

## Alterações químicas dos compostos da parede celular de madeiras tratadas termicamente

Carolina Rodrigues Barroco <sup>1</sup>; Danielle Affonso Sampaio <sup>1</sup>; Renata Nunes Oliveira <sup>2</sup>; Alexandre Miguel do Nascimento <sup>1</sup>;

<sup>1</sup> Departamento de Produtos Florestais / Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

<sup>2</sup> Departamento de Engenharia Química / Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

**Resumo:** A parede celular da madeira sofre modificações químicas devido à termorreificação. Deste modo, o objetivo deste trabalho foi analisar essas modificações nas madeiras de *Pinus caribaea var. caribaea* e Mogno Africano (*Kaya ivorensis*), tratadas e não tratadas termicamente, por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Para isso, o material foi tratado nas temperaturas 160, 180 e 200°C. As análises de FTIR foram realizadas nas amostras com e sem tratamento, utilizando espectrômetro no módulo de Reflectância Total Atenuada (ATR). Os resultados foram plotados no programa Origin-Pro 8, obtendo-se os determinados gráficos de comparação. Em ambos os gráficos, os picos  $\sim 1027\text{cm}^{-1}$  e  $\sim 3337\text{cm}^{-1}$  ficaram mais intensos com o aumento da temperatura, podendo sugerir que os elementos estruturais estão gerando moléculas menores. Conclui-se que o aumento da temperatura implicou na maior absorção de infravermelho pelos picos referentes a celulose, hemiceluloses e lignina, podendo indicar que estão sofrendo modificações.

**Palavras-chave:** Termorreificação, Pinus, Mogno Africano, FTIR, Madeira comercial.

### Chemical changes from cell wall compounds of heat-treated woods

**Abstract:** The wood cell wall suffers chemical modifications due to thermortification. Thus, the objective of this work was to analyze these modifications in *Pinus caribaea var. caribaea* and African mahogany (*Kaya ivorensis*) woods, treated and untreated, by infrared Fourier transform (FTIR). The material was treated at temperatures 160, 180 and 200°C. The FTIR analyzes were performed in the samples with and without treatment, using a spectrometer in the Attenuated Total Reflectance (ATR) module. The results were plotted in the program Origin-Pro 8, obtaining the certain graphs of comparison. In both graphics, the  $\sim 1027\text{cm}^{-1}$  and  $\sim 3337\text{cm}^{-1}$  peaks became more intense with increasing temperature, suggesting that the structural elements are generating smaller molecules. It is concluded that the increase of temperature implied the higher absorption of infrared by the peaks referring to cellulose, hemicelluloses and lignin, indicating that they are suffering modifications.

**Keywords:** Thermortification, Pinus, African Mahogany, FTIR, Commercial wood.

## 1. INTRODUÇÃO

A demanda por plantios florestais para abastecer indústrias e para o atendimento aos padrões de qualidade da população é crescente, visto que o setor florestal brasileiro está em expansão (Adeodato et al., 2011). Destes plantios destacam-se as plantações de *Pinus caribaea* e suas variações, que têm comprovado potencial quanto aos aspectos silviculturais, sendo uma das principais culturas que suprem tal demanda por cultivos florestais no Brasil (Iwakiri et al., 2012). Segundo o boletim do Sistema Nacional de Informações Florestais (SNIF, 2018), no ano de 2017, o Brasil possuía 2.030.419 hectares de área plantada de Pinus.

O Mogno Africano é considerado uma espécie de madeira de uso principalmente moveleiro, visto que é uma madeira com bom comportamento para ser utilizada para construção de móveis, sendo visualmente atrativa, e com boa trabalhabilidade (Carvalho et al., 2010).

Segundo Nunes et al. (2016), já que essas madeiras são importantes comercialmente, a termorretificação se torna uma das alternativas para preservação da madeira evitando o uso de produtos químicos. Esse método confere maior resistência aos fungos, proporciona maior durabilidade natural e maior estabilidade dimensional. Ainda segundo os autores, devido a esse tratamento, há também diversas modificações químicas que degradam a parede celular da madeira.

