos de podridão branca, foram fornecidas por um fabricante de pasta celulósica. Estas amostras foram transformadas em serragem e a fração abaixo de 40 mesh foi submetida à análise. Os teores de cinzas, extrativos, lignina Klason, lignina solúvel, pentosanas e holocelulose foram determinados. Análises calorimétrica e termogravimétrica também foram efetuadas e espectrogramas no infravermelho tirados. As amostras de raiz, galho, caule possuem poder calorífico e comportamento termogravimétrico semelhantes e ainda alto teores de lignina. A amostra de folha apresenta comportamento diferente das outras amostras. Raiz, galho e caule poderiam ser aproveitados para extração de lignina, visando síntese de produtos específicos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Celulose, Lignina, Biorrefinaria, Eucalyptus, Biodeterioração, Fungos xilófagos.

### ABSTRACT

The use of lignocellulosic wastes for biorefinery adds value to biomass not used for cellulose pulp manufacturing. This paper presents the chemical and physico-chemical characteristics of eucalyptus biodeteriorated by xylophagous fungi. Samples of roots, stem, branches and leaves originated from the same tree and naturally attacked by white rot fungi have been provided by a manufacturer. These samples have been processed into sawdust, and the fraction under 40 mesh has been submitted to analysis. The amount of ash, extractives, Klason lignin, soluble lignin, pentosans and holocellulose has been determined. Calorimetric and thermo gravimetric analysis have been carried out and spectrograms in the infrared have been taken. The samples of root, branch and stem have similar calorific values and thermo gravimetric behaviour as well as high amounts of lignin. The sample of leaves does not follow the same pattern as the others. Root, branch and stem may be used for lignin extraction aiming at specific product synthesis.

**KEY WORDS:** Cellulose, Lignin, Biorefinery, Eucalypto, Biodeterioration, Wood Decay Fungi.

### INTRODUÇÃO

No Brasil, o setor de celulose e papel utiliza basicamente eucalipto [1], sendo o caule, usualmente denominado "madeira", aproveitado para a produção da celulose, e as partes restantes normalmente para a produção de energia. Por outro lado, tem havido um interesse

crescente em relação a novas aplicações para a biomassa, principalmente em relação à bioprodutos originados dela [2]. Neste âmbito, cresce o interesse por uma indústria de biorrefinaria inserida no processo de fabricação de celulose e também o interesse pelo aproveitamento de materiais lignocelulósicos não adequados à produção de pasta celulósica, entre eles biomassa deteriorada pelo ataque de fungos.

Uma grande variedade de fungos pode atacar a madeira. Dentre eles, encontram-se 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 [3]. Os fungos que causam podridão na madeira são basicamente de três tipos [4]: 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, hemicelulose e lignina, degradando no estágio inicial somente a lignina da parede celular, e a madeira torna-se esponjosa e mais clara que a sadia).

Existem muitos estudos sobre o aproveitamento de resíduos da atividade agrícola, tais como bagaço de cana, palha de arroz e de trigo [5-8], porém poucos sobre resíduos florestais, como galhos, raiz e folhas, sendo que nada foi encontrado na literatura pesquisada sobre estes, quando fungados.

Desta forma, considerando a disponibilidade destes materiais e sua possibilidade de aplicação na geração de energia e, também, de produtos químicos, este trabalho caracterizou as partes de uma mesma árvore de eucalipto, atacada naturalmente por fungos.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Foram obtidas de um fabricante de pasta celulósica amostras fungadas de raiz, caule, galho e folhas procedentes da mesma árvore, que segundo o fabricante era um clone de árvores de espécie híbrida de *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/m<sup>2</sup> e teor de lignina médio de 29 %.

Segundo o fabricante, as amostras de raiz, caule, galho e folhas foram cortadas da árvore e acondicionadas em sacos plásticos, quando ainda úmidas, e guardadas em local coberto durante três meses. O alto teor de umidade favoreceu o ataque das amostras por fungos xilófagos. Os fungos foram identificados, pelos pesquisadores responsáveis do departamento de árvores, madeiras e móveis do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), como fungos xilófagos de podridão branca. No caso do caule, havia discos aparentemente menos fungados e outros mais fungados. Deste modo, optou-se por separar o caule em duas amostras. A Tabela 1 apresenta a descrição das amostras.

