



artigo técnico

«solubilidade em soda a 1%» como ensaio indicativo da degradação de material fibroso

ALBERTO FERREIRA LIMA
ANA LUCIA GALLO
JOSÉ MANGOLINI NEVES
MARIA LUIZA OTERO D'ALMEIDA
SIDNEY MILANO
CTCP/IPT

APRESENTAÇÃO

Utilizando bagaço de cana, pinus sp, eucalyptus sp, foi aplicado o teste "solubilidade em soda a 1%". Os autores nos apresentam os resultados obtidos com a solubilidade em soda a

1%: e sua correlação com outras determinações na madeira, em função do tempo de estocagem da madeira, e o ensaio de perda de peso da madeira.

1. INTRODUÇÃO

O ensaio "solubilidade em soda a 1%", quando aplicado principalmente à madeira, é tido como um índice que permite verificar a extensão da degradação sofrida por esta (1, 2, 3, 4, 5).

O objetivo deste estudo é tecer considerações a respeito da validade do fato mencionado.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Podemos dividir as substâncias existentes na madeira em dois grupos principais: as presentes no conteúdo celular e as presentes na parede celular. O conteúdo celular é constituído principalmente por proteínas, açúcares, lipídios, produtos de secreção e extrativos. A parede celular é composta por celulose,

hemicelulose, lignina e substâncias pécticas.

Devido a esta composição a madeira mostra-se capaz de servir como alimento a diversos organismos. Dentre estes, os fungos ocupam posição importante na deterioração de cavacos. Com base nas características de ataque pode-se dividir os fungos que se desenvolvem na madeira em:

a) Fungos emboloradores: formam uma camada pulverulenta sobre a superfície da madeira devido à produção de grande quantidade de esporos. Suas hifas penetram profundamente na madeira, porém utilizam-se apenas das substâncias existentes no lúmen das células, não danificando as paredes celulares das fibras ou traqueídeos.

b) Fungos manchadores: provocam um escurecimento no alburno em tons que vão, geralmente, do azul até o cinza escuro. As hifas desenvolvem-se preferencialmente nos raios utilizando-se do conteúdo celular (1, 5).

c) Fungos apodrecedores: provocam alterações significativas nas propriedades físicas, químicas e mecânicas da madeira, como consequência de seu ataque às paredes celulares (1, 6). Podemos encontrar basicamente três tipos de apodrecimento:

— Podridão parda: as hifas do fungo desenvolvem-se no lúmen das células atacando a celulose e hemicelulose das paredes celulares (1, 7, 8).

- Podridão branca: as hifas desenvolvem-se no lúmen das células atacando a celulose, hemicelulose e lignina das paredes (9, 10, 11).
- Podridão mole: as hifas desenvolvem-se no lúmen e dentro das paredes celulares atacando a celulose e hemicelulose (1, 8).

A madeira que sofre degradação é indesejável na fabricação de papel por produzir pasta com uma resistência mecânica mais baixa, uma cor mais escura e um conteúdo menor de α -celulose. Pelo fato da madeira apresentar uma densidade mais baixa ocasionará uma diminuição do rendimento em pasta (1).

Os fungos que mancham a madeira produzem uma pasta de cor mais escura e portanto de difícil branqueamento. Porém, o rendimento e a resistência mecânica da pasta não sofrem alterações significativas (1).

Como medida do ataque microbiológico em madeira é comum a prática de tratamento com soluções diluídas (1%) de hidróxido de sódio. Estas soluções removem, entre outros componentes, frações de lignina, pentosanas, hexanas, algumas resinas aldeídicas e taninos (1).

3. PARTE EXPERIMENTAL

O estudo em questão consistiu na aplicação do teste "solubilidade em soda 1%" em matérias-primas de celulose — bagaço de cana, *Pinus* sp, *Eucalyptus* sp — estocadas em condição e tempos relatados no item 4.

No teste "solubilidade em soda a 1%", dois gramas de serragem (passando pela peneira de 40 mesh e ficando retidos na de 60 mesh) são tratados em banho de água a 97-100°C durante uma hora, com 100 mL de solução 1% de hidróxido de sódio. O resíduo obtido, depois de lavado com solução de ácido acético 10% e água, é secado em estufa e pesado, sendo então a porcentagem de materiais solúveis calculada (3, 4).

