III CBCTEM
Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia da Madeira
Florianópolis - 2017

MODIFICAÇÃO NAS PARTÍCULAS PRÉ HIDROLIZADAS DE Eucalyptus spp.

Amélia Guimarães Carvalho[1]
Antonio José Vinha Zanuncio[2]
Carlos Miguel Simões da Silva[3]
Angélica de Cássia Oliveira Carneiro[4]
Benedito Rocha Vital[5]

[1] Instituto de Ciências Agrárias / ICIAG / Universidade Federal de Uberlândia
[2] Universidade Federal de Uberlândia
[3] Universidade Federal de Viçosa - Departamento de Engenharia Florestal - Laboratório de Paineis e Energia da Madeira
[4] UFV -DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL / Universidade Federal de Viçosa
[5] Universidade Federal de Viçosa

MODIFICAÇÃO NAS PARTÍCULAS PRÉ HIDROLIZADAS DE *Eucalyptus* spp.

Amélia Guimarães Carvalho[1], Antônio José Vinha Zanuncio[1], Carlos Miguel Simões da Silva[2], Angélica de Cássia Oliveira Carneiro[2], Benedito Rocha Vital[2].

[1] Universidade Federal de Uberlândia; [2] Universidade Federal de Viçosa

Resumo: O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do tratamento hidrotérmico nas partículas *strands* de eucalipto. Partículas *strands* de eucalipto com cerca de 23 x 90 x 0,30 mm de largura, comprimento e espessura, respectivamente; foram pré-hidrolisadas a 130, 150 e 170ºC por 7 e 21 minutos. Posteriormente as partículas foram mantidas em câmara climática a temperatura de 20 ± 2ºC e umidade relativa de 65 ± 3%, até estabilização das mesmas. Em seguida foram determinados os teores de extrativos, de lignina e de carboidratos dos flocos, assim como o pH, a umidade de equilíbrio, a perda de massa e a densidade a granel. O tratamento hidrotérmico, principalmente na temperatura de 170°C, causou degradação de alguns constituintes químicos principalmente galactanas, xilanas e arabinanas e consequentemente diminuiu a umidade de equilíbrio higroscópico dos flocos. A princípio resultado positivo para uma possível produção de painéis OSB. Contudo também causou uma acidificação e a perda de massa das partículas, sendo assim são necessários mais estudos para verificar se a acidificação irá influenciar na cura do adesivo.

Palavras-chave: *Eucalyptus* sp.; tratamento hidrotérmico, pré-hidrólise.

CHANGES IN PRE-HYDROLYZED *Eucalyptus* spp STRAND BOARD PARTICLES.

Abstract: The aim of this work was to evaluate the effect of the hydrothermal treatment on the eucalyptus strands particles. *Eucalyptus* strands with 23 x 90 x 0.30 mm in width, length and thickness, respectively; were pre-hydrolyzed at 130, 150 and 170°C for 7 and 21 minutes. Subsequently the particles were kept in a climatic chamber at a temperature of 20 ± 2ºC and relative humidity of 65 ± 3%, until stabilization. The extractive, lignin and carbohydrate contents of the flakes were determined, as well as the pH, equilibrium moisture, mass loss and bulk density. The hydrothermal treatment, mainly at the temperature of 170°C, caused degradation of some chemical constituents mainly galactans, xylans and arabinanas and consequently decreased the hygroscopic equilibrium humidity of the flakes. At first positive result for a possible production of OSB panels. However it has also caused acidification and loss of mass, then further studies are needed to see if acidification will influence the cure of the adhesive.

Keywords: *Eucalyptus* sp.; hydrothermal treatment, pre-hydrolyzed.

1. INTRODUÇÃO

Em 2015 uma área de 7,8 milhões de hectares foi registrada com árvores de florestas plantadas no Brasil, destes, 5,6 milhões com plantios de eucalipto. O Estado de Minas Gerais possui 24% do total da área de plantios de eucalipto, enquanto que o Estado de São Paulo possui 17% e Mato Grosso do Sul 15%. Nos últimos cinco anos, o crescimento da área de eucalipto no Brasil foi de 2,8% a.a (IBA, 2016).

