



## MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE PARTÍCULAS STRANDS PRÉ-HIDROLISADAS

Amélia G. CARVALHO<sup>1\*</sup>, Antonio J. V. ZANUNCIO<sup>1</sup>, Juliana C. FERREIRA<sup>1</sup>, Mateus A. de MAGALHÃES<sup>1</sup>, Angélica de C. O. CARNEIRO<sup>1</sup> e Benedito R. VITAL<sup>1</sup>

<sup>1</sup> - Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa – UFV, Viçosa, Minas Gerais, Brasil \*ameliagcarvalho@gmail.com

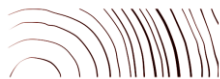
**Resumo:** O objetivo do trabalho foi realizar a caracterização química de partículas de pinus pré-hidrolisadas. Partículas do tipo strand com dimensões de 23 x 90 x 0,30 mm (largura x comprimento x espessura, respectivamente) foram submetidas a tratamento hidrotérmico, à temperatura de 130, 150 e 170°C por 7 e 21 minutos. Foram determinados os teores de extrativos, de lignina insolúvel e lignina solúvel. A composição de carboidratos foi determinada por cromatografia de troca iônica de alta performance acoplada a detector de pulso amperométrico (HPAEC-PAD). O tratamento hidrotérmico causou degradação das hemiceluloses, uma vez que, foi observada uma redução nos teores das pentoses, arabinanas e xilanas, e das hexoses, galactanas e mananas. A degradação desses compostos químicos formaram produtos solúveis em álcool/tolueno, o que aumentou o teor de extrativos totais das partículas de pinus. Apenas o tratamento hidrotérmico a 170°C causou um aumento no teor de lignina total e solúvel, contudo as ligninas são mais resistentes à degradação térmica, sendo assim o aumento no teor de lignina foi devido a degradação de outros componentes químicos, como os extrativos e hemiceluloses.

**Palavras-chave:** Tratamento hidrotérmico, Pinus, Pré-hidrólise.

## CHEMICAL CHANGES IN PRE-HYDROLYZED STRAND BOARD PARTICLES

**Abstract:** The objective was to evaluate the chemical modification of pre-hydrolyzed particles of pine. Strand particles with dimensions of 23 x 90 x 0.30 mm (width x length x thickness, respectively) were submitted to hydrothermal treatment at a temperature of 130, 150 and 170° C by 7 and 21 minutes. The content of total extractives, soluble and insoluble lignin were determined. The carbohydrate composition was determined by pulse amperometric detector coupled to high-performance anion-exchange chromatography (HPAEC-PAD). The hydrothermal treatment caused the degradation of hemicellulose, since it was observed a reduction in the levels of pentoses, arabinans and xylans, and hexoses, mannan and galactans. The chemical components of these degradation formed products soluble in alcohol / toluene, which increased the content of extractives of the particles. The hydrothermal treatment at 170°C caused an increase in total and soluble lignin content, however lignin are more resistant to thermal degradation, thus the increase in lignin content is given by the degradation of other components such as extractives, and hemicellulose.

**Keywords:** Hydrothermal treatment, Pine, pre-hydrolyzed.



## 1. INTRODUÇÃO

Por ser um material higroscópico, a madeira e seus derivados constantemente trocam umidade com o ambiente. Um estado de umidade de equilíbrio é atingido quando não há nenhuma troca mensurável de umidade entre a madeira e seus arredores. Uma variação da umidade do ambiente causa variação no teor de umidade da madeira, sendo que essa variação no teor de umidade pode causar mudança em suas dimensões quando a água que se movimenta é a água de adesão, a qual está ligada na parede celular das células da madeira. As alterações nas dimensões da madeira não são desejadas e podem causar problemas no seu uso final, por isso muitos esforços são dedicados ao estudo para diminuir a higroscopicidade da madeira.

