

TECNOLOGIA DE CELULOSE E PAPEL

QUÍMICA DA MADEIRA

Prof. Dr. Umberto Klock

klockuer@ufpr.br

Suzano – SP
janeiro - 2013



Agenda de estudo/trabalho

- Introdução
- 1. Formação da parede celular
- 2. Análise química da madeira
- 3. Reações químicas da madeira
- 4. Celulose
- 5. Hemiceluloses (Polioses)
- 6. Outros carboidratos
- 7. Lignina
- 8. Materiais Acidentais (extrativos)
- 9. Amostragem da Madeira e preparação da madeira para análises químicas

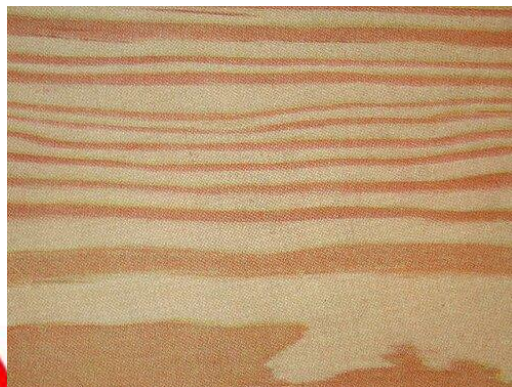


Introdução

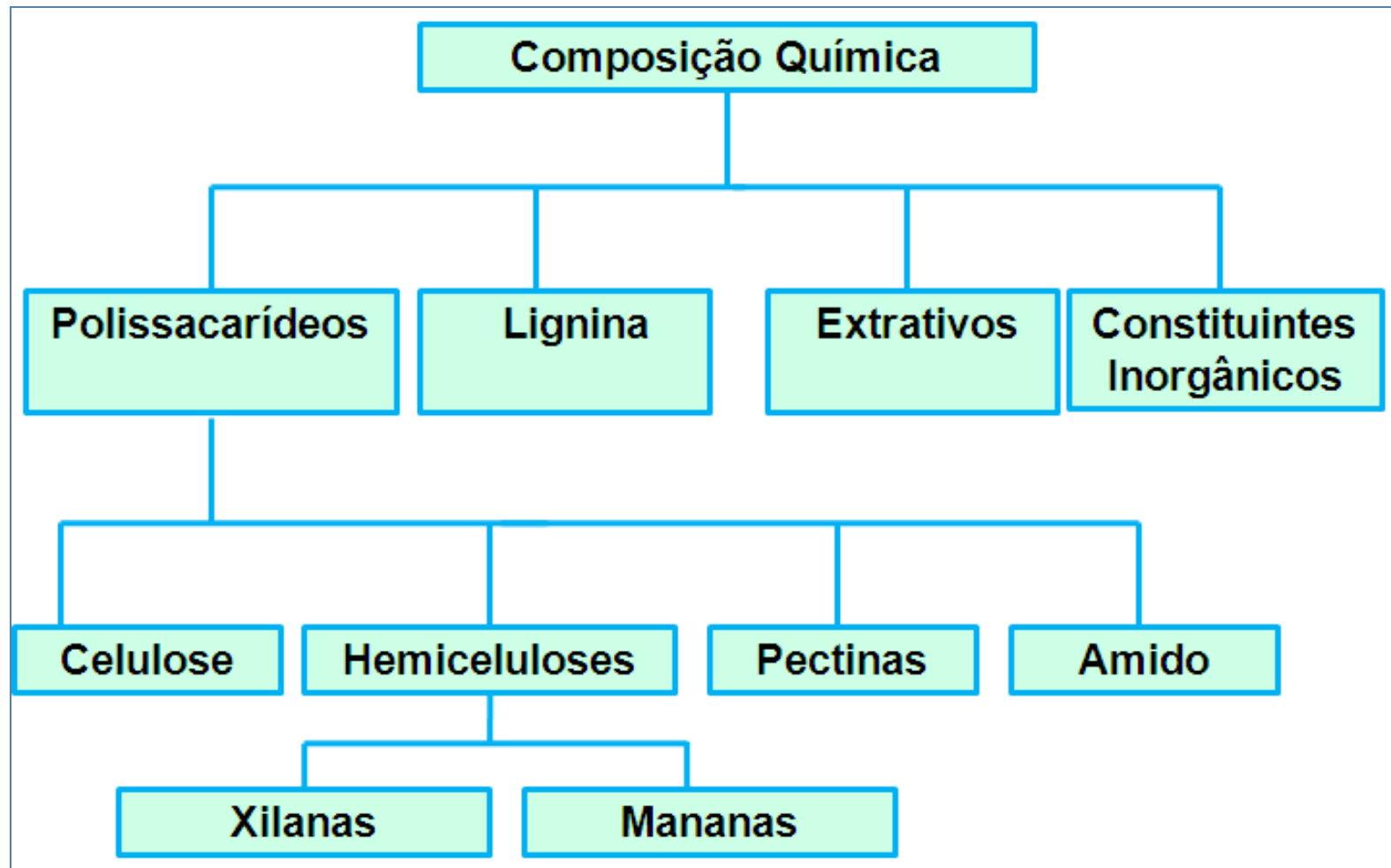


Características gerais da Madeira

A madeira é um material composto de células produzidas por uma árvore viva para suportar a copa, conduzir água e nutrientes dissolvidos do solo à copa, e armazenar materiais de reserva (principalmente carboidratos).



Madeira



Madeira: Características Gerais

- Constituída principalmente por macromoléculas de alto peso molecular;
- Macromoléculas difíceis de serem isoladas sem alterações significativas;
- Muitas substâncias químicas: + 5000 já identificadas (4000 terpenos e terpenóides);
- Comportamento químico não dedutível pela natureza individual dos seus componentes.

