

Influência de dois princípios ativos na estabilidade térmica da madeira de *Pinus elliottii*Mário Antônio Pinto da Silva Júnior ¹; Ezequiel Gallio ²; Kelvin Techera Barbosa ¹; Andrey PereiraAcosta²; Henrique Römer Schulz ²; Patricia Soares Bilhalva dos Santos ³;

¹ Laboratório de Propriedades Físicas e Mecânicas da Madeira / Universidade Federal de Pelotas; ² Programa de Pós-Graduação em Engenharia de matérias / Universidade Federal de Pelotas; ³ Professora-adjunta do Curso de Engenharia Florestal / Universidade Federal do Pará;

Resumo: Mesmo proporcionado a melhora na resistência biológica, o uso de produtos preservantes na madeira pode afetar outras características da mesma, dentre elas a estabilidade térmica. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar por meio de análise termogravimétrica (TGA) a influência que diferentes concentrações (2%, 4% e 6%) de dois princípios ativos (borato de cobre cromatado – CCB e piretróides sintéticos e carbamatos – PSC) exerceram na estabilidade térmica da madeira de *Pinus elliottii* Engelm. Os tratamentos com CCB e PSC resultaram na redução da estabilidade térmica da madeira, principalmente entre 200 °C e 300 °C (CCB), e 300 °C e 400 °C (PSC). Ao final do processo de termodegradação, a concentração de 6% do CCB resultou na maior quantidade de massa residual. Logo, mesmo apresentando maior massa residual ao fim do processo, os tratamentos com diferentes concentrações de CCB e PSC reduziram a estabilidade térmica da madeira analisada.

Palavras-chave: Modificação da madeira, CCB, PSC, Análise TGA.

Influence of two active principles in the thermal stability of the *Pinus elliottii* wood

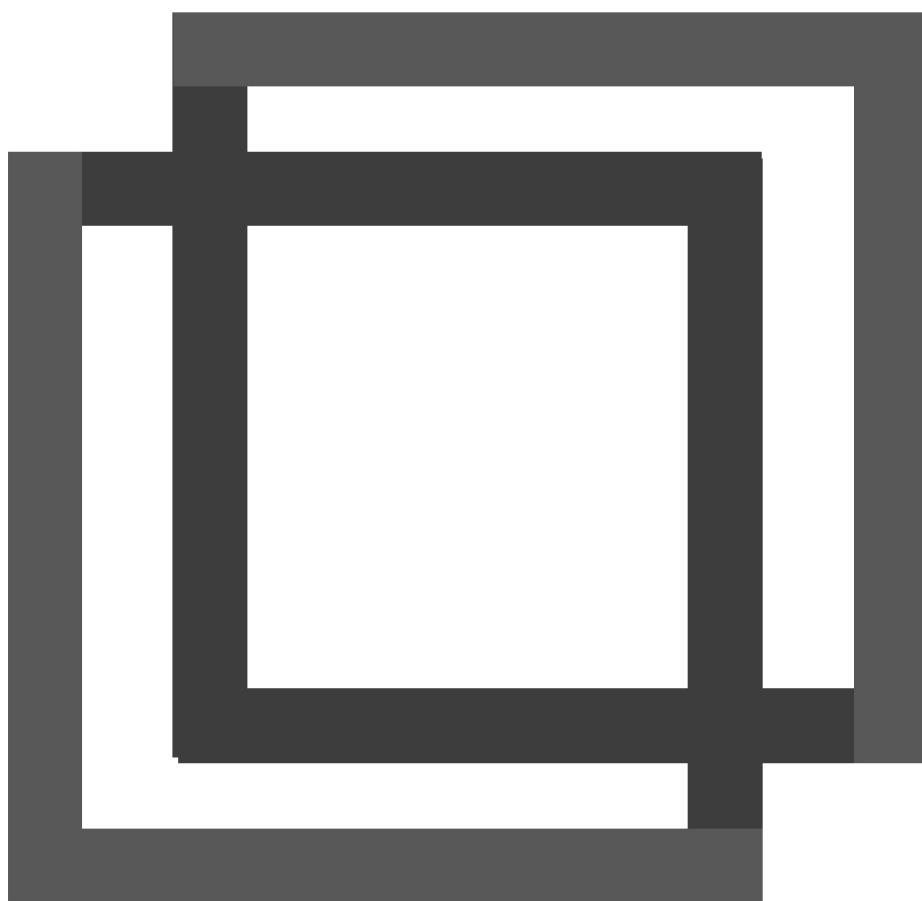
Abstract: Even provided the improvement in the biological resistance, the use of preservatives products in the wood can affect other characteristics thereof, among which thermal stability. Thus, the objective of this work was to evaluate the influence of two active principles (copper - chromate borate - CCB and synthetic pyrethroids and carbamate - PSC) by means of thermogravimetric analysis (TGA) exercised on the thermal stability of the *Pinus elliottii* Engelm wood. The treatments with CCB and PSC resulted in the reduction of the thermal stability of the wood, mainly between 200 °C and 300 °C (CCB), and 300 °C and 400 °C (PSC). At the end of the thermodegradation process, the 6% CB concentration resulted in the greatest amount of residual mass. Therefore, even with higher residual mass at the end of the process, the treatments with different concentrations of CCB and PSC reduced the thermal stability of the analyzed wood.

