

INFLUÊNCIA DO TEOR DE EXTRATIVOS NA ESTABILIDADE TÉRMICA DE DUAS ESPÉCIES DE MADEIRA

Matheus Poletto^{1,2*}, Ademir J. Zattera², Ruth M. C. Santana¹

^{1*} Laboratório de Materiais Poliméricos - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre - RS
mpolett1@ucs.br

² Laboratório de Polímeros - Universidade de Caxias do Sul - UCS, Caxias do Sul - RS

Resumo – Este trabalho analisa a influência do teor de extrativos na estabilidade térmica de diferentes espécies de madeira. Foram testadas duas espécies de madeiras brasileiras. A espécie *Eucalyptus grandis* (EUG) e a espécie *Mezilaurus itauba* (ITA) provenientes da Região Sul e Centro Oeste do Brasil, respectivamente. Os extrativos foram removidos da madeira via extração com Soxhlet em triplicata utilizando etanol/benzeno, etanol e água quente como solventes. A estabilidade térmica das espécies de madeira antes e depois da extração foi avaliada através da análise termogravimétrica (TGA). Os resultados obtidos demonstram que para ambas as espécies a remoção dos extrativos aumentou a estabilidade térmica das espécies estudadas. No entanto, para a espécie ITA que possui aproximadamente 14% de extrativos o aumento da temperatura associada com a degradação da celulose foi de 15°C, enquanto que para a espécie EUG que possui 4% de extrativos o aumento foi menos pronunciado, cerca de 4°C.

Palavras-chave: Madeira, Extrativos, Estabilidade Térmica, TGA, FTIR.

Introdução

A madeira é um compósito natural constituído por celulose, lignina e hemicelulose com uma pequena quantidade de extrativos [1-3]. Os extrativos são compostos de baixa massa molecular formados por compostos fenólicos, ácidos e ésteres graxos, taninos, pectinas, terpenos, sais inorgânicos entre outros [2,4]. Geralmente o conteúdo de extrativos na madeira varia entre 2% a 5% [1], contudo madeiras de origem tropical podem apresentar uma quantidade de extrativos superior a 15% [5]. Estes compostos, apesar de em geral representarem uma pequena parcela dentre os principais componentes da madeira possuem significativa influência em suas propriedades [2]. Os extrativos além de afetarem as propriedades mecânicas influenciam na cor e também na estabilidade térmica da madeira [2,4]. Estes compostos afetam diretamente a temperatura de ignição da madeira e geralmente aceleram a degradação da madeira e de seus outros componentes quando esta é utilizada no desenvolvimento de compósitos [1-3].

Nos últimos anos muitos compósitos termoplásticos vêm utilizando a madeira como reforço [6-8]. Durante a preparação dos compósitos a madeira é misturada com polímeros termoplásticos a temperaturas geralmente superiores a 170°C. Nesta temperatura os extrativos tendem a volatilizar e também migrar para a superfície da madeira causando provavelmente o impedimento da adesão fibra matriz [4]. A degradação dos extrativos pode também ocasionar a degradação do compósito reduzindo consequentemente suas propriedades térmicas e mecânicas [2,4]. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo principal avaliar a influência da remoção dos extrativos na estabilidade térmica de duas espécies de madeira. Foram avaliadas a espécie *Eucalyptus grandis* oriunda da Região Sul e a espécie *Mezilaurus itauba* proveniente da Região Sul e Centro Oeste do Brasil com e sem a presença de extrativos através da espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e de termogravimetria.

Parte Experimental

Materiais

As amostras de madeira utilizadas neste estudo são resíduos oriundos da indústria madeireira. As espécies investigadas são *Eucalyptus grandis* (EUG) e *Mezilaurus itauba* (ITA). Amostras com tamanho de partícula entre 100-270 µm foram utilizadas. As amostras foram previamente secas em estufa a 105°C por 24h para a realização de todas as análises.

Análises químicas

O solventes benzeno e etanol fornecidos pela Vetec Química foram utilizados para determinar a quantidade de extrativos nas espécies de madeira estudadas. Ácido sulfúrico também fornecido pela Vetec Química foi utilizado para a determinação do teor de lignina insolúvel em ácido. Os extrativos foram eliminados da madeira via extração Soxhlet em triplicada utilizando etanol/benzeno, etanol e água quente de acordo com a norma Tappi T204 cm-97. A lignina Klason foi determinada de acordo com a norma Tappi T222 om-02. O teor de cinzas foi determinado através de calcinação em mufla a 600°C por 1h. O teor de holocelulose (celulose + hemicelulose) foi determinado de acordo com a Eq. 1 [9]:

$$\% \text{Holocelulose} = 100 - (\% \text{Lignina} + \% \text{Extrativos} + \% \text{Cinzas}) \quad (1)$$

Análise de FTIR

A análise de FTIR foi realizada em equipamento Nicolet IS10- Termo Scientific utilizando a média de 32 varreduras no intervalo de 4000 cm⁻¹ a 600 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹. Foram confeccionadas pastilhas de KBr com 5 mg de amostra e 100 mg de KBr. Cuidado foi tomado para utilizar sempre a mesma quantidade em massa de amostra e de KBr. O pó de madeira foi misturado homogeneamente com o KBr utilizando almofariz e pistilo.