**Tabela 1: Denominação e descrição das amostras**

Denominação das amostras	Descrição
Caule A	Discos de clone de <i>Eucalyptus grandis</i> x <i>Eucalyptus dunnii</i> aparentemente menos fungados
Caule B	Discos de clone de <i>Eucalyptus grandis</i> x <i>Eucalyptus dunnii</i> aparentemente mais fungados
Raízes	Raízes fungadas de clone de <i>Eucalyptus grandis</i> x <i>Eucalyptus dunnii</i>
Galhos	Galhos fungados de clone de <i>Eucalyptus grandis</i> x <i>Eucalyptus dunnii</i>
Folhas	Folhas fungadas de clone de <i>Eucalyptus grandis</i> x <i>Eucalyptus dunnii</i>

As amostras foram secas ao ar, picadas, transformadas em serragem e a fração que passou pela peneira de 40 mesh submetida à análise, conforme requer a norma brasileira ABNT NBR 14660 [8]. No caso dos discos de caule, suas cascas foram retiradas antes deles serem picados. Na Tabela 2, estão relacionados os ensaios realizados.

**Tabela 2: Ensaios realizados e métodos empregados**

Ensaio	Método
Lignina insolúvel	ABNT NBR 7989 [9]
Lignina solúvel	TAPPI UM 250 [10]
Pentosanas	ABNT NBR 6968 [11]
Cinza	ABNT NBR 13999 [12]
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 [13]
Teor de CHN	ASTM D5373-8 [14]
Teor de enxofre	ASTM D4239-12 [15]
Poder calorífico superior e inferior	ASTM D5865-12 [16]

Além dos ensaios indicados na Tabela 2, foram efetuados espectros de absorção no infravermelho, obtido por reflexão total atenuada (ATR) em um espectrofotômetro com transformada de Fourier (FTIR), e análise termogravimétrica pelo método da norma ASTM E1131-8 [17], usando atmosfera de nitrogênio.

## RESULTADOS

Na Tabela 3, são apresentados os resultados das cinzas, extrativos em acetona, solúveis em água quente e solúveis em soda 1 %. Na Tabela 4, são apresentados os resultados dos teores da lignina insolúvel e solúvel, pentosanas e de holocelulose.

**Tabela 3: 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
Raiz	2,20 ± 0,09	3,74 ± 0,16	7,62 ± 0,38	35,91 ± 0,13
Galho	4,96 ± 0,03	3,99 ± 0,18	13,54 ± 0,49	49,14 ± 0,16
Folha	6,10 ± 0,06	16,27 ± 0,92	27,14 ± 0,65	-

Nota: Não foi possível no caso da folha obter o resultado de teor de solúveis em soda 1% porque a fração que passou na peneira de 40 mesh era extremamente fina e entupia o meio filtrante.

Analisando os dados na Tabela 3, observa-se que as amostras de raiz, galho e folha apresentam, em geral, resultados significativamente maiores do que os da amostra de caule. Considerando raiz, galho e folha, os valores encontrados para os parâmetros analisados crescem nessa ordem, sendo os resultados para folha significativamente maiores. No que se referem às cinzas, as

amostras de raiz, galho e folha podem conter terra como impureza; além disso, ressalta-se que não foram retiradas as cascas desse material como no caso do caule. Os valores dos extrativos em acetona e os de solúveis em água quente são maiores no caso da folha, provavelmente devido à presença de óleos essenciais e de clorofila. As amostras de caule (A e B) apresentam o mesmo valor de cinzas (0,38 %), estando este na faixa encontrada em madeiras de eucalipto: 0,2% a 1,1% [18]. Com relação às amostras de caule A e caule B, pode-se dizer que o fato desta última estar mais fungada não influenciou os valores de extrativos em acetona, solúveis em água quente e solúveis em soda 1 %.