O tratamento térmico da madeira é a estratégia mais desenvolvida comercialmente para modificar as características da madeira, com o objetivo de melhorar a estabilidade dimensional. O pré-tratamento térmico tanto em ambiente seco como úmido é usado para modificar a composição e estrutura da madeira. Os principais efeitos do tratamento térmico são a remoção de parte das hemiceluloses e o aumento do grau de cristalinidade da celulose (PELAEZ-SAMANIEGO et al. 2013). Existe um interesse na utilização de madeira tratada pelo calor para a produção de compósitos de madeira, devido às vantagens do emprego de madeira menos hidrofílica.

A pré-hidrólise é um pré-tratamento hidrotérmico utilizado para obtenção de uma polpa celulósica com alto teor de alfa celulose. Segundo Martin-Sampedro et al (2014), o método usa apenas água/vapor a altas temperaturas causando a formação de ácido acético a partir do componente de madeira acetilada, catalisando reações hidrolíticas nos polímeros de madeira. Liu et al. (2011) mostraram que as hemiceluloses podem ser extraídas a partir do licor de pré-hidrólise por meio de sua acidificação e subsequente adição de etanol, permitindo a utilização das hemiceluloses para a produção de vários produtos, tais como biocombustíveis, produtos químicos e materiais.

O objetivo do trabalho foi realizar a caracterização química de partículas de pinus pré-hidrolisadas.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Preparo das partículas do tipo *strand*

Foram coletadas árvores de *Pinus sp.*, de 15 anos, na cidade de Coimbra, Minas Gerais, as toras foram desdobradas, numa serra fita, em tábuas de 23 mm de espessura, e posteriormente, foram seccionadas em serra circular, em blocos com 90 mm na direção das fibras. Estes blocos foram submersos em água até completa saturação e em seguida processados em um picador de discos com as facas ajustadas para gerarem partículas com espessura em torno de 0,30 mm, obtendo assim partículas do tipo *strand* (flocos) com as dimensões de 23 x 90 x 0,30 mm (largura x comprimento x espessura, respectivamente).

### 2.2 Tratamento da pré-hidrólise

Para a realização da pré-hidrólise, os flocos foram submetidos a tratamento hidrotérmico sob diferentes temperaturas e pressões (Tabela 1). Para a condução dos tratamentos foi utilizado um reator com capacidade de 18,75L equipado com controlador de temperatura, onde foi utilizada uma relação de água:madeira de 8:1,5.



Os flocos foram colocados no reator em temperatura ambiente e o tempo para alcançar cada temperatura foi diferente; para atingir 130, 150 e 170°C foram necessários 60, 70 e 90 minutos, respectivamente. Após atingir a temperatura, as partículas permaneceram no reator durante dois diferentes tempos (7 e 21 minutos) (Tabela 1). Após o tempo de tratamento, o líquido foi retirado do reator e as partículas lavadas com água corrente. Foram obtidos e o teor de umidade e a massa das partículas antes e após cada tratamento para o cálculo de perda de massa.

**Tabela 1.** Delineamento experimental

Tratamento	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Tempo (minutos)
Testemunha	-	-	-
T1	130	2,28	7
T2			21
T3	150	4,48	7
T4			21
T5	170	8,62	7
T6			21

Flocos tratados e não tratados (testemunha) foram mantidos em câmara climática à temperatura de  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  e umidade relativa de  $65 \pm 3\%$ , até estabilização, e então determinada a umidade de equilíbrio higroscópico das partículas para cada tratamento.

### 2.3 Determinação da composição química

As partículas foram transformadas em serragem em um moinho de laboratório tipo Willey que posteriormente foi classificada. Utilizou-se para as análises químicas a fração de serragem que passou pela peneira com malha de 40 mesh e ficou retida na peneira com malha de 60 mesh. A determinação do teor absolutamente seco da madeira foi realizada conforme a norma TAPPI 264 om-88 (TAPPI, 1998).

Foram determinados os teores de extrativos totais (TAPPI 204 om-88, 2001) e os teores de lignina insolúvel, 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 partir da diluição do filtrado proveniente do procedimento para obtenção da lignina insolúvel. O teor de lignina total foi obtido por meio da soma dos valores de lignina solúvel e insolúvel.