Análise de TGA

As análises termogravimétricas foram realizadas em equipamento Shimadzu TGA-50 em atmosfera de N₂ de 25°C até 800°C. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min e a quantidade de massa utilizada foi de aproximadamente 10 mg.

Resultados e Discussão

Composição química da madeira

A composição química das espécies avaliadas está apresentada na Tabela 1. A espécie EUG apresentou teor de holocelulose de aproximadamente 63%, enquanto que para a ITA ficou próximo a 58%. O teor de lignina também foi superior na espécie EUG. O teor de holocelulose na madeira geralmente está situado entre 60-70%, enquanto que a lignina usualmente está situada na faixa de 20-35% [9]. Ambas as espécies apresentam teores de cinzas semelhantes. Contudo, a espécie ITA possui teor de extrativos três vezes maior que a EUG. De acordo com o estudo realizado por Santana e Okino [5] a espécie *Mezilaurus itauba* também oriunda da Região Amazônica apresentou um teor extrativos de 10%, enquanto que Shebani e colaboradores [2] obtiveram teor de extrativos para a espécie *Eucalyptus grandis* da ordem de 3%.

Tabela 1: Composição química das espécies de madeira estudadas.

Espécies de madeira	Holocelulose (%)	Lignina (%)	Extrativos (%)	Cinzas (%)
EUG	62,7 ± 1,4	32,1 ± 1,0	4,1 ± 0,2	1,1 ± 0,3
ITA	57,8 ± 1,0	28,0 ± 0,3	13,6 ± 0,7	0,7 ± 0,1

A temperatura de degradação da madeira está associada à estabilidade térmica dos seus componentes individuais [1,2]. Assim, a maior quantidade de extrativos na ITA pode reduzir a temperatura de degradação desta espécie, uma vez que estes compostos possuem baixa massa molecular e geralmente degradam a baixas temperaturas. Por outro lado, é esperado que a EUG que possui maior quantidade de holocelulose associada a uma menor quantidade de extrativos apresente maior estabilidade térmica que a ITA.

Espectroscopia no Infravermelho

A análise de FTIR é utilizada como uma forma simples para obter rápidas informações sobre a estrutura dos constituintes da madeira e também sobre diversas modificações químicas que ocorrem na madeira em virtude de diferentes tratamentos [10]. Na Fig. 1 estão apresentados os espectros das duas espécies de madeira antes e após a remoção dos extrativos. Tanto para a amostra da espécie EUG sem extrativos (EUGSE) quanto para a amostra de ITA sem extrativos (ITASE) observa-se uma redução das bandas em 3700-3000, 2920, 1735, 1610 e 1510 cm⁻¹, como pode ser observado na Fig. 1(a) e Fig. 1(b), respectivamente.

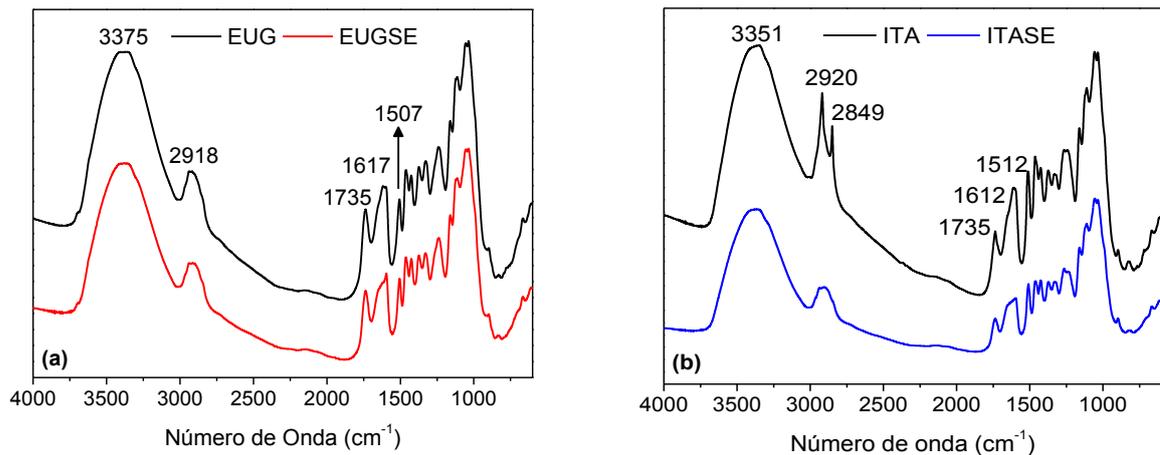


Figura 1: Espectros de FTIR das espécies EUG (a) e da ITA (b) com e sem extrativos.

