

Tratamento térmico da madeira em atmosfera de glicerina

Anderson Pertuzzatti¹, André Luiz Missio¹, Darci Alberto Gatto², Jorge Antônio Farias¹, Clovis Roberto Haselein¹

¹Universidade Federal de Santa Maria, Av. Roraima, 1.000, CEP 97105-900, Santa Maria, RS, Brasil

²Universidade Federal de Pelotas, Rua Conde de Porto Alegre, 793, CEP 96010-290, Pelotas, RS, Brasil

***Autor correspondente:**

anderson.pertuzzatti@gmail.com

Termos para indexação:

Biodiesel
Higroscopicidade
Colorimetria

Index terms:

Biodiesel
Hygroscopicity
Colorimetry

Histórico do artigo:

Recebido em 10/03/2016
Aprovado em 12/12/2016
Publicado em 30/12/2016

doi: 10.4336/2016.pfb.36.88.1183

Resumo - O presente estudo visou avaliar tratamentos térmicos na madeira sob atmosfera de glicerina, que é resíduo da indústria de biodiesel, além de direcionar o produto obtido para os nichos de mercado da indústria madeireira. Foram selecionadas seis árvores de *Eucalyptus grandis* e *E. cloeziana* provenientes de plantios homogêneos com 21 anos. Dessas, foram confeccionados os corpos de prova e encaminhados para um banho de óleo laboratorial contendo glicerina bruta pré-aquecida a 50 °C. Os tratamentos consistiram no aquecimento da madeira em atmosfera de glicerina a 125 °C e 165 °C, por 30 min, além das amostras controle. Na sequência, foi quantificada a variação percentual de massa, o teor de umidade de equilíbrio e a absorção máxima de água. Ainda, foram quantificados os parâmetros colorimétricos, conforme o sistema CIEL*a*b*. Foi utilizado delineamento inteiramente casualizado, com duas temperaturas, e o tratamento controle. A utilização da glicerina na termorreificação reduziu o teor de umidade de equilíbrio e provocou o escurecimento superficial da madeira. Entretanto, a madeira tratada apresentou restrições de uso em contato com a água, podendo ser utilizada em ambientes internos.

Wood heat treatment in glycerin atmosphere

Abstract - This study aimed to evaluate heat treatment of wood under glycerin atmosphere, that is residue of biodiesel industry, and indicate uses of the product in different wood markets. Six *Eucalyptus grandis* and *E. cloeziana* trees were selected from homogeneous plantation with 21 years old. Wood samples taken from trees were laid in a laboratorial-scale oil bath with glycerin at 50 °C and they were heat-treated in glycerin atmosphere at 125 °C and 165 °C for 30 min. Control treatment was not heat-treated. Mass loss, changes in equilibrium moisture content and maximum water absorption were measured. Colorimetric parameters were determined by CIEL*a*b* system. A completely randomized design was applied, considering two temperatures and control treatment. Heat treatment in glycerin atmosphere decreased the equilibrium of moisture content and resulted in darker wood surface. Although heat-treated wood with glycerin shows restrictions related to water contact, it can be used indoors.

Introdução

Com a diminuição das reservas de petróleo e as preocupações crescentes com as mudanças climáticas, o desenvolvimento de combustíveis renováveis se tornou uma prioridade em todo o mundo (Hill et al.,

2006). Nesse contexto, o biodiesel assume um papel de destaque, principalmente no Brasil, apresentando vantagens econômicas, sociais e ambientais.

O biodiesel é obtido a partir da transesterificação de óleos vegetais ou outras matérias-primas em grande parte composta de triglicerídeos, incluindo gorduras

animais ou de óleos de fritura usados (Knothe, 2009). Esse último apresenta vantagens em relação aos demais, principalmente nos aspectos tecnológicos, econômicos e ambientais, tendo em vista que dispensa o processo de extração do óleo, apresenta baixo custo de aquisição e proporciona destinação adequada de um resíduo, que em geral é descartado inadequadamente impactando o solo e o lençol freático (Charpe & Rathod, 2011).