A composição de carboidratos foi determinada por cromatografia de troca iônica de alta performance acoplada a um detector de pulso amperométrico (HPAEC-PAD), após o tratamento das amostras com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 72% durante 1 hora a  $30^\circ\text{C}$ , seguido por hidrólise com 3% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em autoclave ( $100^\circ\text{C}$ , 3h). HPAEC-PAD foi realizada num sistema Dionex ICS-3000 equipado com uma coluna analítica CarboPac PA1 (250 x 4mm). Os monossacarídeos foram separados isocraticamente com NaOH 0,001 M (45 min, caudal 1 ml/min), de acordo com Wallis et al.(1996).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A modificação química das partículas pré-hidrolisadas estão apresentadas nas Tabelas 2 e 3.

**Tabela 2.** Composição química das partículas *strand* pré-hidrolisadas

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Extrativos (%)	Lignina insolúvel (%)	Lignina solúvel (%)	Lignina total (%)	Polissacarídeos (%)
-	-	1,7 <sup>(0,01)**</sup> a	29,66 <sup>(1,38)</sup> a	0,27 <sup>(0,13)</sup> c	29,93 <sup>(1,52)</sup> a	68,37 <sup>(1,52)</sup> b
130*	7	3,37 <sup>(0,12)</sup> b	28,61 <sup>(0,09)</sup> a	0,24 <sup>(0,07)</sup> c	28,85 <sup>(0,02)</sup> a	67,78 <sup>(0,10)</sup> b
	21	2,96 <sup>(0,03)</sup> b	29,10 <sup>(0,70)</sup> a	0,25 <sup>(0,07)</sup> c	29,35 <sup>(0,63)</sup> a	67,78 <sup>(0,66)</sup> b
150	7	3,02 <sup>(0,04)</sup> b	29,05 <sup>(0,63)</sup> a	0,26 <sup>(0,01)</sup> c	29,31 <sup>(0,62)</sup> a	67,67 <sup>(0,66)</sup> b
	21	3,02 <sup>(0,02)</sup> b	29,96 <sup>(0,11)</sup> a	0,20 <sup>(0,02)</sup> b	30,16 <sup>(0,14)</sup> a	66,82 <sup>(0,11)</sup> b
170	7	4,83 <sup>(0,05)</sup> d	31,68 <sup>(0,23)</sup> b	0,18 <sup>(0,05)</sup> b	31,86 <sup>(0,28)</sup> b	63,31 <sup>(0,33)</sup> a
	21	4,11 <sup>(0,20)</sup> c	32,09 <sup>(0,13)</sup> b	0,16 <sup>(0,07)</sup> a	32,25 <sup>(0,20)</sup> b	63,65 <sup>(0,00)</sup> a

Como pode-se observar na Tabela 2, a temperatura mostrou-se mais efetiva na alteração da composição química da madeira que o tempo. Entretanto, houve diferença para os teores de extrativos e de lignina solúvel a 150 e 170°C entre os tempos para os tratamentos hidrotérmicos com a mesma temperatura. O teor de extrativos aumentou a partir da temperatura de 130°C, o que pode ser explicado pela degradação das hemiceluloses (Tabela 3), uma vez que segundo Brito et al. (2008), a degradação desses constituintes químicos formam produtos solúveis em álcool/tolueno, o que aumenta o teor de extrativos totais. Esteves e Pereira (2009) afirmam que a maioria dos extrativos desaparecem ou degradam durante o tratamento térmico, especialmente os mais voláteis, contudo novos compostos que podem ser extraídos da madeira aparecem, resultantes da degradação de componentes estruturais da parede celular. Sendo assim, esses novos compostos são contabilizados como extrativos nas análises químicas. Esteves et al. (2008) também observaram o aumento no teor de extrativos onde os autores relataram que, apesar do fato de a maioria dos extrativos desaparecerem da madeira submetida ao tratamento térmico, o teor de extrativos aumentou substancialmente com a perda de massa.