A espectroscopia no infravermelho é amplamente usada para a identificação de grupos funcionais (Huang et al., 2011; Humbert; Quilés, 2011). Esta técnica vem sendo utilizada para caracterizar celulose e lignina tanto de forma qualitativa quanto de forma quantitativa em biomassas e em madeiras submetidas a algum tratamento térmico (Santos et al., 2012; Xu et al., 2013; Bui et al., 2015).

Diante disso, o objetivo deste trabalho foi analisar as alterações químicas da parede celular das madeiras de *Pinus caribaea* var. *caribaea* e Mogno Africano (*Kaya ivorensis*), tratadas e não tratadas termicamente, por ressonância transformada de Fourier por infravermelho (FTIR).

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais utilizados foram obtidos de 6 árvores, 3 de Pinus e 3 de Mogno Africano, provenientes de plantios localizados no campus da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), Seropédica-RJ. O mogno-africano (*Khaya ivorensis*) possuía aproximadamente 33 anos, e foi plantado de forma isolada no campus da Embrapa Agrobiologia e UFRRJ, município de Seropédica, RJ. A madeira de *Pinus caribaea* var. *caribaea* foi proveniente de árvores com idade aproximada de 25 anos.

Os tratamentos térmicos das madeiras foram realizados em uma mufla elétrica laboratorial,

da marca Linn Elektro Therm, com as seguintes dimensões 60x60x70 cm e equipado com um sistema de controle de temperatura.

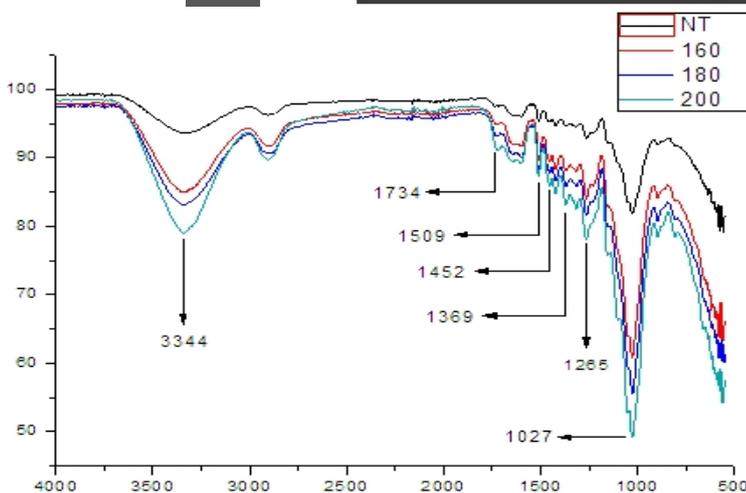
Os tratamentos foram realizados em quatro etapas, sendo: 1) aquecimento do material até 100°C para eliminação completa da água durante 120 minutos; 2) aumento da temperatura de 100°C até a temperatura de termorretificação desejada (160, 180 ou 200°C) durante 60 minutos; 3) tempo de permanência na temperatura de termorretificação de 90 minutos; e 4) resfriamento do material. Após o tratamento térmico, as amostras foram recondicionadas em câmara climática a 20°C e 65% UR até atingir o teor de umidade de equilíbrio e então utilizadas para determinação das propriedades e para as avaliações.

As amostras de diferentes tratamentos térmicos (Não Tratada, 160°C, 180°C e 200°C) foram devidamente identificadas, sendo feita a raspagem para análise por FTIR no laboratório, e observação de possíveis diferenças dos elementos estruturais. A raspagem foi realizada com o auxílio de uma lixa e cada material foi colocado dentro de um Ependorf, que foi corretamente identificado de acordo com a espécie, tratamento e número da amostra. Os recipientes foram levados para o Laboratório de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, onde passou pela Espectroscopia de Infravermelho para análise de sua composição.

As análises de FTIR foram realizadas em um espectrômetro modelo Spectrum 100 da Perkin Elmer, utilizando o módulo de Reflectância Total Atenuada (ATR), na faixa de 4000 a 550  $\text{cm}^{-1}$ , com 32 varreduras e 4  $\text{cm}^{-1}$  de resolução. Os resultados foram plotados no programa Origin-Pro 8, onde foi possível obter seus determinados gráficos de comparação.