Na reação de transesterificação alcoólica, além do biodiesel são gerados aproximadamente 10% de subprodutos, com destaque para a glicerina bruta que vem impregnada por álcool (resultante do processo), água e de impurezas inerentes à matéria-prima (Dasari et al., 2005). Diante disso, para ser utilizada pelas indústrias, a glicerina bruta necessita de purificação por meio de processos de neutralização e destilação, etapas que apresentam alto custo (Quintella et al., 2009).

Considerando que o aumento da produção de biodiesel é uma meta estratégica para o Brasil, haverá em consequência um aumento desse rejeito (Caldas, 2014). Esse fato exige que sejam buscadas novas aplicações para esse subproduto, de forma a equilibrar o balanço entre oferta e demanda. Uma possível utilização da glicerina poderá ser no tratamento térmico de madeira, substituindo o óleo vegetal comumente utilizado em países da Europa (Nejad et al., 2013).

O tratamento térmico em óleo visa à melhoria de algumas características da madeira. Isso é obtido por meio da alteração química (decomposição das hemiceluloses) e formação de uma película na superfície da madeira, proporcionando melhorias nas propriedades físicas (estabilidade dimensional e higroscopicidade), biológicas (resistência fúngica) e estéticas (semelhança com madeiras tropicais) (Hill, 2006; Dubey et al., 2012).

Nesse aspecto, o presente estudo visou realizar o tratamento térmico da madeira em atmosfera de glicerina, resíduo da indústria de biodiesel, além de direcionar o produto obtido para os nichos de mercado da indústria madeireira.

Material e métodos

Foram utilizadas seis árvores de *Eucalyptus grandis* e *E. cloeziana* com DAP (diâmetro à altura do peito) médio de 50 cm e 40 cm, altura média de 30 m e 35 m e densidade básica de 0,56 e 0,64 g cm⁻³, respectivamente. As árvores eram provenientes de plantios homogêneos com 21 anos, e foram selecionadas segundo a norma

ASTM D5536-94 da American Society for Testing and Materials (ASTM) (2000). Os plantios estavam situados no Município de Santa Maria, RS (29°43'0,39"S, 53°43'46,03"W), com 120 m de altitude.

A partir da primeira tora de cada árvore, foi retirado o pranchão central com aproximadamente 80 mm de espessura. Para realização dos tratamentos, foram confeccionados 72 corpos de prova com as dimensões de 100 mm x 20 mm x 20 mm (longitudinal, radial, e tangencial). Posteriormente, os corpos de prova foram acondicionados em câmara climatizada à temperatura de 20 ± 2 °C e 65 ± 5% de umidade relativa (UR), até atingirem o ponto de equilíbrio higroscópico.

A partir do óleo vegetal “utilizado”, que foi coletado pela Associação dos Fumicultores do Brasil (Afubra) nas escolas da região, realizou-se o processo industrial de transesterificação para a obtenção da glicerina utilizada no presente trabalho.

Tratamentos térmicos

Como a glicerina se encontrava em estado sólido, o material foi aquecido a 50 °C, utilizando-se estufa de circulação de ar. Na sequência, a glicerina (50 °C) foi encaminhada ao banho de óleo laboratorial e aquecida até a temperatura determinada em cada tratamento (Tabela 1). Foram utilizadas taxas de aquecimento distintas, em que para aquecer de 50 até 100 °C a taxa foi de 1 °C min⁻¹ e acima de 100 °C até a temperatura do tratamento, utilizou-se a taxa de 0,55 °C min⁻¹.

Tabela 1. Parâmetros dos tratamentos térmicos com glicerina utilizados em amostras de madeira de *Eucalyptus grandis* e *E. cloeziana*.

Espécie	Tratamento	Temperatura (°C)	Tempo (min)
	ECC	-	-
<i>E. cloeziana</i>	EC125	125	30
	EC165	165	30
	EGC	-	-
<i>E. grandis</i>	EG125	125	30
	EG165	165	30

ECC: *E. cloeziana* controle; EC125: *E. cloeziana* tratado a 125 °C; EC165: *E. cloeziana* tratado a 165 °C; EGC: *E. grandis* controle; EG125: *E. grandis* tratado a 125 °C; EG165: *E. grandis* tratado a 165 °C.

Após o processo de termorretificação, as amostras foram retiradas do banho de óleo e encaminhadas para uma estufa de circulação de ar forçada a 100 °C por 60 min, para realizar a “cura” da glicerina. Na sequência, os corpos de prova foram novamente acondicionados em câmara climatizada até atingirem o equilíbrio higroscópico.

