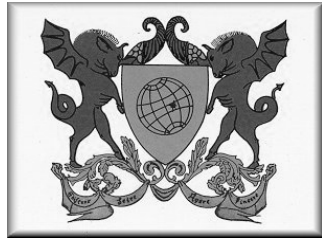


UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA - UFV
Departamento de Engenharia Florestal
Laboratório de Celulose e Papel

ENF 551 – Estrutura Anatômica e Química da Madeira

Professora Andréia Magaton
anmagaton@yahoo.com.br

Viçosa – MG, Outubro de 2009.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

Departamento de Engenharia Florestal

Laboratório de Celulose e Papel

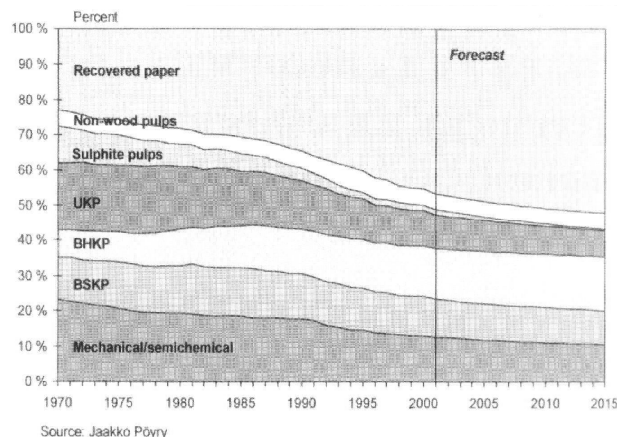
www.ufv.br/lcp

Química da Madeira (20 horas /aula)

Andréia S. Magaton
anmagaton@yahoo.com.br
2009

1

Global Fiber Furnish Composition for Paper and Paperboard 1970-2015



Recovered paper = fibras recicladas

Non wood pulps = fibras não-madeira

Sulphite pulps = polpas sulfito

UKP = polpa kraft não-branqueada

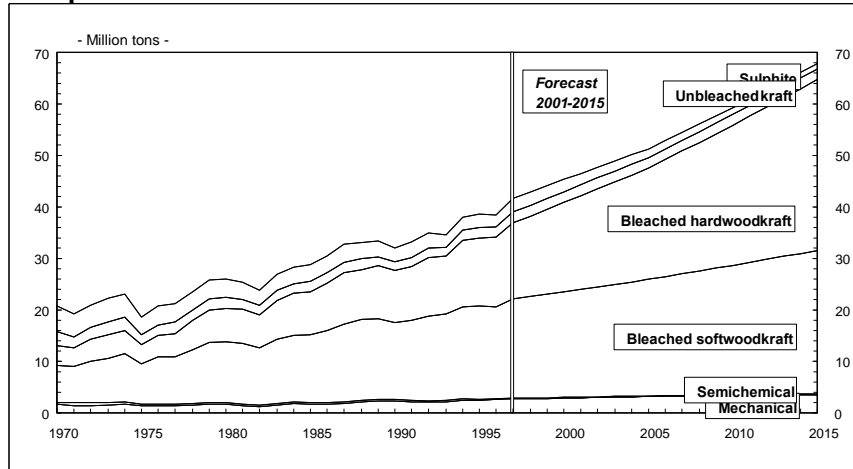
BHKP = polpa kraft branqueada de fibra curta

BSKP = polpa kraft branqueada de fibra longa

Mchanical/semimechanical = polpas mecânicas e semi-mecânicas

2

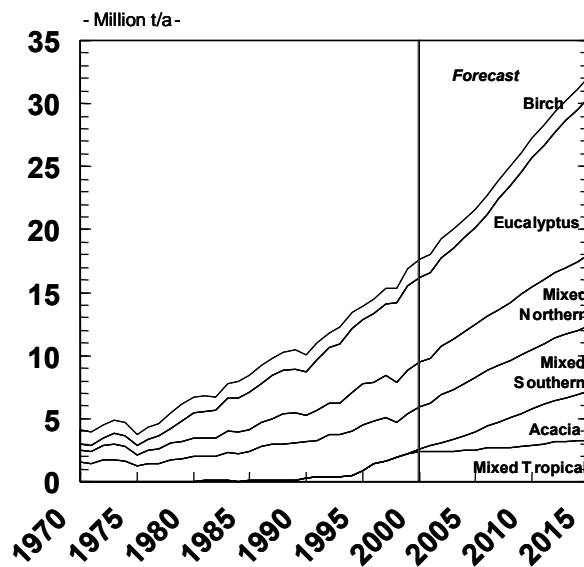
Evolução da Demanda Mundial de Celulose de Mercado por Produto – 1970 a 2015



Fonte: JPC

3

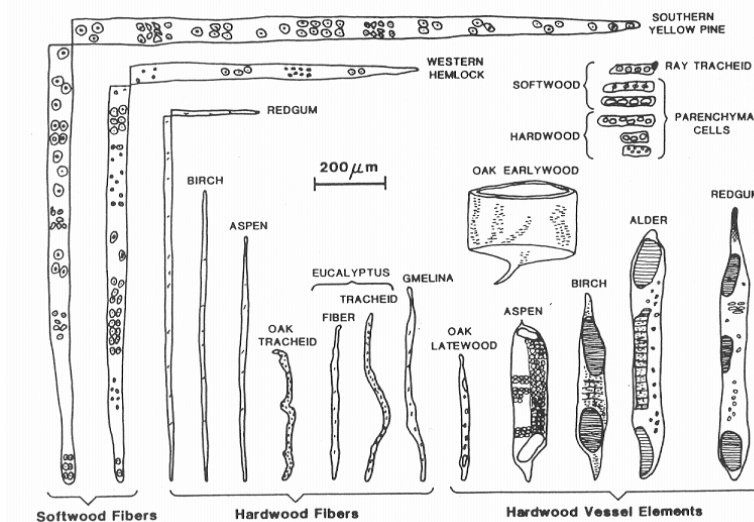
Worldwide hardwood Market Pulp Production



Fonte: JPC

4

Principais Tipos de Células de Folhosas e Coníferas



5

Madeira: Características Gerais

- Muitos componentes químicos
- + 5000 já identificados (4000 terpenos e terpenóides)
- Comportamento químico não dedutível pela natureza individual dos seus componentes
- Constituída de macromoléculas de alto peso molecular
- Macromoléculas difíceis de serem isoladas sem alterações significativas

6

Composição elementar da madeira

Constituinte, %	Coníferas			Folhosas		
	Larix	Pinus	Abeto	Carvalho	Faia	Eucalipto
Carbono	49,6	50,2	50,0	49,2	48,9	48,7
Hidrogênio	5,8	6,1	6,0	5,8	5,9	5,6
Nitrogênio	0,2	0,2	0,2	0,4	0,2	0,2
Oxigênio	44,2	43,3	43,5	44,2	44,5	45,1
Inorgânicos	0,2	0,2	0,3	0,4	0,5	0,4

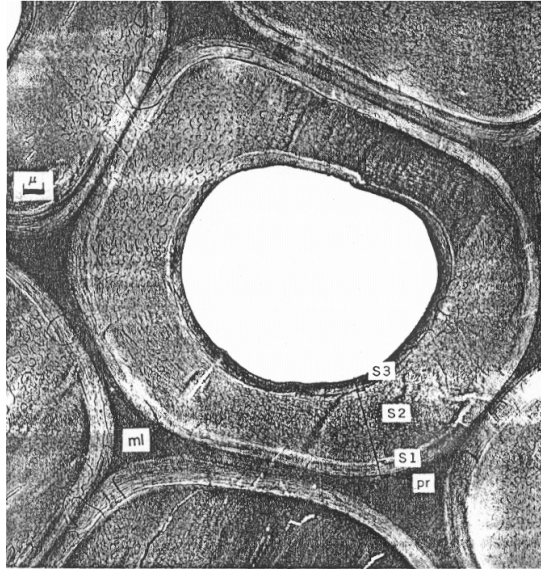
7

Composição Geral

- Polissacarídeos
 - Celulose
 - Hemiceluloses
 - Xilanas
 - Mananas
 - Pectinas
 - Amido
- Ligninas
- Extrativos
- Constituintes Inorgânicos (cinzas)

8

Seção Transversal de Traqueídeo de Conífera



S1, S2 e S3 - Camadas da parede secundária
pr - "Parede primária
ml - Lamela média

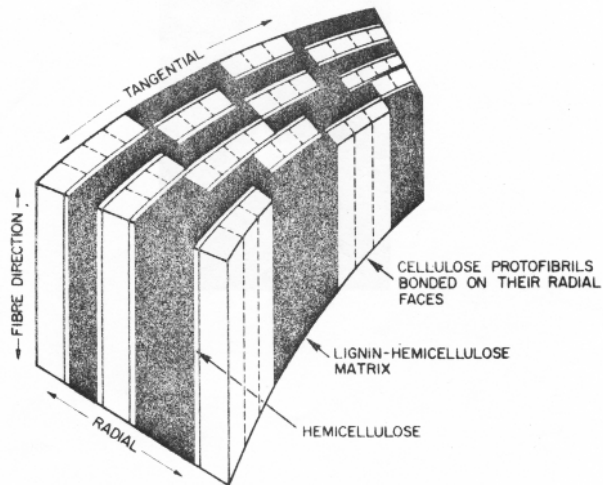
9

Camadas da Parede Celular

Camada	Espessura, μm	Ângulo Fibrilar	Composição
M	0,2-1,0	-	lignina, pectinas
P	0,1-0,2	-	celulose, hemi, pectinas, proteínas
S1	0,2-0,3	50-70°	celulose, hemi, ligninas
S2	1-5	10-30°	celulose, hemi, ligninas
S3	0,1	50-90°	celulose, hemi, ligninas
W	-	-	celulose

10

Arranjo ultra estrutural da celulose, hemiceluloses e lignina na parede celular (Goring)



11

Análise da madeira total

• Análise Somativa:

- Extrativos + Holocelulose + lignina + cinzas = 100%
- Extrativos + α -celulose + hemiceluloses + lignina + cinzas = 100%
- Extrativos + α -celulose + xilanas + mananas + lignina + cinzas = 100%
- Extrativos + cinzas + ligninas + componentes individuais da holocelulose (glicose, xilose, manose, galactose, arabinose, ácidos urônicos, acetilas, etc) = 100%

12

Química da Madeira de Climas Frios

Componente	Coníferas	Folhosas
Celulose	40-45	40-45
Hemiceluloses	Mananas	5
	Xilanas	20-30
Ligninas	25-30	20-25
Extrativos	4-10	1-4
Inorgânicos	0.2-0.3	0.4-0.5

13

Química da Madeira de Folhosas Especiais

Componente	<i>Eucalyptus globulus</i>	<i>Eucalyptus urograndis</i>	<i>Eucalyptus grandis</i>	<i>Betula Pendula</i>	<i>Acacia Mangium</i>
Celulose	52,2	51,4	50,2	42,4	50,7
Mananas	2,4	1,4	1,4	4,2	2,0
Xilanas	21,6	17,4	19,6	29,7	15,2
Hemicel	24,0	18,8	21,0	33,9	17,2
Lignina	22,1	27,9	26,7	21,5	27,6
Extrativos	1,7	1,9	2,1	2,2	4,5
Total	100	100	100	100	100

14

Composição dos Componentes Principais

- Celulose → constituída 100% de glicoses
- Xilanas
 - Xiloses
 - Arabinoses
 - Galactose
 - Ramnoses
 - Grupos acetila
 - Grupos de Ácidos Urônicos
- Mananas
 - Glicoses
 - Manoses
 - Grupos acetila
- Ligninas
 - Guaiacila
 - Co-polímero Siringila-Guaiacila
- Extrativos
 - Mais de 5000 compostos identificados
- Inorgânicos
 - Mais de 50 elementos identificados

15

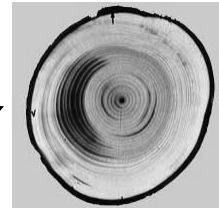
Composição das Xilanas Folhosas Especiais

Compo- nente	<i>Eucalyptus globulus</i>	<i>Eucalyptus urograndis</i>	<i>Eucalyptus grandis</i>	<i>Betula Pendula</i>	<i>Acacia Mangium</i>
Xilose	13,0	10,0	11,4	20,2	9,7
Galactose	1,1	1,0	1,0	0,5	0,5
Ramnose	0,2	0,2	0,3	0,7	0,3
Acetila	3,1	2,1	2,6	4,2	1,9
Urônicos	4,2	4,1	4,3	4,1	2,8
Total	21,6	17,4	19,6	29,7	15,2

16

Composição química variável da madeira

- Entre classes : coníferas x folhosas x gramíneas
- Entre gêneros : Picea spp x Pinus spp; Eucalyptus x Acacia x Bétula
- Dentro do gênero: Eucalyptus grandis x Eucalyptus globulus
- Dentro da Espécie
 - diferentes clones de E. grandis
- Dentro da mesma árvore
 - base → topo
 - medula → casca
 - cerne → alburno
 - lenho primaveril → lenho outonal
 - Crescimentos anormais
 - madeira de compressão (coníferas)
 - madeira de tração (folhosas)
- Dentro da mesma fibra : M+P x S
- Variações do micro-clima, do solo e da idade também afetam a química da madeira
 - Clima tropical x clima temperado
 - Precipitação
 - Físico-química do solo
 - Adubação, etc.



17

Reações químicas da madeira

A. Solventes Orgânicos Neutros e Água

- Dissolvem somente extrativos em temperatura ambiente
- A ação de solventes orgânicos neutros é pouco influenciada pela temperatura até 100°C; acima de 150°C, álcoois podem dissolver quantidades substanciais de lignina (ex: processo Alcell)
- A água hidrolisa grupos acetila gerando ác. acético (pH 3,5-4,5)
 - A taxa de remoção de extrativos pela água aumenta com o aumento da temperatura
 - Em altas temperaturas, ocorre hidrólise de lignina e de carboidratos (ex: processo pré-hidrólise kraft p/ polpa solúvel e “steam explosion process”)

18

Reações químicas da madeira

B. Ácidos

- Resistente à ácidos diluídos em temp. ambiente. Ocorre hidrólise de CH_2O e lignina em temp. elevadas (ex. processos ácidos de polpação - sulfito, bissulfito, etc.)
- Ácidos concentrados promovem hidrólise total de carboidratos:
 - hidrólise da madeira para produção de açúcares
 - isolamento da lignina - (H_2SO_4 72%, HCl 41%, H_2PO_4 85%)

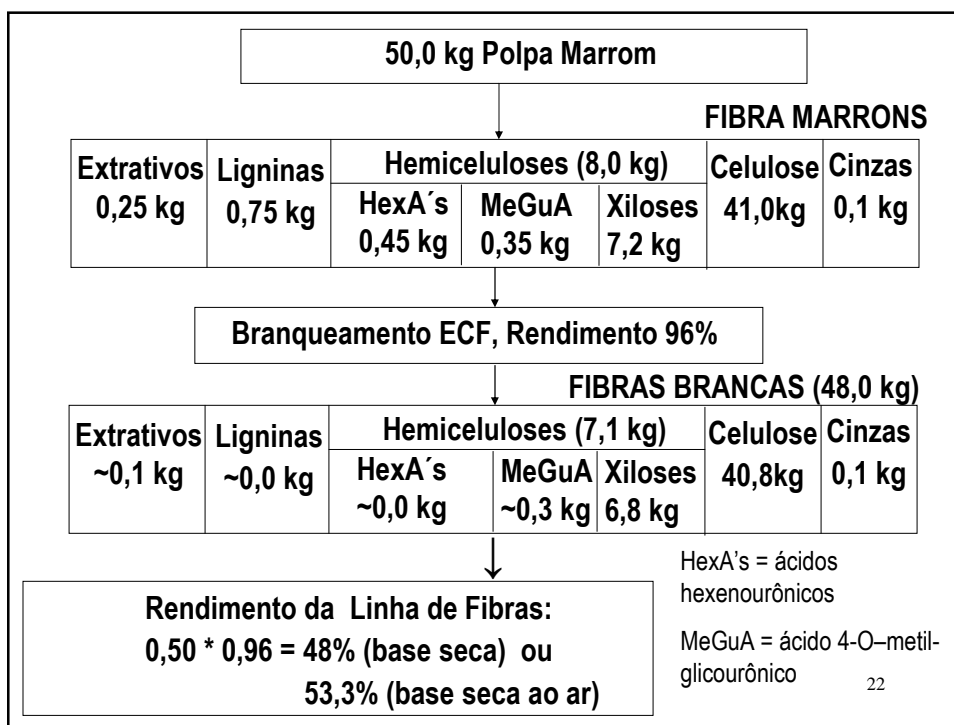
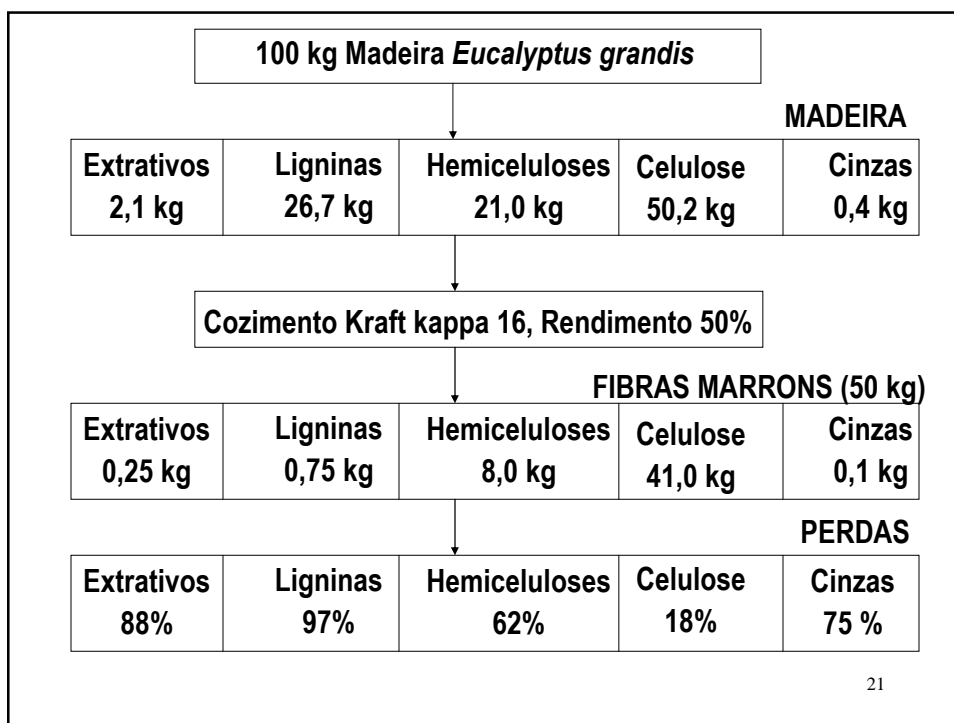
19

Reações químicas da madeira

C. Álcalis (Bases)

- Bases fortes dissolvem lignina, carboidratos e extrativos
 - Em temperatura ambiente ocorre ligeira degradação
 - Em temperaturas elevadas (100 a 180°C) ocorre significativa dissolução de CH_2O , lignina e extrativos (ex: polpação soda e kraft):
 - Hidrólise alcalina de ligações glicosídicas e reações de despolimerização terminal nos CH_2O
 - Clivagem de ligações éter da lignina
 - Saponificação de extrativos

20



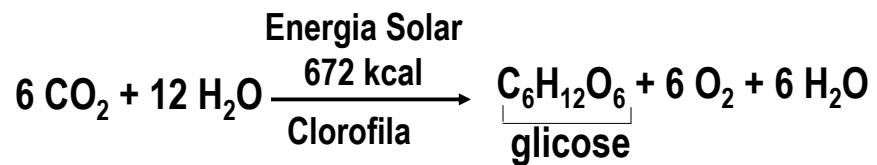
CARBOIDRATOS DA MADEIRA

- **Celulose**
- **Hemiceluloses**
- **Substancias pécnicas**
- **Amido**
- **Açúcares**
 - Sacarose, glicose, manose, galactose, xilose, arabinose, fucose, ramnose, etc

23

Biogênese dos Carboidratos da Madeira

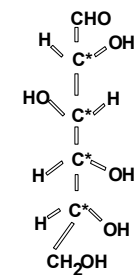
- **Glicose**



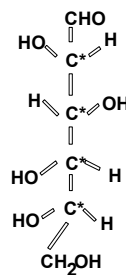
24

ESTEREOQUÍMICA DA GLICOSE

- A glicose possui 4 átomos de carbono assimétricos(*) que podem formar estereoisômeros
- N° de Estereoisômeros = 2^n , onde n = número de carbonos assimétricos (C^*) → D - glicose possui 16 estereoisômeros
- C assimétrico (C^*) = possui 4 grupos diferentes ligados a ele.

