



EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES QUÍMICAS DA MADEIRA DE *Eucalyptus grandis*

Fabiana P. FREITAS¹, Juliana C. FERREIRA¹, Lira M. S. GONÇALVES², Larissa C. SANTOS¹, Carlos Miguel S. SILVA¹, Ana Márcia M. L. CARVALHO³, Angélica de Cássia O. CARNEIRO³, Benedito R. VITAL³

- 1- Pós graduação em Ciência Florestal, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Brasil.
- 2- Graduação em Engenharia Florestal, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Brasil.
- 3- Professor do Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Brasil.

Resumo

No Brasil o gênero *Eucalyptus* é bastante utilizado para produção de madeira serrada, por possuir rápido crescimento, entretanto, possui algumas restrições, como a baixa estabilidade dimensional. Diante deste e outros problemas, o tratamento térmico apresenta-se como alternativa para melhorar algumas propriedades da madeira como: aumentar a estabilidade dimensional, reduzir a umidade de equilíbrio higroscópico e aumentar a permeabilidade. O tratamento térmico pode também provocar algumas mudanças na composição química, como a remoção de alguns extrativos presentes na madeira. O objetivo do trabalho foi avaliar o efeito do tratamento de aquecimento e fervura em água e do congelamento da madeira de *Eucalyptus grandis*, em suas propriedades químicas. Foram realizados três experimentos: congelamento, aquecimento e fervura, à -20°C, 60°C e 100°C, respectivamente e o teste com a madeira natural, à temperatura ambiente, totalizando quatro tratamentos. Os experimentos foram realizados com tempo de 10 horas. O teor de extrativos tende a diminuir com o aumento da temperatura e os teores de lignina total e holocelulose, independente da temperatura, não foram alterados.

Palavras-chave: Aquecimento, congelamento, madeira.

EFFECT OF HEAT TREATMENT ON PROPERTIES OF QUIMICAS *Eucalyptus grandis* WOOD

Abstract

In Brazil, the *Eucalyptus* genre is largely used as lumber due to its fast growth rate. However, it has some restrictions like low dimensional stability. In face of that and other problems, the thermal treatment comes to improve the lumber properties of dimensional stability, to reduce the hygroscopic balance humidity and to rise its permeability. In addition, the thermic treatment may cause changes in the chemical composition, for example, removing some of the extractives present in the lumber. This paper's objective is to evaluate the effects of heating and boiling with water and freezing treatments in *Eucalyptus grandis* lumber chemical



properties. Three experiments were made: freezing, heating and boiling at -20°C , 60°C and 100°C respectively and compared to *in natura* lumber at room temperature. Each experiment lasted 10 hours. The extractives content tends to decrease with the temperature rise and the contents of total lignin and holocellulose were not affected by the temperature changes.

Keywords: heating, freezing, wood.

INTRODUÇÃO

No Brasil, o gênero *Eucalyptus* é bastante utilizado para produção de madeira serrada, por possuir rápido crescimento, porém esta madeira possui algumas restrições como a baixa estabilidade dimensional. Diante deste e outros problemas, o tratamento térmico apresenta-se como alternativa na melhoria de algumas propriedades da madeira como a estabilidade dimensional, a umidade de equilíbrio higroscópico e a permeabilidade. O tratamento térmico pode também pode provocar algumas mudanças na composição química, como a remoção de alguns extrativos presentes na madeira, que afetará outras propriedades, como por exemplo, a resistência à biodegradação.

A parede das células que compõe a madeira é uma estrutura complexa formada por celulose, hemicelulose, lignina e por compostos inorgânicos que estão dispostos em diferentes conformações nas camadas S1, S2 e S3. Durante o tratamento térmico, as cadeias destes polissacarídeos sofrem diferentes mudanças, dependendo do tipo de molécula e nível de temperatura. Em altas temperaturas os grupos acetilas de hemicelulose reagem formando o ácido acético que divide as cadeias de celulose em pequenas partes, e ao mesmo tempo, o calor produz reações de desidratação e oxidação na celulose e causa condensação da lignina. Essas reações geram combinações que alteram drasticamente as propriedades mecânicas e químicas da madeira (SILVA et al., 2008).