### 3. RESULTADOS

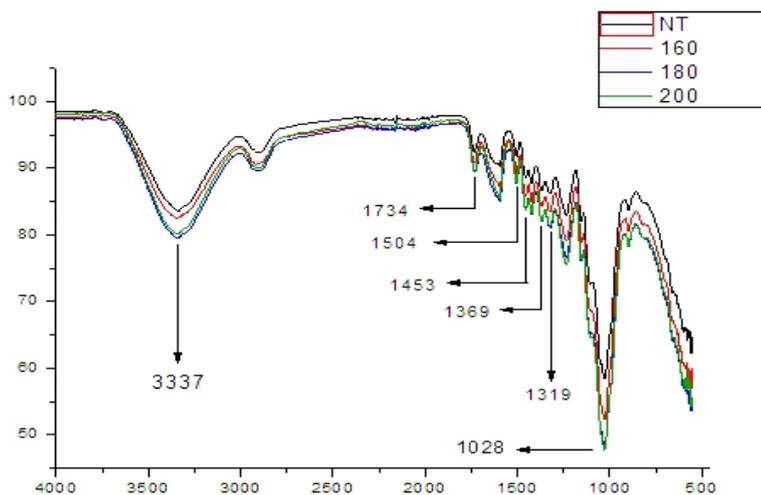
A seguir são apresentados os gráficos FTIR ATR comparando os diferentes tratamentos térmicos e as duas espécies estudadas.



Figura

1.

Espectros da madeira de Pinus, tratadas e não tratadas termicamente.



**Figura 2.** Espectros da madeira de Mogno, tratadas e não tratadas termicamente.

No espectro no infravermelho para ambas as espécies estudadas (Figura 1 e 2), pode-se observar o pico  $\sim 3337 \text{ cm}^{-1}$ , indicando o estiramento de grupos hidroxílicos (O-H) em estruturas alifáticas e fenólicas. O pico de absorção em  $\sim 1734 \text{ cm}^{-1}$  é referente aos grupos carboxílicos (C=O) de aldeídos ou cetonas não conjugadas de hemiceluloses. Em  $\sim 1504 \text{ cm}^{-1}$  o pico indica a vibração do anel aromático (C=C). A absorção no pico  $\sim 1369 \text{ cm}^{-1}$  é atribuído à deformação C-H de celulose e hemiceluloses. Em  $\sim 1452 \text{ cm}^{-1}$  nota-se a deformação O-H no plano da celulose, hemicelulose e lignina. No pico  $\sim 1027 \text{ cm}^{-1}$  encontra o estiramento das ligações C-O, C=C, C-C-O dos elementos estruturais (celulose, hemiceluloses e lignina). Para o Pinus, o espectro do infravermelho indicou o pico  $\sim 1265 \text{ cm}^{-1}$  referente a lignina guaiacólica (G). Para o Mogno Africano, foi identificado o pico  $\sim 1319 \text{ cm}^{-1}$  atribuindo-se a lignina siringílica (S).

#### 4. DISCUSSÃO

O espectro no infravermelho para ambas as espécies exibiu sinais característicos indicando a presença de elementos estruturais (celulose, hemicelulose e lignina) nas amostras com e sem tratamento térmico (Sills & Gosset, 2011; Xu et al., 2013).

No espectro do infravermelho para o Pinus, observou-se uma maior proporção de unidades guaiacólicas caracterizando essa lignina do tipo G comumente encontrada em coníferas (Wagner et al., 2015). E para o Mogno Africano, notou-se uma maior proporção de unidades siringílicas, caracterizando essa lignina do tipo S usualmente encontrada em folhosas (Vanholme et al., 2010).

No espectro do infravermelho para a espécie de Pinus foi possível observar que, com o aumento do tratamento térmico, houveram alterações que implicaram na maior absorção de infravermelho pelos picos referentes aos elementos estruturais, podendo indicar que esses elementos da parede celular estão sofrendo modificações. Para a espécie de Mogno Africano

observou-se que, com o aumento da temperatura de tratamento, também houveram modificações na parede celular, porém os tratamentos de 180 e 200°C obtiveram comportamento similar quando à essas alterações.