Ensaio físico

Foi quantificada a variação percentual de massa (Equação 1), o teor de umidade de equilíbrio (Equação 2) e a absorção máxima de água (Equação 3). Para tanto, seguiu-se a metodologia proposta por Cademartori et al. (2015); Conte et al. (2014) e Delucis et al. (2014).

$$\text{VPM} = ((M_t - M)/M) \times 100 \quad (1)$$

$$\text{TU}_{\text{eq}} = ((M_i - M_0)/M_0) \times 100 \quad (2)$$

$$\text{AA}_{\text{max}} = ((M_u - M_0)/M_0) \times 100 \quad (3)$$

Em que: VPM = variação percentual de massa (%); M_t = massa do corpo de prova após a termorretificação (g); M = massa do corpo de prova antes da termorretificação (g); TU_{eq} = teor de umidade de equilíbrio em câmara climatizada mantida a 20 °C e 65% de UR (%); M_i = massa na condição de equilíbrio a 20 °C e 65% de UR (g); M_0 = massa seca em estufa a 103 °C (g); AA_{max} = absorção máxima de água (%); M_u = massa dos corpos de prova após imersão em água (g).

Colorimetria

Para o ensaio de colorimetria optou-se por verificar a influência dos tratamentos térmicos na superfície e no centro da peça, com o objetivo de verificar a homogeneidade de coloração. Foram utilizados cinco corpos de prova por tratamento, sendo realizadas seis medições colorimétricas, três na superfície tangencial e três no centro da peça (corte na espessura). Além disso, foi analisada a perda de coloração da superfície tangencial após a imersão em água por 21 dias. Para tal, utilizou-se um colorímetro portátil Konica Minolta, modelo CR-400, com abertura do sensor de 8 mm. O aparelho foi configurado para o uso de fonte de luz D65 e ângulo de observação de 2° no padrão descrito pela *Commission Internationale de L'éclairage (CIE-L*a*b*)* de 1976.

Os parâmetros colorimétricos avaliados foram: claridade L^* (preto, 0 - branco, 100), coordenada cromática a^* (+ vermelho, - verde), coordenada cromática b^* (+ amarelo, - azul) e a variação de cor ΔE (Equação 4).

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (4)$$

Em que: ΔE = variação de cor; ΔL^* = variação dos parâmetros de claridade; Δa^* = variação da coordenada cromática vermelho-verde; Δb^* = variação da coordenada cromática amarelo-azul.

Análise dos dados

Foi utilizado o delineamento inteiramente casualizado, com duas temperaturas o tratamento controle. Verificou-se a normalidade e homogeneidade de variância dos dados, respectivamente com os testes White e Shapiro-Wilk, sendo os resultados satisfatórios para aplicação dos testes paramétricos. Os dados foram interpretados por meio da análise de variância (Anova) em 5% de significância. Em caso de rejeição da hipótese nula, foi realizado o teste HSD (*Honest Significant Difference*) de Tukey em nível de 5% de significância.

Resultados e discussão

A variação percentual de massa (VPM) foi positiva para os tratamentos com o uso de glicerina, o que indica que a madeira absorveu glicerina durante a termorretificação (Figura 1). Os tratamentos que utilizaram a temperatura de 165 °C apresentaram maior ganho de massa, ocasionado possivelmente pela maior fluidez da glicerina, proporcionando maior absorção. Entre as espécies, foi verificado que a madeira de *Eucalyptus grandis* apresentou maior ganho de massa, provocado principalmente pela menor massa específica e conseqüentemente maior quantidade de espaços vazios (maior porosidade).

Na termorretificação em óleo também ocorre ganho de massa, principalmente quando a madeira é tratada em temperaturas abaixo de 180 °C (Dubey et al., 2012). Isso indica que a perda de massa ocasionada pela despolimerização dos constituintes químicos foi menor que a absorção de óleo.