Painéis de madeira do tipo OSB são produzidos industrialmente com madeira de Pinus, contudo existe o potencial da produção com madeira de eucalipto (BUFALINO et al 2014).

Painel do tipo OSB está inserido no mercado mundial, contudo ainda existem alguns problemas em relação a sua estabilidade dimensional. Várias pesquisas são realizadas nesse contexto, buscando soluções para melhorar a estabilidade do painel (PAUL et al., 2006 e 2007; DEL MENEZZI et al., 2009; MENDES et al., 2013). Esses esforços podem ser realizados previamente nas partículas ou no painel já consolidado. Quando os tratamentos são aplicados nas partículas tem o objetivo de alterar a higroscopicidade da madeira, quando aplicado no painel tem o objetivo de liberar as tensões de compressão formadas durante a prensagem.

O tratamento hidrotérmico é utilizado comercialmente como pré-tratamento do processo Kraft do cozimento da madeira, realizando assim uma pré-hidrólise. Esse processo tem por objetivo diminuir o teor de hemiceluloses, para obtenção da polpa solúvel. Por diminuir o teor de hemiceluloses vê-se um potencial para aplicação na madeira e a produção de painéis com melhor estabilidade dimensional.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do tratamento hidrotérmico nas partículas strands de eucalipto.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.2. Tratamento hidrotérmico

Tábuas de *Eucalyptus* spp. com 2,3 cm de espessura foram seccionadas em serra circular, em blocos com 90 mm na direção das fibras. Em seguida os blocos foram submetidos ao processo de saturação para então serem processados em um picador de discos com as facas ajustadas para gerarem partículas com espessura em torno de 0,30 mm, obtendo flocos de *Eucalyptus* spp. com 23 x 90 x 0,30 mm (largura x comprimento x espessura, respectivamente). Estes flocos foram submetidos ao tratamento hidrotérmico. Para a condução dos tratamentos foi utilizado um reator Par® 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 gastou-se 60, 70 e 90 minutos, respectivamente. Após atingir a temperatura do tratamento, as partículas permaneceram no reator por dois diferentes tempos (7 e 21 minutos) em cada temperatura. Decorrido o tempo de tratamento o líquido foi retirado de dentro do reator onde passou por um resfriamento em uma serpentina. Após a retirada do líquido o digestor foi aberto, o material removido e em seguida lavado 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.

Flocos tratados e não tratados (testemunha) foram mantidos em câmara climática à temperatura de 20 ± 2ºC e umidade relativa de 65 ± 3%, até estabilização das partículas e então determinada a umidade de equilíbrio higroscópico das partículas para cada tratamento.

2.3. Composição química

Os flocos foram transformados em serragem, para isso, estes foram processados em um moinho de laboratório tipo Wiley. Posteriormente a serragem foi classificada em um jogo de peneiras. Utilizou-se a fração 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 (TAPPI 204 om-88, 2001), 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 detector de pulso amperométrico (HPAEC-PAD) após pré-tratamento (30°C, 1h), das amostras em uma solução aquosa 72% de H_2SO_4, seguido por hidrólise H_2SO_4 à 3% em autoclave (100°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) para as análises anatômicas no microscópio eletrônico de varredura.

2.4. pH da madeira

Para determinação do pH e a capacidade tampão, os flocos foram transformados em serragem em um moinho de laboratório tipo Wiley e posteriormente classificados em peneiras de 40 mesh, recolhendo-se a fração que ficou retirada na malha de 60 mesh. Em um becker, adicionou-se 15 gramas de massa seca de serragem e 150 mL de água destilada a temperatura de 100°C. Essa mistura foi mantida por 30 minutos sob agitação. Em seguida, com o auxílio de uma bomba a vácuo filtrou-se a mistura em funil sinterizado porosidade 2, retirando-se posteriormente uma alíquota de 50 mL do líquido resultante para determinação do pH, utilizando-se um pHmetro digital.

Para obtenção da capacidade tampão dos flocos tratados hidrotermicamente, realizou-se medições de pH do extrato puro e após a adição de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH), a uma concentração de 0,025 molar. A solução alcalina foi adicionada até a solução atingir o pH 7 e a quantidade gasta foi utilizada para calcular a capacidade tampão em mmol/L.

