

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0712551-8 A2**

(22) Data de Depósito: 30/05/2007
(43) Data da Publicação: 16/10/2012
(RPI 2180)



(51) *Int.Cl.:*
B27K 3/34

(54) Título: UTILIZAÇÃO DE MATERIAL À BASE DE MATERIAIS LIGNOLULÓSICOS E UTILIZAÇÃO DE UM AGENTE QUÍMICO

(30) Prioridade Unionista: 05/06/2006 FR 0652016

(73) Titular(es): Lapeyre

(72) Inventor(es): Carlos Vaca-Garcia, Jérôme Peydecastaing, Silham El Kasmi

(74) Procurador(es): Momsen , Leonardos & CIA

(86) Pedido Internacional: PCT FR2007051354 de 30/05/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/141444de 13/12/2007

(57) Resumo: UTILIZAÇÃO DE UM MATERIAL À BASE DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS E UTILIZAÇÃO DE UM AGENTE QUÍMICO. Utilização de um material à base de materiais lignocelulósicos, notadamente uma peça de madeira ou serragem de madeira, submetidos a um processo de tratamento químico dos referidos materiais lignocelulósicos que consistem em submeter os referidos materiais a um tratamento por um agente químico que comporta cadeias hidrocarbonadas, este agente sendo escolhido dentre os anidridos carboxílicos mistos, o referido agente estando adaptado para assegurar um enxerto por ligação covalente de uma pluralidade de cadeias hidrocarbonadas sobre os referidos materiais, como material resistente aos insetos xilófagos.

“UTILIZAÇÃO DE UM MATERIAL À BASE DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS E UTILIZAÇÃO DE UM AGENTE QUÍMICO”

A presente invenção se refere à utilização de um material à base de materiais lignocelulósicos, notadamente uma peça de madeira ou serragem de madeira, este material submetido a um processo de tratamento químico, como material resistente aos insetos xilófagos.

Conhece-se pelo pedido WO03/738219 um processo de proteção da madeira que permite lhe conferir um caráter hidrófobo, a fim de aumentar sua durabilidade e sua estabilidade dimensional.

Devido a este tratamento físico-químico, os inventores descobriram de maneira totalmente surpreendente e inesperada que o agente enxertado por ligação covalente em superfície do material à base de materiais lignocelulósicos (peça de madeira, serragem de madeira ou similar) fornecia a estes materiais lignocelulósicos uma inocuidade ou uma resistência aumentada a um ataque pelos insetos xilófagos (cupins, capricórnios, hespeofanos, lyctus, besouros, coleópteros ...).

A presente invenção tem assim por objeto a utilização de um material à base de materiais lignocelulósicos, notadamente uma peça de madeira ou serragem de madeira, submetidos a um processo de tratamento químico dos referidos materiais lignocelulósicos que consistem em submeter os referidos materiais a um tratamento por um agente químico que comporta cadeias hidrocarbonadas, este agente sendo escolhido dentre os anidridos carboxílicos mistos que comportam uma primeira cadeia hidrocarbonada RCOOH e uma segunda cadeia hidrocarbonada R_1COOH , RCOOH representando um ácido carboxílico de C_2 a C_4 e R_1COOH sendo um ácido graxo de C_6 a C_{24} saturado ou insaturado, o referido agente estando adaptado para assegurar um enxerto por ligação covalente de uma pluralidade de cadeias hidrocarbonadas sobre os referidos materiais, como material resistente aos insetos xilófagos.

De acordo com um outro aspecto da invenção, visa igualmente a utilização de um agente químico que comporta cadeias hidrocarbonadas, este agente sendo escolhido dentre os anidridos carboxílicos mistos que comportam uma primeira cadeia hidrocarbonada RCOOH e uma segunda
5 cadeia hidrocarbonada R_1COOH , RCOOH representando um ácido carboxílico de C_2 a C_4 e R_1COOH sendo um ácido graxo de C_6 a C_{24} saturado ou insaturado, o referido agente estando adaptado para assegurar um enxerto por ligação covalente de uma pluralidade de cadeias hidrocarbonadas sobre um material à base de materiais lignocelulósicos, notadamente uma peça de
10 madeira ou a serragem de madeira, para conferir ao mencionado material uma resistência aos insetos xilófagos.