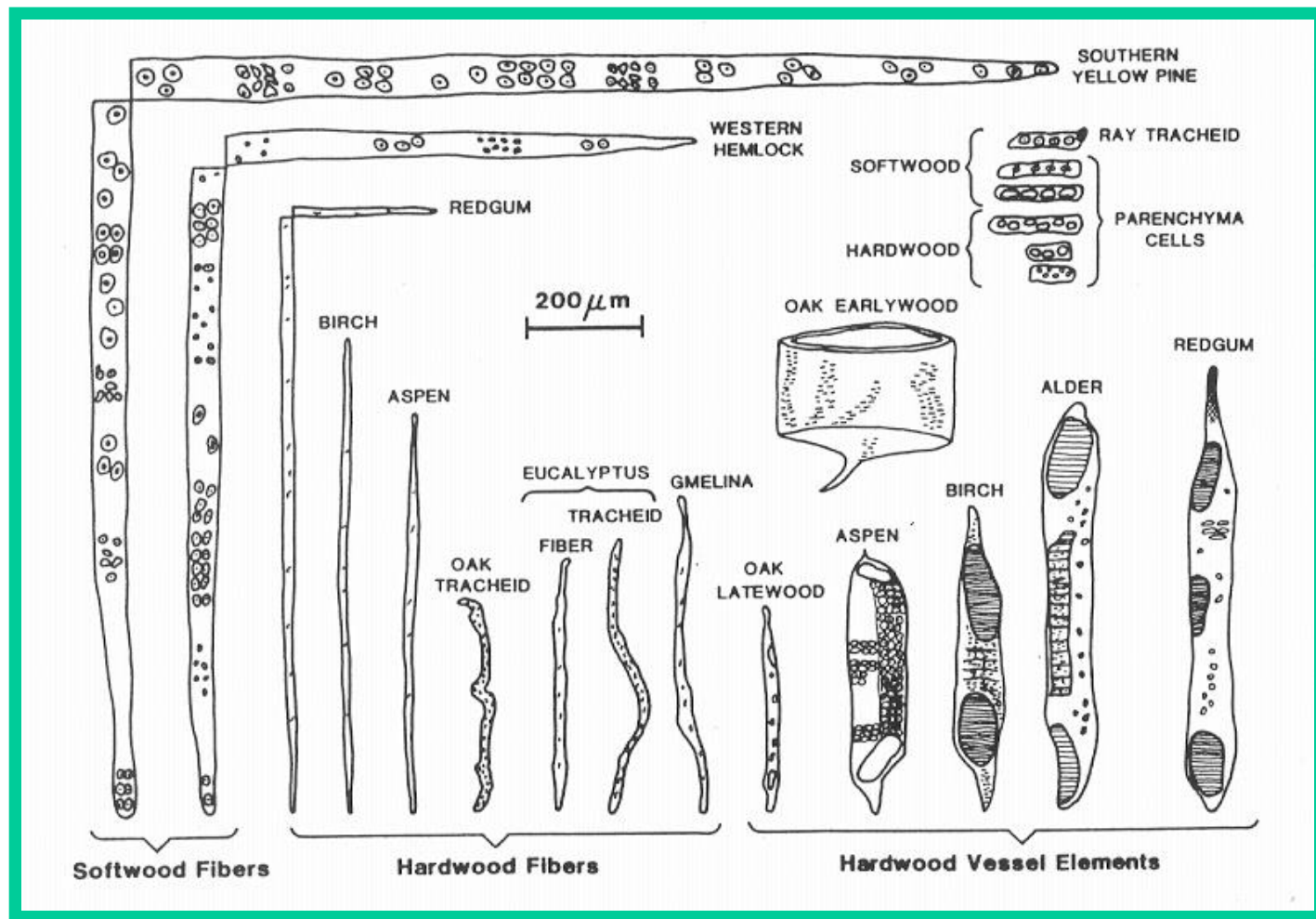


Composição elementar da madeira

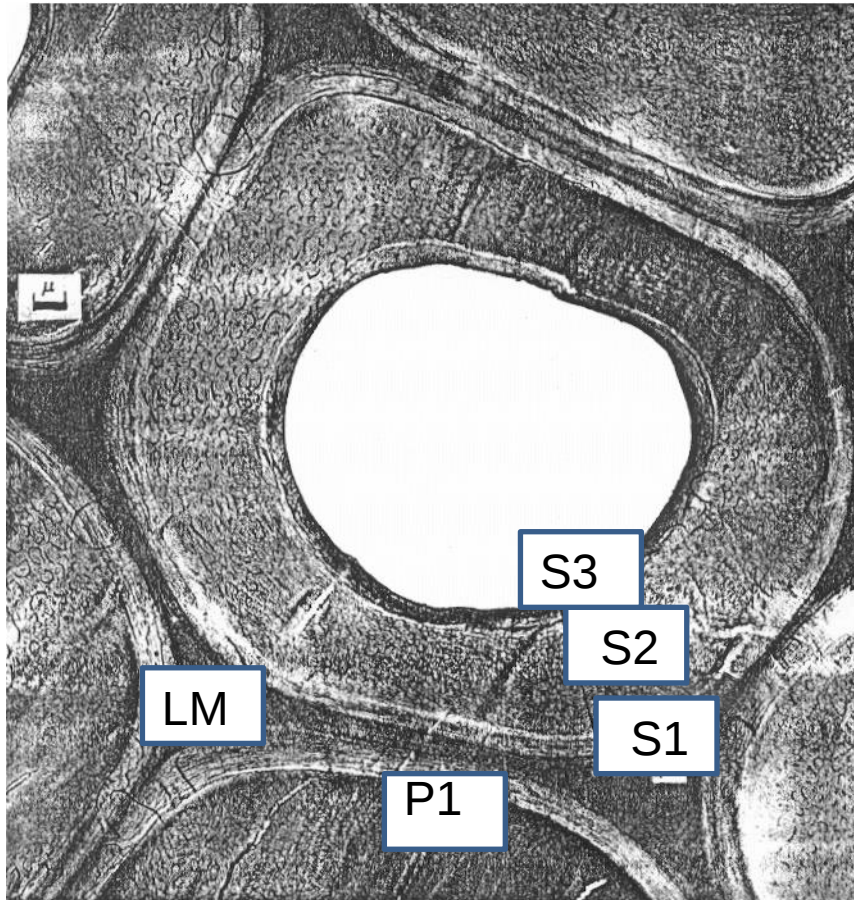
Constituinte %	Coníferas			Folhosas		
	Larix	Pinus	Abeto	Carvalho	Faia	Eucalipto
Carbono	49,6	50,2	50,0	49,2	48,9	48,9
Hidrogênio	5,8	6,1	6,0	5,8	5,9	5,6
Nitrogênio	0,2	0,2	0,2	0,4	0,2	0,2
Oxigênio	44,2	43,3	43,5	44,2	44,5	45,1
Inorgânicos	0,2	0,2	0,3	0,4	0,5	0,4