Keywords: Wood modification, CCB, PSC, TGA analysis.



IV CBCTEM
CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA
E TECNOLOGIA DA MADEIRA

2 À 4 DE
OUTUBRO
2019



PATROCINADORES:



STIHL®

ORGANIZAÇÃO:



1. INTRODUÇÃO

A madeira é um dos principais materiais utilizados em todo o mundo devido a versatilidade de aplicações em função de suas propriedades diferenciadas. Entretanto, por se tratar de um material orgânico e biológico, além da susceptibilidade a deterioração por agentes xilófagos, sofre modificações indesejáveis em suas propriedades em função da exposição a agentes abióticos, como sol, chuva, umidade. Visando prolongar a vida útil desse material, mantendo sua qualidade, são adotados e empregados tratamentos ou produtos (naturais ou químicos) que modificam suas características tecnológicas.

O aumento da durabilidade biológica da madeira pode ser obtido com a aplicação de produtos contendo os princípios ativos PSC (piretróides sintéticos e carbamatos) e CCB (borato de cobre cromatado). Estes, além da baixa toxicidade aos seres humanos e ao ecossistema, conferem resistência biológica satisfatória a madeira exposta a agentes xilófagos (Santos et al., 2007 e Galvão et al., 2004). Entretanto, a madeira é um material combustível (Paes et al., 2012), passível de degradação quando submetida a temperaturas elevadas, sendo que as pesquisas relacionando tratamentos com PSC e CCB e a estabilidade térmica desse material são reduzidas.

Nesse contexto, o conhecimento do comportamento da degradação térmica auxilia na escolha da finalidade, ou até mesmo na seleção de um tratamento adequado à determinada espécie (Bianchi et al., 2010). Os perfis de degradação térmico em função da temperatura, representados pela perda de massa, são avaliados por meio da análise termogravimétrica (Vidaurre et al., 2012).

Esse processo de degradação é dado pela reação e deterioração térmica dos seus constituintes químicos majoritários da madeira, sendo eles celulose, poliose e lignina, onde cada um destes são caracterizados por apresentarem comportamentos diferenciados entre si em determinadas faixas de temperatura (Bianchi et al., 2010, Santos et al., 2012, Vidaurre et al., 2012 e Carneiro et al., 2013).

Diante do exposto acima, o objetivo deste trabalho foi avaliar por meio de análise termogravimétrica a influência que diferentes concentrações de dois princípios ativos (borato de cobre cromatado – CCB e piretróides sintéticos e carbamatos – PSC) de produtos comerciais exerceram na estabilidade térmica da madeira de *Pinus elliottii* Engelm.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O presente estudo foi realizado no Laboratório de Propriedades Físicas e Mecânicas da Madeira localizado no curso de Engenharia Industrial Madeireira, da Universidade Federal de

Pelotas. Para tanto, confeccionaram-se, a partir de tábuas da espécie *Pinus elliottii* Engelm., corpos de prova com dimensões de 2,5 cm x 2,5 cm x 0,9 cm (radial x tangencial x longitudinal). Estes foram encaminhados a uma sala climatizada, ajustada com temperatura de 20 °C e 65% de umidade relativa do ar, permanecendo em ambiente controlado até atingir massa constante.

Decorrida a estabilização, soluções contendo diferentes concentrações (2%, 4% e 6%) de dois princípios ativos, borato de cobre cromatado (CCB) e piretróides sintéticos e carbamatos (PSC), foram impregnadas na madeira. Para tanto, utilizou-se processo de vácuo-pressão (vácuo inicial de 15 minutos, pressão de 8 kgf.cm⁻² por 90 minutos e vácuo final de 15 minutos) em um cilindro de tratamento com capacidade de 2,3 litros (10 cm de diâmetro e 30 cm de comprimento).

Finalizada a etapa de tratamento, acondicionaram-se novamente os corpos de prova no ambiente climatizado, descrito anteriormente. Após a estabilização da massa, os corpos de prova foram moídos em moinho de facas tipo Willey, peneirando o pó com malhas de 40 e 60 *mesh*, respectivamente, utilizando-se o material retido na malha de 60 *mesh* para a análise termogravimétrica.