Para o teor de umidade de equilíbrio foi identificado que na madeira de ambas as espécies os tratamentos com glicerina apresentaram decréscimo nessa propriedade, em comparação com o controle (Figura 2). Essa redução foi provocada pela presença de glicerina no interior da madeira e aplicação de calor. Conforme Akylidiz & Ates (2008) o calor provoca redução de grupos OH e/ou clivagem das cadeias glicosídicas, o que resulta em decréscimo na capacidade da madeira em absorver umidade.

A absorção máxima de água (AA_{max}) não apresentou diferença na madeira de *E. grandis*, tendo em vista que a glicerina apresenta características hidrofílicas em contato com a água e, durante a imersão, parte da glicerina foi lixiviada da madeira. Além disso, provavelmente as temperaturas utilizadas não foram suficientes para provocar alterações químicas na madeira dessa espécie.

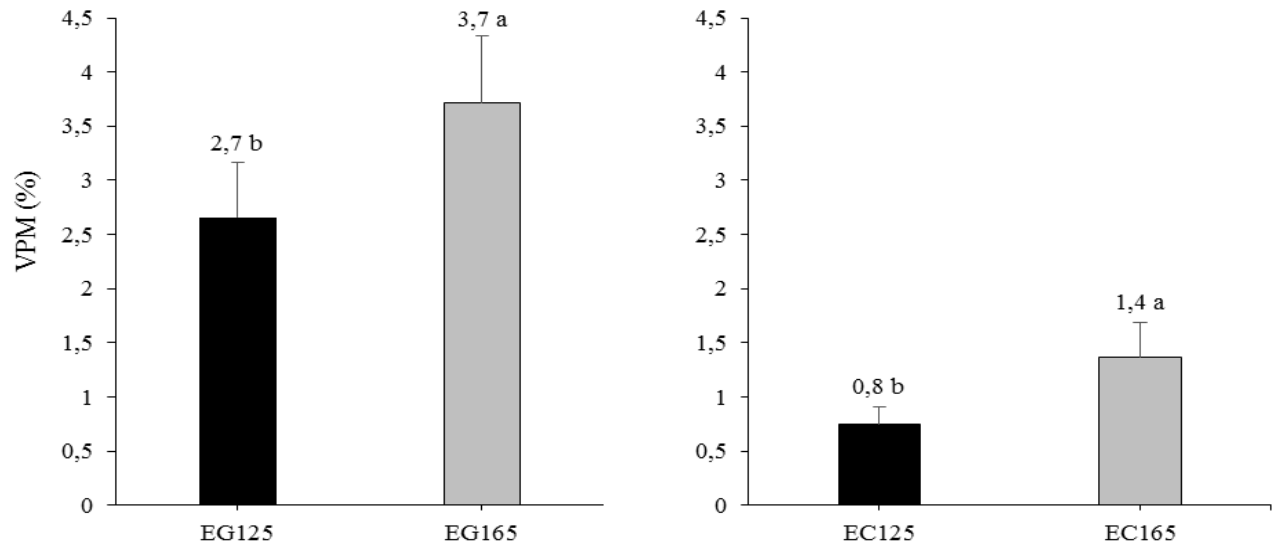


Figura 1. Variação percentual de massa (VPM) após a termorretificação em glicerina para a madeira de *E. grandis* e *E. cloeziana*. EC125: *E. cloeziana* tratado a 125 °C; EC165: *E. cloeziana* tratado a 165 °C; EG125: *E. grandis* tratado a 125 °C; EG165: *E. grandis* tratado a 165 °C. Médias seguidas da mesma letra por espécie não apresentam diferença significativa em 5% de significância pelo teste de Tukey. As barras de erro acima das colunas indicam o desvio padrão.