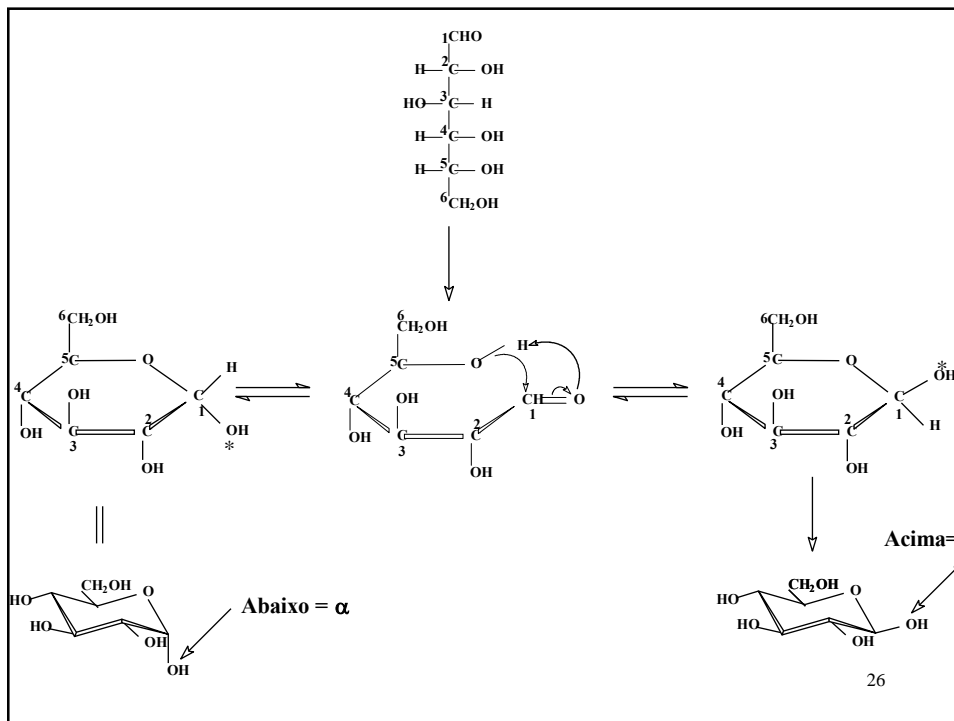


D-Glicose



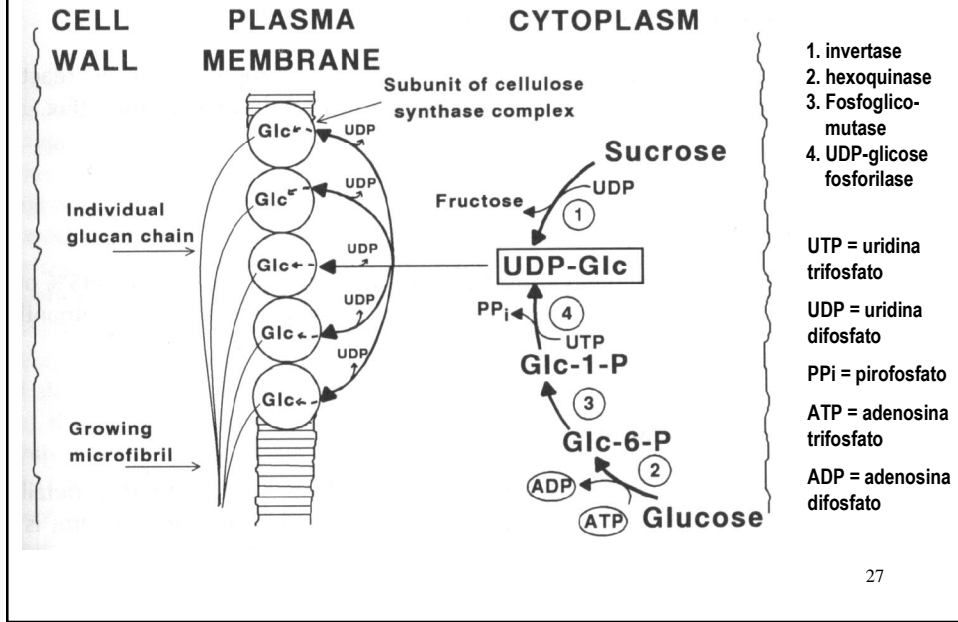
L-Glicose

25

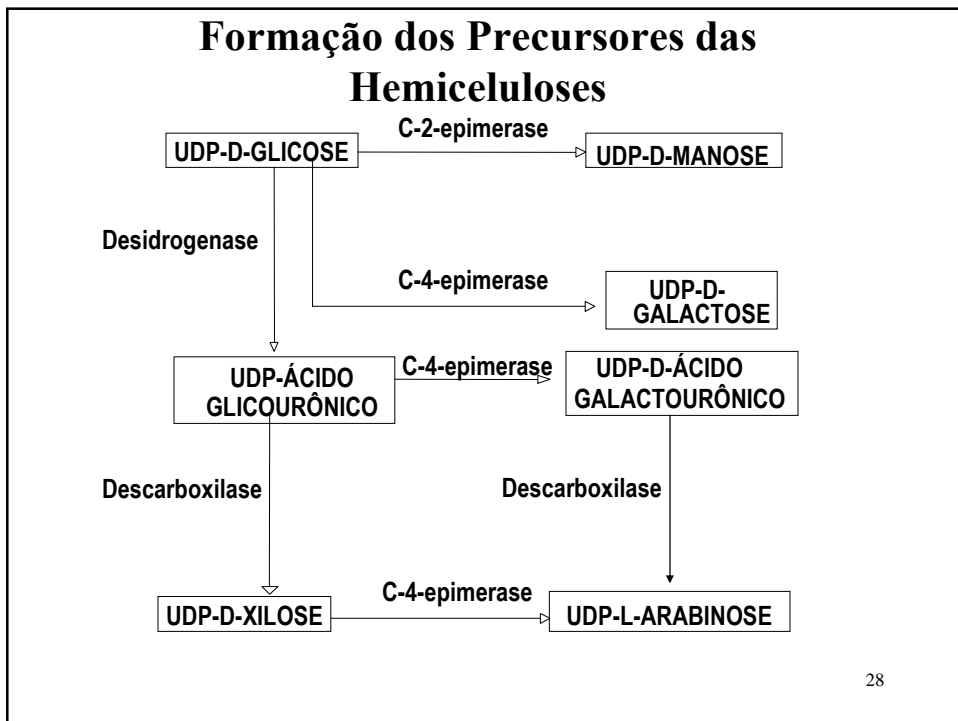


26

Síntese da celulose na planta



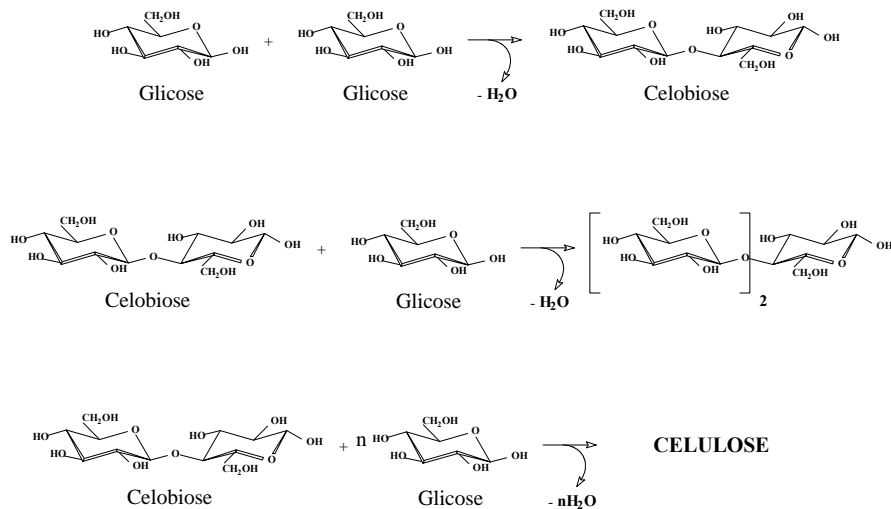
Formação dos Precursores das Hemiceluloses



CELULOSE

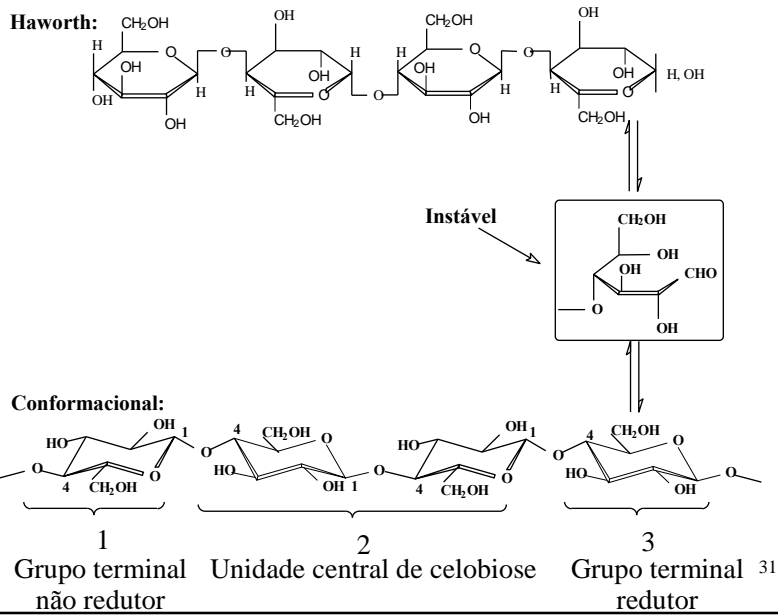
- **Polímero de cadeia linear**
- **Insolúvel em solventes orgânicos, água, ácidos e álcalis diluídos (temperatura ambiente)**
- **Consistindo única e exclusivamente de unidades de β -D-anidro glicopirranose unidas por ligações éter do tipo (1-4)**
- **Estrutura organizada e parcialmente cristalina**

29

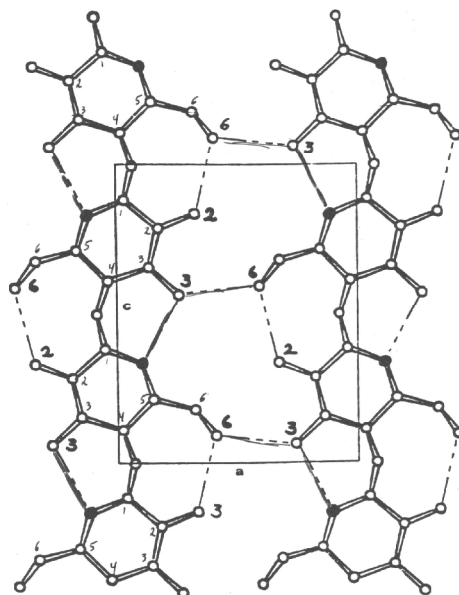


30

Estrutura da celulose



Estrutura da celulose



32

Fontes de celulose

- Algas marinhas
- Pêlos de frutos-pericarpo
Ex: algodão, casca de côco da Bahia, etc.
- Líber = fibras do floema (ex: Juta, linho, cânhamo, rami, casca da madeira, etc.)
- Gramíneas-monocotiledôneas (ex: sisal, esparto, bagaço de cana, bambu, Abacá, BANANEIRA, palhas de cereais, etc.)
- Lenho = Fibras do xilema (madeira)

33

CONTEÚDO DE CELULOSE EM VÁRIOS TIPOS DE FIBRA

Tipo de Fibra		Celulose Cross & Bevan, %	Alfa-Celulose, %	Lignina, %	Pentosanas, %	Cinzas, %	Sílica, %	
Fibras de Talos	Palhas	Arroz	43-49	28-36	12-16	23-28	15-20	9-14
		Trigo	49-54	29-35	16-21	26-32	5-9	3-7
		Cevada	47-48	31-34	14-15	24-29	5-7	3-6
		Aveia	44-53	31-37	16-19	27-38	6-8	4-6.5
		Centeio	50-54	33-35	16-19	27-30	2-5	0.5-4
	Colmos	Cana	49-62	32-44	19-24	27-32	1.5-5	0.7-3.5
		Bambú	57-66	26-43	21-31	15-26	1.7-4.8	0.69
	Gramas (capins)	Esparto	50-54	33-38	17-19	27-32	6-8	
		Sabai	54		22	24	6	
	Junco	<i>Phragmites communis</i>	57	45	23	20	2.9	2.0
Fibras de Madeiras	Coníferas		53-62	40-45	26-34	7-14	< 1	
	Folhosas		54-61	38-49	23-30	19-26	< 1	

34

CONTEÚDO DE CELULOSE EM VÁRIOS TIPOS DE FIBRA

Tipo de Fibra		Celulose Cross & Bevan, %	Alfa-Celulose, %	Lignina, %	Pentosanas, %	Cinzas, %
Fibras de Casca	Linho	47	34	23	25	5
	Kenaf	47-57	31-39	14.5-18.7	22-23	1.7-5.0
	Juta	57-58		21-26	18-21	0.5-1.8
Fibras de Folhas	Abacá	78	61	8.8	17.3	1.1
	Sisal (agave)	55-73	43-56	7.6-9.2	21-24	0.6-1.1
Fibras de Pêlos de Sementes	Lintex de algodão		80-85			0.8-1.8
Fibras de Madeiras	Coníferas	53-62	40-45	26-34	7-14	< 1
	Folhosas	54-61	38-49	23-30	19-26	< 1

35

Teor de Celulose em *Eucalyptus*

Clone	<i>Eucalyptus</i> Brasileiros	<i>Eucalyptus globulus</i>	<i>Eucalyptus nitens</i>
1	48.7	40.6	35.5
2	47.6	40.6	36.8
3	48.3	43.6	38.5
4	47.9	43.1	40.0
5	46.2	42.1	37.8
6	48.0	44.2	39.0
7	47.5	45.1	38.6
8	46.4	44.7	38.1
9	45.4	49.1	39.3
10	45.0	49.8	41.1

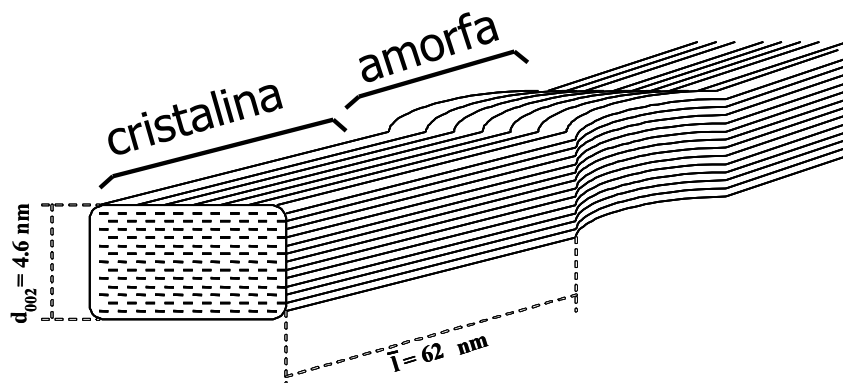
36

Cristalinidade da Celulose

- Influenciada pelo número de ligações de H
 - Cada unidade de glicose possui 5 oxigênios, o que facilita a formação de muitas ligações H
- Alta cristalinidade diminui reatividade da celulose
- Cristalinidade depende da origem da celulose
 - Ramie > algodão > madeira > celulose regenerada (celulose II)
- > cristalinidade \Rightarrow > densidade
 - celulose cristalina $\delta = 1,59$
 - celulose amorfa $\delta = 1,49$
- Possíveis causas das regiões não-cristalinas
 - Presença de hemiceluloses
 - Curvatura das microfibrilas
 - Descontinuidade das microfibrilas

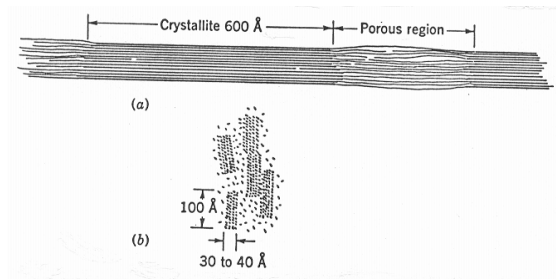
37

Estrutura da Fibrila de Celulose



38

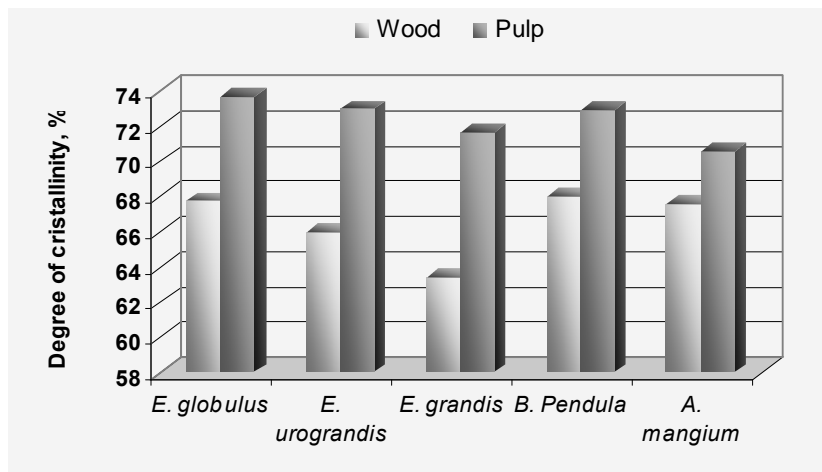
Organização Microfibrilar da Parede Celular