Vários tipos de reações podem ocorrer na madeira dependendo da temperatura máxima aplicada, como por exemplo, a desidratação, despolimerização, degradação, termo-oxidação, levando a alterações químicas nas principais propriedades, físicas, químicas e mecânicas (PARYSEK e ZAKRZEWSKI, 2006).

À medida que se aquece a madeira os polissacarídeos se volatilizam reduzindo os grupos hidroxílicos, onde se fixariam as moléculas de água (MOURA et al., 2008). Segundo Homan et al. (2000), a termorretificação age sobre as regiões dos polímeros da madeira, provocando alterações, seja por fenômenos como recombinação, substituição, quebra de

cadeias, ou eliminação dos grupos OH, resultando em restrição da capacidade da madeira de trocar água com o meio circundante.

O tratamento de congelamento de madeira é conhecido, e eventualmente utilizado, há certo tempo em áreas como conservação e restauro de obras de arte, incluindo também documentos em papel, e em algumas etapas do processo industrial, como a secagem de peças de madeira com pequenas dimensões (Giovanella et al., 2010).

A pré-hidrólise ou processo hidrotérmico é usada para degradar as hemiceluloses presentes na madeira, para fabricação de polpa de celulose (LI et al., 2010). As hemiceluloses afetam desfavoravelmente a estabilidade dimensional da madeira e causa problemas na qualidade final do produto. Segundo Paul et al. (2007), Del Menezzi et al. (2009), Mendes et al. (2013), Severo et al. (2012) e Zanuncio et al. (2014), estes tratamentos hidrotérmicos são empregados para degradar as hemiceluloses e aumentar a estabilidade dimensional da madeira sólida e painéis, no entanto, a utilização da pré-hidrólise para atingir os mesmos efeitos tem sido pouco estudada.

De acordo com Klock et al. (2005), a maioria dos extrativos presentes na madeira são facilmente solúveis em solventes orgânicos neutros ou água. Outros como proteínas, materiais inorgânicos e ácidos e sais orgânicos são parcialmente insolúveis nos principais solventes usados para remover extrativos. Nuoponen et al. (2003), observaram que os extrativos, principalmente ceras e gorduras de baixa massa molecular, migraram para a superfície quando as amostras foram submetidas a temperaturas de 100 a 160 °C e evaporaram quando foram submetidas a 180 °C. Acima de 200 °C nenhuma resina foi encontrada, nem na superfície e nem no seu interior.

O objetivo do trabalho foi avaliar o efeito do tratamento de aquecimento e fervura em água e do congelamento, da madeira de *Eucalyptus grandis*, em suas propriedades químicas.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Laboratório de Painéis e Energia da Madeira (LAPEM), no Laboratório de Propriedades da Madeira (LPM), e no Laboratório de Celulose e Papel (LCP), todos do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa (UFV). Para realização do estudo foram utilizadas 3 árvores de *Eucalyptus grandis*, de aproximadamente 15 anos de idade e diâmetro em torno de 30 cm, originadas de um povoamento localizado no Departamento de Zootecnia, da Universidade Federal de Viçosa.

Foi utilizada a tora na base de cada árvore, com cinco metros de comprimento. De cada tora foram retirados pranchões com três centímetros de espessura, abrangendo apenas o cerne, eliminando a medula e o alburno. Cada pranchão foi identificado em relação à proximidade da medula ou do alburno.

Dos pranchões foram retirados corpos de prova nas dimensões de 3 x 8 x 30 cm (espessura, largura e comprimento), que foram identificados em relação à altura da árvore e também em relação à proximidade da medula e alburno. (Figura 1).

Cada tratamento foi composto por três peças de madeira (corpo de prova), sendo duas peças de cada árvore.