A banda na região de $3700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ é associada ao estiramento dos grupos OH presentes na madeira [1,10]. A intensidade desta banda diminuiu após a remoção dos extrativos para ambas as espécies. Contudo, esta redução foi mais pronunciada para a espécie ITA, conforme a Fig. 1(b). Este comportamento pode estar associado à remoção de alguns alcoóis bem como ácidos carboxílicos que geralmente estão presentes nos extrativos da madeira [11,12], visto que a banda em 1735 cm^{-1} associada com a carbonila também reduziu de intensidade. A banda situada em 2920 cm^{-1} relacionada com estiramentos de ligação C-H de grupos CH, CH₂ e CH₃, comuns em várias classes de compostos alifáticos, tais como ácidos, ésteres graxos e alcoóis de cadeia longa [12,13] também foi reduzida, o que pode indicar a remoção deste tipo de compostos. Novamente a espécie ITA apresentou uma redução mais acentuada que a EUG, visto que antes da extração esta espécie apresentava duas bandas proeminentes e características de compostos alifáticos. O que pode ser um indicativo de que nesta espécie os extrativos são formados por uma maior quantidade deste tipo de compostos. As bandas em 1600 e 1505 cm^{-1} também sofreram redução. Estas bandas são associadas com o estiramento de ligações C=C de anéis aromáticos geralmente de compostos fenólicos presentes em taninos e lignanas [14,15].

Análise Termogravimétrica

A termogravimetria demonstrou que a estabilidade térmica das duas espécies madeira aumentou após a remoção dos extrativos, conforme a Fig. 2 e Tabela 2. Para a ITA que possui maior teor de extrativos o aumento na estabilidade térmica foi mais significativo. A mudança mais pronunciada ocorreu na posição da T_i , considerada como a temperatura onde a amostra perde 3% de massa. Para a ITA o aumento na T_i foi de 24°C enquanto que para a EUG o aumento foi de 41°C . Este maior aumento para a EUG pode estar associado não só com a remoção de extrativos como também com a remoção de água retida na amostra. No detalhe da Fig. 2 está apresentado a temperatura de pico da DTG, temperatura cuja taxa de degradação é máxima, para as amostras antes e após a remoção dos extrativos. Conforme apresentado na Tabela 2, esta temperatura foi deslocada em 15°C para a ITA, enquanto que para a EUG o aumento foi de apenas 4°C , o que pode estar contido dentro do erro experimental associado a análise termogravimétrica.

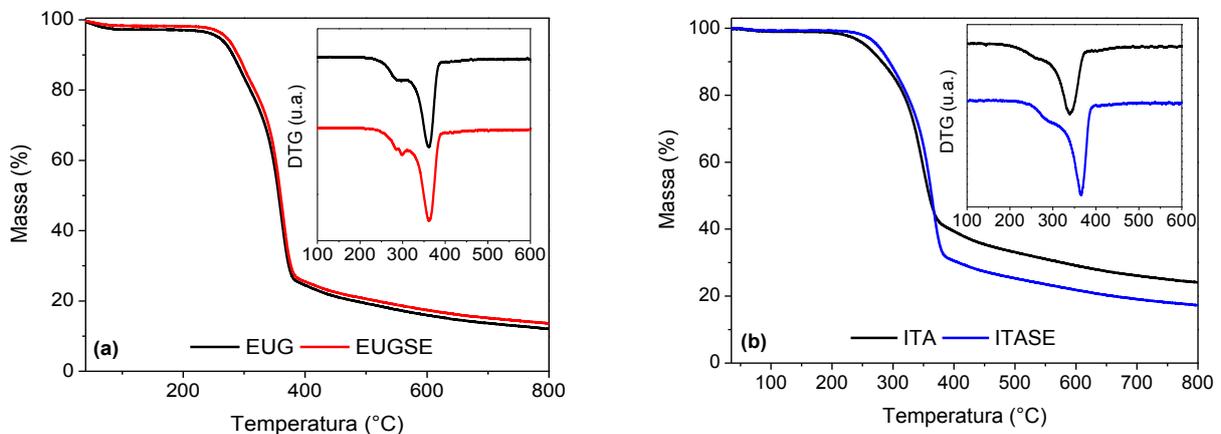


Figura 2: TGA e DTG das espécies EUG (a) e ITA (b) com e sem extrativos.