(a) - seção longitudinal de parte de uma microfibrila
 (b) - seções transversais de 5 microfibrilas adjacentes, sendo que 3 estão ligadas lateralmente por co-cristalização

39

Grau de Cristalinidade da Celulose na Madeira e na Polpa (kappa 16-19) por Difratoimetria de Raios -X

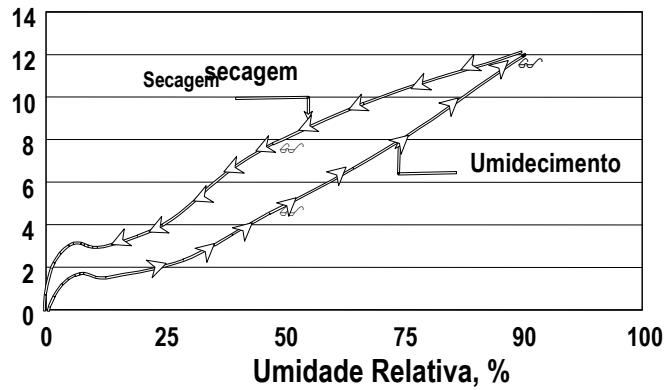


40

Higroscopicidade da Celulose (Celulose: mais higroscópica que P_2O_5)

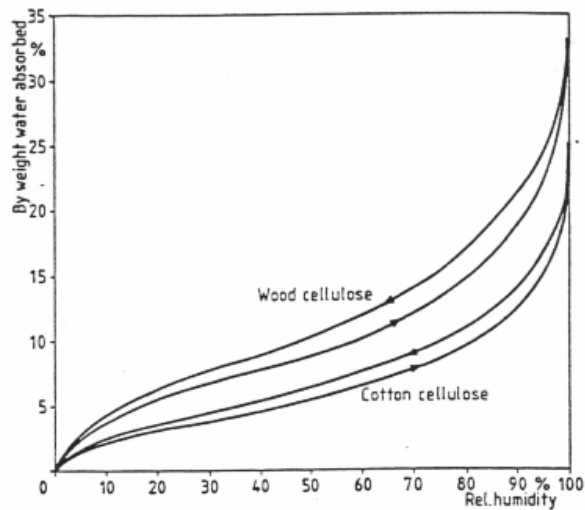
Fenômeno da Histerese

Absorção de água, %



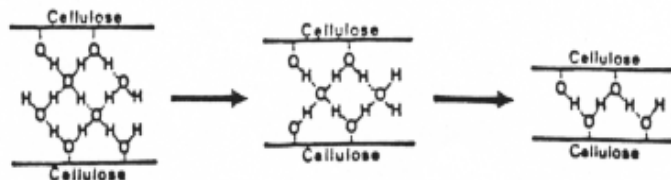
41

Isotermas de absorção e desorção de água pela celulose da madeira e do algodão a 20 °C



42

Mudança das ligações de hidrogênio durante a remoção de água de duas cadeias de celulose adjacentes



43

Inchamento da celulose

- Ocorre devido à sua alta polaridade (grupos OH)
- Inchamento inter cristalino: pela água
 - ocorre entre as regiões cristalinas
 - Isto é, ocorre nas regiões amorfas das microfibrilas
- Inchamento intra cristalino: por ácidos e bases fortes
 - Ocorre dentro das regiões cristalinas das microfibrilas
 - A penetração de íons hidratados (HO^- , H_3O^+) requer mais espaço que as moléculas de água

44

Mercerização da celulose

- **Técnica desenvolvida por John Mercer em 1844**
- **Consiste no tratamento da celulose com álcali**
 - **Celulose alcalina I**
 - Celulose tratada com NaOH 8-12%
 - Produção de viscose / rayon
 - **Celulose alcalina II**
 - Celulose tratada com NaOH > 21%
 - Utilizada na fabricação de outros derivados

45

Dissolução da celulose

- **Insolúvel em solventes comuns**
 - Devido a alta polaridade e cristalinidade
- **Dissolução da celulose:**
 - Solubilização em solventes específicos
 - *Via* transformação em um derivado solúvel
 - Nitrato - solúvel em acetona
 - Acetato - solúvel em clorofórmio ou acetona
 - Xantato - solúvel em hidróxido de sódio

46

Solventes da Celulose

- **Solventes alcalinos**
 - **Inorgânicos: somente causam inchamento**
 - **Orgânicos: solubilizam a celulose**
 - Dimetilacetamida / cloreto de Lítio (p/ análise de distribuição de DP por Cromatografia de permeação em gel – GPC)
 - Hidróxido de etilenodiamina cúprica ou CED - p/ medição da viscosidade da polpa (DP médio)
 $\{ \text{Cu} (\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2)_2 \} (\text{OH})_2$
- **Solventes salinos: ZnCl_2 , CaI_2 , SrI_2 , NaCSn , $\text{Ca}(\text{CSn})_2$, à quente**

47

Propriedades do Polímero Celulose

- **Peso molecular**
 - $\text{PM} = 162 \cdot \text{DP}$ (grau de polimerização)
 - DP da celulose: 2000 -15000, dependendo de:
 - Espécie vegetal (valônia = 15.000, madeira = 10.000)
 - Localização na parede celular (PP=2.000, PS=10.000)
 - **Expressão do peso molecular com base em:**
 - Número de moléculas = M_n (numérico)
 - Osmometria
 - Peso das moléculas = M_w (mássico)
 - Ultracentrifugação e coeficiente de dispersão de luz
 - Viscosidade de soluções de celulose = M_v

48

Peso Molecular Viscométrico (Mv)

- Determinado por medições da viscosidade intrínseca de soluções de celulose

Equação de Mark Houwink:

$[\eta] = KMv^a$, or $\log [\eta] = a \log Mv + \log K$, onde:

$[\eta]$ = viscosidade intrínseca (dm^3/kg)

Mv = peso molecular médio visco métrico (método mássico)

K e a = constantes experimentais (características do solvente e tipo de polímero, respectivamente)

49

Peso Molecular Viscométrico (Mv)

➤ **Equações típicas para a celulose:**

- Para converter viscosidade intrínseca $[\eta]$ em peso molecular (DPv), use uma das equações:

- $DPv^{0,905} = 0,75 [\eta]$: Norma SCAN (Sihtola et al, 1963)

- $DPv^{0,900} = 1,65 [\eta]$: Evans & Wallis, 1989, Bergnor-Gidnert, 1998

- $DPv = 961 \log [\eta] - 245$: Godsay et al., 1984

- Para converter viscosidade Tappi em intrínseca, use a equação:

- $[\eta] = 954 * \log cP - 325$, onde :

cP = viscosidade específica em centiPoise, medida pelo método Tappi

$[\eta]$ = viscosidade intrínseca em dm^3/kg medida pelo método ISO

50

Propriedades do Polímero : Polidispersividade

- É calculada pela relação entre pesos moleculares mássico e numérico (M_w / M_n)
- Se $M_w / M_n = 1$ (polímero monodisperso)
- Para a celulose da parede secundária $M_w / M_n = 1,5-2.0$
- Celulose da parede primária tem alta polidispersividade, i.e., larga distribuição de peso molecular;
- O oposto ocorre para a celulose da parede secundária

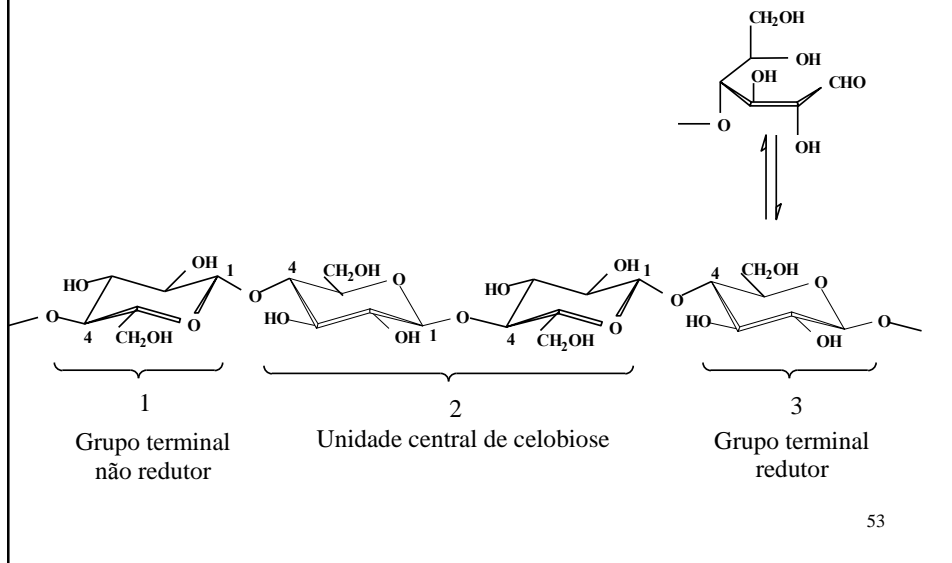
51

Grupos Funcionais da Celulose

- **Hidroxílicos alcoólicos**
 - C₂, C₃, C₄*: álcoois secundários (*somente na unidade não redutora)
 - C₆ álcool primário
 - Responsáveis pela alta cristalinidade da celulose
 - São substituídos durante a produção de derivados
 - Podem ser oxidados durante o branqueamento
- **Hemiacetais**
 - C₁ da extremidade redutora (aldeído)
 - Aumentam a reatividade da celulose
- **Acetais**
 - Ligação entre unidades de glicose : β (1→4)
 - Pode ser hidrolisada por ácidos, bases e oxidantes
- **Grupos carboxílicos**
 - Ocorrem somente na celulose oxidada

52

Estrutura da celulose



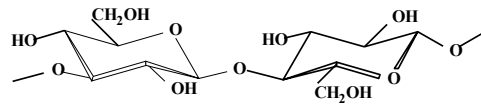
Reações de Degradação da Celulose

- **Pela ação de ácido**
 - Hidrólise
- **Pela ação de álcalis**
 - Hidrólise alcalina
 - Despolimerização terminal
- **Pela ação microbológica**
- **Pela ação de oxidantes**
 - Oxidação de grupos hidroxílicos e acetais durante o branqueamento

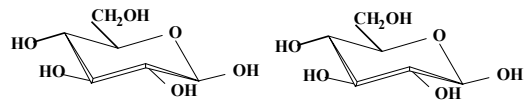
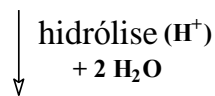
54

Reações de degradação da celulose

- Ação de ácidos:



Fragmento de celulose
(polissacarídeo presente na madeira)



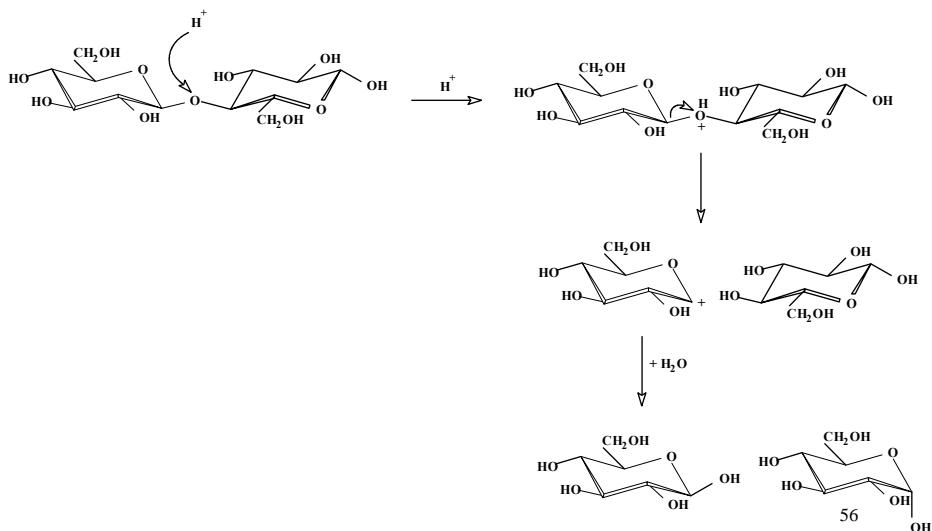
Glicose

Glicose

55

Reações de degradação da celulose

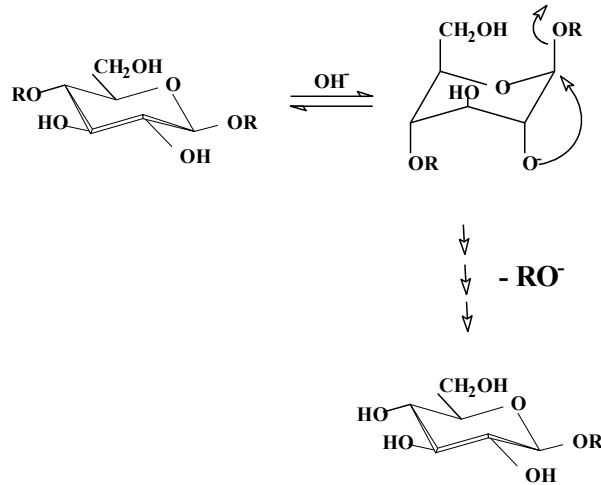
• Pela ação de ácido:



56

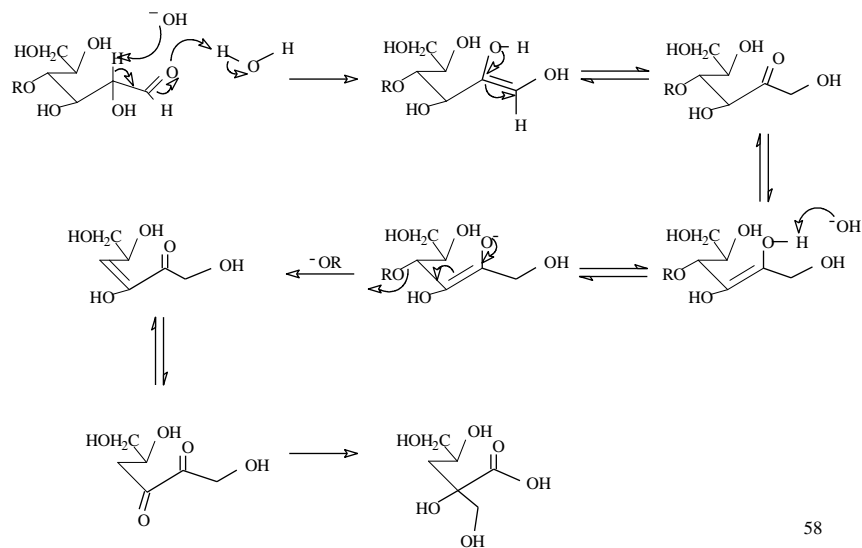
Reações de degradação da celulose

- Pela ação de álcali - hidrólise alcalina



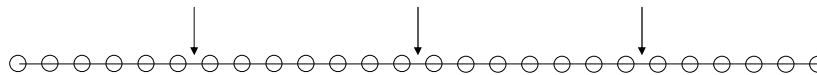
Reações de degradação da celulose

- Pela ação de álcali - despolimerização terminal



Quebra das Ligações Glicosídicas

Ácido: clivagem homogênea → perda de viscosidade



Enzimas: clivagem heterogênea → perda de rendimento



- Unidade de Glicose
- Grupo Terminal Redutor

59

Principais Derivados da celulose

- **Ésteres (inchamento com ácidos)**
 - Nitrato de celulose
 - Acetato de celulose
- **Éteres (inchamento com álcalis)**
 - Metil celulose
 - Carboximetilcelulose
- **Xantatos (inchamento com álcalis)**
 - xantato de celulose
 - Viscose
 - Raiona
 - Celofane, etc

60

DISSOLVING PULPS APPLICATIONS		
DERIVATIVES	USES	MM Ibs Produced ^(a)
Xanthates (viscose rayon)		
Tire Cord	Tire and belting reinforcement	650
High Wet Modulus Staple	Apparel, furnishing	300
Regular Staple	Apparel	4600
Cellophane	Packaging	900
Continuous Filament	Apparel	1000
Miscellaneous	Sponges, sausage casing	
Esters		
Acetate		
Filament	Apparel, furnishing	650
Tow (estopa)	Filter cigarettes	770
Plastics	Film, sheet, extruded articles	350
Mixed Esters		
Plastics	Sheet and extruded articles	200
Nitrates		
Lacquers		400
Film		
Explosives		
Ethers		
Carboxymethyl Cellulose	Detergents, cosmetics, food, textile and paper sizes, well drilling muds	300
Hydroxyethyl Cellulose	Latex paints, emulsion polymerization, oil well drilling muds	
Methyl Cellulose	Food, paints, pharmaceuticals	
Hydroxypropyl Cellulose	Foods and pharmaceuticals	
Carboxymethyl-Hydroxyethyl Cellulose	Liquid detergents	

61

TYPICAL COMPOSITION OF CHEMICAL CELLULOSE FROM WOOD AND COTTON LINTERS.									
Cellulose Type	Paper	Cellophane	Nitration	Plastic Filler	Textile Rayon	Tire Cord	Acetate	Acetate	Acetate
Source	Western Hemlock	Western Hemlock	Western Hemlock	Western Hemlock	Southern Pine	Southern Pine	Western Hemlock	Southern Hardwoods	Southern Pine
Process	Sulfite	Sulfite	Sulfite	Sulfite	Prehydrolyzed kraft	Prehydrolyzed kraft	Sulfite	Prehydrolyzed kraft	Sulfite
Analyses ^a									
R ₁₀ , %	87.1	89.7	91.8	86.7	95.2	98.2	95.3	97.7	97.0
S ₁₀ minus S ₁₈ , %	1.8	6.8	2.4	2.1	1.8	0.7	1.8	1.2	1.4
S ₁₈ , %	11.1	4.5	5.8	11.1	3.0	1.1	2.9	1.1	1.6
Xylan, ^b %	2.1	1.1	1.5	2.1	2.0	0.6	0.6	0.6	0.8
Mannan, ^b %	6.7	1.5	2.3	6.7	1.1	0.7	0.8	0.8	1.0
Extractives in Ether, %	0.10	0.16	0.13	0.11	0.01	0.01	0.04	0.04	0.03
Ash, %	0.16	0.19	0.15	0.16	0.09	0.08	0.09	0.05	0.01
SiO ₂ , %	0.003	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003	0.002	0.004	0.002
Fe, mg/kg	1.6	2.0	4.0	2.0	3.0	5.0	2.0	4.0	3.0
Cu, mg/kg	0.1	0.1	0.3	0.1	1.0	1.0	0.1	1.0	0.5
Mn, mg/kg	0.05	0.01	0.10	0.10	0.20	0.30	0.04	0.10	0.08
Brightness, % Elrepho	95.7	94.4	91.6	95.7	91.9	85.9	95.2	94.4	95.1
Cuene Intrinsic ^c Viscosity, dL/g	9.5	4.3	7.5	9.5	5.7	6.1	9.0	7.0	8.8

a) R₁₀ = residue after treatment with cold 10% aqueous sodium hydroxide solution.
S₁₀ = soluble in cold 10% aqueous sodium hydroxide solution.
S₁₈ = soluble in cold 18% aqueous sodium hydroxide solution.
b) Xylose or mannose present in pulp hydrolysate calculated as xylan and mannan, determined by the paper chromatographic method
c) This method is very similar, but not equivalent to ASTM D1795-62, other methods which are similar are TAPPI T 230 and SCAN C15-62.