Para cada matéria-prima mencionada foram efetuados, ao final do tempo de estocagem (item 4), exames para detecção de fungos. Nas amostras de cavacos de *Pinus* sp e *Eucalyptus* sp foram feitos cortes longitudinais e transversais com espessura entre 15

a 20 μ m. Estes cortes foram corados com safranina e com picroanilina e examinados em microscópio com luz normal e polarizada. Da amostra de bagaço de cana foram contadas lâminas coradas com solução de Azul-de-Algodão e de Lactofenol.

4. RESULTADOS E COMENTÁRIOS

4.1 Solubilidade em soda a 1% e sua correlação com outras determinações na madeira

Inicialmente tentou-se correlacionar os teores de solubilidade em soda a 1% com os diferentes componentes químicos da madeira.

Para tal, cerca de 26 espécies de folhosas — vinte e cinco nativas da região Central do Brasil e mais uma espécie de eucalipto — foram examinadas quanto às suas propriedades químicas (12).

As determinações efetuadas foram as seguintes:

- Solubilidade em soda a 1%, em etanol-benzeno, em água quente e fria;
- Celulose Cross-Bevan;
- Lignina Klason;
- Pentosanas e
- Cinzas

Com os valores obtidos tentou-se aplicar um modelo linear do tipo:

$$y = a \pm bS$$

onde:

y = resultado do ensaio químico da madeira;

S = teor de solubilidade em soda a 1% e

a e b = constantes

Os resultados dos ensaios de celulose Cross-Bevan, de pentosanas, de lignina Klason e de cinzas, mostraram uma correlação bastante pobre em relação aos teores de solubilidade em soda a 1%.

Tabela 1. Resultados de ensaios químicos para diferentes espécies de madeira (12)

Espécie	Solúveis em soda 1% (%)	Solúveis em água fria (%)	Solúveis em água quente (%)	Solúveis em etanol-benzeno (%)
Gibatão	28,3	9,1	16,1	11,4
Araça	25,9	1,9	3,6	5,3
Brauna-preta	24,7	4,8	8,6	8,8
Pequi-vinagreiro	22,8	9,7	11,6	8,9
Óleo-pardo	22,5	10,2	11,9	6,7
Roxinho	21,9	6,0	9,5	8,9
Oiticica	20,8	3,6	7,1	9,1
Araribá	20,4	3,2	7,1	11,7
Angelim-pedra	19,8	4,4	7,4	8,9
Óleo de copaiba	19,7	4,3	8,2	4,8
Bapeba	19,3	4,0	5,9	7,6
Sapucaia	17,4	3,6	5,3	7,2
Faia	16,9	4,2	6,1	6,6
Batinga	16,7	3,5	5,4	2,0
Angelim amargoso	16,6	3,6	5,7	8,7
Juerana	16,4	2,3	4,0	3,0
Garapa amarela	16,1	3,1	6,0	7,5
Canela preta	15,2	2,2	4,5	6,4
Eucalipto	14,8	1,1	2,0	1,4
Pequiá	13,0	2,6	4,2	4,3
Pau sangue	12,9	2,8	3,7	2,9
Pitomba preta	11,1	1,7	2,6	3,1
Caixeta	10,9	2,3	2,9	2,8
Tambor	10,8	1,3	1,9	1,1
Carne de vaca	10,3	0,7	1,4	0,7
Imbiriba	9,1	1,6	2,8	2,0

Os tecres de solubilidade em água fria, em água quente e em etanol-benzeno foram os resultados que melhor se correlacionaram com os de solubilidade em soda a 1%. Na tabela 1 apresentamos os valores destes ensaios para as diferentes espécies de madeira e na figura 1 as curvas e as equações de correlação.

Como pode ser visto na tabela 1, a solubilidade em soda a 1% varia conforme a espécie de madeira ensaiada. Neste caso, a variação observada foi de 9,1 a 28,3%.

4.2 Solubilidade em soda a 1% em função do tempo de estocagem da madeira

Alguns experimentos foram realizados com o intuito de se observar o comportamento dos solúveis em soda a 1% com o decorrer do tempo de estocagem. Os materiais estudados foram: bagaço de cana, *Eucalyptus saligna* e *Pinus elliottii*.

Na tabela 2 apresentamos um resumo das condições utilizadas nos experimentos.