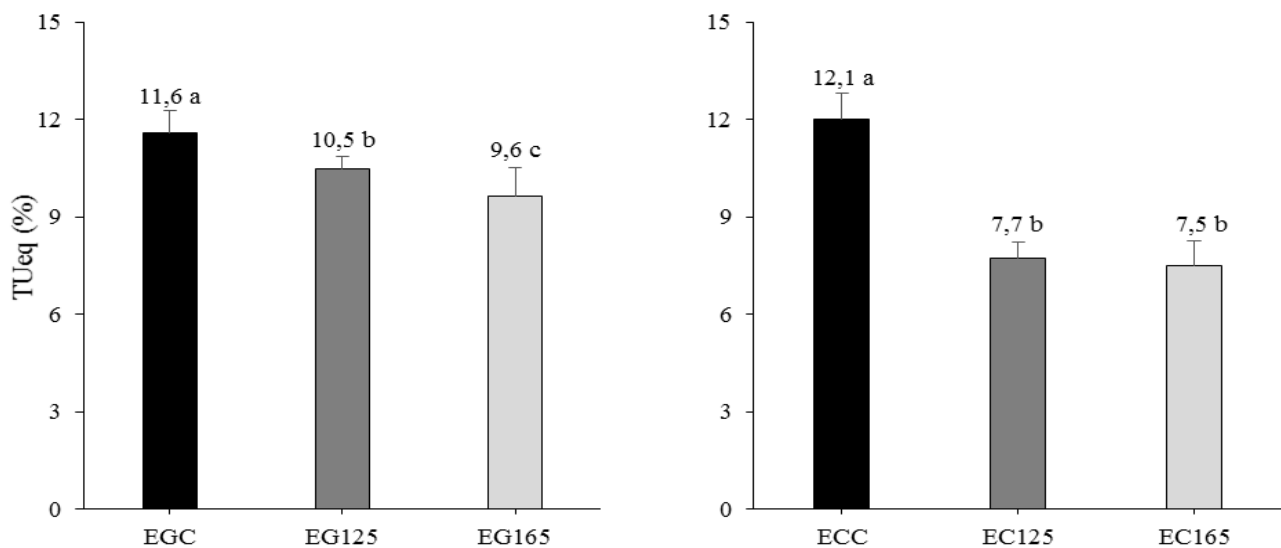


Figura 2. Teor de umidade de equilíbrio (TU_{eq}) da madeira de *E. grandis* e *E. cloeziana*. ECC: *E. cloeziana* controle; EC125: *E. cloeziana* tratado a 125 °C; EC165: *E. cloeziana* tratado a 165 °C; EGC: *E. grandis* controle; EG125: *E. grandis* tratado a 125 °C; EG165: *E. grandis* tratado a 165 °C. Médias seguidas da mesma letra por espécie não apresentam diferença significativa em 5% de significância pelo teste de Tukey. As barras de erro acima das colunas indicam o desvio padrão.