62

HEMICELULOSES

63

HEMICELULOSES

- Fração dos CH_2O extraível em álcali
- 20 - 30 % do peso da madeira
- Polissacarídeos de baixo DP (~200), constituídos por diferentes açúcares e ácidos:
 - D-glicose, D-manose, D-galactose, D-xilose, L-arabinose, L-fucose
 - Ácido 4-O-metilglicourônico, ácido D-galactourônico e ácido D-glicourônico
 - Ácido acético

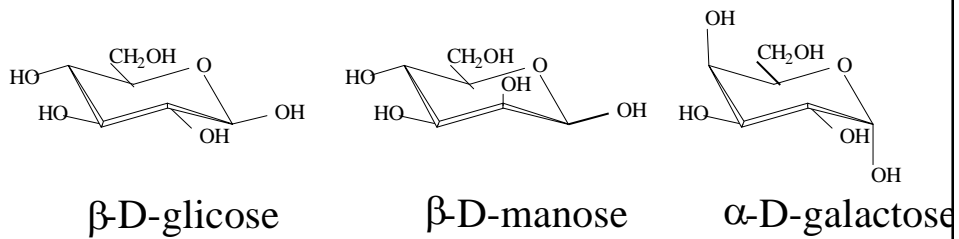
64

HEMICELULOSES

- Estruturas ramificadas e amorfas
- Associadas à lignina e a celulose
- Função estrutural
- Localizada em toda parede celular
 - Maior teor em S₁ e S₃
 - Alto teor em células do parênquima
 - Estas células podem conter até 80% de xilanas em madeiras de folhosas

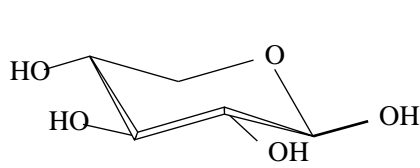
65

Constituintes das Hemiceluloses

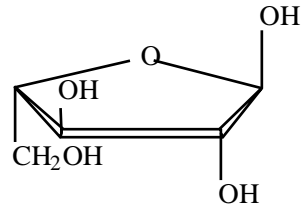


66

Constituintes das Hemiceluloses



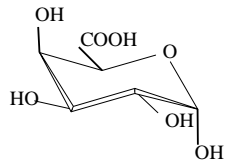
β -D-xilose



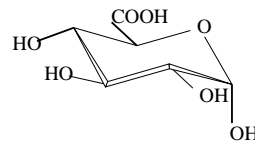
α -L-arabinose

67

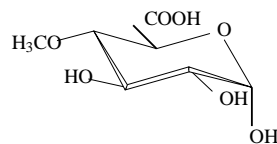
Constituintes das Hemiceluloses



Ácido
 α -D-galacturônico



Ácido
 α -D-glicurônico



Ácido 4-O-metil-
 α -D-glicurônico

68

Classificação das Hemiceluloses

- **Madeiras de Folhosas**
 - Acetato de 4-O-metilglicourono-xilana
 - glicomananas
- **Madeiras de Coníferas**
 - Arabino-4-O-metilglicourono-xilana
 - Acetato de Galactoglicomananas

69

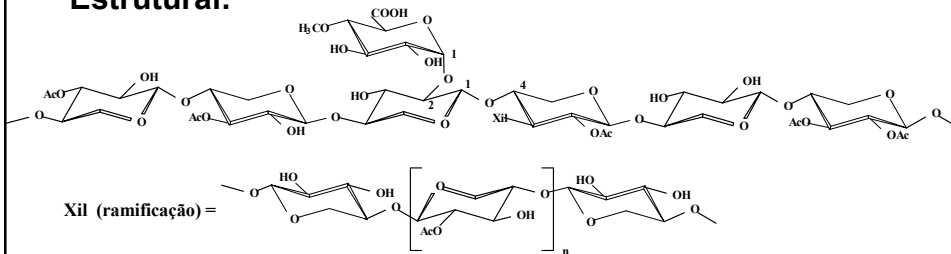
Folhosas: Acetato de 4-O-metilglicouronoxilana

- 1-2 ud ácido 4-O- metilglicourônico: 10 ud xilose
- 7 ud acetila : 10 ud de xilose
- Ramificada e amorfa
- Alta solubilidade em álcali
- 20-35% do peso madeira

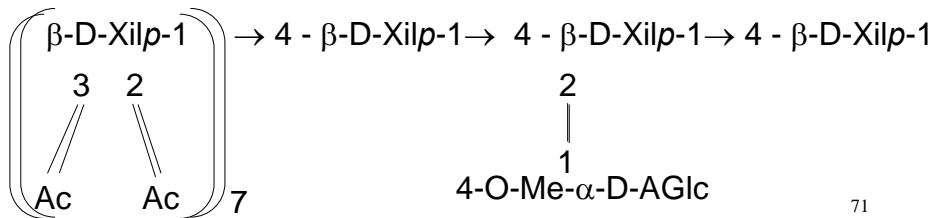
70

Folhas: Estrutura da *O*-Acetil-4-*O*-metilglicuronoxilana

Estrutural:



Simbólica:



71

Total de Hemiceluloses em Clones de Eucaliptos, em % do peso da madeira

Clone	Eucalyptus Brasileiros	Eucalyptus globulus - Aust	Eucalyptus nitens - Aust
1	21.7	29.1	30.8
2	23.1	28.7	32.6
3	21.9	27.7	32.4
4	22.6	28.2	32.0
5	23.9	28.4	31.2
6	22.1	27.9	33.1
7	21.3	27.1	32.2
8	22.9	26.8	29.5
9	24.7	27.3	33.1
10	24.8	23.3	28.7

72

**Total de Grupos Acetila em Clones de Eucalipto,
em percentagem do peso da madeira**

Clone	Eucalyptus Brasileiros	Eucalyptus globulus - Aust	Eucalyptus nitens -Aust
1	2.4	3.8	5.1
2	2.7	3.5	4.9
3	2.5	3.6	5.1
4	2.3	3.6	4.6
5	2.5	3.6	4.7
6	2.5	3.5	4.9
7	2.2	3.5	4.7
8	2.6	3.6	-
9	2.6	2.8	-
10	2.6	3.0	-

73

Teores de Grupos 4-O-Metil Glicourônicos em Clones de Eucalipto

Clone	Eucalyptus Brasileiros	Eucalyptus globulus - Aust	Eucalyptus nitens - Aust
1	2.7	4.3	3.8
2	2.4	3.1	3.8
3	3.0	4.3	4.3
4	3.2	3.9	4.3
5	2.9	3.9	4.3
6	3.0	3.7	4.0
7	2.7	3.9	4.0
8	2.9	4.2	4.1
9	3.0	3.6	4.2
10	2.9	3.7	3.8

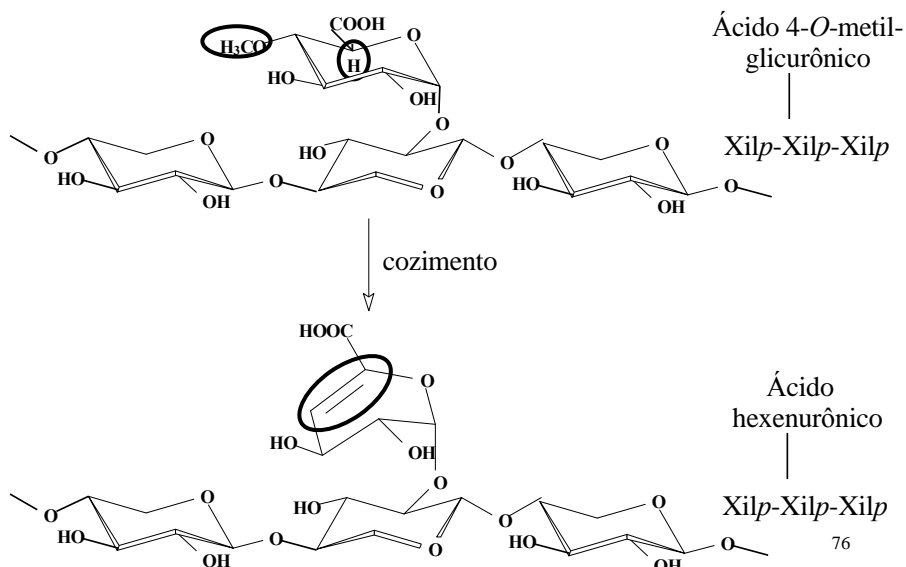
74

Folhas: Acetato de 4-O-metilglicourono-xilana

- **Reatividade**
 - Grupos carboxílicos:
 - formam ésteres com celulose, outras hemiceluloses e lignina
- **Estabilidade ao álcali:**
 - ligações xilosídicas: facilmente hidrolisadas
 - Ligações entre ácidos urônicos e xiloses: resistentes devido a formação dos ácidos hexenurônicos
 - Grupos acetila: facilmente hidrolisados
- **Estabilidade ao ácido**
 - ligações xilosídicas: facilmente hidrolisadas
 - Ligações entre ácidos urônicos e xiloses: resistentes
 - Grupo acetila: resistentes

75

Conversão do Ácido 4-O-metilglicurônico em Hexenurônico durante a Polpação Kraft



**Folhosas:
Acetato de 4-O-metilglicourono-xilana
Propriedades do Polímero**

- **Grau de polimerização: DP_n = 150-200**
 - **Peso molecular (M_n)** : Após remoção dos grupos laterais de acetila e ácidos urônicos, calcula-se o peso molecular (M_n) pela quociente DP_n*132 , sendo 132 = peso molecular da xilose anidra
- **Polidispersidade: M_w/M_n = 1,05**

77

Peso molecular de xilanas na madeira e na polpa kraft, medido por GPC (KDa)

Species	Wood	Kraft pulps (kappa 16-19)
<i>E. globulus</i>	31	16
<i>E. urograndis</i>	31	14
<i>E. grandis</i>	25	13
<i>B. pendula</i>	24	14
<i>A. mangium</i>	28	13

78

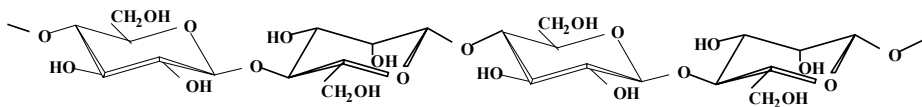
Folhasas: Glicomananas

- 3-5% da madeira
- Relação glicose:manose (1:1-1:2)
- Lineares e de difícil isolamento (baixa solubilidade em álcali)
- Peso molecular exato desconhecido
- Boa estabilidade em ácido
- Baixa estabilidade em álcali

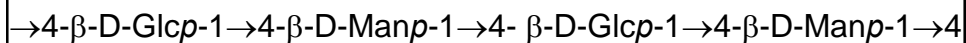
79

Folhasas: Glicomananas

- Estrutural:



- Simbólica:



80

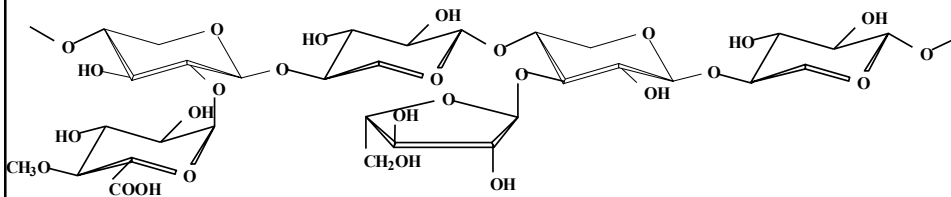
Coníferas: Arabino 4-O-metilglicouronoxilana

- Dificil isolamento quantitativo: requer deslignificação prévia da madeira
- 5-10% do peso da madeira
- Resistem mais ao cozimento kraft que as galactoglicomananas, além de precipitarem sobre as fibras
- Estrutura:
 - β-D-xilopiranoses unidas por ligações β (1-4)
 - grupos laterais de ác. 4-O-metil-α-D-glicourônico ligados ao C2 (2 ud ácido : 10 ud xilose)
 - grupos laterais de α-L-arabinofuranose ligados ao C3 (1-3 arabinose : 10 xilose)

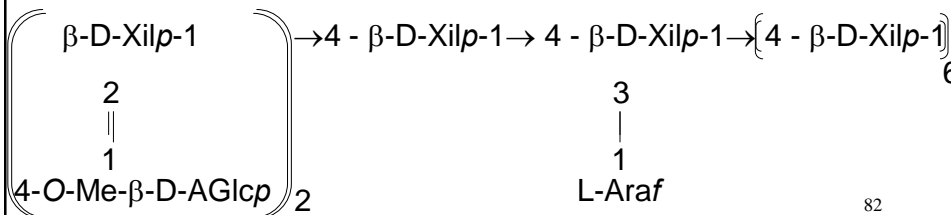
81

Coníferas: Arabino 4-O-metilglicouronoxilana

- Estrutural:



- Simbólica:



82

Xilanas de Coníferas x Xilanas de Folhosas

- **Mais ácidas que as xilanas de folhosas (2 ud ácido: 10 ud xiloses)**
 - Nota: xilanas de eucalipto podem também conter 2 ud ácido: 10 ud xiloses)
- **Não possuem grupos acetila**
- **Possuem grupos laterais de L-arabinofuranose**
- **Grupos laterais**
 - Os grupos laterais de arabinofuranose são facilmente hidrolisados em ácido, mas resistentes ao álcali
 - Os grupos laterais de ácido urônico aumentam a resistência dessas xilanas ao álcali

83

Coníferas : Acetato de Galactoglicomananas

- **15-20% do peso da madeira**
- **DPw ~150**
- **Estrutura:**
 - β -D- glicopiranoses e β -D-manopiranoses unidas por ligações $\beta(1-4)$
 - Grupo acetila no C2 ou C3 (2-3 acetila :10 ud G:M)
 - Grupo lateral de α -D- galactopiranosose ligado no C6
 - 3 man: 1 gluc : 1 galac = galactoglicomananas
 - 4 man: 1 gluc : 0,1 galac = glicomananas
 - Ramificada

84

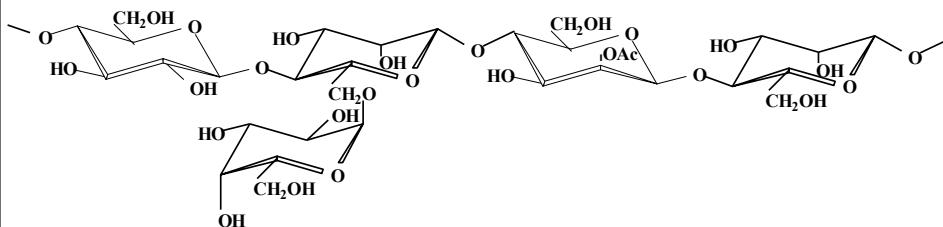
Coníferas : Galactoglicomananas

- Facilmente despolimerizadas por ácido
- Solubilidade em álcali:
 - alta (as de alto conteúdo de galactose)
 - baixa (as de baixo conteúdo de galactose)
- Podem formar cristais após despolimerização e desacetilação, especialmente as de baixa solubilidade em álcali

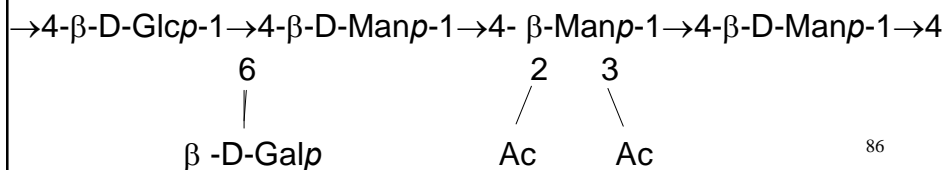
85

Coníferas: Acetato de galactoglicomana

- Estrutural:



- Simbólica:



86

Xilanas de Gramíneas

- **Bambú pode apresentar 35% de xilanas**
- **Xilanas de bamboo diferem das de madeiras de folhosas e coníferas**
- **Estrutura:**
 - **Apresenta grupos laterais de acetil e arabinose**
 - **1 ác. urônico: 1 arabinose: 25 xiloses**

87

Função

- **Facilitar a incrustação das microfibrilas**
 - **Planta que contém lignina contém hemiceluloses**
- **Influenciam no teor de umidade da planta**
 - **Todas as hemiceluloses importantes da madeira são intrinsecamente solúveis em água e, portanto muito hidrofílicas**
- **Adesão à celulose através de ligações de hidrogênio**

88

Reações

- **Semelhantes às da celulose**
 - Reação de adição nos grupos OH
 - Ligações éter e ésteres nos grupos OH (metilação, nitração)
 - Oxidação de grupos OH → grupos carbonila
 - Oxidação de grupos OH → grupos carboxílicos
 - Reação de descascamento (meio alcalino)
 - Hidrólise das ligações glicosídicas (meio ácido e alcalino)
- **Desacetilação**
- **Conversão de ácidos glicurônicos em hexenurônicos**

89

Reatividade

Diferenças em relação à celulose

- **Químicas:**
 - Maior número de grupos funcionais
 - Monômeros menos estáveis
 - Menor peso molecular
 - Maior número de GTR
- **Físicas:**
 - ramificadas
 - amorfas → maior facilidade de acesso aos reagentes
 - facilitam o inchamento da fibra

90

Implicação na produção de derivados

- **Precisam ser removidas:**
 - São impurezas prejudiciais à xantação, esterificação
eterificação
 - Xilanas → somente 2 OH disponíveis para substituição
 - geram coloração durante nitração e acetilação
 - dificultam controle do grau de substituição
 - dificultam controle do grau de polimerização
 - Causam entupimento dos filtros devido formarem gel

91

Importância prática das hemiceluloses

- Aumentam o rendimento em produção de celulose
- Desejáveis na fabricação de papel refinado
 - Hidrofílicas → facilitam o refino da polpa (lubrificante)
 - Melhoram resistências que dependem das ligações entre fibras (adesivo)
- Indesejáveis na fabricação de papeis sanitários
 - Formação de finos
 - Aderência ao rolo Yankee