A análise termogravimétrica (TGA) foi desenvolvida por meio do uso de um equipamento Navas TGA 1000. Para tanto, adotaram-se duas rampas de aquecimento (a – aproximadamente 25°C até 105 °C para a umidade; b – de 105 °C à 600 °C), com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, aonde todas as etapas de análise foram desenvolvidas sob uma atmosfera contínua com fluxo de gás nitrogênio (2 L.min⁻¹). Também foram determinadas as perdas de massa em diferentes intervalos de temperatura (35 – 99; 100 – 199; 200 – 299; 300 – 399; 400 – 499; 500 – 600 °C).

3. RESULTADOS

Os tratamentos com diferentes concentrações de borato de cobre cromatado (CCB) e piretróides sintéticos e carbamatos resultaram na redução da estabilidade térmica dos componentes químicos da madeira de *Pinus elliottii* (Figuras 1 – A e 1 – B, respectivamente).

Tal fato é observado pelo deslocamento das curvas que representam a perda de massa dos tratamentos para temperaturas menores, indicando assim a necessidade de uma temperatura inferior para degradar termicamente a madeira.

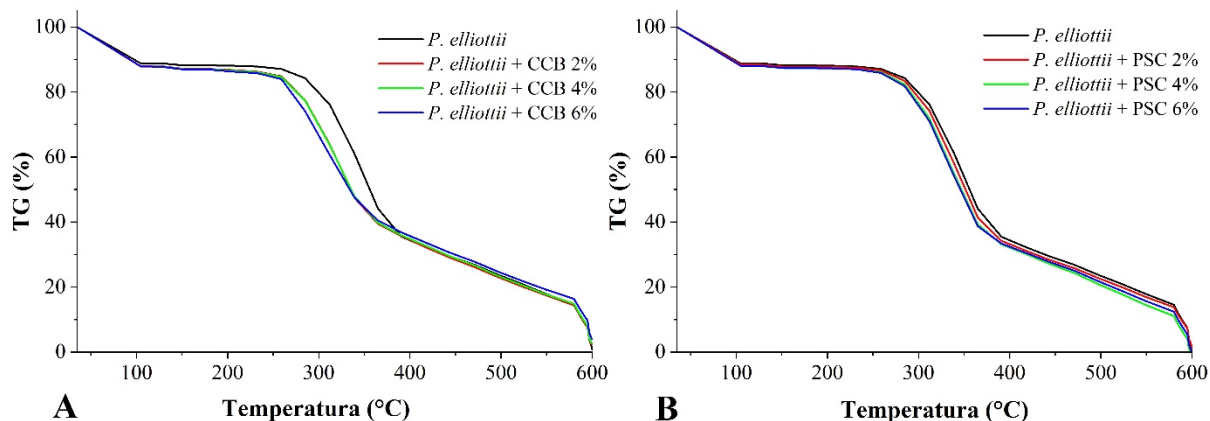


Figura 1. Curvas TGA dos tratamentos na madeira de *Pinus elliotii*: A – controle e diferentes concentrações de CCB; B – controle e diferentes concentrações de PSC.

O perfil de degradação observado consistiu em três regiões: I) da temperatura inicial até 105 °C, II) de 240 °C à 400 °C e III) acima de 400 °C. Nesse contexto, os maiores percentuais de perdas de massa foram observados nas regiões compreendidas entre 300 °C à 400 °C e 500°C à 600 °C, independentemente do tratamento avaliado (Tabela 1). Do início do processo de degradação térmica até temperaturas próximas aos 300 °C, os tratamentos apresentaram perda de massa superior ao controle.

Tabela 1. Perda de massa (%) em diferentes faixas de temperaturas da madeira de *P. elliotii* tratada com borato de cobre cromatado (CCB) e piretróides sintéticos e carbamatos (PSC).

Tratamentos	Temperatura (°C)						Massa Residual (%)
	35 – 99	100 – 199	200 – 299	300 – 399	400 – 499	500 – 600	
Controle	11,15	0,76	8,34	45,36	10,94	22,68	0,76
CCB 2%	11,97	1,23	16,87	35,47	11,78	20,25	2,43
CCB 4%	12,08	1,29	16,88	34,96	11,72	20,27	2,80
CCB 6%	12,04	1,57	19,78	30,89	11,35	20,40	3,97
PSC 2%	11,51	0,79	9,43	45,09	10,72	21,32	1,14
PSC 4%	11,86	0,86	10,79	44,36	11,56	20,31	0,25
PSC 6%	11,88	0,87	11,47	43,40	10,92	21,16	0,30

Em geral, os tratamentos com PSC proporcionaram maiores perdas de massa, quando comparados aos com diferentes concentrações de CCB, nas faixas de temperatura de 300 °C – 400 °C e 500°C – 600 °C. Dentre os tratamentos aplicados, aquele que resultou na menor perda de massa, em função do maior percentual de massa residual (MR) após o fim da análise, foi o

tratamento com a maior concentração de CCB (6%).