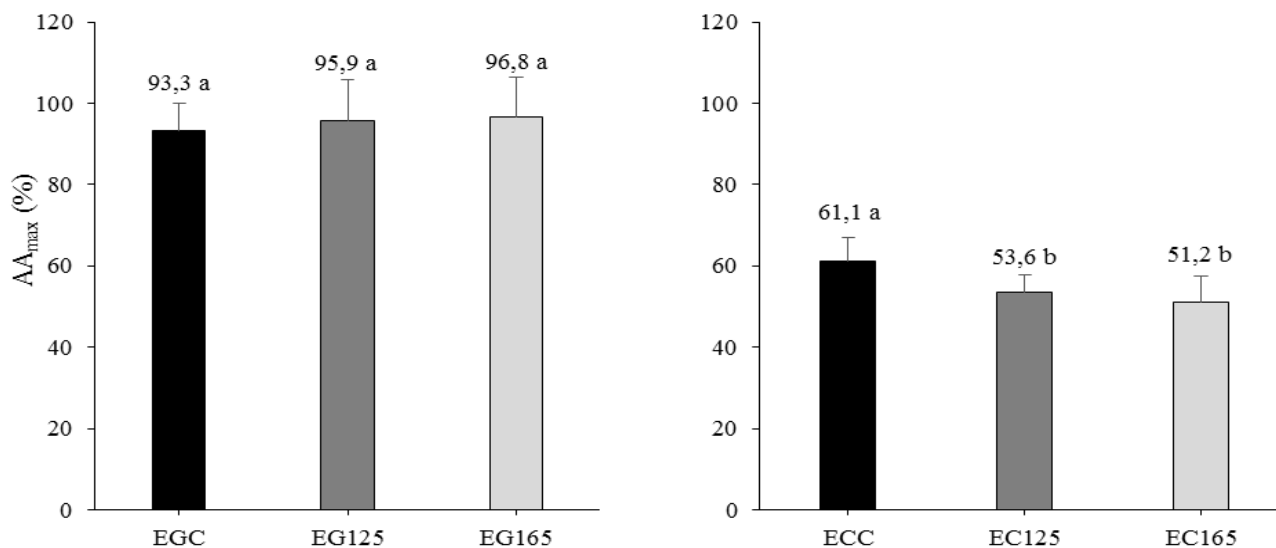


Figura 3. Absorção máxima de água (AA_{max}) na madeira *E. grandis* e *E. cloeziana*. ECC: *E. cloeziana* controle; EC125: *E. cloeziana* tratado a 125 °C; EC165: *E. cloeziana* tratado a 165 °C; EGC: *E. grandis* controle; EG125: *E. grandis* tratado a 125 °C; EG165: *E. grandis* tratado a 165 °C. Médias seguidas da mesma letra por espécie não apresentam diferença significativa em 5% de significância pelo teste de Tukey. As barras de erro acima das colunas indicam o desvio padrão.

Na madeira de *E. cloeziana*, os tratamentos EC125 e EC165 apresentaram redução da AA_{max} , ocasionado pela menor lixiviação da glicerina nessa espécie, devido a menor porosidade e provavelmente pela maior decomposição dos sítios de absorção de água, como hemiceluloses e celulose amorfa (Hill, 2006), causado pela maior quantidade de paredes celulares.

Colorimetria

Foi observado nas amostras das duas espécies que a claridade L^* da superfície reduziu após à aplicação da termorretificação (Figura 4), ocasionada pela possível degradação dos constituintes químicos da madeira. Entretanto, após a imersão em água ocorreu acréscimo da claridade L^* . Além disso foi verificado que a claridade foi superior no centro dos corpos de prova, demonstrando que o maior escurecimento ocorreu na superfície.

Conforme Sundqvist (2002), o escurecimento superficial é provocado pela degradação dos extrativos juntamente com a formação de novos compostos, tais como açúcares e aminoácidos de baixo peso molecular, que tendem a migrar para a superfície da peça durante a termorretificação, conferindo a mudança de cor da madeira. Entretanto, a perda de escurecimento após a imersão em água está relacionada à lixiviação da glicerina de extrativos lipofílicos e polares presentes na superfície da madeira.

Para a coordenada cromática a^* (+ vermelho, - verde), foi observado que na madeira de *E. grandis* o tratamento EG125 (centro da peça) apresentou decréscimo de 18% em comparação com o controle, mas na superfície houve acréscimo dessa propriedade após a aplicação dos tratamentos. Entretanto, após a imersão em água, ocorreu decréscimo de aproximadamente 50% na coordenada cromática a^* da madeira tratada em relação ao controle. Para a madeira de *E. cloeziana* foi identificado que a coordenada cromática a^* dos tratamentos EC125 e EC165 (exceto para o centro da peça) apresentaram decréscimo em relação ao controle, ocasionado pela modificação química dos extrativos (oxidação e decomposição) durante a termorretificação (Chen et al., 2012). Entre as posições da madeira foi observado que a superfície apresentou os maiores valores, provocado pela maior quantidade de extrativos e lignina.

No entanto, após a imersão em água houve decréscimo dessa característica, devido à lixiviação superficial, com exceção do controle que apresentou acréscimo dessa propriedade após a imersão em água.

Para a coordenada cromática b^* (+ amarelo, - azul), foi identificado que na madeira das duas espécies a termorretificação provocou decréscimo em ambas as posições, principalmente nos tratamentos a 165 °C (EG165 e EC165). Quando analisadas as diferentes posições nos corpos de prova, foi identificado que houve acréscimo dessa propriedade após a imersão em água, principalmente na madeira de *E. cloeziana*.