Graças a estas disposições, obtém-se um material resistente aos ataques dos insetos xilófagos. Com efeito, devido ao enxerto no nível das ligações hidroxilas pelo agente químico, os insetos xilófagos não reconhecem
15 mais os constituintes do tipo amido, e não são mais atraídos pelos materiais lignocelulósicos.

Outras características e vantagens da invenção aparecerão durante a descrição que segue de uma de suas formas de realização, dada a título de exemplo não limitativo, diante dos desenhos em anexo.

20 Nos desenhos:

- A figura 1 é uma vista tomada ao microscópio de varredura (MEB) de uma amostra de madeira não tratada, ela pode servir de referência.

- A figura 2 é uma vista tomada ao microscópio de varredura (MEB) de uma amostra de madeiras que sofreu o processo objeto da
25 invenção, na presença de um catalisador ácido forte.

- A figura 3 é uma outra vista tomada ao microscópio de varredura (MEB) de uma amostra de madeiras que sofreu o processo objeto da invenção, na presença de um catalisador ácido forte.

De acordo com um modo preferido de realização do processo,

este consiste em impregnar de materiais lignocelulósicos, tais como notadamente pelo menos uma peça de madeira ou serragens ou similares (aparas, resíduos, matéria à base de material lignocelulósico (celulose, hemicelulose) por um agente químico que comporta cadeias hidrocarbonadas, o referido agente sendo adaptado para assegurar um enxerto por ligação covalente de uma pluralidade de cadeias hidrocarbonadas sobre os referidos materiais.

Entende-se por cadeia hidrocarbonada qualquer cadeia heteroalifática, heteroaromática, alifática, ou aromática.

Esta impregnação é realizada a uma temperatura compreendida entre a temperatura ambiente e 150°C e de preferência entre 100 e 140°C.

Este agente químico é escolhido dentre os anidridos orgânicos, e de preferência dentre os anidridos mistos carboxílicos.

Previamente a fase de impregnação pelo agente químico dos referidos materiais lignocelulósicos (por exemplo, pelo menos uma peça de madeira, de serragens ou similares), procede-se a uma etapa de preparação do anidrido carboxílico misto.

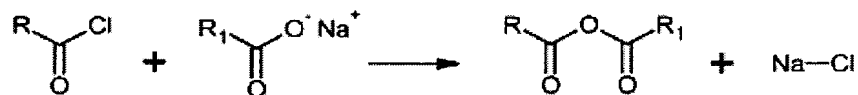
De acordo com um primeiro método: a partir de um cloreto de ácido e de um ácido carboxílico de acordo com a seguinte reação:



De acordo com uma variante do primeiro processo, consistindo em trocar a posição de R e R₁



De acordo com um segundo processo: a partir de um cloreto de ácido e um sal de ácido carboxílico de acordo com a seguinte reação:



De acordo com um terceiro método: a partir de um anidrido de ácido carboxílico linear e de um ácido graxo, de acordo com a seguinte reação.

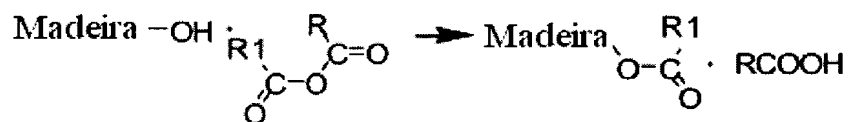


Os radicais R, R₁ são cadeias alifáticas de comprimentos diferentes. A título de exemplo não limitativo, coloca-se que R é de comprimento menor do que R₁.

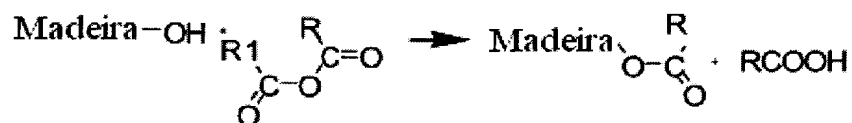
RCOOH representa por um exemplo um ácido carboxílico de C₂ a C₄ (acético, propiônico ou butírico enquanto que R₁COOH é um ácido graxo de C₆ a C₂₄ saturado ou insaturado (hexílico, octanóico ou oléico por exemplo).

Os anidridos carboxílicos mistos podem ser utilizados puros ou em mistura, e neste caso ser provenientes de uma mistura de diferentes carboxílicos, a partir das quais se realiza a síntese do anidrido misto procurado.