Em ambos os gráficos, os picos  $\sim 1027\text{cm}^{-1}$  (C-O, C=C, C-C-O) e  $\sim 3337\text{cm}^{-1}$  (O-H) ficaram mais intensos com o aumento do tratamento térmico, podendo sugerir que os elementos estruturais estão sendo degradados à medida que aumenta a temperatura do tratamento, isto é, tem-se uma macromolécula que é quebrada gerando moléculas menores que podem ser capazes de apresentar uma maior vibração.

Figueroa & Moraes (2009) basearam-se em diversos estudos afirmando que as hemiceluloses são os primeiros carboidratos da madeira a se degradar com o tratamento térmico, devido à sua estrutura heterogênea, à natureza não cristalina de sua estrutura e ao seu baixo peso molecular em relação aos outros polímeros da madeira. A celulose possui uma degradação progressiva que inclui despolimerização e desidratação. A lignina é termicamente mais resistente que os demais carboidratos que compõem a madeira.

## 5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos demonstram que a técnica transformada de Fourier por Espectroscopia de Infravermelho é uma importante fonte de informação para uma caracterização qualitativa da estrutura química dos elementos estruturais (celulose, hemiceluloses e lignina). A temperatura modifica a estrutura dos elementos estudados das madeiras, sendo as hemiceluloses as mais afetadas.

## 6. REFERÊNCIAS

Adeodato S, Villela M, Betiol LS, Monzoni M. Madeira de ponta a ponta: o caminho desde a floresta até o consumo. São Paulo, SP: FGV RAE, 2011.

Bui NQ, Fongarland P, Rataboul F, Dartiguelongue C, Charon N, Vallee C et al. FTIR as a simple tool to quantify unconverted lignin from chars in biomass liquefaction process: Application to SC ethanol liquefaction of pine wood. Fuel Processing Technology, v. 134, p. 378–386, 2015.

Carvalho AM, Silva BTB, Latorraca JVF. Avaliação da usinagem e caracterização das propriedades físicas da madeira de mogno africano (*Khaya ivorensis* A. Chev.). *Cerne* 2010; 16: 106-114.

Figueroa MJM, Moraes PD. Comportamento da madeira a temperaturas elevadas. Ambiente Construído, v. 9, n. 4, p. 157-174, 2009.

Huang F, Singh PM, Ragauskas A. Characterization of milled wood lignin (MWL) in Loblolly pine stem wood, residue, and bark. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 59, p. 12910–12916, 2011.

Humbert F, Quilès F. In-situ study of early stages of biofilm formation under different environmental stresses by ATR-FTIR spectroscopy. *Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances*, v. 2, p. 889-895, 2011.

Iwakiri S, Monteiro de Matos JL, da Silva Ferreira E, Prata JG, Trianoski R. Produção de painéis compensados estruturais com diferentes composições de lâminas de *Eucalyptus saligna* e *Pinus caribaea*. *Revista Árvore* 2012; v. 36, n. 3.

Nunes CS, Nascimento AM, Garcia RA, Lelis RCC. Qualidade de adesão das madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita* tratadas termicamente. *Scientia Forestalis*. Piracicaba, v. 44, n. 109, p. 41-56, mar. 2016.

Sills DL, Gossett JM. Assessment of commercial hemicellulases for saccharification of alkaline pretreated perennial biomass. *Bioresource Technology* 2011; 102(2): 1389-1398.

Sistema Nacional de Informações Florestais (SNIF). Boletim SNIF 2018 Ed. 1. Disponível em: <<https://www.florestal.gov.br/documentos/publicacoes/4092-boletim-snif-2018-ed1/file>>. Acesso em: 25 de abr. 2019.

Vanholme R, Demedts B, Morreel K, Ralph J, Boerjan W. Lignin biosynthesis and structure. *Plant Physiology*, v. 153, p. 895-905, 2010.

Wagner A, Tobimatsu Y, Phillips L, Flint H, Geddes B, Lu F et al. Syringyl lignin production in conifers: proof of concept in a Pine tracheary element system. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 2015; 112(19): 6218-6223.

Xu F, Yu J, Tesso T, Dowell F, Wang D. "Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review" (2013). Publications from USDA-ARS / UNL Faculty. 1227.