**Tabela 4: Resultados de lignina, pentosanas e holoceluloses**

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	3,20 ± 1,10	15,0 ± 0,14	72,82 ± 0,8
Raiz	36,29 ± 1,34	1,80 ± 0,15	11,90 ± 0,10	55,97 ± 0,7
Galho	29,85 ± 1,32	2,67 ± 0,41	13,80 ± 0,16	58,53 ± 0,85

Analisando os dados na Tabela 4, nota-se que o teor de lignina insolúvel decresce na seguinte ordem: raiz, galho, caule A e caule B. Destacam-se os altos teores de lignina insolúvel obtidos para raiz e galho, 36,29 % e 29,85 %, respectivamente. Nos últimos anos, há numerosos estudos sobre a utilização da lignina como matéria-prima na fabricação de outros produtos, tais como adesivos, resinas fenólicas, plásticos biodegradáveis, resinas epóxi, bases de formação de gel ou carvão aditivado [19-21].

Com relação às amostras de caule A e ao caule B, 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 [3], o conteúdo de lignina diminui à medida que a amostra está mais fungada e segundo Kirk e Highley [22], a madeira atacada por podridão branca, que é o caso, pode ter seu conteúdo de lignina reduzido em até 70%. Este fato pode ser observado, comparando os valores de lignina insolúvel e solúvel e de holocelulose das amostras de caule A e caule B, ou seja, no caule B a diminuição de lignina resulta em uma quantidade maior de lignina solúvel e de holocelulose.

Para as amostras de caule A e caule B, os valores de holocelulose estão na faixa (69% a 77%) encontrada por Duarte et al. [23] em seus estudos com várias espécies de eucalipto.

Na Tabela 5, são apresentados os resultados da análise elementar e de poder calorífico das amostras estudadas.

**Tabela 5: Resultado de análise elementar e poder calorífico**

Amostra	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Carbono (%)	Enxofre (%)	Poder calorífico superior (MJ/kg)	Poder calorífico inferior (MJ/kg)
Folha	6,23	2,7	53,5	0,15	21,94	20,60
Galho	5,97	0,7	49,2	< 0,1	19,60	18,31
Raiz	5,80	0,5	50,1	< 0,1	19,59	18,34
Caule A	6,64	< 0,3	48,6	< 0,1	19,47	18,04
Caule B	6,65	< 0,3	48,8	< 0,1	19,52	18,09

Analisando os resultados da Tabela 5, observa-se que os valores de hidrogênio, enxofre e carbono são semelhantes, sendo um pouco maiores no caso da *folha*. Estes resultados estão de



acordo com os obtidos por Neves et al. [24] que 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.

Os valores de poder calorífico parecem não depender da parte da árvore. Embora a amostra de *folha* apresente um valor um pouco maior do que o das outras amostras, a diferença não é significativa e pode ser explicada pelo fato desta possuir maior teor de carbono (53,5%). No caso do *caule A* e *caule B*, o grau de ataque de fungos, aparentemente, não influi no resultado, sendo os valores encontrados próximos e na faixa (17,59 MJ/kg a 20,99 MJ/kg) apresentada por Quirino [25] em seu trabalho com várias espécies de caule de eucalipto.

Na Figura 1, são apresentados os resultados da análise termogravimétrica em atmosfera de nitrogênio do *caule A*, *caule B*, *folha*, *galho* e *raiz* e na Figura 2, os espectros no infravermelho dessas amostras.

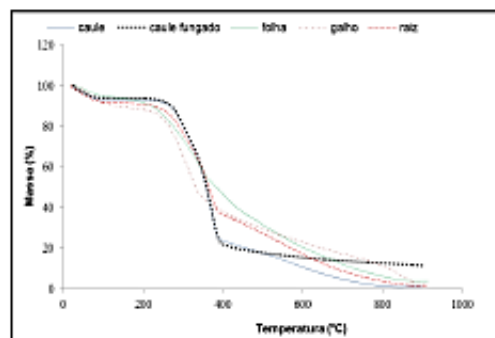


Figura 1: Análise termogravimétrica das amostras: caule A, caule B, folha, galho e raiz.