Principais Tipos de Células de Folhosas



Seção Transversal de Traqueóide de Conífera



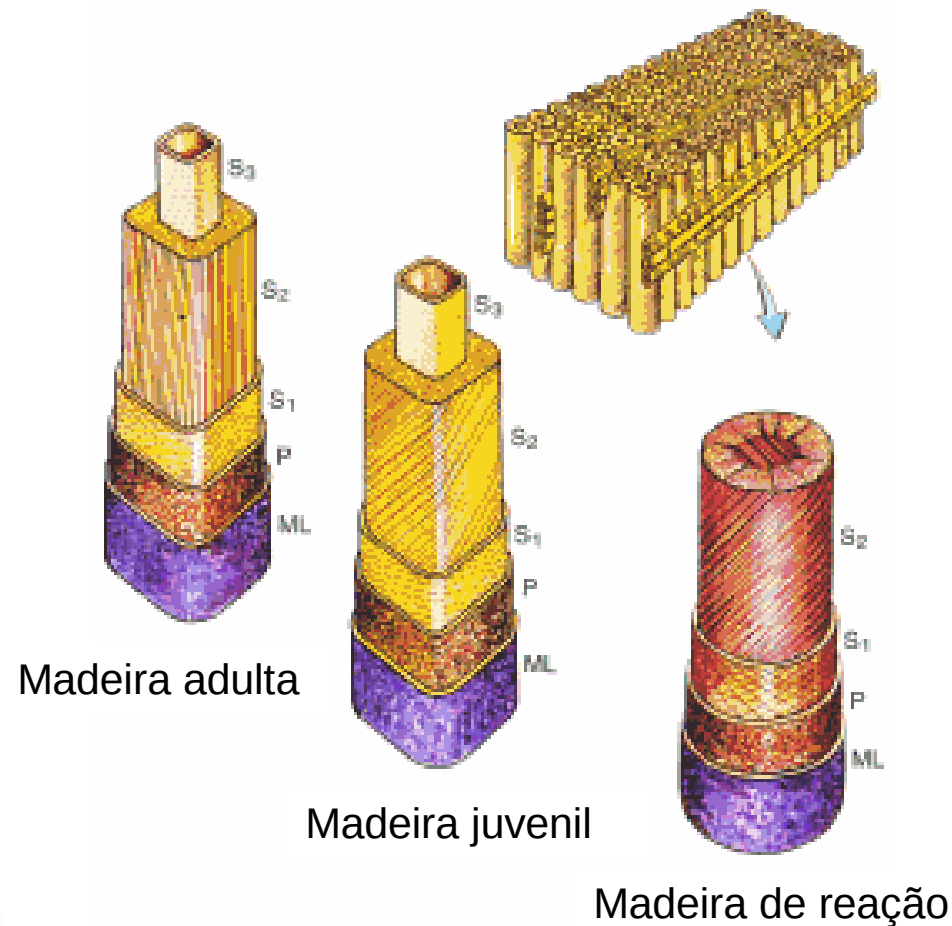
ML- Lamela média

P1 - Parede primária

Parede secundária
S1, S2 e S3 - Camadas
da parede secundária



Diferenças na ultraestrutura das paredes celulares



Camadas da Parede Celular

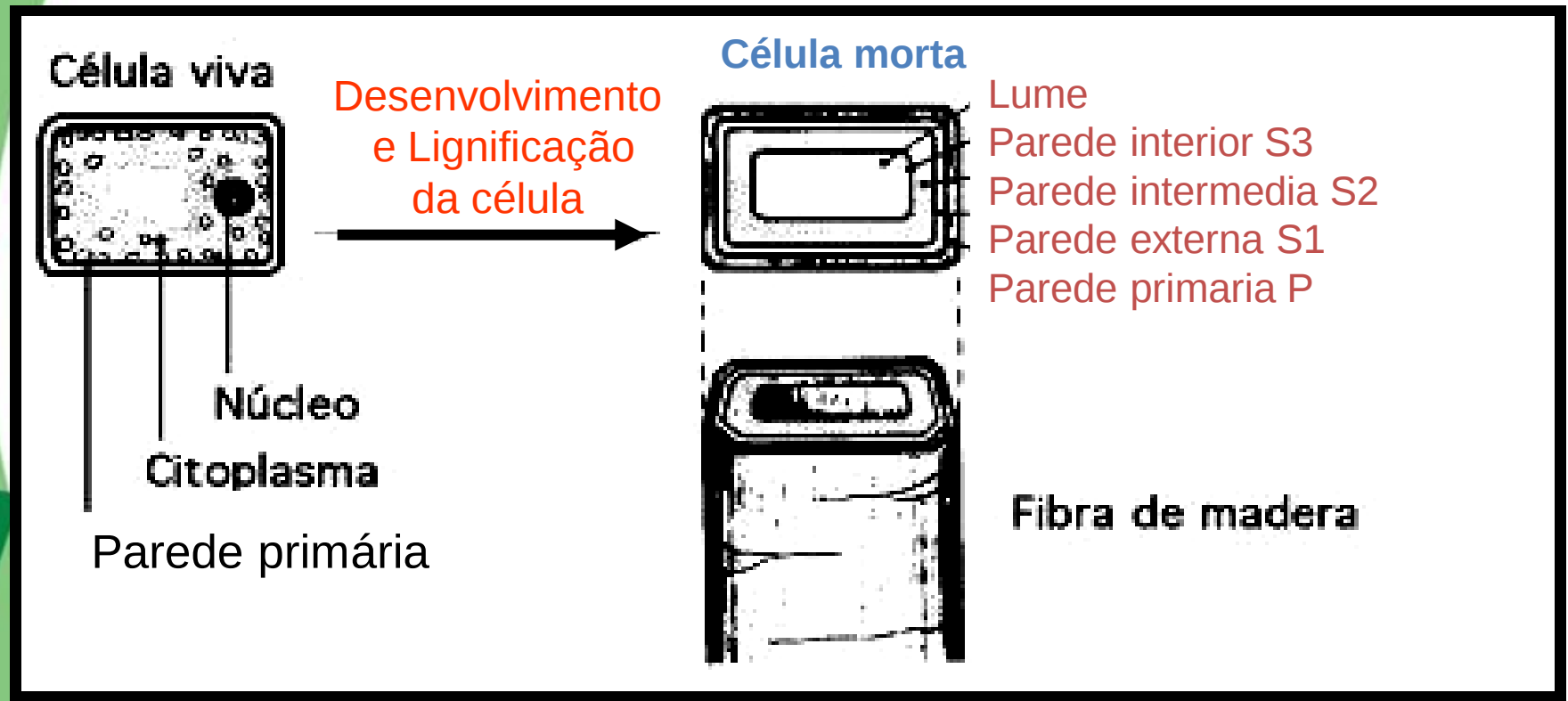
