

EFEITO DA MODIFICAÇÃO TÉRMICA EM SISTEMA FECHADO NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA JUVENIL DE *Eucalyptus grandis*

Sabrina Daré Alves¹, Miquéias de Souza Reis¹, Jessica Sabrina da Silva Ferreira¹, Luciano da Costa Dias¹, Humberto Fantuzzi Neto¹, Djeison Cesar Batista^{1*}

¹ Departamento de Ciências Florestais e da Madeira, Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Jerônimo Monteiro/ES, Brasil.

* e-mail do autor correspondente: djeison.batista@ufes.br

Resumo: O objetivo deste estudo foi verificar as alterações na composição química da madeira juvenil de *Eucalyptus grandis* W. Hill modificada termicamente. A madeira foi modificada termicamente com um processo em sistema fechado (pressurizado), nas temperaturas-objetivo de 140 °C, 160 °C e 180 °C, analisando-se também a madeira não tratada (Controle). Foram realizadas as seguintes análises químicas, com cinco réplicas: teores de extrativos em etanol:tolueno, acetona, diclorometano e clorofórmio; teores de lignina insolúvel, lignina solúvel e hemiceluloses. A modificação térmica a partir de 160 °C alterou significativamente a composição química da madeira juvenil de *Eucalyptus grandis*. Exceto para o teor de extrativos em etanol:tolueno, o efeito do processo foi nulo a 140 °C. De modo geral, a maior temperatura de modificação térmica (180 °C) causou as maiores mudanças na composição química.

Palavras-chave: Análises químicas; Lignina; Hemiceluloses; Extrativos.

EFFECT OF THERMAL MODIFICATION IN A CLOSED SYSTEM ON THE CHEMICAL COMPOSITION OF *Eucalyptus grandis* JUVENILE WOOD

Abstract: This study aimed to verify the changes in the chemical composition of thermally modified *Eucalyptus grandis* W. Hill juvenile wood. The wood was thermally modified using a closed system process (pressurized), at target temperatures of 140 °C, 160 °C, and 180 °C, and the untreated wood (control) was also analyzed. The following chemical analyses were performed, with five replicates: extractive contents in ethanol: toluene, acetone, dichloromethane, and chloroform; and contents of insoluble lignin, soluble lignin, and hemicelluloses. Thermal modification at 160 °C and 180 °C significantly altered the chemical composition of the wood. Except for the extractives content in ethanol:toluene, the effect of the process was nil at 140 °C. Overall, the highest thermal modification temperature (180 °C) caused the greatest changes in chemical composition.

Keywords: Chemical analysis; Lignin; Hemicelluloses; Extractives.

1. INTRODUÇÃO

A modificação térmica é um processo utilizado para melhorar algumas propriedades da madeira por meio do emprego de temperaturas entre 140 e 260 °C, sem a adição de produtos químicos, promovendo alterações na cor, na estabilidade dimensional e na resistência à biodeterioração por microrganismos. Os estudos sobre modificação térmica no Brasil têm se concentrado na madeira de eucalipto, por causa da sua oferta abundante [1] e pelo potencial de aumento da estabilidade dimensional [2] e da durabilidade [3], bem como do seu escurecimento [4], aumentando, consequentemente, a qualidade da madeira para uso em produtos maciços.

As mudanças nas propriedades da madeira modificada termicamente ocorrem devido as alterações, majoritariamente, de natureza química na parede celular. Tais modificações são resultantes das diferentes reações e resistências térmicas dos constituintes primários, em que as hemiceluloses são degradadas primeiro, seguidas pela celulose (degradação da região amorfa e aumento da cristalinidade), a própria madeira e, por último, lignina (reações de condensação e reticulação com produtos da degradação térmica) [5; 6]. Dessa forma, o estudo da composição química constitui uma das ciências fundamentais para a compreensão da utilização da madeira modificada termicamente.

O objetivo deste estudo foi verificar as alterações na composição química da madeira juvenil de *Eucalyptus grandis* W. Hill modificada termicamente em sistema fechado.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Neste estudo, foi utilizada a madeira juvenil de *Eucalyptus grandis* de florestas plantadas. A madeira foi modificada termicamente em escala industrial, com um processo em sistema fechado (pressurizado), com duração de cerca de oito horas, nas temperaturas-objetivo de 140 °C, 160 °C e 180 °C. Mais informações sobre a amostragem da madeira e o processo podem ser verificados em [7] e [8], respectivamente. Adicionalmente, analisou-se a madeira não tratada (Controle), resultando em quatro tratamentos estatísticos.