A partir do anidrido carboxílico misto obtido por pelo menos um dos processos mencionados precedentemente, procede-se então a impregnação de uma peça de madeira, de maneira a enxertar o anidrido carboxílico misto (por exemplo, o anidrido acético/octanóico) sobre a referida peça de madeira, este enxerto consistindo em uma esterificação da madeira de acordo com a seguinte reação:



ou inversamente no nível do papel entre R e R₁



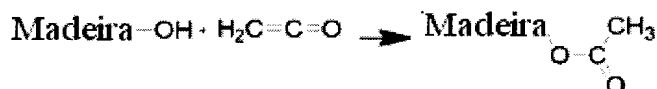
Outros métodos de esterificação podem ser igualmente utilizados de acordo com as reações consideradas a seguir:

A partir de um cloreto de ácido, esta reação é rápida, mas a liberação de HCl constitui um inconveniente maior.



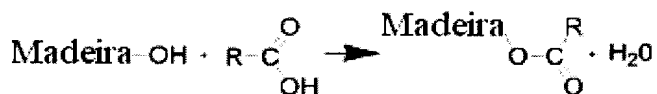
5 A título de exemplo, o cloreto de ácido é escolhido dentre o cloreto de octanoila, o cloreto de acetoila.

A partir de um ceteno, os reagentes são contudo caros, o que limita o interesse industrial.



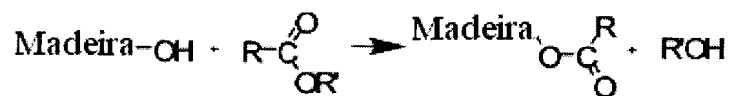
10 A título de exemplo, esta reação pode ser associada com por exemplo o cloreto de octanoila.

A partir de ácidos carboxílicos, esta reação apresenta, no entanto, uma fraca reatividade e necessita da utilização de co-reagentes: Piridina, DCC, TsCl, TFAA (DCC: N, N-diciclo-hexilcarbodiimida; TsCl: Cloreto de p-toluenosulfonila; TFAA: anidrido trifluoroacético)



15 A título de exemplos, os ácidos carboxílicos utilizados são escolhidos dentre o ácido acético, o ácido octanóico.

A partir de ésteres de ácidos carboxílicos (por exemplo do octanoato de metila, o acetato de metila), pode-se observar contudo que se R consiste no CH₃, produz-se uma liberação de metanol (produto tóxico).



Os ésteres mistos de madeiras podem ser obtidos seja

- em somente uma etapa por uma mistura dos reagentes escolhidos dentre estes apresentados precedentemente

• ou ainda em 2 etapas e este,

5 seja utilizando duas vezes o mesmo tipo de reação
seja com duas reações de duas famílias diferentes.

Além disso, estas reações de esterificação podem acontecer sem presença de catalisador, ou com presenças de catalisador básico ou neutro (como, por exemplo, o carbonato de cálcio, carbonato de sódio, carbonato de
10 potássio, sal de ácido graxo...) ou ainda com um catalisador ácido fraco ou ainda com um catalisador ácido forte cujos efeitos nefastos sobre a madeira são minimizados pela utilização de concentrações bastante diluídas.

Dar-se-á a seguir um exemplo de aplicação do processo:

Exemplo 1: Um mol de anidrido acético foi acrescentado a um
15 mol de ácido octanóico. A mistura foi aquecida sob agitação a 140°C durante 30 minutos. Uma peça de madeira de dimensões 10*10*10 cm foi em seguida mergulhada na mistura reacional e o todo foi aquecido a 140°C durante 1 hora. A peça de madeira é em seguida escorrida e colocada para secar em um forno ventilado.

20 Exemplo 2: Um mol de anidrido acético foi acrescentado a um mol de ácido octanóico. A mistura foi agitada a temperatura ambiente durante 60 minutos. Uma peça de madeira de dimensões 10*10*10 cm foi em seguida mergulhada na mistura reacional durante 5 minutos e depois escorrida. A peça de madeira foi introduzida em um forno a 120°C durante 1 hora.

25 Uma vantagem maior do processo consiste no recurso de um anidrido misto carboxílico de origem vegetal, não tóxico, em oposição a compostos de origem petroquímica.

Esta escolha particular favorece o emprego industrial do processo, porque simplifica os tratamentos que visam preservar o meio ambiente.