Como pode ser visto na Tabela 2 a remoção dos extrativos também deslocou a temperatura decomposição da hemicelulose, T_{ombro} , para ambas as espécies. A remoção dos extrativos retarda a temperatura de degradação dos componentes principais da madeira uma vez que a degradação de compostos de baixa massa molecular como os extrativos pode acelerar a processo de degradação tanto da hemicelulose, celulose e lignina.

Tabela 2: Temperaturas de degradação e quantidade de resíduos das espécies de madeira antes e após extração.

	T_i (°C)		T_{ombro} (°C)		Pico DTG (°C)		Resíduo a 800°C (%)	
	3 % perda de massa							
	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
EUG	213	254	291	303	359	363	12,1	13,6
ITA	237	261	275	284	350	365	24,1	17,3

Por outro lado, o teor de cinzas foi reduzido para a amostra ITA após a eliminação dos extrativos. A utilização de etanol/benzeno e água quente geralmente causa um decréscimo na quantidade de resíduos das espécies de madeira [16] já que provavelmente elimina compostos inorgânicos durante o processo de extração [2].

Conclusão

Os resultados demonstraram que a remoção dos extrativos modificou as características de degradação térmica das espécies de madeira. Os extrativos atuam reduzindo a estabilidade térmica da madeira. Para as espécies avaliadas quanto maior a quantidade de extrativos menor a estabilidade térmica da madeira. A remoção dos extrativos possibilitou um aumento de todas as temperaturas de degradação avaliadas. A temperatura de 3% de perda de massa para ambas as amostras foi deslocada para temperaturas maiores com a remoção dos extrativos. Este aumento possibilita um incremento na faixa de temperaturas de processamento quando da utilização destas madeiras livres de extrativos no desenvolvimento de compósitos termoplásticos.

Agradecimentos

Os autores gentilmente agradecem ao Prof. Ricardo Campomanes Santana (UFMT) pelo envio da amostra de *Mezilaurus itauba*, a Madeireira Peretto pelo fornecimento da amostra de *Eucalyptus grandis* e a CAPES pelo apoio financeiro.

Referências

1. M. Poletto; A.J. Zattera; R.M. Santana *J. Appl. Polym. Sci.* 2012, 126, E336-E343.
2. A.N. Shebani; A.J. van Reenen; M. Meincken *Thermocim. Acta.* 2008, 471, 43-50.
3. M. Poletto; A.J. Zattera; M.M.C. Forte; R.M. Santana *Bioresour. Technol.* 2012, 109, 148-153.
4. S. Sheshmani; A. Ashori; F. Farhani *J. Appl. Polym. Sci.* 2012, 123, 1563-1567.
5. M.A.E. Santana; E.Y.A. Okino *Holzforchung* 2007, 61, 469-477.
6. M. Poletto; M. Zeni; A.J. Zattera *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 2011, 25, 821.
7. H. Saputra; J. Simonsen; K. Li *Compos. Interfaces* 2004, 11, 515-524.
8. A.N. Shebani; A.J. van Reenen; M. Meincken *Thermocim. Acta.* 2009, 481, 52-56.
9. R. Rowell, Handbook of wood chemistry and wood composites 2005 *CRC Press*, Boca Raton.
10. M-C. Popescu; C-M. Popescu; G. Lisa; Y. Sakata *J. Mol. Struct.* 2011, 988, 65-72.
11. G. Xiu-juan; W. Shu-rong; L. Qian; L. Zhong-yang *J. Fuel Chem. Technol.* 2010, 38, 42-46.
12. F.O. Silvério; L.C.A. Barbosa; J.L. Gomida; F.P. Reis; D. Piló-Veloso *R. Árvore* 2006, 30, 1009-1016.
13. E. Mészáros; E. Jakab; G. Várhegyi *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2007, 79, 61-70.
14. H. Yokoi; T. Nakase; K. Goto; Y. Ishida; H. Ohtani; S. Tsuge; T. Sonoda, T. Ona *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2003, 67, 191-200.
15. Y. Ishida; K. Goto; H. Yokoi; S. Tsuge; H. Ohtani; T. Sonoda; T. Ona *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2007, 78, 200-206.
16. C. Di Blasi; C. Branca; A. Santoro; R.A. Bermudez *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2001, 57, 77-90.