92

OUTROS CARBOIDRATOS DA MADEIRA

93

Pectinas

- Mais abundante na casca
- Estrutura (pouco conhecida):
 - Consistem de unidades de ácido α -D-galactourônico unidas por ligações $\alpha(1-4)$
 - Podem conter L-arabinose e D-galactose
- De alto peso molecular (até 2000 de DP)

94

Amido

- Principal polissacarídeo de reserva da madeira(0,5-1%)
- Consiste de amilose e amilopectina
- Amilose → α -D-anidroglicopiranoses unidas por ligações α (1-4), linear e de alto PM
- Amilopectina → α -D-anidroglicopiranoses unidas por ligações α (1-4) e α (1-6), ramificada e de PM muito alto
- Proporção: 1 amilose: 2 amilopectinas

95

LIGNINAS

96

LIGNINA : GENERALIDADES

- **Descoberta por Anselme Payen em 1838**
- **Klason em 1907: unidades de álcool coniferílico**
- **Do Latin “lignum” = madeira**
- **Macromolécula aromática, heterogênea, ramificada e amorfa**
- **Estrutura básica de fenilpropano (C₆-C₃) unidas por ligações éter e C-C**
- **Composição distinta dependendo da madeira**

97

LIGNINA: FUNÇÃO

- **Aumenta a rigidez da parede celular**
- **Cimenta as células umas às outras**
- **Reduz a permeabilidade da parede celular a água**
- **Protege a madeira contra microorganismos**
- **Aumenta a resistência da planta à compressão, permitindo o seu crescimento vertical**

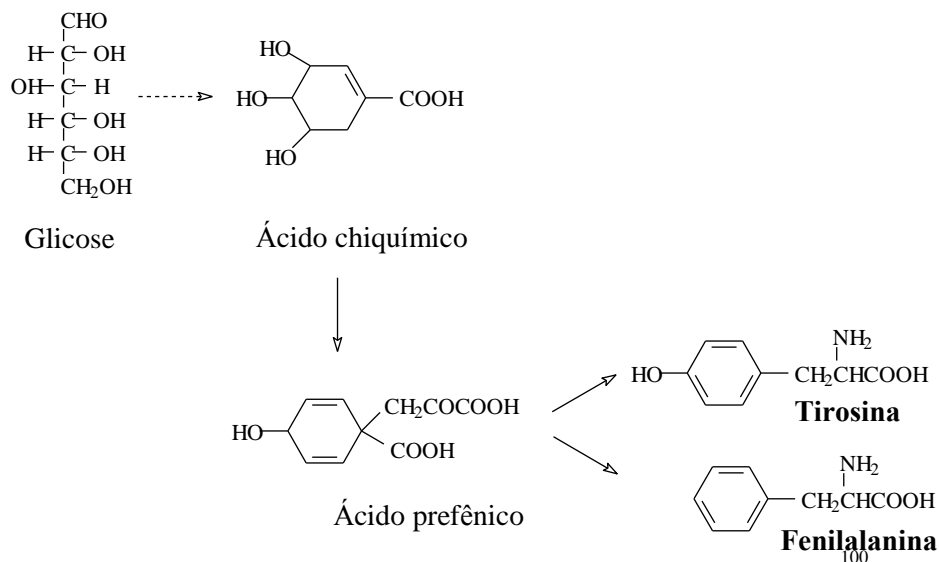
98

LIGNINA: BIOSÍNTESE

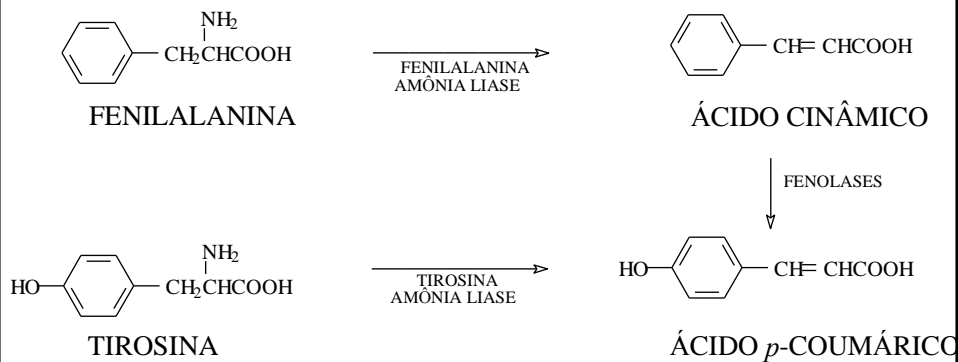
- Proveniente do metabolismo secundário da planta
- Derivada de 3 precursores primários:
 - Álcool p-coumarílico
 - Álcool coniferílico
 - Álcool sinapílico
- Os precursores primários são gerados a partir de:
 - Rota metabólica do ácido shiquímico
 - Rota metabólica do ácido cinâmico
- A síntese da lignina é um processo intracelular

99

Rota do ácido chiquímico

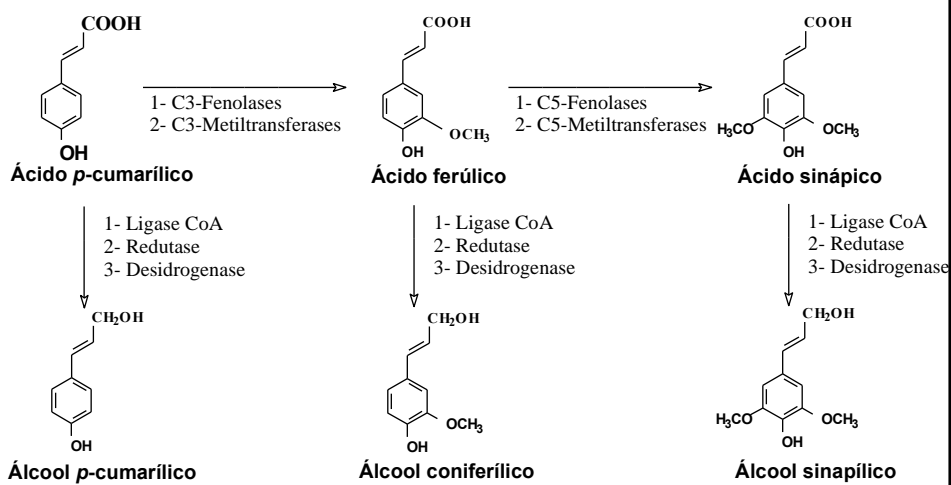


Rota do ácido cinâmico



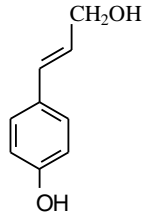
101

Biossíntese dos precursores da lignina

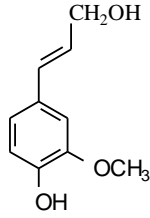


102

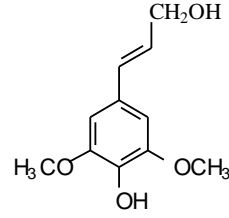
Álcoois *p*-hidroxi-cinâmílicos = Precusores das Ligninas



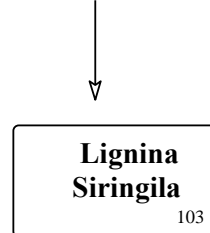
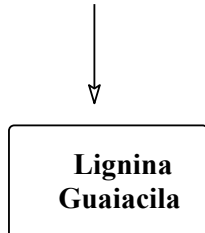
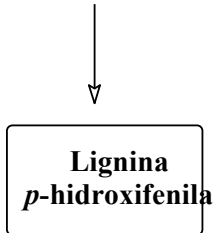
Álcool *p*-cumarílico



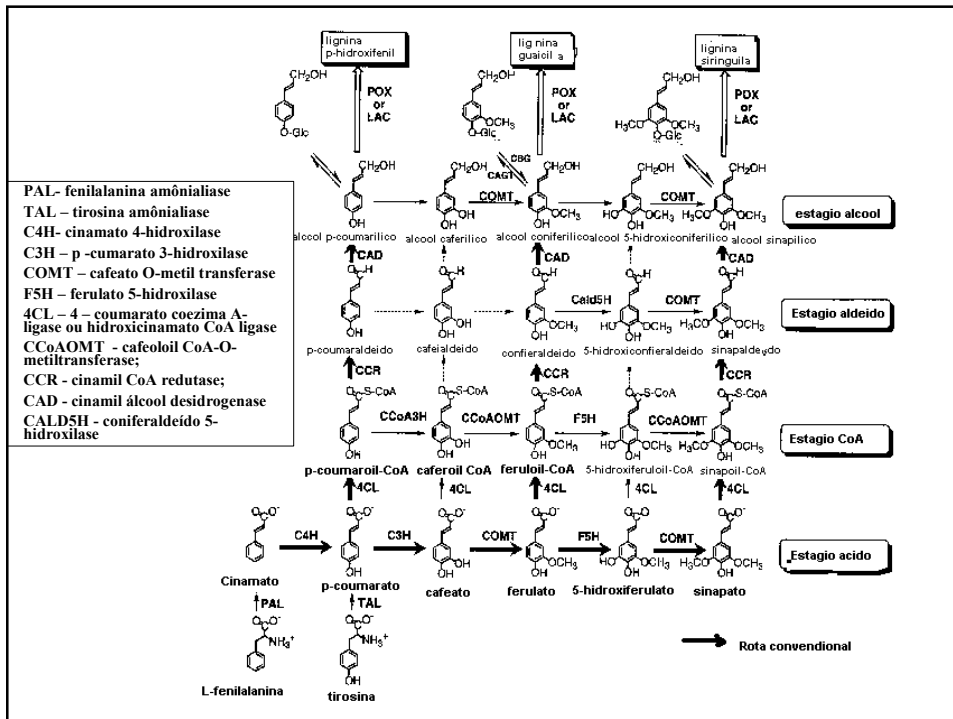
Álcool coniferílico



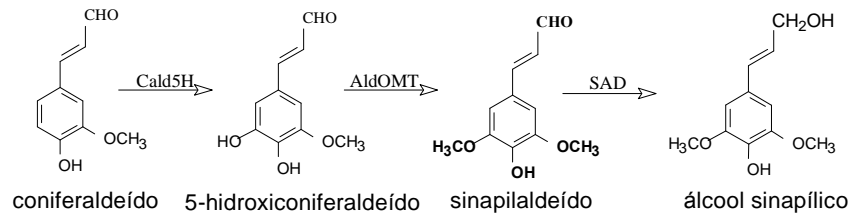
Álcool sinapílico



103



Inovações genéticas



Cald5H- coniferaldeído 5-hidroxilase

AldOMT - 5-hidroxi-coniferaldeído O-metiltransferase

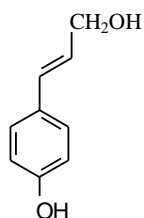
SAD- sinapil álcool desidrogenase

- **Novo gene regulador da biossíntese do monolignol siringila,**
- **Desvio na rota dos intermediários dos monolignóis de guaicila pela ação enzimática convertendo em siringila**

O Processo de Lignificação

- **Geração dos álcoois p-hidroxi-cinâmicos nas vesículas de golgi**
- **Armazenamento dos precursores no câmbio na forma de um glicosídeo (estável)**
- **Transporte dos precursores através da membrana até sítios de lignificação na parede celular**
- **Liberação do precursor no sítio de lignificação pela enzima β -glicosidase**
 - **A β -glicosidase existe somente na parede celular das células em fase de lignificação**

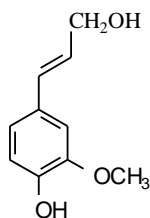
Álcoois *p*-hidroxi-cinâmicos = Precusores das Ligninas



Álcool *p*-cumarílico



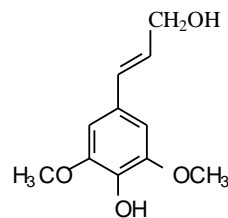
Lignina
p-hidroxifenila



Álcool coniferílico



Lignina
Guaiacila



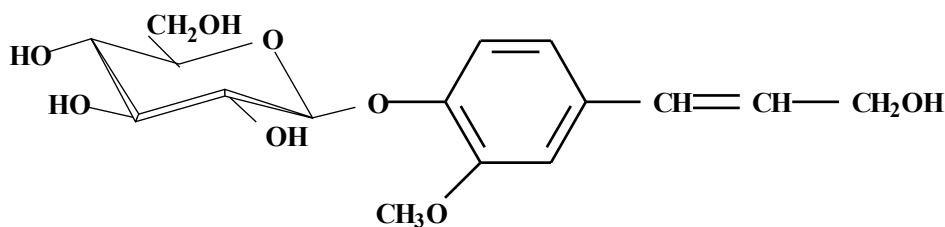
Álcool sinapílico



Lignina
Siringila

107

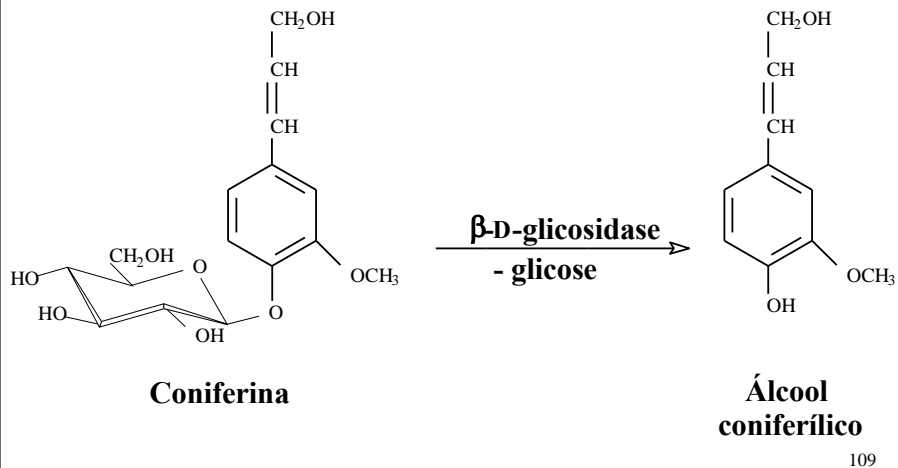
Estabilização dos precursores contra polimerização: glicosídeos



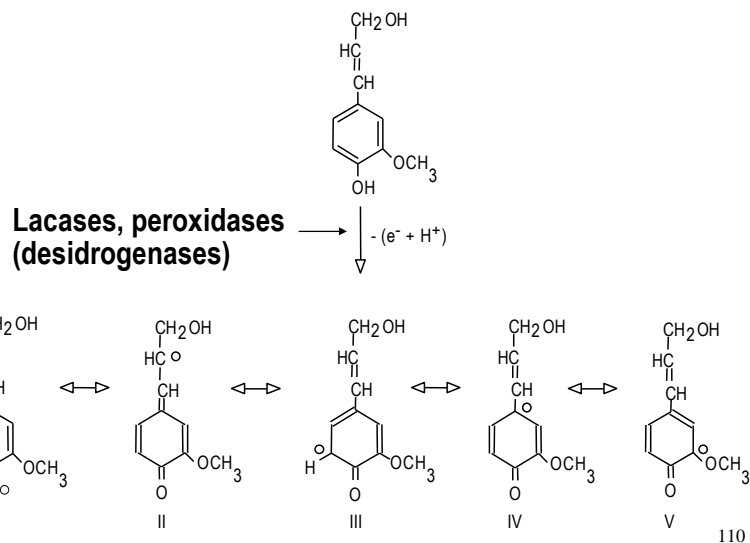
Coniferina = glicosídeo do álcool coniferílico

108

Liberação do álcool coniferílico na região de lignificação pela β -glicosidase



Formas mesoméricas do radical fenóxido



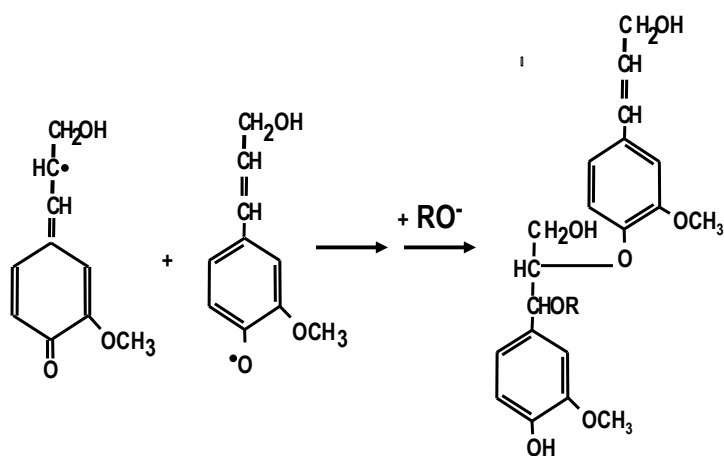
Modos de Acoplamento do Radical Fenólico

	I	II	III	IV
I	peróxido instável	β-O-4	4-O-5	1-O-4
II	β-O-4	β - β	β -5	β -1
III	4-O-5	β -5	5-5	1-5
IV	1-O-4	β -1	1-5	1-1

* O acoplamento com o radical V está impedido estericamente, sendo o aduto termodinamicamente instável