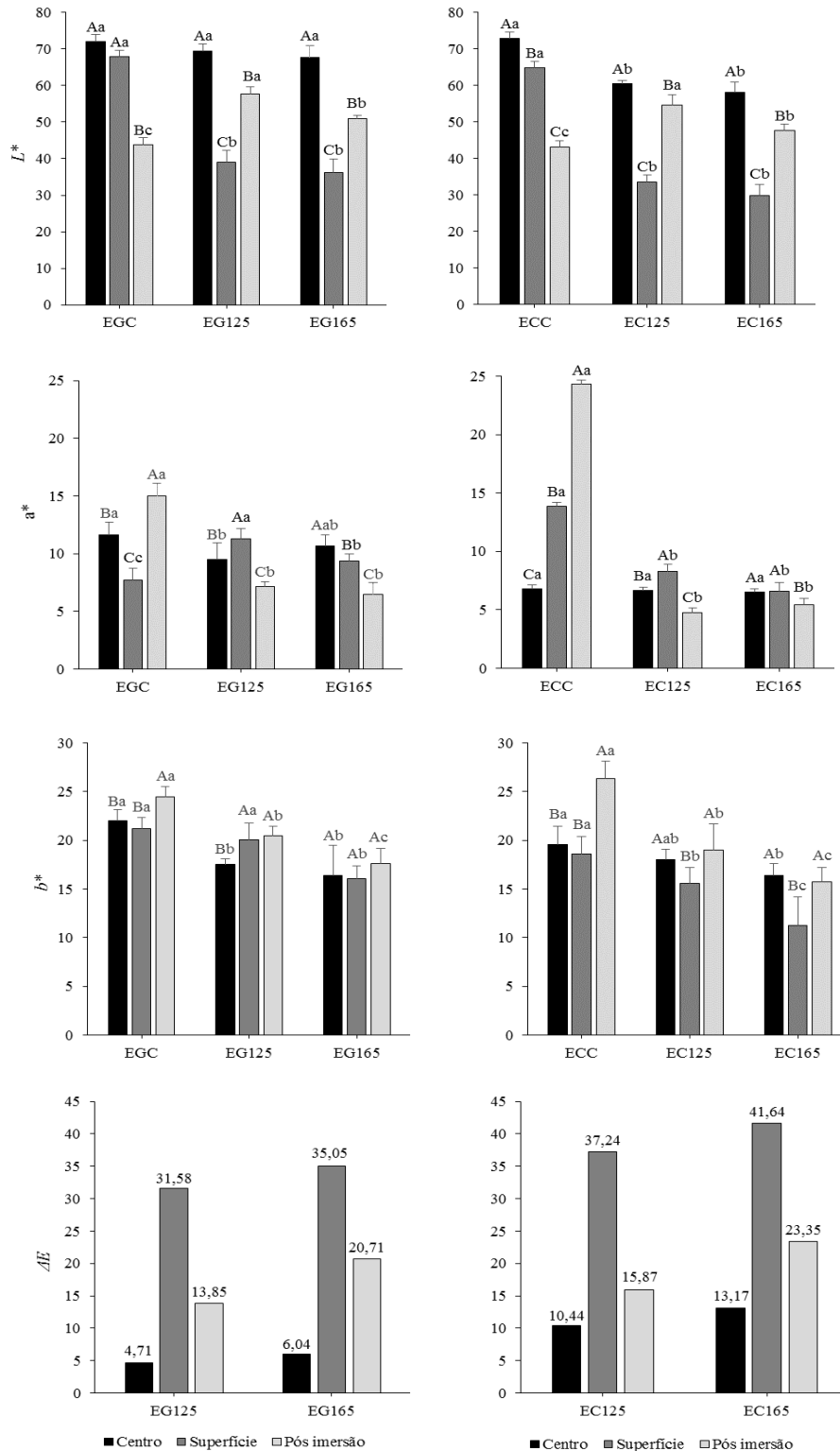


Figura 4. Parâmetros colorimétricos: L^* (claridade), a^* (coordenada cromática vermelho-verde), b^* (coordenada cromática azul-amarelo) e ΔE (variação de cor em relação à amostra controle). ECC: *E. cloeziana* controle; EC125: *E. cloeziana* tratado a 125 °C; EC165: *E. cloeziana* tratado a 165 °C; EGC: *E. grandis* controle; EG125: *E. grandis* tratado a 125 °C; EG165: *E. grandis* tratado a 165 °C. Médias seguidas da mesma letra por espécie, maiúscula (diferentes posições) e minúscula (entre os tratamentos), não apresentam diferença significativa em 5% de significância de erro pelo teste de Tukey. As barras de erro acima das colunas indicam o desvio padrão.

Conforme Pincelli et al. (2012), este decréscimo na coordenada cromática b^* está relacionado com as modificações na estrutura e constituição química da madeira, diminuindo o aspecto amarelado da madeira das duas espécies.