Os resultados da solubilidade em soda a 1%, em função do tempo, para cada tipo de material, estão representados na figura 2.

No final do tempo de estocagem foi feito um exame microscópico de cada amostra para verificar seu estado de sanidade. Os resultados encontram-se na tabela 3.

Para o pinho e o bagaço de cana notou-se respectivamente a partir da oitava e décima semanas de estocagem um aumento gradual e constante da solubilidade em soda a 1%. No caso do eucalipto não se verificou uma variação significativa nesta propriedade. Estes valores estão em concordância com o observado na tabela 3, onde pinho e bagaço de cana apresentam ataque por fungo e eucalipto não apresenta qualquer evidência de atividade deste tipo de organismo.

No caso do pinho, apesar de se ter verificado aumento na solubilidade em soda a 1%, não se observou ataque às paredes celulares, o que representaria o apodrecimento propriamente dito.

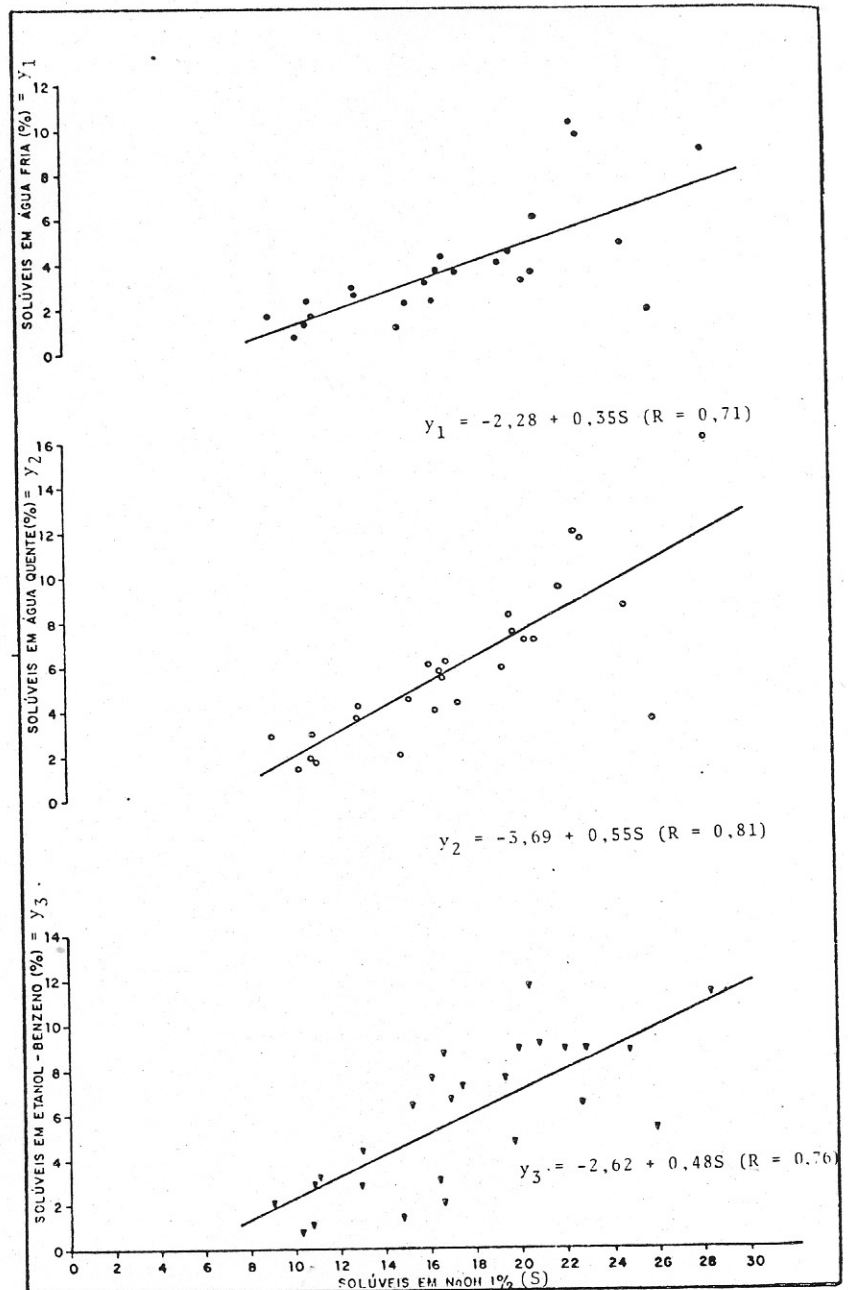


Figura 1. Ensaio químicos em função da solubilidade em soda a 1%

Tabela 2. Condições utilizadas para estocagem dos diferentes materiais testados

Material	Características	Tempo de estocagem
Bagaço de cana	pilha piloto 12 - 15 toneladas	10 meses
Cavacos de <i>Pinus elliottii</i>	pilha industrial	5 meses
Cavacos de <i>Eucalyptus saligna</i>	degradação em laboratório, dentro de sacos plásticos	5 meses

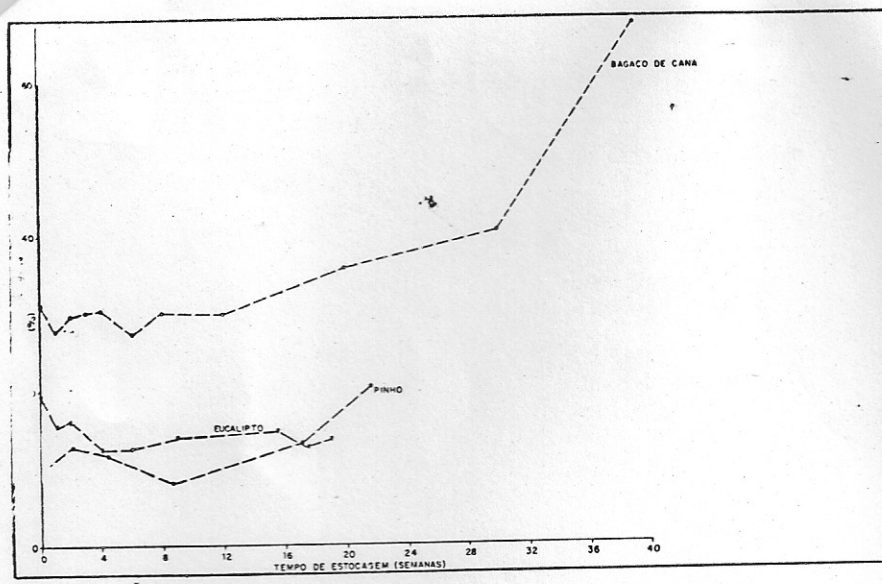


Figura 2. Teores de solúveis em soda a 1% em função do tempo de estocagem

Tabela 3. Identificação dos microorganismos presentes no material estocado

Material	Resultados dos exames microscópicos