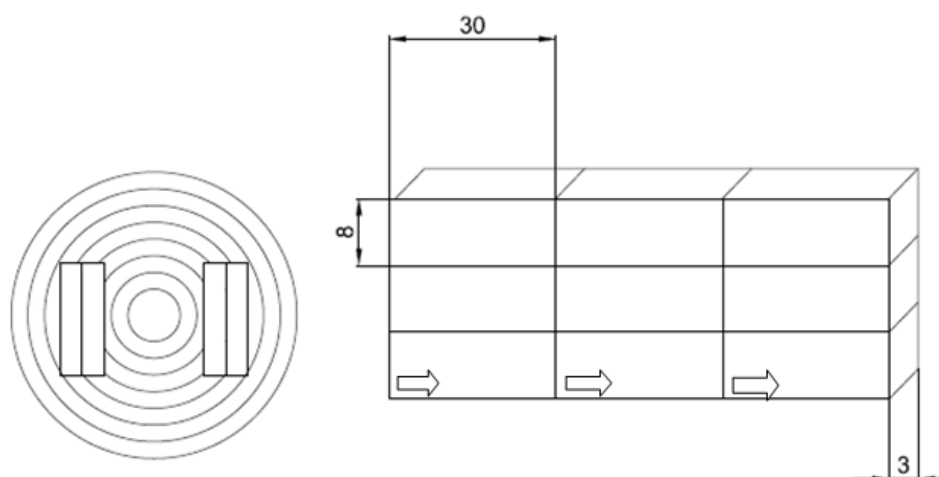


Figura 1 – Esquema da obtenção dos pranchões e corpos de prova
Onde: \Rightarrow indica o sentido da base do tronco para o topo.

Foram realizados três experimentos: congelamento, aquecimento e fervura.

No congelamento as madeiras foram acondicionadas a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ em um freezer doméstico por 10 horas, conforme pode – se observar na Figura 2.

Nas etapas de aquecimento e fervura, as madeiras serão submersas em água às temperaturas de 60 e $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente, pelo mesmo intervalo de tempo citado acima, em um digestor (Reator parr modelo 4555) equipado com um permutador de calor (Parr 4848M), que possui três resistências. (Figura 3).

O experimento foi conduzido num delineamento inteiramente casualizado, com quatro tratamentos e três repetições, totalizando 12 unidades amostrais. Os tratamentos estão descritos na tabela 1.



Figura 2 – Freezer doméstico



Figura 3 – Reator par

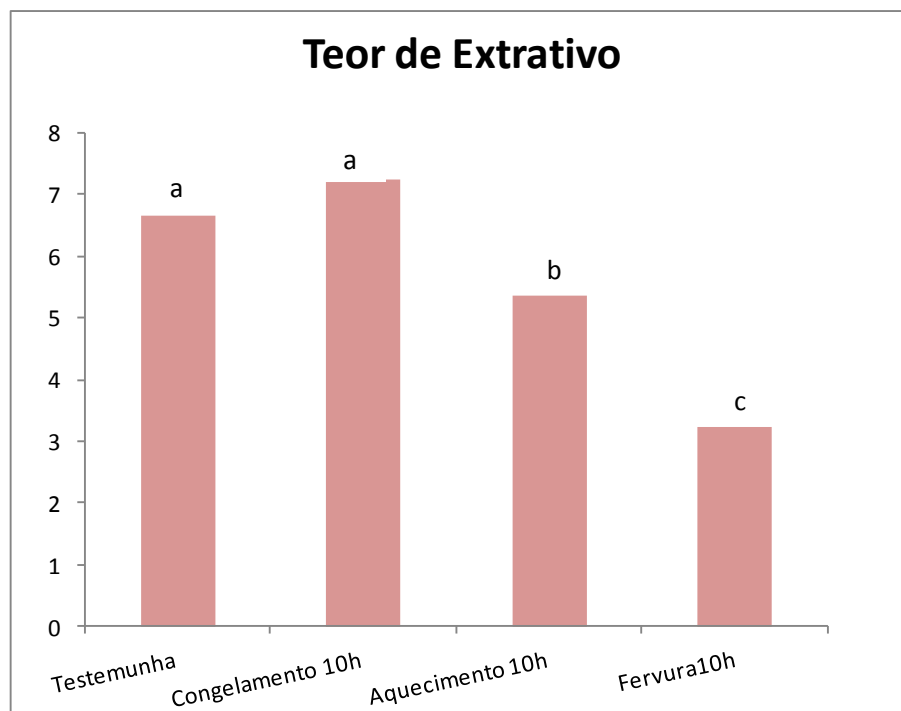
Tabela 1. Tratamentos térmicos da madeira de *Eucalyptus grandis*