Foram realizadas as seguintes análises químicas, com cinco réplicas: teor de extrativos em etanol:tolueno, acetona, diclorometano e clorofórmio [9], lignina insolúvel [10], lignina solúvel [11] e hemiceluloses [12].

As análises estatísticas foram realizadas de acordo com um delineamento inteiramente casualizado e o nível de confiança foi de 95% para todos os testes. Foi utilizada a análise de variância (ANOVA) para a verificação do efeito dos tratamentos na composição química da madeira. Nos casos de rejeição da hipótese nula, utilizou-se o teste de Tukey para a diferenciação

das médias. Nos casos de variâncias não homogêneas ($P\text{-value} \leq 0,05$, teste de Bartlett), adotou-se o teste H de Kruskal-Wallis. Nos casos de rejeição da hipótese nula, utilizou-se o teste de Bonferroni para a diferenciação das medianas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises químicas encontram-se na Tabela 1. A modificação térmica causou o aumento aparente do teor de lignina total, que está relacionado com a redução significativa do teor de hemiceluloses, nos tratamentos a 160 °C e 180 °C. Esses resultados estão de acordo com o reportado na literatura para a madeira modificada termicamente de *Eucalyptus grandis* [3;7].

Tabela 1: Resultados das análises químicas por tratamento

Tratamento	Lignina (%)			Hemiceluloses (%)	Etanol: Tolueno	Extrativos (%)		
	Insolúvel	Solúvel	Total			Acetona	Diclorometano	Clorofórmio
Controle	25.36c (3.06)	3.71a (1.37)	29.07c (2.63)	14.47a (4.27)	2.63d (2.43)	1.68B (2.98)	0.61c (10.34)	0.49c (23.42)
140 °C	25.19c (2.13)	3.51b (2.77)	28.70c (1.75)	14.73a (2.41)	3.51c (4.59)	1.99B (3.94)	0.70c (18.48)	0.57c (14.95)
160 °C	30.21b (1.54)	1.31c (9.21)	31.52b (1.78)	9.63b (3.73)	19.20a (1.34)	13.46A (5.33)	3.80b (3.83)	3.07b (9.12)
180 °C	33.23a (1.88)	0.52d (25.3)	33.76a (1.65)	0.77c (16.35)	18.07b (1.28)	13.35A (3.44)	4.82a (3.78)	4.07a (6.46)
Teste de Bartlett	0.79 ^{ns}	0.37 ^{ns}	0.85 ^{ns}	0.06 ^{ns}	0.11 ^{ns}	0.00*	0.31 ^{ns}	0.08 ^{ns}
Teste F	205*	1142*	76*	1303*	10934*	-	1217*	390*
Teste H	-	-	-	-	-	16.14*	-	-

Resultados entre parênteses são o coeficiente de variação. Médias seguidas de letras iguais nas colunas não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey (minúsculas) e Bonferroni (maiúsculas) com 95% de confiança. *: significativo ao nível de 95% de confiança.

As hemiceluloses do tratamento a 160 °C foram significativamente reduzidas, da ordem de 33% em comparação ao Controle. O efeito do processo foi ainda mais drástico a 180 °C, em que o teor de hemiceluloses quase foi reduzido a zero. Apesar de não ter sido avaliada, com base nos resultados do teor de hemiceluloses, espera-se uma perda de massa próxima a zero para o tratamento a 140 °C e maior perda de massa para o tratamento a 180 °C. Maiores perdas de massa

estão relacionadas a maiores estabilidades dimensionais e resistência à biodeterioração. Por outro lado, a resistência mecânica da madeira é significativamente reduzida, limitando o uso da madeira modificada termicamente [2;5].

Considerando-se as médias absolutas, os solventes mais polares (etanol:tolueno e acetona) tiveram maior capacidade extratora do que os solventes apolares (diclorometano e clorofórmio), em que as maiores e menores médias foram verificadas para o etanol:tolueno e o clorofórmio, respectivamente. Comparando-se o Controle com o tratamento a 140 °C, o comportamento do teor de extrativos foi similar ao do teor de hemiceluloses, em que não houve diferença significativa entre esses tratamentos. A única exceção foi o teor de extrativos em etanol:tolueno, com maior média para o tratamento a 140 °C, provavelmente pela maior capacidade extratora desse solvente, que possui característica ambivalente (polar e apolar).

Os tratamentos a 160 °C e 180 °C tiveram maiores médias de teor de extrativos que o Controle, relacionada à significativa redução no teor de hemiceluloses. Esse aumento está relacionado à formação de subprodutos da degradação das hemiceluloses [6]. O aumento da temperatura de 160 °C para 180 °C aumenta o teor de extrativos solúveis em solventes apolares, porém o comportamento foi diferente para os solventes mais polares, em que não houve diferença significativa para a solubilidade em acetona e houve redução no teor de extrativos em etanol:tolueno de 160 °C para 180 °C, provavelmente relacionada com a volatilização de parte dos extrativos a maiores temperaturas.