Qualquer que seja o processo de tratamento utilizado, convém poder reencontrar a posteriori a assinatura deste tratamento sobre o material lignocelulósico (no nosso caso de espécie uma peça de madeira).

Diferentes métodos são encarados permitindo caracterizar o tratamento que sofreu o material lignocelulósico, notadamente a determinação da presença de cadeias hidrocarbonadas diferentes vinculadas por funções ésteres bem como a presença ou não um catalisador (e seu tipo).

Um método que permite determinar a presença de cadeias hidrocarbonadas consiste em tratar uma amostra que provém da peça de madeira por uma solução NaOH a fim de hidrolisar as funções ésteres e transformar as cadeias hidrocarbonadas em ácido carboxílico. Estes últimos são em seguida identificados por processos clássicos cromatográficos tais como HPLC, GC, etc....

Um exemplo destes métodos pode consistir a partir de uma peça de madeira ou um material lignocelulósico cujas funções hidroxilas foram aciladas por pelo menos dois agentes hidrocarbonetos diferentes que dão lugar a misturas de ésteres, por exemplo, acetatos e octanoatos de material lignocelulósico.

Esta mistura de ésteres pode ser caracterizada da seguinte maneira: uma amostra de madeira ou de material lignocelulósico tratada pelo processo reivindicado é triturada até uma granulometria de pelo menos de 80 mesh e depois introduza em um frasco que contém uma solução aquosa de etanol (70%). Após agitação durante pelo menos uma hora, uma quantidade suficiente de uma solução aquosa de NaOH (0,5 M) é acrescentada e a agitação é prosseguida durante 72 h para efetuar uma saponificação total das funções ésteres. Após filtragem e separação do resíduo sólido, o líquido é acidificado ao pH 3 com uma solução aquosa de HCl (1 M) a fim de converter

os compostos hidrocarbonetos em ácidos carboxílicos correspondentes. O líquido pode em seguida ser analisado por cromatografia em fase gasosa (CPG) ou ainda por cromatografia líquida alto desempenho (HPLC) a fim de separar e identificar os diferentes ácidos carboxílicos que correspondem às

5 funções ésteres presentes na madeira ou material lignocelulósico tratado.

Dá-se a seguir métodos permitindo identificar o tipo de catalisador.

Submete-se a madeira tratada e depois micronizada às extrações com vários solventes, de polaridades diferentes: a água, o etanol, a

10 acetona, e o ciclo-hexano. As extrações são realizadas através do aparelho de Soxhlet.

Na tabela abaixo estão agrupadas as quantidades de extraíveis das amostras de madeiras tratadas, após extração ao Soxhlet com diversos solventes.

	Perda de massa(%) após extração			
	Água	Etanol	Acetona	Ciclo-hexano
Sem catálise	14,8	11,9	12,2	6,3
Catálise básica	17,1	16,2	10,6	1,8
Catálise ácida forte	25,3	21,7	19,0	4,8

15 Como se pode ver, qualquer que seja o solvente de extração. Estes resultados confirmam as impressões visuais: o tratamento em catálise ácido forte (H_2SO_4 0.3% molar) é o mais degradante e que conduz à formação da maior quantidade de compostos extraíveis no final da reação. Para quantidades de ácido forte grandes (0.3% molar), a peça de madeira escurece

20 e tem tendência a se desagregar e apresentar defeitos no aspecto.

Na escala microscópica, a parede celular das fibras é danificada em função da catálise ácida.

Assim, em relação à figura 1, e de um ponto de vista qualitativo, pode-se no nível da figura 2, constatar que a superfície da madeira

25 parece ter sido alisada pelo tratamento, esta superfície da madeira é homogênea. As fibras da madeira (ligno-lignocelulósicas) visíveis ao microscópio parecem intactas comparadas àquelas da Figura 1. O produto

parece por um lado ter uma espécie de ação de decapagem da superfície, mas que igualmente permite uma homogeneização da superfície graças ao enxerto. Com efeito, as cadeias enxertadas são susceptíveis de proteger as fibras o que as torna indiscerníveis ao microscópio.

5 Do mesmo modo no nível da figura 3, as fibras lignocelulósicos parecem estar a nu. A presença de produto é muito menos nítida que precedentemente (figura 2) isto é lógico, pois a fotografia apresenta o interior de um bloco tratado pelo processo de invenção. A dilaceração se deve seja ao tratamento, seja, provavelmente ao arrancamento das fibras
10 durante o corte.