Tratamento	Pré- tratamento	Temperatura °C	Horas
1	Testemunha	22	-
2	Congelamento	-20	10
3	Aquecimento	60	10
4	Fervura	100	10

Após os tratamentos as madeiras foram secas ao ar livre e foi determinada a composição química da madeira nos corpos de prova de acordo com a norma ASTM, 1982. A determinação do teor absolutamente seco da madeira é realizada conforme a norma TAPPI 264 om-88 (TAPPI, 1998). Os teores de extrativos da madeira foram determinados de acordo com a norma TAPPI 204 om-88 (TAPPI, 1996), utilizando-se o método de determinação de extrativos totais, apenas substituindo o etanol/benzeno, pelo etanol/tolueno. Os teores de lignina insolúvel foram determinados em duplicata pelo método Klason, modificado de acordo com o procedimento proposto por Gomide e Demuner (1986). A lignina solúvel foi determinada por espectrometria, conforme Goldschimid (1971). A determinação da holocelulose é feita por diferença.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na figura 4 estão representados os teores médios de extrativos obtidos da madeira de *Eucalyptus grandis*.



Médias seguidas da mesma letra, não diferem entre si a 5% de significância, pelo teste tukey.

Figura 4 – Teor médio de extrativos de madeiras de *E. grandis* tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

De acordo com a figura 4, observa-se que o teor de extrativos reduz à medida que a temperatura aumenta. O tratamento de aquecimento e fervura por serem conduzidos em água provocou a remoção de extrativos solúveis em água. Por ser uma condição mais drástica que o aquecimento, o tratamento de fervura consegue eliminar mais extrativos. De acordo com Klock et al. (2005), a maioria dos extrativos presentes na madeira são facilmente solúveis em solventes orgânicos neutros ou água. Por não serem componentes estruturais da madeira, os extrativos evaporam-se facilmente durante os tratamentos térmicos. Segundo Oliveira (2009), descreve que estas substâncias quando submetidas ao tratamento, também podem ser observadas na superfície da madeira como uma resina ou goma superficial.

O tratamento de congelamento não difere da madeira natural, pois o método não envolve imersão das peças de madeira em água como os de aquecimento e fervura. Estes últimos diferiram entre si e também da madeira natural.

De acordo com Oliveira e Della Lucia (1994), existem vários tipos de extrativos como os taninos, óleos, gorduras, gomas, resinas, ácidos, carboidratos, graxas e entre outros. Os

extrativos são responsáveis por algumas características como cor, cheiro, resistência natural à biodegradação, gosto e propriedades abrasivas.

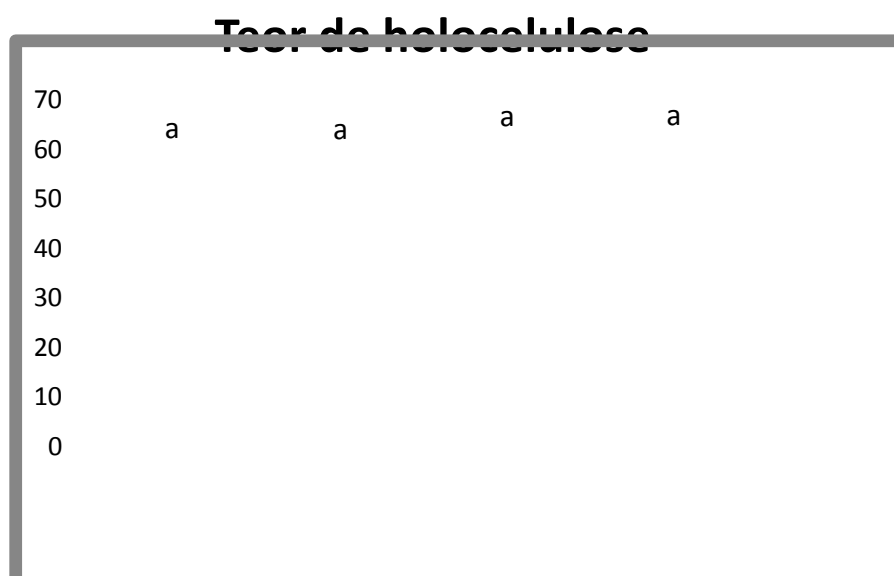
A redução dos extrativos pode ser favorável em relação a algumas propriedades, como por exemplo, podem influenciar nos processos de secagem, pois a madeira pode tornar-se mais permeável. Entretanto, torna-se menos resistente à biodegradação, já que os extrativos são os grandes responsáveis por essa proteção à madeira. O tratamento de fervura por ser mais severo e por remover maiores teores de extrativos, pode ser mais prejudicial à madeira, deixando-a menos resistente a biodegradação. Por outro lado, este tratamento pode ser mais favorável quando comparado ao tratamento de aquecimento, pois ao remover mais extrativos, pode deixar a madeira mais permeável e conseqüentemente aumentar a taxa de secagem.