Cavacos de pinho	— Indícios de ataque por fungo embolorador (<i>Pinicillium</i> sp) e por fungo manchador — Indícios de hifas nos raios com algumas células destruídas
Bagaço de cana	— Presença de hifas e ataque às paredes celulares
Cavacos de eucalipto	— Não foram encontrados indícios de fungos

1% com o tempo provavelmente deve-se a problemas de amostragem e à própria variação intra-específica da madeira.

4.3 Solubilidade em soda a 1% e o ensaio de perda de peso da madeira

Um método bastante utilizado para se determinar a intensidade do apodrecimento em madeira é a medida de sua perda de peso com três tipos de fungos apodrecedores: *Polyporus fumosus*, *Fomes connatus* e *Senzites trabea*.

Na tabela 4 apresentamos os resultados de perda de peso observados em duas espécies de madeira nativas da Amazonia, a Uchirana e a Araparirana, quando submetidas ao tratamento com três tipos de fungos apodrecedores: *Polyporus fumosus*, *Fomes connatus* e *Senzites trabea*.

Os resultados da tabela 4 parecem indicar que a solubilidade em soda a 1% aumenta com o aumento da perda de peso da madeira.

Nesta tabela pode-se observar ainda que os teores de solubilidade em soda a 1% para praticamente uma mesma perda de peso dependem da espécie de madeira que está sendo atacada e dos fungos envolvidos no processo de deterioração da mesma.

5. CONCLUSÃO

O presente estudo permitiu verificar que a solubilidade de materiais fibrosos em soda a 1%

Ainda, o aumento da solubilidade em soda a 1%, neste caso, não foi tão significativo como no do bagaço de cana, onde se observou ataque às paredes celulares.