A variação de cor (ΔE) foi semelhante para as espécies estudadas, sendo o maior valor obtido nos tratamentos a 165 °C. Nas posições foi verificado que a superfície apresentou maior variação de cor, tendo em vista que após a imersão em água houve perda do escurecimento obtido pelos tratamentos.

Conclusões

A utilização da glicerina na termorretificação foi eficaz para a melhoria do teor de umidade de equilíbrio e causou o escurecimento superficial da madeira. Entretanto, a madeira tratada apresenta restrições de uso em contato com a água.

É recomendado o uso de madeira tratada com glicerina em ambientes internos.

Referências

- Akyildiz, M. H. & Ates, S. Effect of heat treatment on equilibrium moisture content (EMC) of some wood species in turkey. **Research Journal of Agriculture and Biological Sciences**, v. 4, n. 6, p. 660-665, 2008.
- American Society for Testing and Materials. Standards methods of testing small clear specimens of timber: D143-94. In: _____. **Annual book of ASTM standard**. West Conshohocken, 2000.
- Cademartori, P. H. G. et al. Effect of thermal treatments on technological properties of wood from two *Eucalyptus* species. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 87, n. 1, p. 471-481, 2015. DOI: 10.1590/0001-3765201520130121.
- Caldas, E. **MAPA comemora alteração no biodiesel**. 2014. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/comunicacao/noticias/2014/05/mapa-comemora-alteracao-no-biodiesel>>. Acesso em: 20 nov. 2015.
- Charpe, T. W. & Rathod, V. K. Biodiesel production using waste frying oil. **Waste Management**, v. 31, n. 1, p. 85-90, 2011. DOI: 10.1016/j.wasman.2010.09.003.
- Chen, Y. et al. The effect of heat treatment on the chemical and color change of black locust (*Robinia pseudocacia*) wood flour. **BioResources**, v. 7, n. 1, p. 1157-1170, 2012.
- Conte, B. et al. Propriedades físicas e colorimétricas da madeira termorretificada de *Pinus elliottii* var. *elliottii*. **Scientia Forestalis**, v. 42, n. 104, p. 555-563, 2014.
- Dasari, M. A. et al. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. **Applied Catalysis A: General**, v. 281, n. 1-2, p. 225-231, 2005. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.11.033.
- Delucis, R. A. et al. Propriedades físicas da madeira termorretificada de quatro folhosas. **Floresta e Ambiente**, v. 21, n. 1, p. 99-107, 2014. DOI: 10.4322/foram.2014.008.
- Dubey, M. K. et al. Changes in chemistry, color, dimensional stability and fungal resistance of *Pinus radiata* D. don wood with oil heat-treatment. **Holzforchung**, v. 66, n. 1, p. 49, 2012. DOI: 10.1515/HF.2011.117.
- Hill, C. A. S. **Wood modification: chemical, thermal and other processes**. Chichester: John Wiley & Sons, 2006.
- Hill, J. et al. Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 103, n. 30, p. 11206-11210, 2006. DOI: 10.1073/pnas.0604600103.
- Knothe, G. Improving biodiesel fuel properties by modifying fatty ester composition. **Energy & Environmental Science**, v. 2, n. 7, p. 759-766, 2009. DOI: 10.1039/B903941D.
- Nejad, M. et al. Coating performance on oil-heat treated wood for flooring. **Bioresource**. v. 8, n. 2, p. 1881-1892, 2013.
- Pincelli, A. L. P. S. M. et al. Effect of thermal rectification on colors of *Eucalyptus saligna* and *Pinus caribaea* woods. **Maderas: ciencia y tecnología**, v. 14, n. 2, p. 239 - 249, 2012. DOI: 10.4067/S0718-221X2012000200010.
- Quintella, C. M. et al. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: Uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 793-808, 2009. DOI: 10.1590/s0100-40422009000300022.
- Sundqvist, B. Color response of Scots pine (*Pinus sylvestris*), Norway spruce (*Picea abies*) and birch (*Betula pubescens*) subjected to heat treatment in capillary phase. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 60, n. 2, p. 106-114, 2002. DOI: 10.1007/s00107-001-0273-x.