2.5. Análise estatística dos dados

Os dados foram submetidos aos testes de Lilliefors para verificar a normalidade, e Cochran para testar a homogeneidade das variâncias. O experimento foi analisado segundo um delineamento inteiramente casualizado. Os dados foram submetidos a

análise de variância pelo teste F, sendo as médias comparadas pelo teste Scott Knott. Considerou-se sempre o nível de significância de 5%.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Modificação química dos flocos

Os teores de extrativos, lignina solúvel, insolúvel e total, assim como de polissacarídeos, tanto da testemunha quanto dos flocos tratados estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química dos flocos de eucalipto em função da temperatura e do tempo de exposição aos tratamentos hidrotérmicos

%	Test	T1	T2	T3	T4	T5	T6
Extrativos total	2,22 b	1,61 a	1,77 a	4,38 d	3,13 c	8,97 e	8,77 e
Lignina insolúvel	27,73 a	27,83 a	27,27 a	26,93 a	26,66 a	28,49 a	27,90 a
Lignina solúvel	2,17 c	1,97 c	1,98 c	1,68 c	1,90 c	1,25 b	1,08 a
Lignina total	29,9 a	29,8 a	29,25 a	28,61a	28,56 a	29,74 a	28,98 a
Arabinanas	0,38 a	0,34 a	0,34 a	0,22 b	0,23 b	0,24 b	0,27 b
Galactanas	0,66 a	0,54 c	0,66 a	0,60 b	0,59 b	0,33 d	0,25 e
Glicanas	43,64 d	42,45 e	42,23 e	44,24 d	46,10 c	52,11 b	55,82 a
Xilanas	14,48 a	13,12 b	12,70 b	11,73 c	12,92 b	7,01 d	5,47 e
Mananas	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Médias seguidas de mesmas letras, em cada coluna, não diferem entre si ao nível de 95% de probabilidade pelo teste Scott Knott. Test. = Testemunha; T1 = 130°C-07 mim; T2 = 130°C-21 min; T3 = 150°C-07 min; T4 = 150°C-21 min; T5 = 170°C-07 min; T6 = 170°C-21 min; ND = Não detectado.

Em comparação com a testemunha, o teor de extrativos dos flocos reduziu quando tratados a 130°C. Contudo os teores aumentaram nas temperaturas de 150°C e 170°C. Alguns autores (HAKKOU et al., 2006; ESTEVES e PEREIRA, 2009) associam o aumento do teor de extrativos com a degradação das hemiceluloses. As hemiceluloses são os polissacarídeos mais instáveis termicamente e quando a madeira é submetida ao tratamento térmico ou, como neste caso, hidrotérmico, ela é degradada formando-se novos compostos oriundos da degradação. Segundo Brito et al. (2008), esses compostos são solúveis em álcool/tolueno, sendo contabilizados como extrativos nas análises químicas.

Zanuncio et al. (2014) termorretificaram a madeira de *Eucalyptus grandis* e também observaram o aumento do teor de extrativos, na madeira termorretificada a 200°C e 230°C. Também Hakkou et al. (2006) trataram termicamente *Fagus sylvatica* até a temperatura de 300°C e observaram um aumento no teor de extrativos a partir de 160°C, com pico a 240°C. Contudo a partir dessa temperatura os autores verificaram uma queda dos valores, segundo eles devido provavelmente a decomposição térmica e/ou volatilização dos extrativos.

Os teores de lignina insolúvel e de lignina total dos flocos de eucalipto não foram influenciados pelo tratamento hidrotérmico. Contudo a madeira tratada a 170°C teve uma redução significativa no teor de lignina solúvel.

Os teores de galactanas e xilanas foram reduzidos a partir do tratamento hidrotérmico a 130°C. Menores valores de arabinanas, galactanas e xilanas foram obtidos nos tratamentos a 170°C, entretanto para as arabinanas os tratamentos a 150 e 170°C apresentaram valores próximos entre eles. Apesar da madeira de eucalipto possuir mananas, o equipamento não detectou os teores deste açúcar.