Os teores de lignina insolúvel e total aumentaram nos tratamentos a 170°C e ao contrário o teor de polissacarídeos diminuiu nos tratamentos a 170°C. Os tratamentos a 130 e a 150°C não influenciaram significativamente o teor de polissacarídeos e de lignina insolúvel e total. O aumento no teor de lignina também foi observado por outros autores (BRITO et al., 2008; INARI et al., 2007), contudo esse aumento nos valores de lignina não poderia ser explicado com base no pressuposto de que pode ter havido uma síntese de lignina durante o tratamento térmico (BRITO et al., 2008). No entanto, o aumento do teor de lignina se dá pela degradação de outros constituintes, como os extrativos e hemiceluloses, uma vez que as ligninas são mais resistentes à degradação térmica.

Severo et al. (2012) trataram termicamente a 200°C, madeira juvenil e adulta de *Pinus elliottii* e observaram o aumento no teor de lignina insolúvel e solúvel. Como podemos observar na Tabela 2, o teor de lignina insolúvel também diminuiu contudo o oposto foi e foi observado para o teor de lignina solúvel, o qual diminuiu nos tratamentos a 170°C e 150°C com 21 minutos.

Brito et al. (2008) encontraram alteração de 23,6 para 29,7% no teor de lignina e de 69,49 para 64,46% no teor de holoceluloses para *Pinus caribaea* var. *hondurensis*, respectivamente, termorretificada a 180°C.

**Tabela 3.** Teores de carboidratos das partículas *strand* pré-hidrolisadas

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Arabinanas (%)	Galactanas (%)	Glicanas (%)	Xilanas (%)	Mananas (%)
-	-	1,20 <sup>(0,01)*</sup>	1,80 <sup>(0,01)</sup>	41,51 <sup>(0,23)</sup>	4,45 <sup>(0,26)</sup>	13,05 <sup>(0,03)</sup>
130*	7	1,04 <sup>(0,01)</sup>	1,90 <sup>(0,01)</sup>	39,05 <sup>(0,32)</sup>	4,31 <sup>(0,06)</sup>	11,62 <sup>(0,09)</sup>
	21	1,02 <sup>(0,03)</sup>	2,07 <sup>(0,02)</sup>	41,78 <sup>(0,31)</sup>	4,75 <sup>(0,08)</sup>	12,03 <sup>(0,08)</sup>
150	7	0,83 <sup>(0,02)</sup>	1,75 <sup>(0,02)</sup>	41,53 <sup>(0,08)</sup>	4,56 <sup>(0,13)</sup>	11,88 <sup>(0,02)</sup>
	21	0,43 <sup>(0,00)</sup>	1,55 <sup>(0,01)</sup>	41,55 <sup>(0,19)</sup>	4,11 <sup>(0,06)</sup>	10,42 <sup>(0,10)</sup>
170	7	0,19 <sup>(0,04)</sup>	1,33 <sup>(0,02)</sup>	42,74 <sup>(0,43)</sup>	3,67 <sup>(0,05)</sup>	8,52 <sup>(0,09)</sup>
	21	0,16 <sup>(0,01)</sup>	0,70 <sup>(0,02)</sup>	42,73 <sup>(0,29)</sup>	3,45 <sup>(0,13)</sup>	6,82 <sup>(0,62)</sup>

\* Desvio padrão ( $\sigma$ )

De acordo com a Tabela 3, foi observada uma redução nos teores das pentoses, arabinanas e xilanas, e das hexoses, galactanas e mananas. Segundo Rowell et al. (2005), esses açúcares são os principais responsáveis pela formação das hemiceluloses. A celulose é formada por glicanas (glicose) sendo que esse açúcar também compõe a estrutura das hemiceluloses. Os resultados apresentados na Tabela 3 demonstram a manutenção relativa do conteúdo de glicose, estes resultados podem ser explicados pela menor degradação frente ao calor deste componente, proporcionando a menor degradação desse açúcar nas partículas após o tratamento hidrotérmico.