Camada	Espessura, μm	Composição
LM	0,2-1,0	lignina, pectinas
P	0,1-0,2	celulose, hemiceluloses, pectinas, proteínas
S1	0,2-0,3	celulose, hemiceluloses, lignina
S2	1,0-5,0	celulose, hemiceluloses, lignina
S3	0,1	celulose, hemiceluloses, lignina



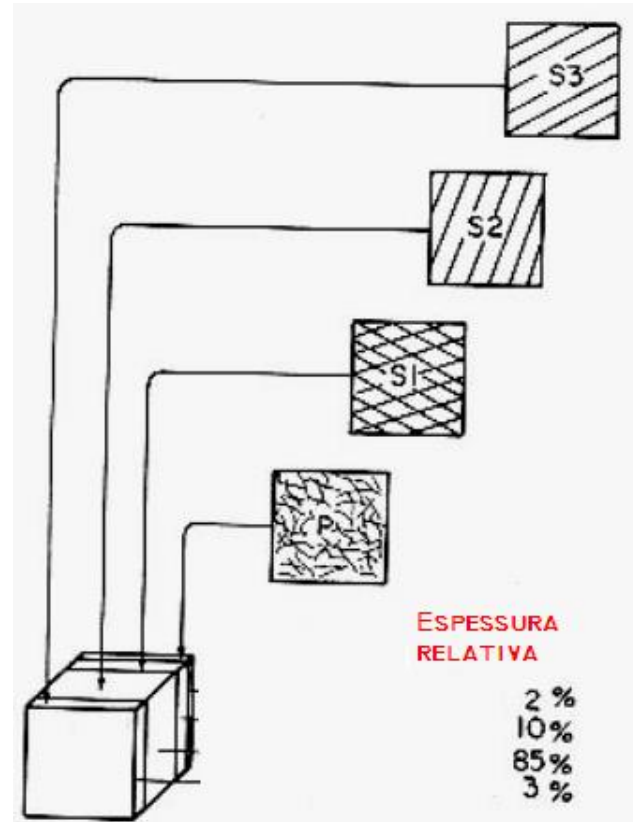
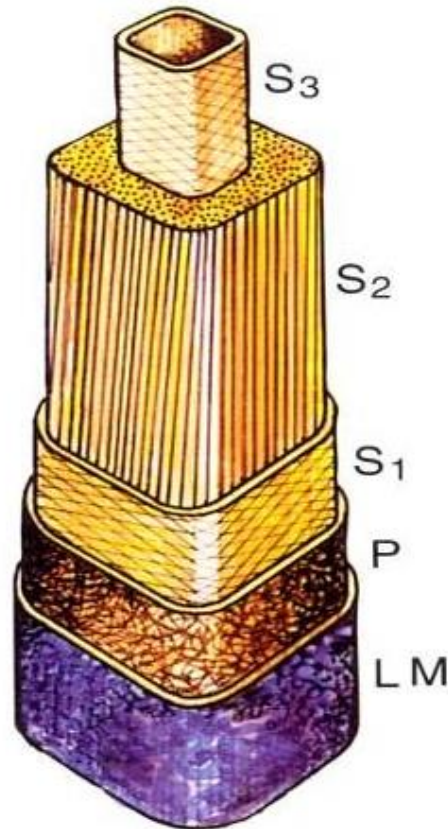
1. FORMAÇÃO DA PAREDE CELULAR