O tratamento a 170°C por 21 minutos causou uma redução de 28,9% no teor das arabinanas, 62,1% no teor de galactanas e 62,2% no teor de xilanas dos flocos, em relação aos flocos controle.

As hemiceluloses são menos tolerantes a ação do calor, devido as ramificações presentes que são facilmente removidas da cadeia principal e degradam-se em compostos voláteis (Yang et al., 2007). Isso explica a redução dos açúcares que compõem a estrutura das hemiceluloses.

Por apresentar maior estabilidade térmica em relação aos demais carboidratos, o teor de glicanas aumentou no seu percentual a 170°C, e a 150°C por 21 minutos.

3.2. Umidade de equilíbrio higroscópico, perda de massa, densidade a granel, pH e capacidade tampão

Os valores médios da umidade de equilíbrio higroscópico (UEH), perda de massa, densidade a granel, variação do pH dos flocos de eucalipto e a capacidade tampão estão na Tabela 2.

O tempo de tratamento não afetou significativamente a perda de massa e a redução da UEH. Por outro lado, a temperatura de tratamento, afetou a perda de massa bem como a UEH, sendo que a 170°C causou maiores modificações nos flocos, seguido do tratamento a 150°C.

Tabela 2. Umidade de equilíbrio higroscópico, perda de massa, densidade a granel, pH e capacidade tampão dos flocos de eucalipto em função da temperatura e do tempo de exposição aos tratamentos hidrotérmicos

Tratamento	UEH (%)	Perda de massa (%)	Densidade a granel (kg/cm³)	pH	Capacidade tampão (mmol/L)
Testemunha	12,8 (0,91) a	-	89,7 (0,25) b	4,53	0,0680
130°C / 07 min	11,9 (0,02) a	3,7 (1,74) a	99,1 (1,67) a	4,08	0,0693
130°C / 21 min	12,0 (0,26) a	4,5 (0,99) a	92,2 (4,08) b	4,07	0,0717
150°C / 07 min	11,5 (0,35) b	6,3 (0,78) b	62,8 (3,06) c	3,39	0,1361
150°C / 21 min	10,4 (0,77) b	7,9 (1,89) b	65,2 (2,68) c	3,37	0,1434
170°C / 07 min	9,5 (0,09) c	13,5 (2,61) c	54,0 (1,34) d	3,09	0,2503
170°C / 21 min	9,2 (0,12) c	16,3 (2,4) c	41,7 (1,41) e	3,08	0,2420

Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si ao nível de 95% de probabilidade pelo teste Scott Knott. Valor enre parênteses é o desvio padrão (σ).

O aquecimento a 170°C reduziu a UEH dos flocos em 25,8% (7 minutos) e 26,6% (21 minutos) em relação à testemunha. E o tratamento a 150°C reduziu a UEH em 10,2% (7 minutos) e 18,8% (21 minutos) também em relação à testemunha. O tratamento na temperatura de 130°C não interferiu na UEH dos flocos, obtendo valores estatisticamente iguais ao da testemunha. A degradação dos açúcares das hemiceluloses (Tabela 1) teve influência direta na redução da higroscopicidade dos flocos, uma vez que ocorre a redução do número de grupos hidroxílicos disponíveis para fazer ligações de hidrogênio com moléculas de água.

A perda de massa a 150°C foi maior do que a 130°C, e a perda de massa a 170°C foi superior às demais. O aumento da perda de massa o aumento da temperatura de tratamento é devido a degradação térmica dos constituintes químicos da madeira (Tabela 1), principalmente os polissacarídeos.

Foi verificada uma diminuição da densidade a granel nos tratamentos a 150 e a 170°C em relação à testemunha, consequente da maior perda de massa dos flocos durante a realização do tratamento hidrotérmico.

O pH da madeira de eucalipto foi igual a 4,53; e diminuiu, a medida que a temperatura do tratamento hidrotérmico aumentou. O tempo de tratamento dentro de uma mesma temperatura não mostrou efeito significativo nos valores do pH.