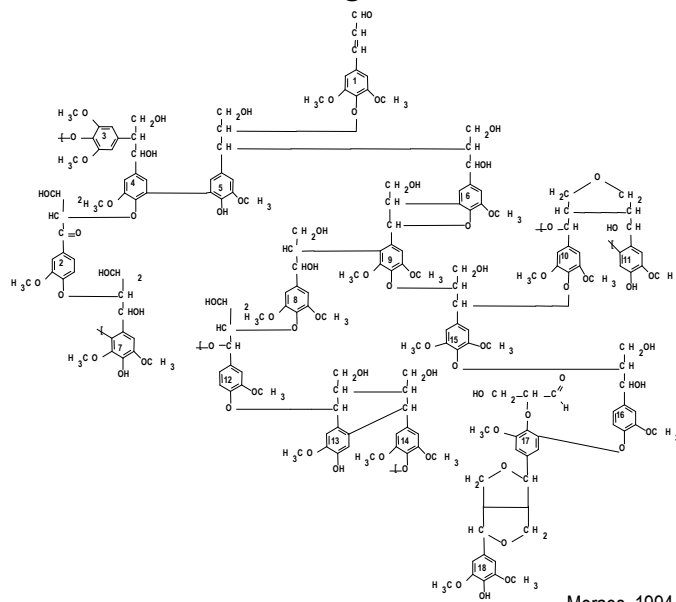
111

Formação de dilignóis dos radicais de fenólico



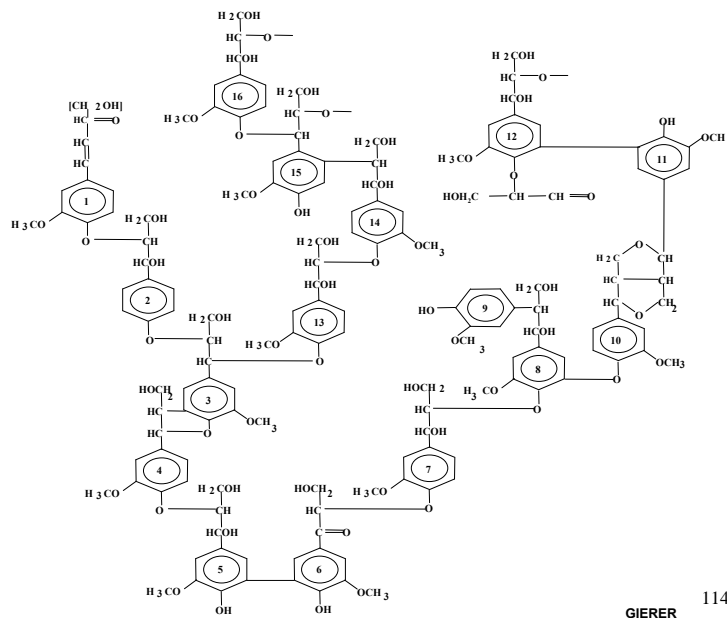
112

Modelo Lignina Folhosas



113

Modelo Lignina Coníferas



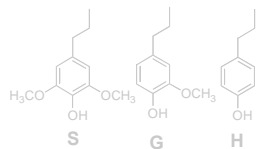
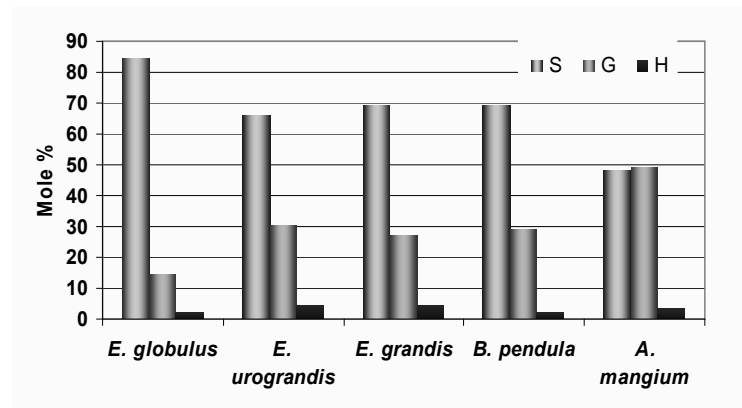
114

A Relação Siringila / Guaiacila da Lignina e sua importância

115

Conteúdo de Ligninas Guaiacila, Siringila e p-hidroxifenila em várias madeiras folhosas

(Proporção molar de unidades estruturais (^{13}C NMR) de lignina dioxano da madeira)



116

Conteúdo de Lignina e Relação S/G de Várias Espécies de Eucalipto

Espécie	Lignina Klason, %	S/G, mol/mol
globulus -Chile	21.0	4.7
nitens - Chile	23.2	3.3
urograndis	24.2	2.5
urograndis	23.8	2.6
grandis	24.2	2.7
grandis	21.3	2.9
grandis	22.8	3.2
grandis	20.4	2.9
urophylla	22.3	2.6
urophylla	23.6	2.2

117

Alguns fatos sobre S/G da Lignina

- Varia de 0.51(*Acer macrophyllum*) até 5.2 (*Eucalyptus maculata*, *E. Globulus* e *Eucalyptus diversicolor*)
- 0.68 for *eucalyptus tereticornis*
- 3.9-5.2 para outros eucaliptos (*Eucalyptus regnans*, *Eucalyptus gigantea*, *Eucalyptus diversicolor*)
- 2.0-3.2 para eucalyptus brasileiros
- Variações dentro de uma dada espécie que cresce em clima tropical e temperado:
 - 0.68-2.22 para *Eucalyptus tereticornis*
 - 1.37-2.01 para *Eucalyptus camaldulensis*
 - Valores mais altos para os que crescem em regiões temperadas

118

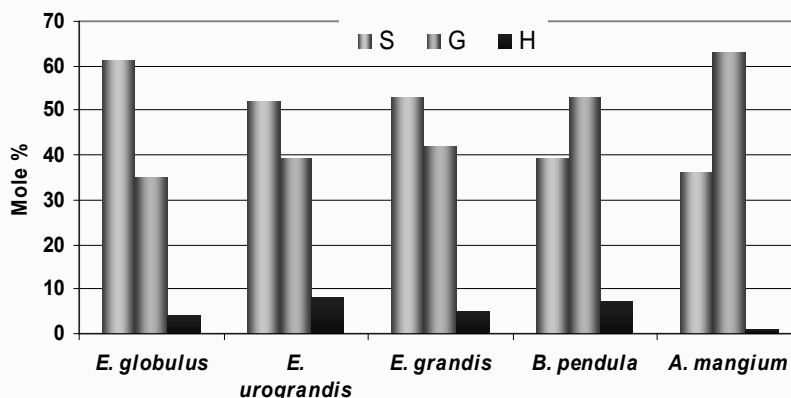
Alguns fatos sobre S/G da Lignina

- Madeira de *Eucalyptus tereticornis* e *Eucalyptus deglupta* contendo alta relação S/G requer menos álcali efetivo para atingir um dado no kappa e produzem maior rendimento
- Essa tendência não se manteve para outras espécies de eucalipto. Para *Eucalyptus globulus* a S/G correlacionou moderadamente com rendimento para *Eucalyptus nitens* e fracamente para *Eucalyptus camaldulensis*

119

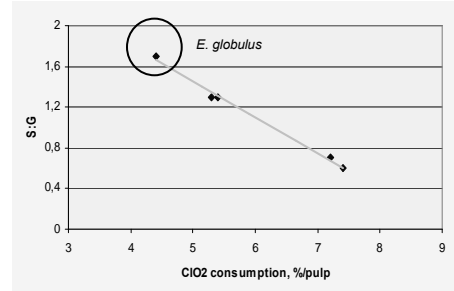
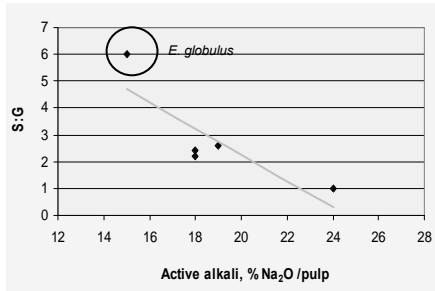
Conteúdo de Ligninas Guaiacila, Siringila e p-hidroxifenila em várias polpas kraft de folhosas

(Proporção molar de unidades estruturais (^{13}C NMR) de lignina dioxano da polpa kraft - (kappa 16-19))



120

Impacto da Relação Siringila/Guaiacila na Polpação e Branqueamento



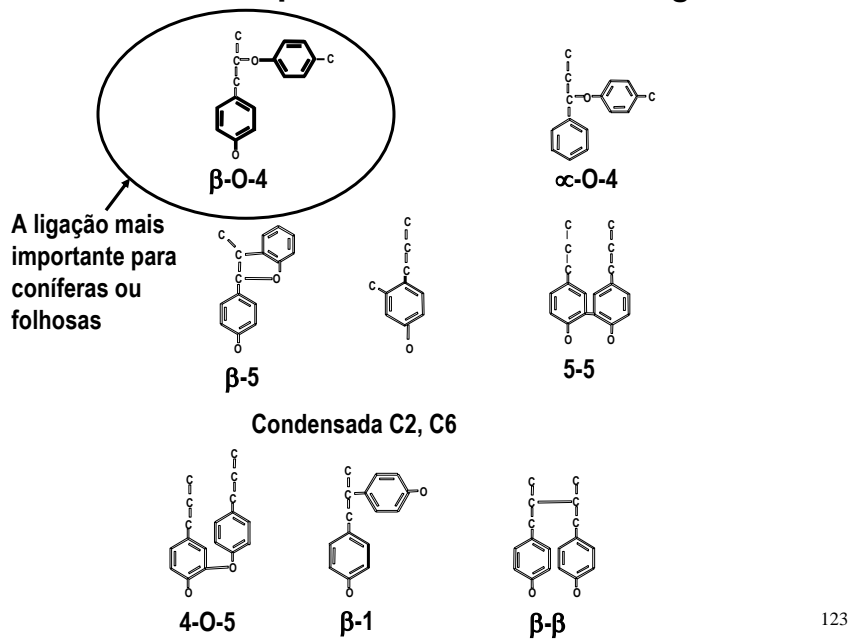
121

Heterogeneidade da lignina na mesma planta

Tipo de Célula	Tipo de Lignina
Parede Secundária:	
. Fibras, células do raio	Siringila
. Vasos	Guaiacila
M + P :	
. Entre fibras e raios	Guaiacila -Siringila
. Entre vasos	Guaiacila

122

Principais subestruturas de lignina



Tipos de ligações em MWL isolada do abeto escandinavo (*Picea abies*)

Tipo de ligação	Porcentagem
β-O-4	48
β-5	9-12
condensadas nas posições 2 e 6	2,5-3
5-5	9,5-11
4-O-5	3,5-4
β-1	7
β-β	2

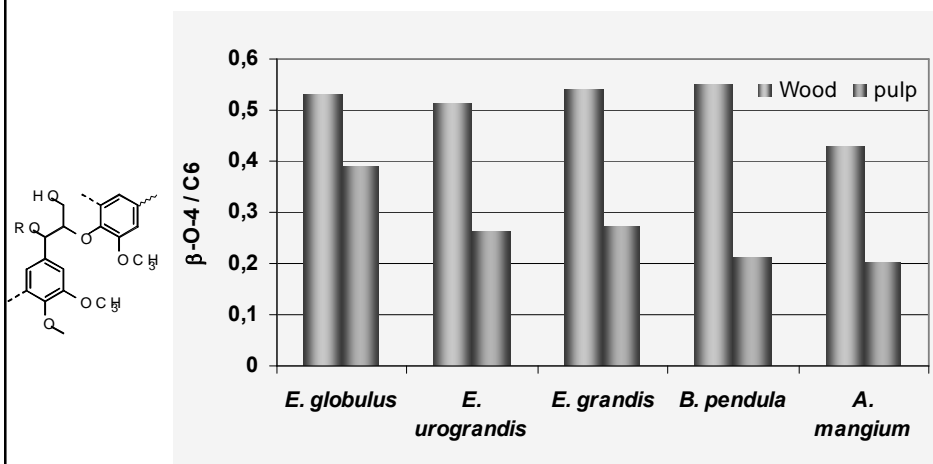
124

Percentagem dos diferentes tipos de ligações com lignina isolada (MWL) de Bétula

Tipos de ligações	Guaiacila	Siringila	Total
β -O-4	22-28	34-39	60
β -5	6-12		6-12
Condensadas C2, C6	1-1,5	0,5-1	1,5-2,5
5-5	4,5		4,5
4-O-5	5,5		5,5
β - β	4	3	7
β -1	1	2	3

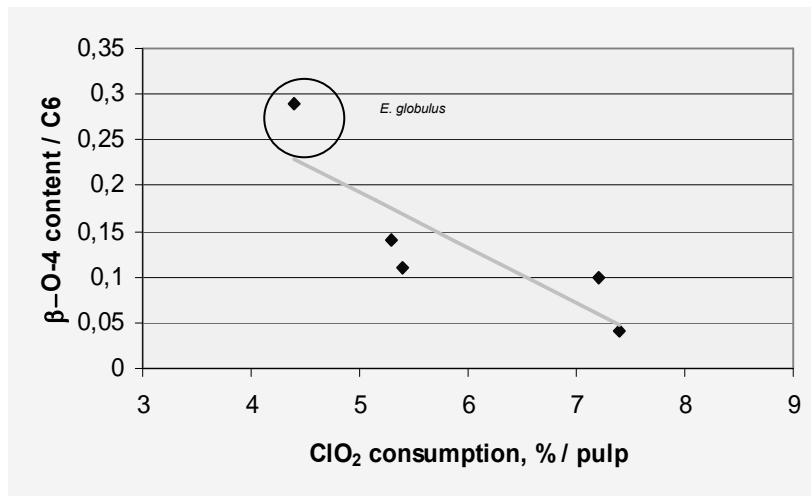
125

Conteúdo de estruturas B-O-4 (^{13}C NMR) em ligninas de várias madeiras e polpas Kraft (kappa 16-19) – ligninas extraídas com dioxano



126

Impacto do conteúdo de estruturas B-O-4 (^{13}C NMR) da polpa Kraft (kappa 16-19) na branqueabilidade da polpa



127

Resumo do processo de lignificação

- Pela ação da β -glucosidases, lacases (desidrogenases), são formados radicais fenólicos a partir dos precursores primários (5 formas mesoméricas)
- Acoplamento dos radicais fenólicos entre si obedecendo os seguintes critérios:
 - Densidade eletrônica
 - Disponibilidade estérica
 - Estabilidade do aduto
- Reações de adição (água, açúcares, lignina)
- Rearranjos intra-moleculares
- Polimerização passo-a-passo (end-wise)

128

Composição elementar de ligninas

Espécie	% C	% H	% O	% OCH ₃
CONÍFERAS:				
<i>Picea abies</i>	63,8	6,0	29,7	15,8
<i>Araucaria angustifolia</i>	59,1	5,6	35,3	17,8
<i>Pinus taeda</i>	61,6	5,9	32,5	14,0
FOLHOSAS:				
<i>Eucalyptus regnans</i>	59,2	6,3	33,6	22,9
<i>Populus tremuloides</i>	60,0	6,1	33,9	21,5
<i>Gmelina arborea</i>	58,7	5,8	35,5	19,3
<i>Eucalyptus grandis</i>	60,6	6,0	32,4	22,0

129

Fórmulas elementares de algumas ligninas

Picea abies (CONÍFERA) C₉H_{7,12}O₂(H₂O)_{0,40}(OCH₃)_{0,92}

Fagus silvatica (FOLHOSA) C₉H_{6,43}O₂(H₂O)_{0,53}(OCH₃)_{1,39}

Medicago sativum (GRAMÍNEA) C₉H_{7,22}O₂(H₂O)_{0,41}(OCH₃)_{0,84}

130

Classificação geral das ligninas

1. Lignina guaiacila (G): coníferas
- polimerização do álcool coniferílico
2. Lignina guaiacila-siringila (G-S): folhosas
- co-polimerização do álcool coniferílico + álcool sinapílico
3. Lignina 4-hidroxifenil-guaiacila-siringila (H-G-S): gramíneas
- co-polimerização do álcool coniferílico + álcool sinapílico + álcool p-coumarílico
4. Lignina 4-hidroxifenila-guaiacila (H-G): mad. de compressão
- polimerização do álcool coniferílico + álcool p-coumarílico

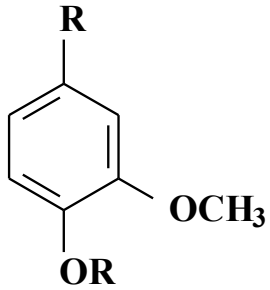
131

Grupos funcionais da lignina

- Grupos metoxílicos
- Grupos fenólicos livres e eterificados
- Grupos de carbonila
- Grupos alcoólicos
- Grupos de hidroxila e éter benzílicos
- Unidades condensadas nos C_5 e C_2/C_6

132

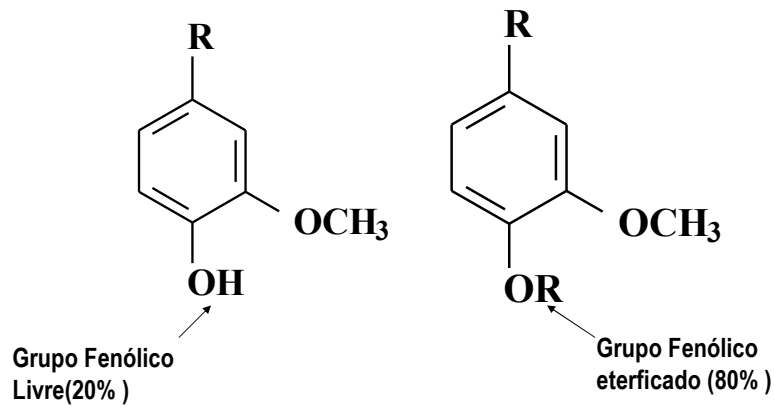
Grupos Metoxílicos



- 90% em coníferas
- Pode chegar a 180% em algumas folhosas
- Reagem facilmente com HO⁻ e HS⁻
- Responsáveis pela formação de mercaptanas e metanol no cozimento kraft

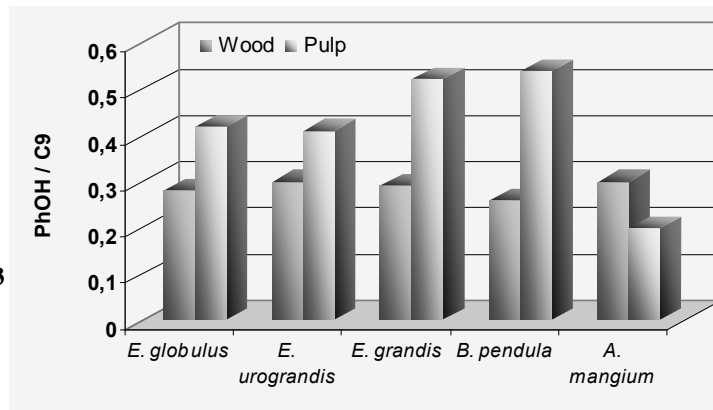
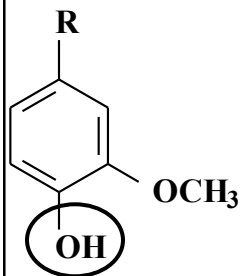
133

Grupos Fenólicos Contendo Hidroxila Livre (Fenóis Livres)



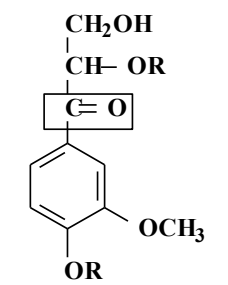
134

Conteúdo de estruturas contendo fenóis livres (¹H NMR) em ligninas de várias madeiras e polpas Kraft (kappa 16-19) – ligninas extraídas com dioxano

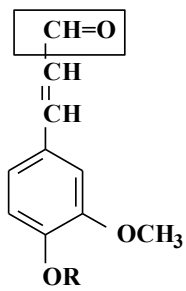


135

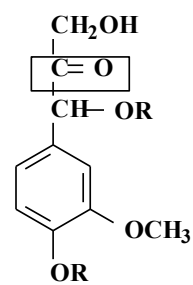
Grupos Carbonila



alfa carbonila (10%)



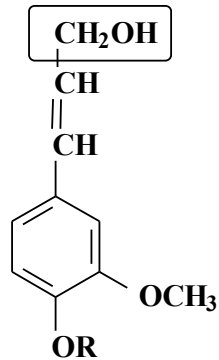
aldéido coniferílico (5%)



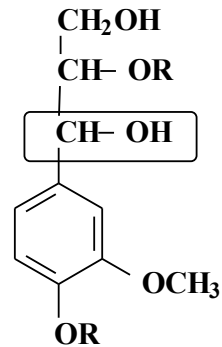
beta carbonila (5%)