4. DISCUSSÃO

A madeira apresenta diferentes perfis de degradação em função dos componentes químicos principais. A primeira região (até 105 °C) está associada à perda de massa em função de umidade e voláteis, uma segunda região (220 °C à 315 °C) corresponde à degradação das hemiceluloses e demais voláteis, e a terceira (315 °C à 400 °C) correlaciona-se principalmente à celulose, enquanto a lignina degrada-se lentamente durante todo o processo (Poletto, 2016). Dentre os componentes químicos principais da madeira, as hemiceluloses são consideradas as mais instáveis termicamente, enquanto as celulosas, devido a seu arranjo e composição, apresentam maior estabilidade térmica (Alfredsen et al., 2012; Sebio-Punãl et al., 2012).

Partindo do pressuposto que o cobre é um bom condutor de calor, a presença desse componente na formulação do produto preservante empregado (CCB) pode colaborar para a degradação dos componentes da madeira em temperaturas de degradação mais baixas. Considerando que as hemiceluloses são instáveis termicamente, devido dentre outros fatores à sua estrutura amorfa, o aumento da condutividade de calor possibilitaria uma maior degradação desse componente, tal como o observado no presente estudo, onde as maiores taxas de perdas de massa correspondem às regiões de degradação da holocelulose (180 °C à 400 °C).

Quanto ao PSC, a interação desse princípio ativo com a madeira ocorre por meio de substituições de grupos hidroxila (OH-) por grupos acetil do preservante (Rowell, 2014), afetando diretamente a estabilidade térmica desse material.

5. CONCLUSÕES

A aplicação de tratamentos com diferentes concentrações de borato de cobre cromatado (CCB) e piretróides sintéticos e carbamatos (PSC) afetou a estabilidade térmica da madeira de *Pinus elliottii*. Mesmo aumentando a massa residual ao final do processo, principalmente o tratamento CCB com concentração de 6%, os tratamentos aumentaram a instabilidade térmica da madeira, principalmente nas regiões de 200 °C à 300 °C (CCB) e 300 °C à 400 °C (PSC), associada às hemiceluloses e a celulose.

6. REFERÊNCIAS

Alfredsen G, Bader TK, Dibdiakova J, Filbakk T, Bollmus S, Hofstetter K. Thermogravimetric

analysis for wood decay characterization. European Journal of Wood and Wood Products 2012; 70(4):527-530.

Bianchi O, Dal Castel C, Oliveira RVB, Bertuoli PT, Hillig E. Avaliação da degradação não-isotérmica de madeira através de termogravimetria-TGA. Polímeros 2010; 20:395-400.

Carneiro ACO, Santos RC, Castro RVO, Castro AFNM, Pimenta AS, Pinto EM, Alves ICN. Estudo da decomposição térmica da madeira de oito espécies da região do Seridó, Rio Grande do Norte. Revista Árvore 2013; 37(6):1153-1163.

Galvão APM, Magalhães WLE, Mattos PP. Processos práticos para preservar a madeira. Documentos 96, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) 2004, 49 p.

Paes JB, Lima CR, Oliveira E, Santos HCM. Rendimento e caracterização do carvão vegetal de três espécies de ocorrência no semiárido brasileiro. Ciência da Madeira 2012; 3(1):1-10.

Poletto M. Thermal degradation and morphological aspects of four wood species used in lumber industry. Revista Árvore 2012; 40(5):941-948.

Rowell RM. Acetylation of wood – a review. International Journal of Lignocellulosic Products 2014; 1(1):1-28.

Santos RC, Carneiro ACO, Trugilho PF, Mendes LM, Carvalho AMML. Análise termogravimétrica em clones de eucalipto como subsídio para a produção de carvão vegetal. Cerne 2012; 18(1):143-151.

Santos MAT, Areas MA, Reyes FGR. Piretróides – uma visão geral. Alimentos e Nutrição 2007; 18(3):339-349.

Sebio-Puñal T, Naya S, López-Beceiro J, Tarrío-Saavedra J, Artiaga R. Thermogravimetric analysis of wood, holocellulose, and lignin from five wood species. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2012; 109(3):1163-1167.

Vidaurre GB, Carneiro ACO, Vital BR, Santos RC, Valle MLA. Propriedades energéticas da madeira e do carvão de paricá (*Schizolobium amazonicum*). Revista Árvore 2012; 36(2):365-371.