De um ponto de vista quantitativo, dá-se a seguir uma tabela que exprime os valores de absorção e de inchaço para fibras lignocelulósicos tratadas e não tratadas.

	Fibras não tratadas	Fibras tratadas
Absorção em %	16	3,5
Inchaço em %	6,5	3,5

Um segundo método consiste em uma análise dos constituintes
15 da madeira. De acordo com o tipo de meio no qual a madeira é tratada, os biopolímeros da madeira não sofrem todas as mesmas degradações. A composição da madeira tratada é conseqüentemente susceptível de variar em função do tratamento. Este método é dito ADF-NDF, e permite conhecer as proporções de celulose C, de hemiceluloses H, de ligninas L, do material
20 mineral MM.

Na tabela abaixo estão agrupados dados relativos à análise da composição da madeira de carvalho tratada com o anidrido misto acético-octanóico com diferentes tipos de catalisadores. As amostras esterificadas foram saponificadas de acordo com o protocolo de análise dos ésteres mistos
25 de madeiras e depois lavadas por extração à água através de um aparelho de Soxhlet antes de serem analisadas pela técnica ADF-NDF. Esta técnica se encontra descrita na referência (Acid Detergent Fiber, Neutral Detergent Fiber) VAN SOEST P.J. and WINE R.H. Determination of lignin and cellulose

in acid-detergent fiber with permanganate. J. Ass. Offic. Anal. Chem. 51 (4), 780-785 (1968).

Natureza do tratamento	Catalisador	Extraíveis (%)	Celulose (%)	Hemicelulose s (%)	Lignina (%)	Diversos (%)	Cinzas (%)
Madeira não tratada	-	5,0	50,9	17,6	20,5	5,4	0,6
Catálise ácida forte	H ₂ SO ₄ 0.3 % mol	22,4	49,7	14,7	8,5	4,4	0,3
Catálise básica	Na ₂ CO ₃ 0.3 % mol	16,9	40,6	16,4	20,1	5,7	0,3
Sem catálise	-	12,5	41,4	17,5	17,1	10,8	0,7

Esta análise permite conseqüentemente distinguir um tratamento com catálise ácida forte dos tratamentos reivindicados. Com efeito, observa-se uma diminuição importante e significativa da quantidade de lignina e de hemiceluloses. Além disso, a quantidade de extraíveis ao soxhlet à água é maior.

A fim de provar a resistência aos insetos xilófagos, procedemos às seguintes experimentações:

Introduziu-se em um recinto condicionado adultos das seguintes famílias:

- insetos xilófagos de madeiras secas tais como os coleópteros (lyctus, capricórnios domésticos ...) e isópteros
- insetos xilófagos de madeiras úmidas.

Situação colocada: posicionam-se madeiras tratadas e madeiras não tratadas ==> os insetos xilófagos dirigem-se durante os ciclos sistematicamente para as madeiras não tratadas.

Reproduz-se a mesma experiência não colocando no recinto mais do que madeiras tratadas com as mesmas famílias de insetos: os insetos morrem de fome. Os insetos xilófagos não reconhecem mais os constituintes do tipo amido, e não são mais atraídos pelos materiais lignocelulósicos.

REIVINDICAÇÕES

1. Utilização de um material à base de materiais lignocelulósicos, notadamente uma peça de madeira ou serragem de madeira, submetida a um processo de tratamento químico dos referidos materiais
- 5 lignocelulósicos que consiste em submeter os referidos materiais a um tratamento por um agente químico que comporta cadeias hidrocarbonadas, este agente escolhido dentre os anidridos carboxílicos mistos comportando uma primeira cadeia hidrocarbonada RCOOH e uma segunda cadeia hidrocarbonada R_1COOH , RCOOH representando um ácido carboxílico de C_2
- 10 a C_4 e R_1COOH sendo um ácido graxo de C_6 a C_{24} saturado ou insaturado, o referido agente estando adaptado para assegurar um enxerto por ligação covalente de uma pluralidade de cadeias hidrocarbonadas sobre os referidos materiais, caracterizada pelo fato de que é como material resistente aos insetos xilófagos.
- 15 2. Utilização de um agente químico que comporta cadeias hidrocarbonadas, este agente sendo escolhido dentre os anidridos carboxílicos mistos que comportam uma primeira cadeia hidrocarbonada RCOOH e uma segunda cadeia hidrocarbonada R_1COOH , RCOOH representando um ácido carboxílico de C_2 a C_4 e R_1COOH um ácido graxo de C_6 a C_{24} saturado ou
- 20 insaturado, o referido agente estando adaptado para assegurar um enxerto por ligação covalente de uma pluralidade de cadeias hidrocarbonadas sobre um material à base de materiais lignocelulósicos, notadamente uma peça de madeira ou serragem de madeira, caracterizada pelo fato de que é para conferir ao mencionado material uma resistência aos insetos xilófagos.