Esquema da Célula e como se constituem em fibras do tecido vegetal



Esquema da organização da parede celular

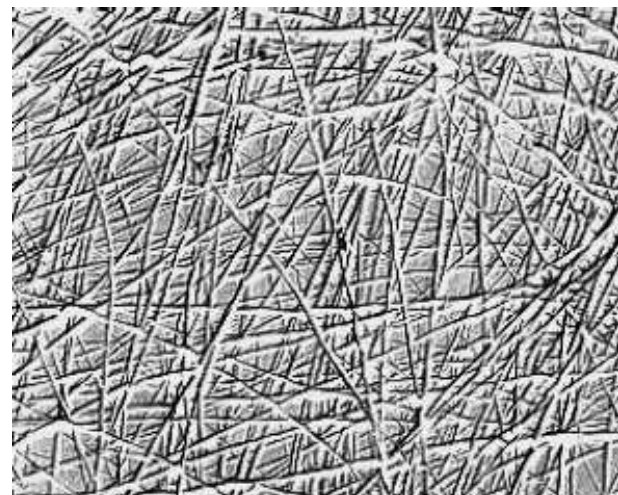
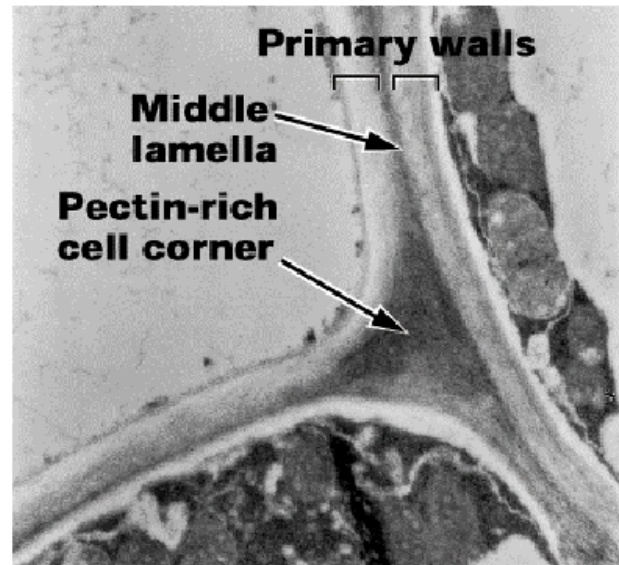


Pode-se observar as orientações microfibrilares, e a espessura relativa das camadas (não confundir com o volume proporcional)