Para o pinho o aumento na solubilidade em soda a 1% provavelmente está relacionado com a presença de metabolitos do fun-

go e com a degradação de macromoléculas existentes no lúmen das células. Já no caso do bagaço de cana, devemos considerar também o ataque às frações holocelulósicas da parede celular.

No eucalipto a variação nos valores de solubilidade em soda a

Tabela 4. Perda de peso e solubilidade em soda a 1% de madeiras atacadas com diferentes tipos de fungos

Tipo de fungo	Uchirana (<i>Humiria</i> sp)		Araparirana (<i>Elizabetha</i> sp)	
	Perda de peso (%)	Teor de solubilidade em soda a 1% (%)	Perda de peso (%)	Teor de solubilidade em soda a 1% (%)
—	0	17,4	0	18,5
—	0	17,3	0	17,9
<i>P. fumosus</i>	15,43	55,9	28,79	65,0
<i>P. fumosus</i>	—	—	37,62	66,8
<i>F. connatus</i>	12,75	50,5	7,04	23,2
<i>F. connatus</i>	9,02	46,9	28,32	68,2
<i>S. trabea</i>	9,78	32,5	13,45	37,1
<i>S. trabea</i>	14,51	37,6	37,92	63,2
<i>S. trabea</i>	19,03	46,6	—	—

varia em função de diversos fatores, tais como: espécies e tempo de estocagem do material e espécies de fungos envolvidos na sua deterioração. Observou-se ainda a correlação desta propriedade com as solubilidades em água quente, em água fria e em etanol-benzeno, o que não fornece muitas informações quanto à qualidade da pasta a ser obtida.

Deste modo, a utilização do ensaio "Solubilidade em soda a 1%", para a determinação do grau de deterioração de materiais lignocelulósicos, pode levar a conclusões errôneas quando empregado de forma isolada.

BIBLIOGRAFIA

1. Casey, J.P. "Pulp and Paper", second edition 1966 — Interscience Publishers, Inc., New York
2. Grant, J. "Cellulose Pulp and Allied Products" — London, Leonard Hill (Books) Limited. 9 Eden Street, N.W. 1, 1958
3. Norma TAPPI T 212 os-76
4. Norma ABCP M5/68
5. Browning, B.L. "The Chemical of Wood" — Interscience Publishers John Wiley & Sons. New York, 1963
6. Nilson, T. "The degradation of cellulose and the production of cellulose, xylanase, mannanase and amylase by wood attacking microfungi". Studia Forestalia Suecia, n.º 114, 1974
7. Wilcox, W.W. "Fundamental characteristics of wood decay" Forest Products Journal, 255 — 259, July 1965
8. Stamm, J.A. "Wood and Cellulose Science" The Ronald Press Company — New York, 1964
9. Kirk, K.T.; Moore, E.W. "Removing lignin from wood with white-rot fungi and digestibility of resulting wood" — Forest Products Laboratory, Forest Service, U.S. Department of Agriculture, January 1972
10. Kirk, K.T.; Harkin, J.M. "Lignin biodegradation and the bioconversion of wood" AIChE Symposium Series, n.º 133, Vol. 69
11. Kirk, K.T. "Lignin degrading enzyme system" Biotechnol. & Bioeng. Symp. n.º 5, 139 — 150 (1975)
12. Philipp, P.; Baptista, S.L.; Bergman, S. "Estudo de folhosas de uma floresta nativa do Estado do Espírito Santo" ABCP — IX Congresso Anual — 1976

CALENDÁRIO DAS ATIVIDADES TÉCNICAS DA ABCP, EM 1980

FEVEREIRO	—	Encontro entre Empresários e Técnicos
MARÇO	—	Mesa-redonda sobre Celulose
ABRIL	—	Seminário sobre Assuntos Energéticos
MAIO	—	Visita a uma indústria
JUNHO	—	Seminário sobre Matéria-prima Fibrosa
AGOSTO	—	Visita a uma indústria Seminário sobre Conversão, Acabamento e Administração Industrial
SETEMBRO	—	Seminário sobre Meio Ambiente
OUTUBRO	—	Mesa-redonda sobre Celulose
NOVEMBRO	—	XIII Congresso Anual