Nas figuras 5 e 6 estão representados os gráficos dos teores de lignina total e holocelulose das madeiras tratadas e a natural (testemunha).



Médias seguidas da mesma letra, não diferem entre si a 5% de significância, pelo teste tukey

Figura 5 – Análise do teor médio de lignina total de madeiras de *E. grandis*, tratadas termicamente em diferentes temperaturas.



Médias seguidas da mesma letra, não diferem entre si a 5% de significância, pelo teste tukey

Figura 6 – Análise do teor médio de holocelulose de madeiras de *E. grandis* tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

Os gráficos demonstram que com os tratamentos térmicos, o teor de lignina e de holocelulose não foram alterados. Apesar da celulose e hemicelulose apresentarem reações de degradação semelhantes, há diferenças importantes em suas reatividades, devidos principalmente às suas estruturas físicas. Segundo Alén et al (2002), as hemiceluloses degradam mais facilmente que as celuloses. A celulose é menos afetada pelos tratamentos térmicos provavelmente devido a sua cristalinidade, enquanto as hemiceluloses possui apenas regiões amorfas, possui grau de polimerização menor do que o da celulose, e sua cadeia é ramificada. A taxa de degradação da lignina é lenta, e ocorre em temperaturas elevadas, acima de 200°C ela começa a sofrer alterações.

De acordo com Girard e Shah (1991), a madeira começa a sofrer degradação térmica à partir de 180°C, com a liberação de dióxido de carbono. Portanto os tratamentos térmicos que foram realizados em baixas temperaturas são capazes de remover os extrativos, mas não degradam os principais componentes da madeira.

CONCLUSÕES

- O teor de extrativos tende a diminuir com o aquecimento e fervura da madeira à 60°C e 100°C, respectivamente. .



- O teor de extrativos não foi alterado no tratamento de congelamento.
- Independente das temperaturas de tratamento o teor de lignina total e de holocelulose não foram alterados.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa, ao Departamento de Engenharia Florestal (DEF/UFV), aos Laboratórios de Propriedades da Madeira e de Painéis e Energia da Madeira, (LPM, LAPEM/UFV), à CAPES, à Fapemig e ao CNPq.

REFERÊNCIAS

ALÉN, R., KOTILAINEN, R., ZAMAN, A. “Thermochemical behavior of Norway spruce (*Picea abies*) at 180-225°C”, Wood Sci. Technol, v. 36, p. 163-171, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **Standard methods of evaluating properties of wood-base fiber and particles materials.** Philadelphia: 1982

DEL MENEZZI, C. H. S., TOMASELLI, I., OKINO, E. Y. A., TEIXEIRA, D. E., SANTANA, M. A. E. “Thermal modification of consolidated oriented strand boards: Effects on dimensional stability, mechanical properties, chemical composition and surface color”, **Eur. J. Wood Prod**, v. 67, n. 4, p. 383-396.

Giovanella, R.; Muniz, G. I. B. de . **FLORESTA**, Curitiba, PR, v. 40, n. 2, p. 311-318, 2010.

GIRARD, P., SHAH N. **Developpement of torrefied wood, an alternative too charcoal for reducing deforestation.** Technical series; 20:101-114p, 1991.