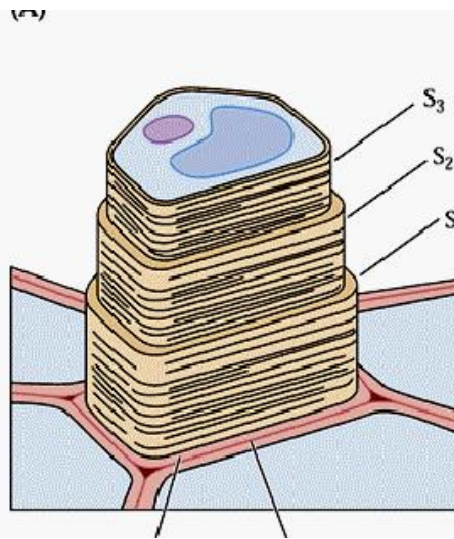


Parede Celular

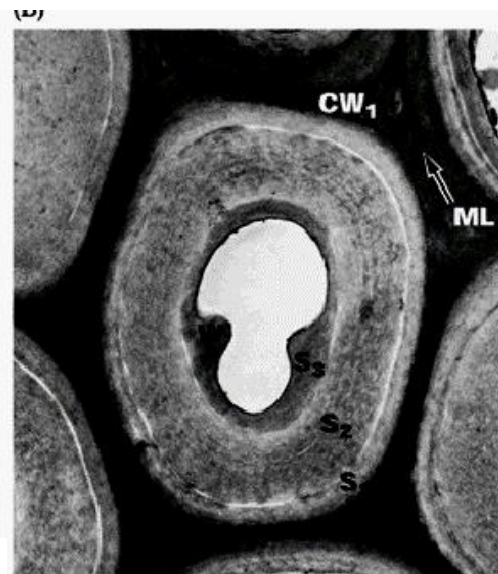
Estrutura exterior à membrana citoplasmática que confere em parte à célula a sua forma e funcionalidade e, aos tecidos, confere-lhes uma estrutura que permite às plantas atingir estatura e consistências diversas, a parede, por um lado, precisa ser rígida mas, por outro, precisa distender-se para permitir o crescimento da célula.



A parede celular modifica a sua estrutura e composição ao longo do ciclo de vida da célula:
A parede primária forma-se quando ocorre a divisão celular e aumenta de área durante a expansão celular (em alguns casos a mais de 1000X);

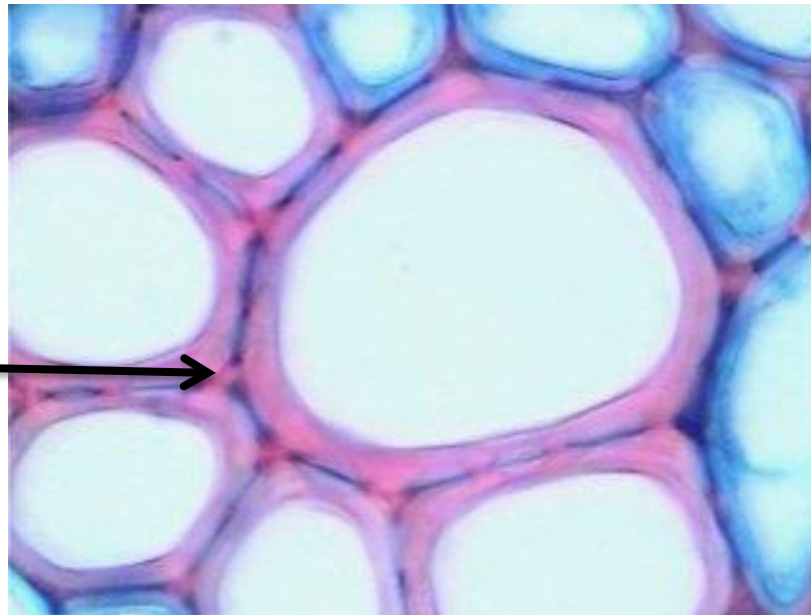


Parede primária Lamela média



- A lamela média forma a interface com as paredes celulares primárias de células vizinhas;
- Durante a diferenciação muitas células formam a parede celular secundária, que se caracteriza pela presença de lignina e conferindo rigidez, assim deixam de permitir o crescimento celular.