Sugere-se o aprofundamento das análises químicas para a caracterização dos extrativos polares e apolares da madeira modificada termicamente. Também sugere-se a realização de ensaios físicos, mecânicos e de durabilidade natural com esse material.

4. CONCLUSÕES

A modificação térmica a partir de 160 °C alterou significativamente a composição química da madeira juvenil de *Eucalyptus grandis*. Exceto para o teor de extrativos em etanol:tolueno, o efeito do processo foi nulo a 140 °C. De modo geral, a maior temperatura de modificação térmica (180 °C) causou as maiores mudanças na composição química.

O teor de lignina total teve um aumento aparente, ao passo que o teor de hemiceluloses foi reduzido. A solubilidade teve um comportamento diferente de acordo com a polaridade dos solventes. A madeira de *Eucalyptus grandis* teve maior quantidade de extrativos solúveis em solventes polares do que apolares.

5. REFERÊNCIAS

- [1] Indústria Brasileira de Árvores. Relatório Anual Ibá 2021. <https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorioiba2021-compactado.pdf>
- [2] Batista, D.C.; Oliveira, J.T. da S.; Paes, J.B.; Nisgoski, S.; Muñiz, G.I.B. de. Efeito do processo brasileiro de modificação térmica nas propriedades físicas da madeira juvenil de *Eucalyptus grandis*. Maderas. Ciencia y tecnología. 2018; 20 (4), 715-724.
- [3] Bellon, K. R. D. R.; Monteiro, P. H. R.; Klitzke, R. J.; Auer, C. G.; Andrade, A. S. D. Behavior of thermally modified wood to biodeterioration by xylophage fungi. Cerne. 2020; 26, 331-340.
- [4] Griebeler, C.G. de O.; Matos, J.L.M. de; Muñiz, G.I.B. de; Nisgoski, S.; Batista, D.C.; Rodríguez, C.I. Colour responses of *Eucalyptus grandis* wood to the Brazilian process of thermal modification. Maderas. Ciencia y tecnología, 2018; 20 (4), 661-670.
- [5] HILL, C. A. S. Wood modification: chemical, thermal and other processes. 1. ed. West Sussex: John Wiley & Sons, 2006.
- [6] Esteves, B.; Pereira, H. Wood modification by heat treatment: A review. BioResources. 2009; 4 (1), 370-404.
- [7] Batista, D.C.; Muñiz, G.I.B. de; Oliveira, J.T. da S.; Paes, J.B.; Nisgoski, S. Effect of the Brazilian thermal modification process on the chemical composition of *Eucalyptus grandis* juvenile wood - Part 1: cell wall polymers and extractives contents. Maderas. Ciencia y tecnología. 2016; 18 (2), 273-284.
- [8] Batista, D.C.; Paes, J.B.; Muñiz, G.I.B. de; Nisgoski, S.; Oliveira, J.T. da S. Microstructural aspects of thermally modified *Eucalyptus grandis* wood. Maderas. Ciencia y tecnología. 2015; 17 (3), 525-532.
- [9] TAPPI Test Methods T 207 om-97. 1997. Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Tappi Press, Atlanta, GA.
- [10] Gomide, J. L.; Demuner, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. O papel. 1986; 47(8), 36-38.
- [11] Goldschmid, O. Ultraviolet spectra. In: Sarkanen, K.V.; Ludwig, C.H. (Ed.). Lignin: occurrence, formation and reactions. New York: Wiley-Interscience, 1971. p. 241-266.
- [12] TAPPI Test Methods T223 cm-01. 2001. Technical Association of Pulp and Paper Industry.: Pentosans in pulp and wood, Tappi Press, Atlanta, GA.
- [11] Bourgois, J.; Guyonnet, R. Characterization and analysis of torrefied wood. Wood Science and Technology. 1988; 22 (2), 143-155.
- [12] Lopes, J. de O. Caracterização físico-química e molhabilidade da superfície da madeira juvenil de teca modificada termicamente. 2018. 126 f. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais e Florestais) - Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2018.
- [13] International ThermoWood Association. ThermoWood Handbook. Helsinki: ITA, 2021. 55 p.
- [14] Kamdem, D. P.; Pizzi, A.; Jermannaud, A. Durability of heat-treated wood. Holz als Roh-und Werkstoff. 2002; 60 (1), 1-6.