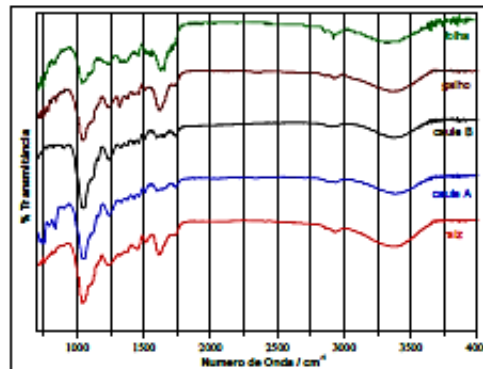


Figura 2: Espectrograma no infravermelho das amostras: caule A, caule B, folha, galho e raiz.

Analisando a Figura 1, observam-se dois padrões de comportamento termogravimétrico: o das amostras *folha*, *galho* e *raiz* e o das amostras *caule A* e *caule B*. Deve ser ressaltado que o fato

da perda de massa com a temperatura ter sido efetuada em atmosfera de nitrogênio explica a inclinação das curvas após a temperatura de 400°C.

Analisando a Figura 2, observam-se, como no caso da análise termogravimétrica, dois padrões de comportamento: o das amostras *folha*, *galho* e *raiz* e o das amostras *caule A* e *caule B*. As amostras de *folha*, *galho* e *raiz* apresentam uma banda entre a faixa de 1500  $\text{cm}^{-1}$  – 2000  $\text{cm}^{-1}$  não presente nas amostras de *caule A* e *caule B*. Esta banda provavelmente é de algum composto nitrogenado, o que é coerente com a quantidade maior de nitrogênio encontrado nessas amostras (Tabela 5).

As amostras *caule A* e *caule B* apresentam o mesmo padrão espectral. Considerando a faixa do espectro de 0  $\text{cm}^{-1}$  a 2000  $\text{cm}^{-1}$  e fazendo um paralelo das bandas encontradas nesta faixa (Figura 3) com aquelas encontradas no estudo de Xu et al. [26] para amostra de bambu com fungos de podridão branca e parda e para as quais atribuiu modos de vibração, tem-se: a banda em 1509  $\text{cm}^{-1}$  atribuída a vibrações do tipo C=C do esqueleto aromático presente na lignina e as bandas em 1735  $\text{cm}^{-1}$ , 1373  $\text{cm}^{-1}$ , 1156  $\text{cm}^{-1}$  e 898  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas a modos vibracionais da celulose e hemiceluloses.

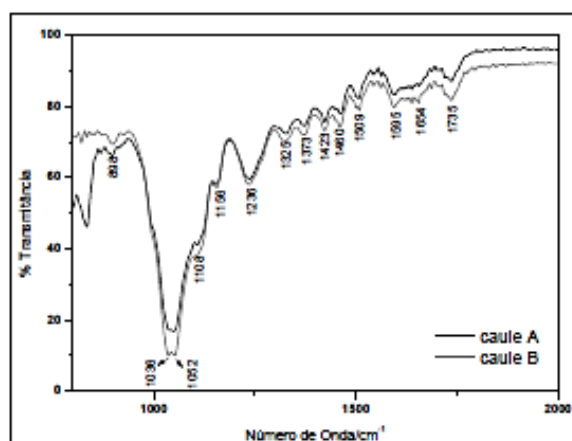


Figura 3: Espectrograma no infravermelho das Amostras: caule A e caule B.

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, provavelmente porque, embora possa ter ocorrido uma diminuição da lignina na amostra *caule B* seu conteúdo, assim como o de holo celulose são próximos do conteúdo da amostra *caule A*.

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

Amostra	Caule A	Caule B
$I_{1735}/I_{1509}$	1,1	1,2
$I_{1373}/I_{1509}$	1,6	1,5
$I_{1156}/I_{1509}$	2,9	2,8
$I_{898}/I_{1509}$	0,4	0,5

## CONCLUSÕES

Sob o ponto de vista calorimétrico, *raiz*, *caule*, *galho* e *folhas*, mesmo fungados, podem ser aproveitados para geração de energia e possuem poder calorífico similar entre eles e ao de madeira não fungada.

Das amostras fungadas estudadas, *raiz* e *galho* possuem teor de lignina mais alto do que as amostras de *caule*. Deste modo, essas partes da árvore podem ser utilizadas para extração da lignina, que tem sido considerada como matéria-prima para fabricação de produtos químicos.