136

Grupos Alcoólicos



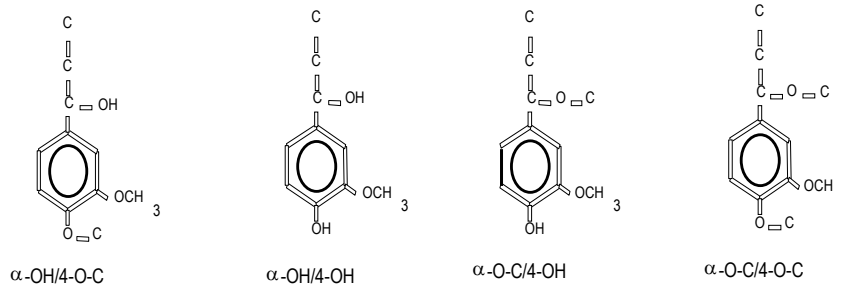
Álcool Primário (90%)



Álcool Secundário (20%)

137

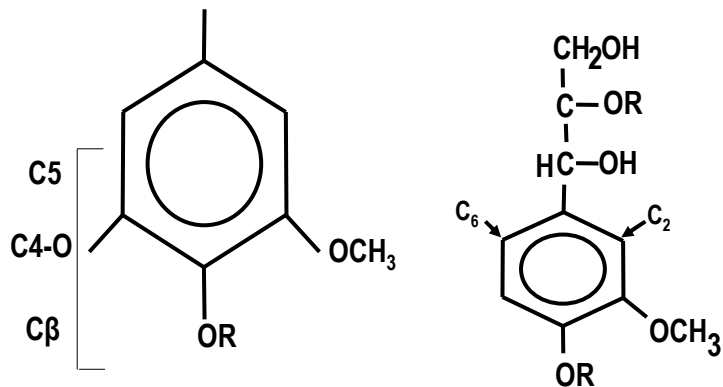
Grupos de hidroxila e éter benzílicos



A ordem de reatividade dos diferentes grupos é:
 $-\text{OH}/4\text{-OH} > -\text{OC}/4\text{-OH} > -\text{OH}/4\text{-OC} > -\text{OC}/4\text{-OC}$

138

Estruturas condensadas em C-5 e C₂/C₆ (15-20% em coníferas)



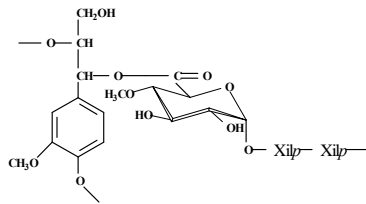
139

Complexos lignina - carboidratos (CLC)

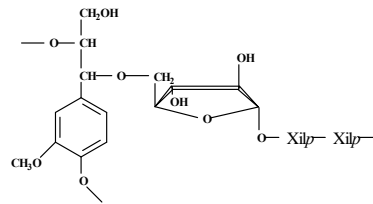
- Ligações covalentes entre a lignina e os polissacarídeos da parede celular
- CLC's Típicos:
 - FOLHOSAS: lignina-xilana
 - CONÍFERAS: lignina-xilana e lignina-manana
- Ligação ocorrem provavelmente com cadeias laterais de arabinose, galactose e ácido 4-O-metilglucurônico das hemiceluloses
 - posições estericamente favoráveis
 - altas concentrações destes açúcares em preparações de CLC's

140

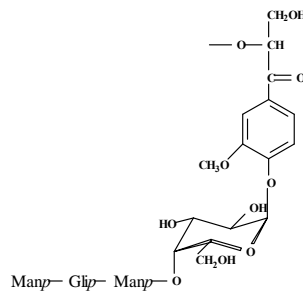
Ligações entre a lignina e polissacarídeos



I - Ligação de éster benzílico



II - Ligação de éter benzílico



III- Ligação de fenil-glicosídeo

141

Distribuição da lignina

1. Varia com a espécie

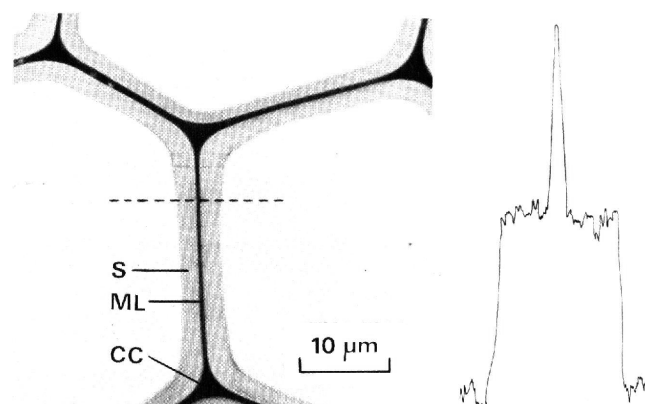
- Coníferas: normais - 26 - 32%
madeira de compressão - 35 - 40%
- Folhosas: normais - 20 - 28%
tropicais - acima de 30%
madeira de tração - 20 - 25%

2. Varia com localização na célula

- Conc. na lamela média > parede secundária

142

Distribuição da lignina



143

Distribuição da lignina no traqueídeo de Abeto Preto (*Picea mariana*)

Madeira	Região morfológica	Volume do tecido, %	Lignina (% do total)	Concentração da lignina, %
Lenho de	S	87	72	23
Início de	LM	9	16	50
Estação	CC	4	12	85
Lenho de	S	94	82	22
Fim de	LM	4	10	60
Estação	CC	2	9	100

144

Distribuição da lignina no xilema de Bétula Branca (*Betula papyrifera*)

Célula	Região Morfológica	Tipo de lignina	Volume do tecido	Lignina (% do total)	Concentração da lignina, %
Fibra	S	S	73	60	19
	LM	G-S	5	9	40
	CC	G-S	2	9	85
Vaso	S	G	8	9	27
	LM	G	1	2	42
Célula do Raio	CC	S	11	11	27

145

Isolamento da lignina

- Lignina como resíduo de reações
 - Hidrólise ácida dos carboidratos (quantitativo) - Método de Klason
 - Método perfeito para coníferas, porém no caso de folhosos ele deve ser acompanhado da medição de lignina solúvel por espectroscopia de UV
 - Oxidação dos polissacarídeos com HIO_4 (quantitativo)
- Lignina por dissolução - Nenhuma reação entre a lignina e o solvente
 - Lignina de madeira moída (MWL) - Método de Björkman (qualitativo)
 - Lignina CEL : lignina Björkman é purificada com enzimas celulasas e hemicelulasas para remover carboidratos (qualitativo)
- Reações entre a lignina e o solvente (ex: MeOH, HCl)
- Processos de polpação

146

USOS DA LIGNINA: GENERALIDADES

- **Comercialmente produzida como um co-produto da indústria de celulose e papel**
- **Liberada durante o processo de polpação química da madeira**
- **Utilizada industrialmente desde 1880 em curtimento de couro e corantes**
- **Atualmente utilizada em vários segmentos industriais**

147

PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE LIGNINAS

- **Lignina Kraft**
 - **Derivada do processo de polpação Kraft**
 - **Apresenta comportamento hidrofóbico**
 - **Pouco valor comercial**
 - **Maior parte da lignina é queimada na caldeira de recuperação para geração de energia e vapor**

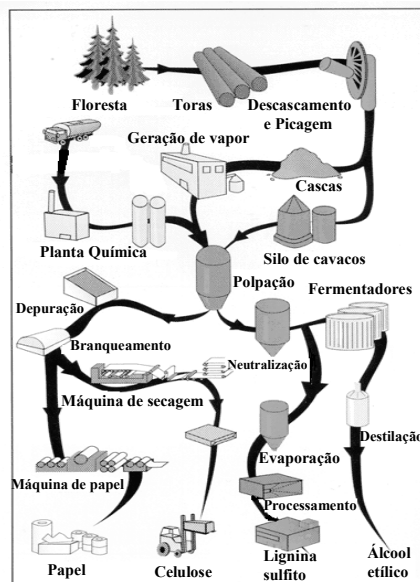
148

PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE LIGNINAS

- Lignina sulfito ou lignosulfonatos
- Derivada dos processos de polpação sulfito, onde não há recuperação química
 - Apresenta um comportamento hidrofílico
 - De grande importância comercial
 - Precisa ser processada e beneficiada
 - Normalmente comercializada na forma de sal
 - Principalmente na forma de sais de cálcio, sódio e amônio

149

FORMAÇÃO DE LIGNOSULFONATOS



150

USOS DA LIGNINA: AGENTE COLANTE

- A lignina naturalmente apresenta características de adesão das fibras em plantas lenhosas
- Utilizada normalmente como co-reagente ou diluente
- Produz um adesivo muito efetivo e econômico
- Não causa danos ao meio ambiente, como no caso do uso de adesivos a base de formaldeído
- São utilizadas com agente colante na fabricação de:
 - Cerâmicas; madeira compensada; fibra de vidro; asfalto; argamassa colante; etc.

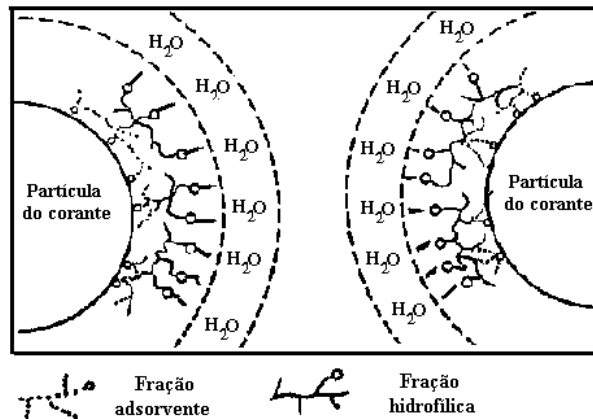
151

USOS DA LIGNINA: DISPERSANTE

- A utilização da lignina como dispersante previne o agrupamento e decantação das partículas não dissolvidas, mantendo-as em suspensão
- A lignina apresenta dois grupos funcionais, um adsorvente e o outro hidrofílico
- A lignina é utilizada como dispersante em várias situações, como:
 - Curtição de couro; mistura de cimento; perfuração de poços de petróleo; corantes e pigmentos; pesticidas e inseticidas; etc.

152

ESQUEMATIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO DISPERSANTE DA LIGNINA



153

USOS DA LIGNINA: EMULSIFICADOR

- A lignina é utilizada como estabilizador de emulsões de líquidos não miscíveis
- Permanece estável mediante variações de pH, umidade e temperatura e sob o efeito de secagem e contaminações eletrolíticas
- É aplicada como agente emulsificante em emulsões asfálticas; pesticidas; emulsões de ceras; tinturas e pigmentos

154

USOS DA LIGNINA: SEQÜESTRANTE

- São aplicados visando remoção de íons metálicos dissolvidos no meio aquoso, evitando a formação de depósitos escamosos
- Aplicado principalmente em sistemas de tratamento de água para caldeiras e sistemas de resfriamento

USOS DA LIGNINA: OUTROS

- Os derivados da lignina podem ser aplicados também na forma bruta, como na produção de vanilina, que é amplamente utilizada em indústrias alimentícias e farmacêuticas
- A vanilina pode ser obtida pela hidrólise e oxidação de lignosulfonatos

155

EXTRATIVOS

156

Extrativos: características gerais

- Componentes da madeira não pertencentes a parede celular
- Extraíveis em água e ou solventes orgânicos neutros
- 1-4% da madeira de folhosas; 4-10% coníferas
- Baixo e médio peso molecular, exceto:
 - Taninos → alguns de alto PM
- Influenciam nas propriedades físicas da madeira - cheiro, cor, resistência à microrganismos, etc.

157

Extrativos: características gerais

- Grande variabilidade : espécie, local na árvore, etc
 - Alburno
 - Células de parênquima: gorduras, ceras, amido, etc.
 - Cerne
 - impregnados nos poros do cerne: polifenóis
 - Canais de resina: terpenos e terpenóides (ácidos resinosos)
- Geram sub-produtos de alto valor comercial:
 - Taninos, terebintina, breu, borracha, etc.
- Efeitos negativos:
 - dificultam cozimento e branqueamento
 - dão origem ao “pitch”, pintas no papel, etc

158

Componentes de Baixo Peso Molecular

- Totais – extraíveis em etanol / tolueno, acetona etc.
- Lipofílicos – extraídos com diclorometano (DCM)
- Componentes polares – extraídos com metanol / água

159

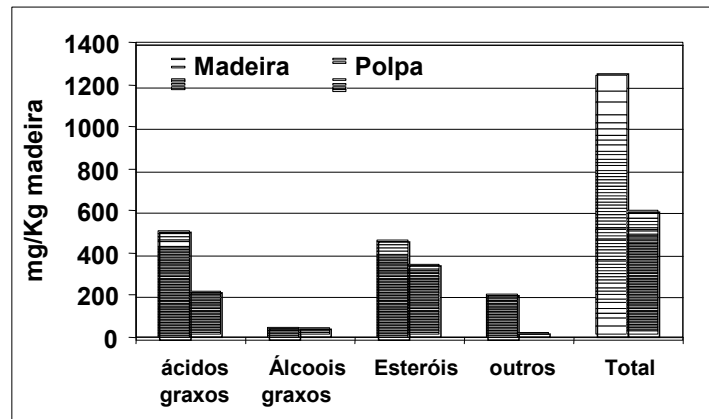
Teor de Extrativos em eucalipto - Idade de Corte

Espécie	Totais = Etanol / tolueno, %	Lipofílicos = DCM, %
globulus* -Chile	1.3	0.28
nitens* - Chile	1.9	0.29
urograndis	2.0	0.18
urograndis	2.0	0.17
grandis	1.7	0.32
grandis	1.8	0.28
grandis	2.3	0.29
grandis	1.4	0.07
urophylla	2.3	0.22
urophylla	2.7	0.26

*unknown origin (not necessarily superior)

160

Teor de Extrativos Lipofílicos na Madeira e na Polpa Kraft de *Eucalyptus globulus*



Silvestre, A.J.D. et al. 7th BSCLWC, p. 69-76, Belo Horizonte, Brazil, 2001.

161

Extrativos: Classificação

- Compostos alifáticos
- Terpenos e terpenóides
- Compostos fenólicos (polifenóis)
- Outros

162

Extrativos : Função

- Material de reserva
 - ácidos graxos, gorduras, ceras, amido, açúcares, etc
- Material de proteção
 - terpenos, polifenóis, etc
- Hormônios vegetais
 - Terpenóides (sitosterol, betulinol, etc.)

163

Extrativos - Localização

- Canais de resina (coníferas)
 - Células epiteliais do parênquima secretam extrativos para o interior da cavidade
 - Resinas oleosas: 50% diterpenos, 20-30% monoterpenos, terpenóides e ésteres de ácidos graxos
- Canais de goma (folhosas)
 - Terpenos - poliprenóis (borracha natural)
 - Terpenos - breu (árvore de breu - *Protium paraensis*)
- Extrativos do Cerne
 - polifenóis
- Células de parênquima
 - Associadas com o raio da madeira (95%)
 - Amido, ácidos graxos e seus ésteres (ceras, gorduras, esteróis, alcalóides, etc.)

164

Compostos alifáticos

- Alcanos
- Álcoois graxos (traços)
 - Aracinol (C₂₀), behenol (C₂₂) e lignocerol (C₂₄)
 - Lipofílicos e estáveis
- Ácidos graxos
 - saturados (ex: palmítico)
 - insaturados (ex: linoleico)
- Gorduras (ésteres do glicerol)
- Ceras (ésteres de outros álcoois)
- Suberinas (poliestolídeos) : típicas da casca

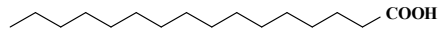
165

Exemplos de extrativos alifáticos no xilema e na casca

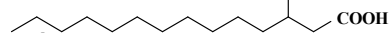
Grupo	Estrutura	
n- alcanos	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$	n = 8 - 30
Álcoois graxos	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$	n = 16 - 22
Ácidos graxos	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$	n = 10 - 24
Gorduras (ésteres do glicerol)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OR} \\ \\ \text{CH}-\text{OR}' \\ \\ \text{CH}_2-\text{OR}'' \end{array}$	R, R' e R'' resíduos de ácidos graxos ou H (mono-di- e triglicérides)
Ceras (ésteres de outros álcoois)	$\text{RO}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ RO- álcool terpeno ex: esteróis	
Suberina	Características $[\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}]$ $[-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-]$	n = 18-20

166

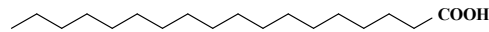
Ácidos graxos mais abundantes na madeira, responsáveis pela formação de *pitch*



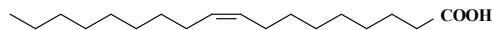
Ácido Hexadecanóico ou *palmitico*



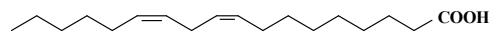
Ácido 3-metilhexadecanóico



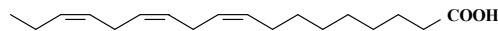
Ácido octadecanóico ou *esteárico*



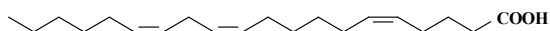
Ácido octadec-9-enóico ou *oléico*



Ácido octadeca-9,12-dienóico ou *linoléico*



Ácido octadeca-9,12,15-trienóico ou *linolênico*



Ácido eicosa-5,11,14-trienóico

167

Sub-produtos valiosos dos extrativos alifáticos

- Ceras (cera da carnaúba)
- Cortiça (suberina)
- 40-45% do Breu proveniente do tall-oil
 - Ácidos graxos insaturados
 - Ácidos graxos saturados

168

Terpenos e Terpenóides: Classificação

- Terpenos - $(C_{10}H_{16})_n$
 - Monoterpenos $\rightarrow C_{10}H_{16}$ (n=1)
 - Sesquiterpenos $\rightarrow C_{15}H_{24}$ (n=1,5)
 - Diterpenos $\rightarrow C_{20}H_{32}$ (n=2)
 - Triterpenos $\rightarrow C_{30}H_{48}$ (n=3)
 - Politerpenos (n>4).
- Terpenóides
 - tri- e politerpenos contendo grupos funcionais (ex: grupo hidroxila na posição C3 = esteróide)