FIGURA 1

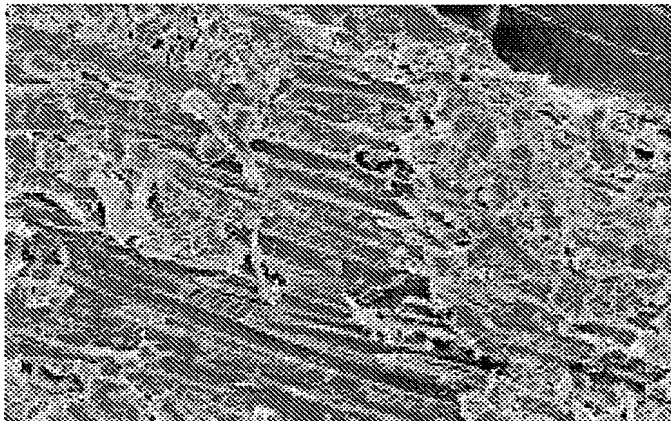


FIGURA 2

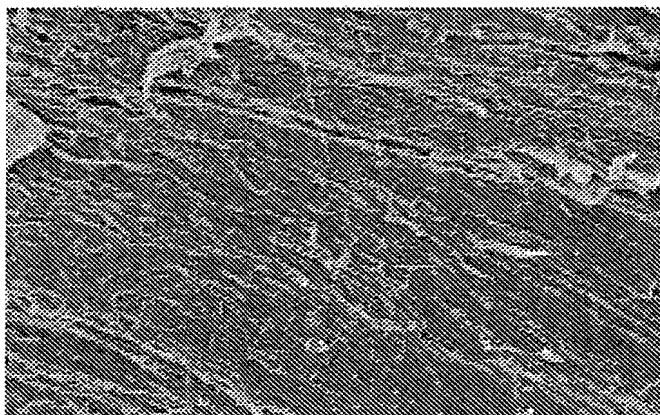
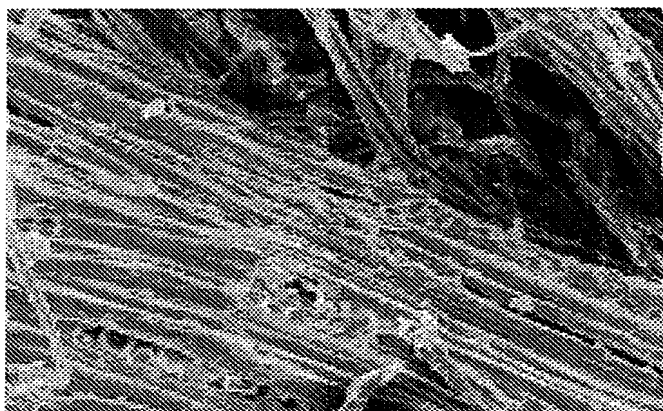


FIGURA 3



RESUMO

“UTILIZAÇÃO DE UM MATERIAL À BASE DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS E UTILIZAÇÃO DE UM AGENTE QUÍMICO”

Utilização de um material à base de materiais lignocelulósicos, notadamente uma peça de madeira ou serragem de madeira, submetidos a um processo de tratamento químico dos referidos materiais lignocelulósicos que consistem em submeter os referidos materiais a um tratamento por um agente químico que comporta cadeias hidrocarbonadas, este agente sendo escolhido dentre os anidridos carboxílicos mistos, o referido agente estando adaptado para assegurar um enxerto por ligação covalente de uma pluralidade de cadeias hidrocarbonadas sobre os referidos materiais, como material resistente aos insetos xilófagos.