A redução do pH é atribuída a formação de ácidos carbonicos, principalmente o ácido acético, como um resultado de desacetilação durante a hidrólise de polioses, causado pela clivagem de grupos acetil das hemiceluloses (TJEERDSMA e MILITZ 2005).

A capacidade tampão da madeira mostra a sua capacidade para resistir a variação de pH do meio. A capacidade tampão foi afetada pelas temperaturas de 150 e 170°C que aumentaram a capacidade tampão dos flocos.

O adesivo fenol formaldeído polimeriza mais rápido em pH alcalino, o aumento da capacidade tampão dos flocos em pH ácido pode influenciar na velocidade de cura do adesivo, diminuindo o seu tempo de polimerização.

4. CONCLUSÕES

O tratamento hidrotérmico, principalmente na temperatura de 170°C, causou degradação de alguns constituintes químicos principalmente galactanas, xilanas e arabinanas e consequentemente diminuiu a umidade de equilíbrio higroscópico dos flocos. A princípio resultado positivo para uma possível produção de painéis OSB. Contudo também causou uma acidificação e a perda de massa das partículas, sendo assim são necessários mais estudos para verificar se a acidificação irá influenciar na cura do adesivo.

5. 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).

6. 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. BIORESOURCE TECHNOLOGY, v. 99, n. 18, p. 8545-8548, 2008.

BUFALINO, L.; CORRÊA, A.A.R.; DE SÁ, V.A.; MENDES, L. M.; ALMEIDA, N. A.; PIZZOL, V. D. Alternative compositions of oriented strand boards (OSB) made with commercial woods produced in brazil. MADERAS. CIENCIA Y TECNOLOGÍA, v.17, n.1, p.105 - 116, 2015

DEL MENEZZI, C. H. S.; TOMASELLI, I.; OKINO, E. Y. A.; TEIXEIRA, D. E.; SANTANA, M. A. E. Thermal modification of consolidated oriented strandboards: effects on dimensional stability, mechanical properties, chemical composition and surface color. EUROPEAN JOURNAL OF WOOD AND WOOD PRODUCTS, v. 67, n. 4, p. 383-396, 2009.

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

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V. e LUDWING, C. H. (Eds.). Lignins: ocurrence, 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.

HAKKOU, M.; PÉTRISSANS, M.; GÉRARDIN, P.; ZOULALIAN, A. Investigations of the reasons for fungal durability of heat-treated beech wood. POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, v. 91, n. 2, p. 393-397, 2006.

IBA - Industria Brasileira de Árvores. Relatório anual 2016, capítulo II. Disponível em: http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2016_.pdf

MENDES,R. F. M.; BORTOLETTO JR, G.; DE ALMEIDA, N. F.; SURDI, P. G.; BARBEIRO, I. N. Effect of thermal treatment on properties of OSB panels. WOOD SCIENCE TECHNOLOGY, v. 47, n. 2, p. 243-256, 2013.

PAUL, W.; OHLMEYER, M.; LEITHOFF, H.; BOONSTRA, M. J.; PIZZI, A. Optimising the properties of OSB by a one-step heat pre-treatment process. HOLZ ROH WERKST, v. 64, n. 3, p. 227–234, 2006.

PAUL, W.; OHLMEYER, M.; LEITHOFF, H. Thermal modification of OSB-strands by a one step heat pretreatment-influence of temperature on weight loss, hygroscopicity and improved fungal resistance. HOLZ ROH WERKST, v. 65, n. 1, p. 57–63, 2007

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.

TJEERDSMA, B. F.; MILITZ, H. Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood. EUROPEAN JOURNAL OF WOOD AND WOOD PRODUCTS, v.63, n.2, p.102-111, 2005.

YANG, H. P.; YAN, R.; CHEN, H. P.; LEE, D. H.; ZHENG, C. G. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. FUEL, v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, 2007.

ZANUNCIO, A. J. V.; MOTTA, J. P.; SILVEIRA, T. A. S.; FARIAS, E. S.; TRUGILHO, P. F. Physical and colorimetric changes in Eucalyptus grandis wood after heat treatment. BIORESOURCES, v. 9, n. 1, p. 293-302, 2014.

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.