#### 4. CONCLUSÕES

O tratamento hidrotérmico causou degradação das hemiceluloses, uma vez que, foi observada uma redução nos teores das pentoses, arabinanas e xilanas, e das hexoses, galactanas e mananas.

A degradação das hemiceluloses formaram produtos solúveis em álcool/tolueno, o que aumentou o teor de extrativos totais das partículas de pinus.

Apenas o tratamento hidrotérmico a 170°C causou um aumento no teor de lignina total e solúvel, contudo as ligninas são mais resistentes à degradação térmica, sendo assim esse aumento no teor de lignina se deu pela degradação dos outros constituintes, como os extrativos e hemiceluloses.

#### AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRITO, J. O.; SILVA, F. G.; LEÃO, M. M.; ALMEIDA, G. Chemical composition changes in Eucalyptus and Pinus woods submitted to heat treatment. *BIORESOURCES TECHNOLOGY*, v. 99, n. 18, p. 8545-8548, 2008.

ESTEVES, B. M.; PEREIRA, H. M. Wood modification by heat treatment: A review. *BIORESOURCES*, v. 4, n. 1, p. 370-404, 2009.





ESTEVEES, B.; GRAÇA, J.; PEREIRA, H. Extractive composition and summative chemical analysis of thermally treated eucalypt wood. *HOLZFORSCHUNG*, v. 62, n. 3, p. 344-351, 2008.

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V. e LUDWING, C. H. (Eds.). *Lignins: occurrence, formation, structure and reactions*. 1 ed. New York: John Wiley Interprice, 1971. p. 241-266.

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. *O PAPEL*, v. 47, n. 8, 1986.

INARI, G.N.; PETRISSANS, M.; GERARDIN, P. Chemical reactivity of heat-treated wood. *WOOD SCIENCE TECHNOLOGY*, v. 41, n. 2, p. 157–168, 2007.

LIU, Z.; FATEHI, P.; JAHAN, M. S.; NI, Y. Separation of lignocellulosic materials by combined processes of pre-hydrolysis and ethanol extraction. *BIORESOURCE TECHNOLOGY*, v.102, n.2, p.1264-1269, 2011.

PELAEZ-SAMANIEGO, M.R.; YADAMA, V.; LOWELL, E.; ESPINOZA-HERRERA, R. A review of wood thermal pretreatments to improve wood composite properties. *WOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY*, v.47, n.6, p.1285-1319, 2013.

ROWELL, R.M.; PETERSEN, R.; HAN, J.S.; ROWELL, J.S.; TSHABALALA, M.A. Cell wall chemistry. In: Rowell, R.M. (Ed), *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*, pp. 35–74, 2005.

SEVERO, E. T. D.; CALONEGO, F. W.; SANSÍGOLO, C. A. Physical and chemical changes in juvenile and mature woods of *Pinus elliottii* var. *elliottii* by thermal modification. *EUROPEAN JOURNAL OF WOOD AND WOOD PRODUCTS*, v.70, n.5, p.741-747, 2012.

MARTIN-SAMPEDRO, R.; EUGENIO, M.E.; MORENO, J.A.; REVILLA, E.; VILLAR, J.C. Integration of a kraft pulping mill into a forest biorefinery: Pre-extraction of hemicellulose by steam explosion versus steam treatment. *BIORESOURCE TECHNOLOGY*, v.153, p.236-244, 2014.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI test methods T 264 om-88: preparation of wood for chemical analysis. In: TAPPI Standard Method. Atlanta, USA. Cd-Rom, 2001.

TAPPI. T 204 cm-97. Solvent extractives of wood and pulp. 1997, 4-10p.

WALLIS, A.; WEARNE, R.; WRIGHT, P. J. Analytical characteristics of plantation eucalypt woods relating to kraft pulp yields. *APPITA JOURNAL*, v. 49, n.5, p. 427-432, 1996.