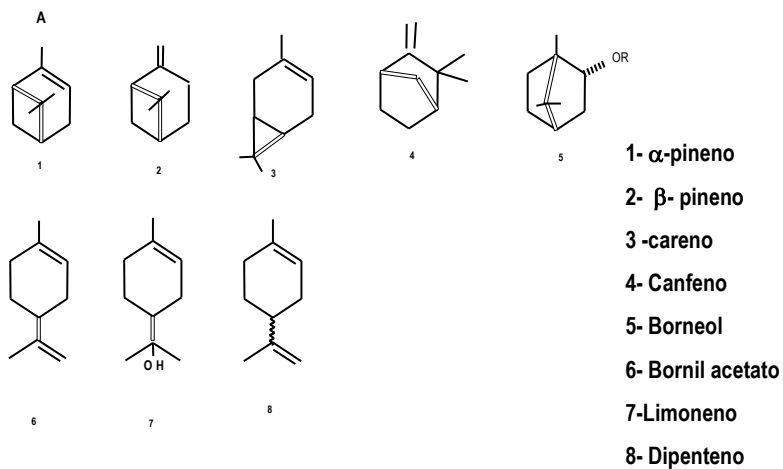
169

Exemplos de Terpenos e Terpenóides

- Monoterpenos: α -pineno, β -pineno
- Sesquiterpenos: γ -cadineno, α -muroleno
- Diterpenos: ácido pimárico, ácido abiético
- Triterpenos:
 - Triterpenóides: Temulone
 - Esteróis: β -sitosterol, 2-betulinol
- Politerpenos (poliprenóis): betulaprenol, heveaprenol

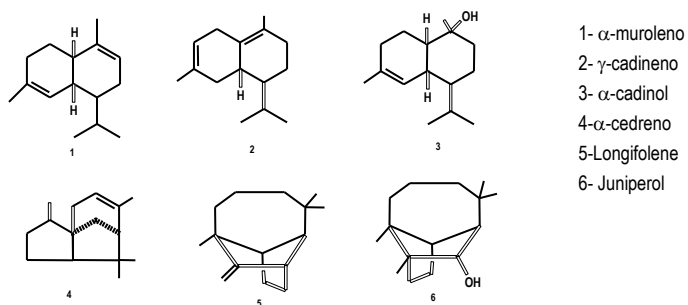
170

Monoterpenos



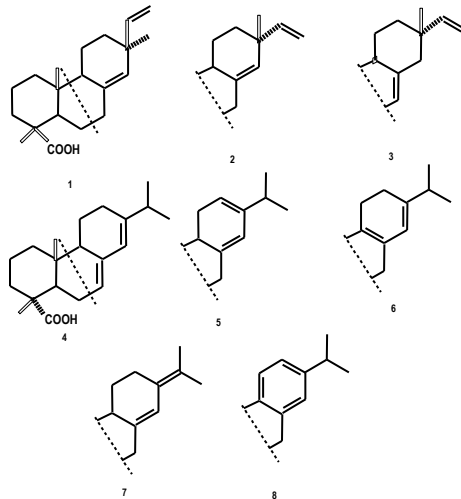
171

Sesquiterpenos



172

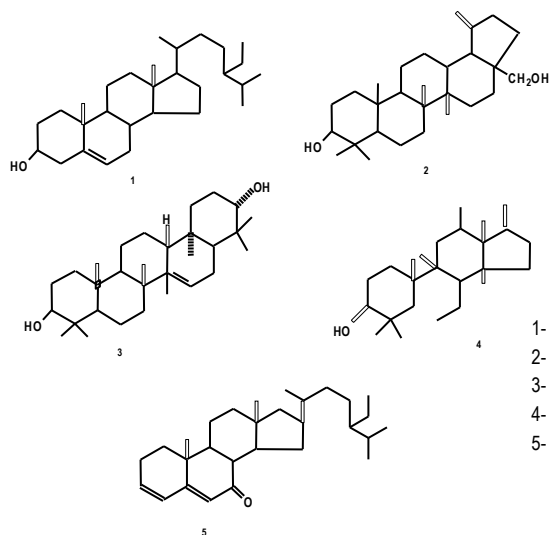
Diterpenos



- 1- Ác. pimárico
- 2- Ác. sandaracopimárico
- 3- Ác. isopimárico
- 4- Ác. abiético
- 5- Ác. levopimárico
- 6- Ác. palustrico
- 7- Ác. Neoabiético
- 8- Ác. deidroabiético

173

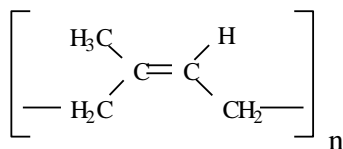
Triterpenos



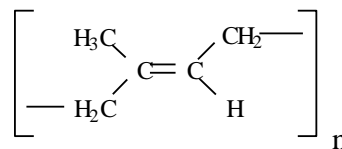
- 1- β-Sitosterol
- 2- Betulinol
- 3- Serratenediol
- 4- Cicloartenol
- 5- Tremulone

174

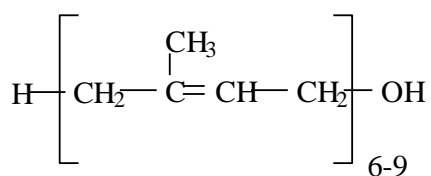
Politerpenos



Hexeaprenol



Balataprenol



Betulaprenol

175

Sub-produtos valiosos dos terpenos

- **Ácidos Resinosos:**
 - Ácido abiético e ácido pimárico → componentes do breu
 - Breu → Utilizado em vernizes, resinas, sabões, agentes emulsificantes e cola de breu
- **Borracha natural (poliprenóis)**
- **Óleos voláteis**
 - Contêm monoterpenos e seus derivados hidroxilados e quantidades menores de sesquiterpenos
 - mistura de α e β -pineno = terebintina
 - Terebintina = solvente
 - O Brasil é o 2º maior produtor mundial de resina, com 110 mil toneladas / ano - 55 empresas. US\$ 20 milhões de exportações em 2003. Fonte: ARESB.

176

Fenólicos e Similares: Classificação e Exemplos

- **Taninos hidrolisáveis:** pouco comuns na madeira
 - ex: ácidos gálico e elágico
- **Flavonóides** ⑦ **taninos condensados**
 - ex: crisina, taxofolina
- **Lignanas**
 - ex: pinoresinol, conidendrina
- **Estilbenos**
 - pinosilvina
- **Tropolôneos**
 - β -tujaplicina

177

Formação dos Polifenóis do Cerne

- **Morte das células de parênquima do raio, precedido de período de intensa atividade fisiológica, com alto consumo de O_2 e amido e intensa liberação de CO_2**
- **Formação do cerne e mudanças químicas**
- **Grande formação de extrativos que penetram nas fibras e/ou traqueídeos do cerne e nos vasos provocando tiloses**
- **Síntese de substâncias fenólicas tóxicas**
- **Nesse período, espécies do gênero *Pinus* elevam seu teor de extrativos de 4 para 12-14%**

178

Fenólicos e Similares : Flavonóides (taninos condensados)

- Esqueleto de carbono do tipo: $C_6C_3C_6$
- Alto peso molecular (após condensação), solúveis em álcool e insolúveis em éter, benzeno ou tolueno
- Oxidados em condições alcalinas
- Instáveis na presença de luz
- Indesejáveis para a produção de celulose → coloridos e dificultam o branqueamento
- Condensação de taninos → meio ácido → madeira mais velha → maior teor de taninos condensados

179

Fenólicos e Similares : Lignanas

- Formadas pelo acoplamento oxidativo de duas unidades de fenilpropano

Fenólicos e Similares : Estilbenos

- Possuem sistemas de duplas ligações conjugadas → muito reativos
- Pinosilvina → condensa com a lignina em meio ácido e prejudica a deslignificação
 - A pinosilvina ocorre no cerne de todos os pinhos

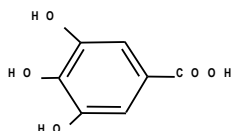
180

Tropolôneos

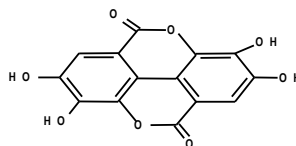
- Caracterizado por anel de 7 átomos de carbono insaturados
- Típico de coníferas
- Ex: α , β e δ -tujaplicina, thujaplicinol e dolabrina
- Problemas de corrosão durante a produção de celulose
- São potentes agentes patológicos

181

Fenólicos e similares (taninos hidrolizáveis)

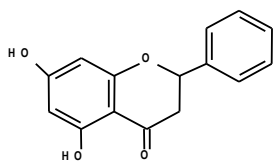


ácido gálico

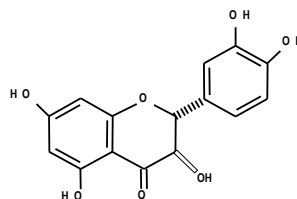


ácido elágico

Fenólicos e Similares (flavonóides)



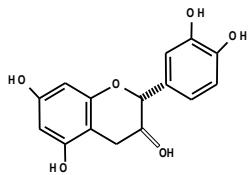
Crisina



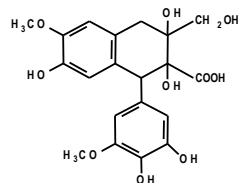
Taxofolina

182

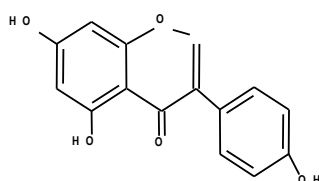
Fenólicos e similares (Flavonóides)



Catequina



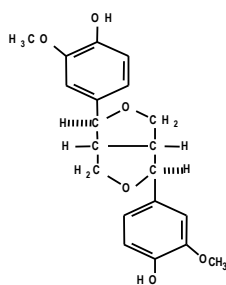
Ácido plicático



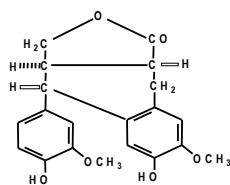
Genisteína

183

Fenólicos e similares (Lignanas)



Pinoresinol

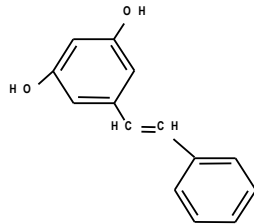


Conidendrina

184

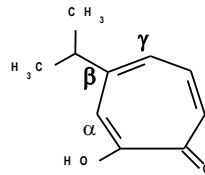
Fenólicos e Similares

(Estilbeno)



Pinosilvina

(Tropolônio)



β – Tujaplicina

185

Sub-produtos valiosos dos polifenóis

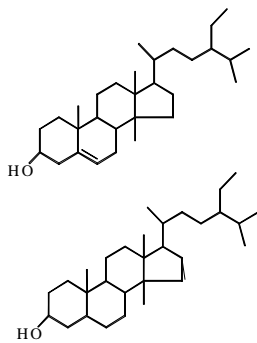
- Taninos condensados p/ curtimento de couros, produção de adesivos, dispersão de argila na perfuração de poços
 - Lenho de quebracho (até 25% de catequina), carvalho (até 15%), *Eucalyptus astringens* (até 40%)
 - Casca de acácia (até 40%), *Eucalyptus grandis* (até 18%) e hemlock (até 10%)
 - os taninos condensados mais comuns são provenientes da catequina e da taxofolina

186

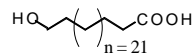
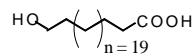
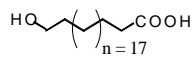
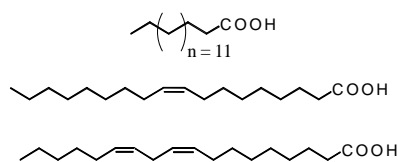
PRINCIPAIS EXTRATIVOS DO EUCALIPTO

187

Lipofílicos : Extrativos co-responsáveis pelo Pitch



Esteróis

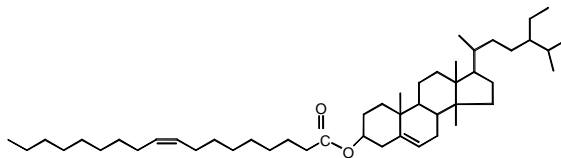


Ácidos Alifáticos

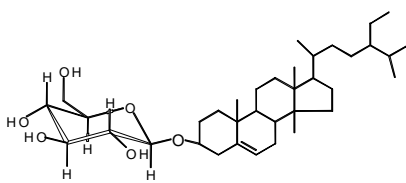
Swan, B.; Akerblom, I.S. *Svensk Papperstidn.* 70(7), 239-244, 1967.
Wallis, A.F.A.; Wearne, R.H. *51st Appita Conference*, Vol. I, Melbourne, Australia, pp. 45-50, 1997.
Freire, C.S.R. *et al. Holzforschung*, 56 (2), 143-149, 2002.
Gutierrez, A. *et al. Holzforschung*, 53(5) 481-486, 1999.

188

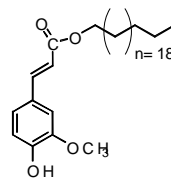
Lipofílicos : Extrativos co-responsáveis pelo Pitch



Ésteres de esteróis



Glicosídeos de Esteróis

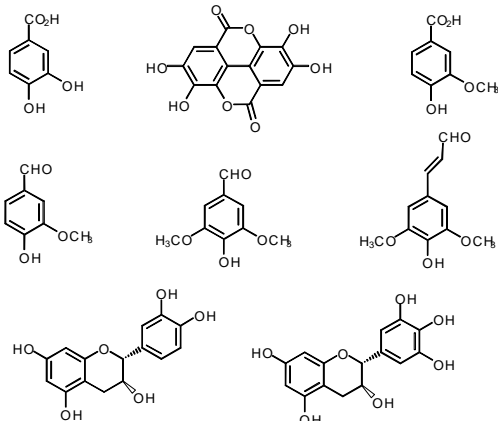


Ésteres do Ácido Ferúlico

Swan, B.; Akerblom, I.S. *Svensk Papperstidn.* 70(7), 239-244, 1967.
 Wallis, A.F.A.; Wearne, R.H. *51st Appita Conference*, Vol. I, Melbourne, Australia, pp. 45-50, 1997.
 Freire, C.S.R. *et al. Holzforschung*, 56 (2), 143-149, 2002.
 Gutierrez, A. *et al. Holzforschung*, 53(5) 481-486, 1999.

189

Extrativos Polares



Swan, B.; Akerblom, I.S. *Svensk Papperstidn.* 70(7), 239-244, 1967.
 Conde, E. *et al. Holzforschung*, 49(5), 411-417, 1995.
 Charrier, B. *et al. Holzforschung*, 46(1), 87-89, 1992.
 Yazaki, Y.; Hillis, W.E. *Phytochemistry*, 15, 1182-1183, 1976.

190

Os Extrativos são os principais causadores do *Pitch*

191

O que é *pitch* ?

- *Pitch* é um depósito adesivo e muito pegajoso de origem natural (vegetal) formado em polpa, papel e no maquinário da fábrica e é responsável pela redução da produção, aumento no custo de manutenção do equipamento, aumento no custo da operação, e um aumento incidente de defeitos na qualidade do produto final .

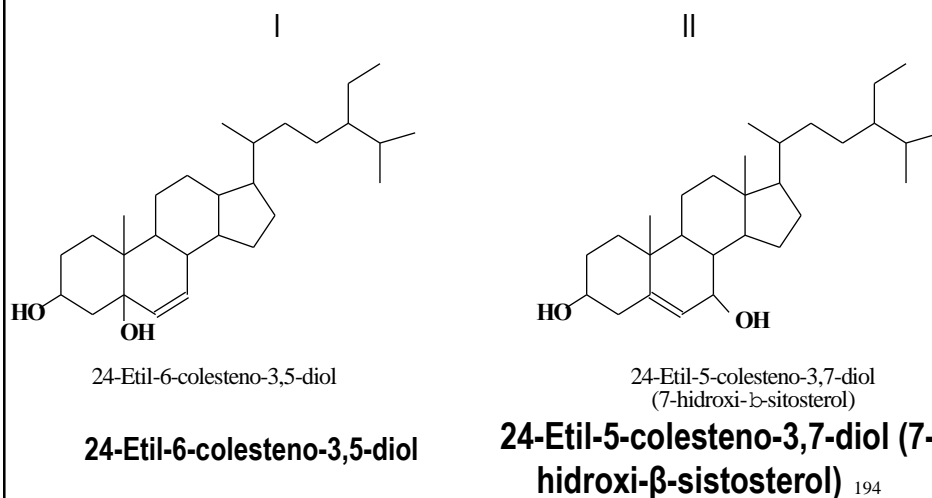
192

Componentes Lipofílicos da Polpa Kraft Não-branqueada

- A polpa retém 40% dos ácidos graxos e 72% dos esteróis após o cozimento.
- Ácidos graxos identificados na polpa:
 - Ácido 22-hidroxicosanoico
 - Ácido 24-hidroxitetracosanoico
 - Ácido 2-hidroxicosanoico
 - Ácido 2-hidroxitetracosanoico

193

Os Esteróis São Principalmente Tipos de Beta Sistosterol (I e II)



MINERAIS DA MADEIRA

195

Minerais da Madeira

- Normalmente associados à compostos orgânicos onde tem função fisiológica
 - Cálcio, magnésio, potássio, sódio, fósforo, silício, ferro, cobre e manganês na forma de carbonatos, cloretos, oxalatos, fosfatos e silicatos
- Abundantes na casca
- Predominantemente localizados na M+P e em células do parênquima
- Indesejáveis na fabricação de celulose

196

Impactos Negativos dos Minerais da Madeira

- Mn, Fe, Cu, Co, Zn ⇒ resultam em perda de eficiência do branqueamento com reagentes derivados do ar ⇒ aumento de consumo de reagentes, perda de viscosidade e reversão de alvura
- Ca, Al, Si, Ba, Mg, Mn ⇒ Incrustações na caldeira de recuperação, evaporadores e lavadores
- P, N ⇒ Nutrientes que afetam qualidade do efluente
- K, Cr ⇒ Corrosão e entupimentos na caldeira de recuperação
- Cd, Cu, Ni, As, Hg, Zn, Cr ⇒ Aumentam toxidez do efluente
- Nota: ânions associados a esses metais causam incrustações no digestor (carbonatos, fosfatos) e no branqueamento (carbonatos e oxalatos). Também causam entupimentos e corrosão na caldeira de recuperação (cloretos)

197

QUÍMICA DA CASCA DA MADEIRA

198

CASCA

- **Camada externa ao câmbio que recobre tronco, galhos e raízes da árvores**
- **10-15% do peso total da árvore**
- **Indesejável aos processos de polpação**
- **Prejudiciais à qualidade da polpa**
- **Idealmente utilizada para gerar energia**

199

Química da Casca: Composição

- **Fibras**
 - **celulose, hemiceluloses e lignina**
- **Células corticosas**
 - **Suberina**
- **Células de parênquima**
 - **Polifenóis**

200

Química da Casca: Geral

- Maior teor de extrativos (até 30-40%)
- Alto teor de minerais (até 5%)
- Menor teor de lignina (15-20% base peso seco)
- Maior teor de taninos (exceto quebracho e sequóias)
- Menor teor de celulose (20-30%) - DP = 10.000
- Menor teor de hemiceluloses (15-20%)
- Constituintes típicos:
 - Cutina
 - Pectinas
 - Calose
 - Suberina

201

Constituintes Típicos da Casca: Cinzas

- 2 - 5% do peso da casca
- Potássio e cálcio são os metais predominantes \Rightarrow estão normalmente associados aos ânions de oxalatos, fosfatos, silicatos e carbonatos ou ligados a outros grupos carboxílicos
- A maior parte do cálcio ocorre na forma de oxalato nas células do parênquima axial

202