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V. LUDWIG, C. H. **Lignins: occurrence, formation, structure and reactions.** New York: J. Wiley, 1971. p. 241-266.

GOMIDE, J. L. DEMUNER, B. J. **Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado.** **O Papel**, São Paulo, v. 47, n. 8, p. 36-38, 1986

HOMAN, W. et al. Structural and other properties of modified wood. In: WORLD CONFERENCE ON TIMBER ENGINEERING, 5.; 2000. Switzerland.

KLOCK, U.; Muniz, G. I. B.; Hernandez, J. A.; Andrade, A. S. **Química da madeira.** 3 ed. Curitiba: 2005. p. 86. Apostila. Indústria brasileira de árvores, 63p, 2014.

LI, H., Saeed, A., Jahan, M. S., Ni, Y., and Heiningen, A. “ Hemicellulose removal from hardwood chips in the pre-hidrolysis step of the kraft-based dissolving pulp production process,” Journal of wood chemistry and technology, p. 30, n.1, p.46-60. 2010



MENDES, R. F., BORTOLETTO JÚNIOR, G., ALMEIDA, N. F., SURDI, P. G., and BARBEIRO, I. N. “Effect of thermal treatment on properties of OSB panels,” **Wood Science and Thecnology**, v. 47, n. 2, p. 243-256, 2013.

MOURA, L. F de et al. Efeito da termorreificação sobre as prooedades de usinagem de *Eucaliptus grandis* e *Pinus caribaea* var. *hondurensis*. In: **Simpósio e tecnologia da madeira do estado do Rio de Janeiro**, 1. , 2008, Seropédica.

NUOPPONEN, M.; VUORINENT, T.; JAMSA S.; VIITANIEMI P. the effects of a heat treatment on the behavior of extractives in softwood studied by FTIR spectroscopic methods. **Wood Science and Thechnology**, v .37, n. 2, p. 109-115, 2003.

OLIVEIRA, R. M., Utilização de técnicas de caracterização de superfícies em madeiras tratadas termicamente. Tese de Doutorado. Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, SP. 123p. 2009.

OLIVEIRA, J. T. S.; DELLA LUCIA, R. M.; LIMA, L. A. P. Ensaio de apodrecimento acelerado de madeira na forma de serragem. Viçosa, MG: **Sociedade de Investigações Florestais**, 1994. 6p. (Boletim Técnico, 5).

PAUL, W., Ohlmeyer, M., and Leithoff, H .“ Thermal modification of OSB-strands by a one-step heat pre-treatment – Influence of temperature on weight loss hygroscopicity and improved fungal resistance”. *HolzalsRoh – und Werkstoff* , v.65, n.1, p. 57-63, 2007.

PARYSEK, M.; ZAKRZEWSKI, R. Investigations on the chemical composition of pine wood subjected to hydrothermal modification. **Folia Forestalia Polonica**, v. B, n. 37, p. 3-7, 2006.

SEVERO, E. T. D., CALONEGO, F. W., and SANSIGOLO, C. A. “Physical and chemical changes in juvenile and mature woods of *Pinus ellioti* var. *elliottii* by thermal modification”, *Eur, J. Wood Prod.* v.70, n.5, p.741-747, 2012.

SILVA, M. R. da; MACHADO, G. de, O.; JUNIOR, C. C. Efeito do tratamento térmico nas propriedades mecânicas de *Pinus ellioti*. In: **Encontro brasileiro em madeiras e estruturas de madeira**, v.11, Londrina, 2008.

TAPPI, Solvent extractives of wood and pulp. T – 204 om – 82. **TAPPI test methods**. Atlanta: TAPPI Press, 1996d.

TAPPI TECHNICAL DIVISIONS AND COMMITTEES. **TAPPI test methods**. Atlanta: 1998. p.460, 1998.

ZANUNCIO, A. J. V., MOTTA, J. P., SILVEIRA, T. A. S., TRUGILIO, P. F. “Physical and colorimetric changes in *Eucaliptus grandis* Wood after heat treatment”, **BioResources**, v.9, n.1, p. 293-303, 2014.