As amostras de *caule A* e *caule B* estudadas não apresentaram diferenças significativas em relação às análises químicas, calorimétrica e por espectroscopia no infravermelho. Por outro lado, considerando o valor médio do teor de lignina de clones saudáveis, valor este dado pelo fornecedor das amostras, verifica-se que o fungo de podridão branca pode causar redução significativa do teor de lignina. Este fato pode ser explorado em estudos futuros visando aplicações tanto na indústria de pasta celulósica como na de biorrefinaria.

## Bibliografia

1. Associação Brasileira de Celulose e Papel - BRACELPA. Relatório Florestal 2010-2011. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra2/index.php>>. Acesso em: 1 maio (2013).
2. FitzPatrick, M., Champagne, P., Cunningham, M.P., Whitney, R.A. A biorefinery processing perspective: Treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products. *Bioresour. Technol.*, **101**: 8915-8922 (2010).
3. França, M.A. Agentes destruidores da madeira. In: Lepage, E.S. (Coord). Manual de preservação de madeiras. IPT: São Paulo. 1: 99-113 (1986).
4. 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.
5. Adsul, M.G., Varma, A.J., Gokhale, D.V. Lactic acid production from waste sugarcane bagasse derived cellulose. *Green Chem.*, **9**: 58-62 (2007).
6. Buranov, A.U., Mazza, G. Lignin in straw of herbaceous crops. *Industrial Crops and Products*, **28**: 237-259 (2008).
7. Cruzens, J.C., Miller, J.R. Acid hydrolysis of bagasse for ethanol production. *Renewable Energy*, **10** (2): 285-290 (1997).
8. Dawson, L., Boopathy, R. Cellulosic ethanol production from sugarcane bagasse without enzymatic saccharification. *BioResources*, **3** (2): 452-460 (2008).
9. Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. NBR 14660: Madeira - Amostragem e preparação para análise. Rio de Janeiro (2004). 7p.
10. Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. NBR 7989: Pasta celulósica e madeira - Determinação de lignina insolúvel em ácido. Rio de Janeiro (2010). 6p.
11. TAPPI UM 250: Acid-soluble lignin in wood and pulp. Atlanta (1991). 2p.
12. Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. NBR 6968: Pasta celulósica - Determinação de Pentosanas - Método volumétrico com brometo-bromato de potássio. Rio de Janeiro (1998). 4p.
13. Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. NBR 13999: Papel, cartão, pastas celulósicas e madeira - Determinação do resíduo (cinza) após a incineração a 525 C. Rio de Janeiro (2003). 4p.
14. Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. NBR 14853: Madeira - Determinação do material solúvel em etanol-tolueno, em diclorometano e em acetona. Rio de Janeiro (2010). 3p.
15. American Society for Testing and Materials - ASTM. ASTM D5373-08: Standard Test Method for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal. West Conshohocken (2008). 9p.

16. American Society for Testing and Materials - ASTM. ASTM D4239-12-Method A: Standard Test Method for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace combustion. West Conshohocken (2012). 6p.
17. American Society for Testing and Materials - ASTM. ASTM D5865-12: Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke. West Conshohocken (2012). 19p.
18. Foelkel, C. Os eucaliptos e os elementos não processuais na fabricação de celulose kraft. Eucalyptus. Online Book. 2011. Capítulo 24. Disponível em: <<http://www.eucalyptus.com.br>>. Acesso em: 3 Maio (2013).
19. Carrott, S.P.J.M., Carrott, R.M.M.L. Lignin—from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Bioresource Technology*, **98**: 2301-2312 (2007).
20. 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*, **24**: 8-16 (2006).
21. Stewart, D. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. *Industrial Crops and Products*, **27**: 202-207 (2008).
22. Kirk, T.K., Highley, T.L. Quantitative changes in structural components of conifer woods during decay by white - and brown-rot fungi. *Phytopathology*, **63**: 1338-1342 (1973).
23. Duarte, J.C., Sturion, J.A., Higa, A.R., Victória, R.C., SHIMIZU, J.Y. Características da madeira de algumas espécies de eucalipto plantadas no Brasil. Colombo: Embrapa Florestas (2000). 113p.
24. 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*, **56** (2): 139-148 (2013).
25. 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*, **1** (2): 173-182 (2004).
26. 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*, **280**: 799-805 (2013).