Lamela média

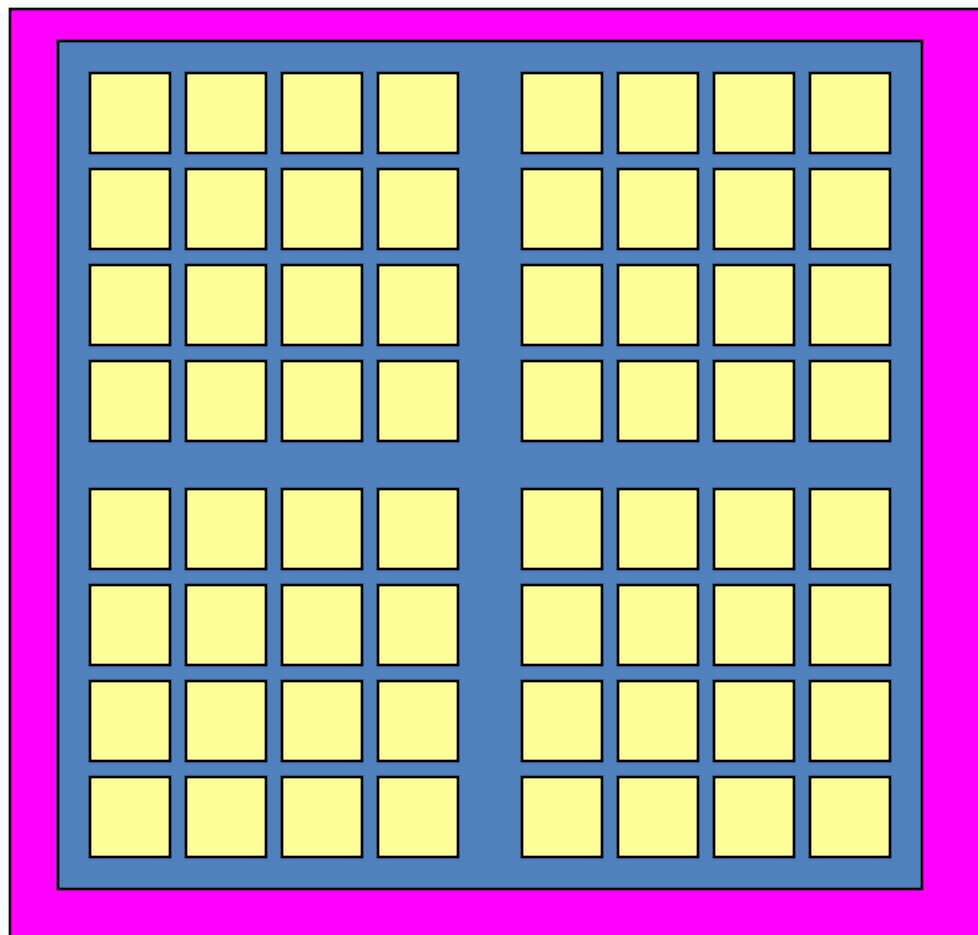


Parede celular: composição

- A parede é constituída por 90% de polissacarídeos e cerca de 10% de proteínas.
- Entre os polissacarídeos destaca-se a **celulose** que se constitui de moléculas em disposição ordenada e que pode ser vista como uma estrutura cristalina; uma fração frequentemente designada de **hemiceluloses** e uma **fração péctica** (estas duas últimas formam uma matriz onde estão embebidas as microfibrilas de celulose);
- As proteínas são de vários tipos, estando normalmente associados aos polissacarídeos;
- Deve-se também considerar a presença de compostos aromáticos, que serão de grande importância para a construção da estrutura primária e, especialmente, a estrutura secundária.



Representação da Parede Celular



Celulose

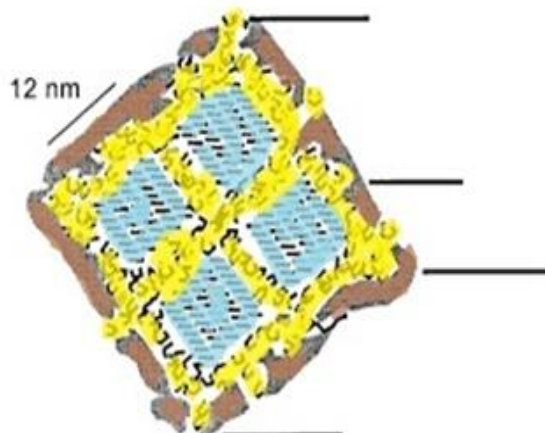
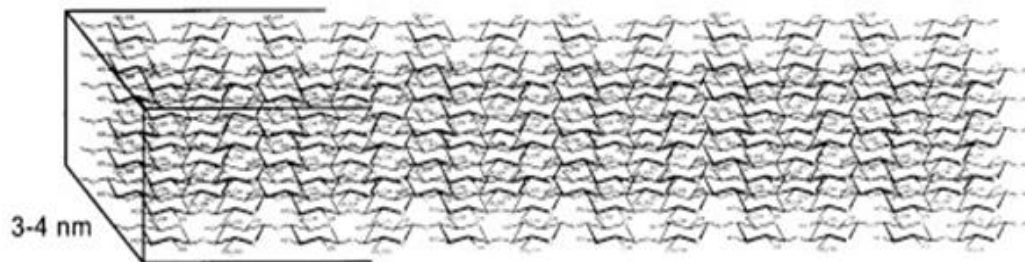
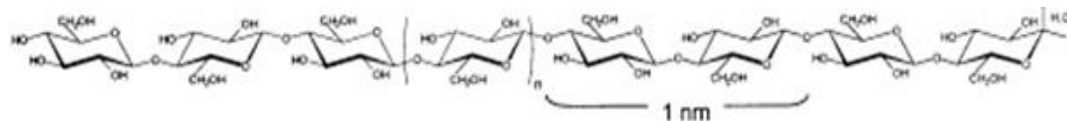


Hemiceluloses



Lignina





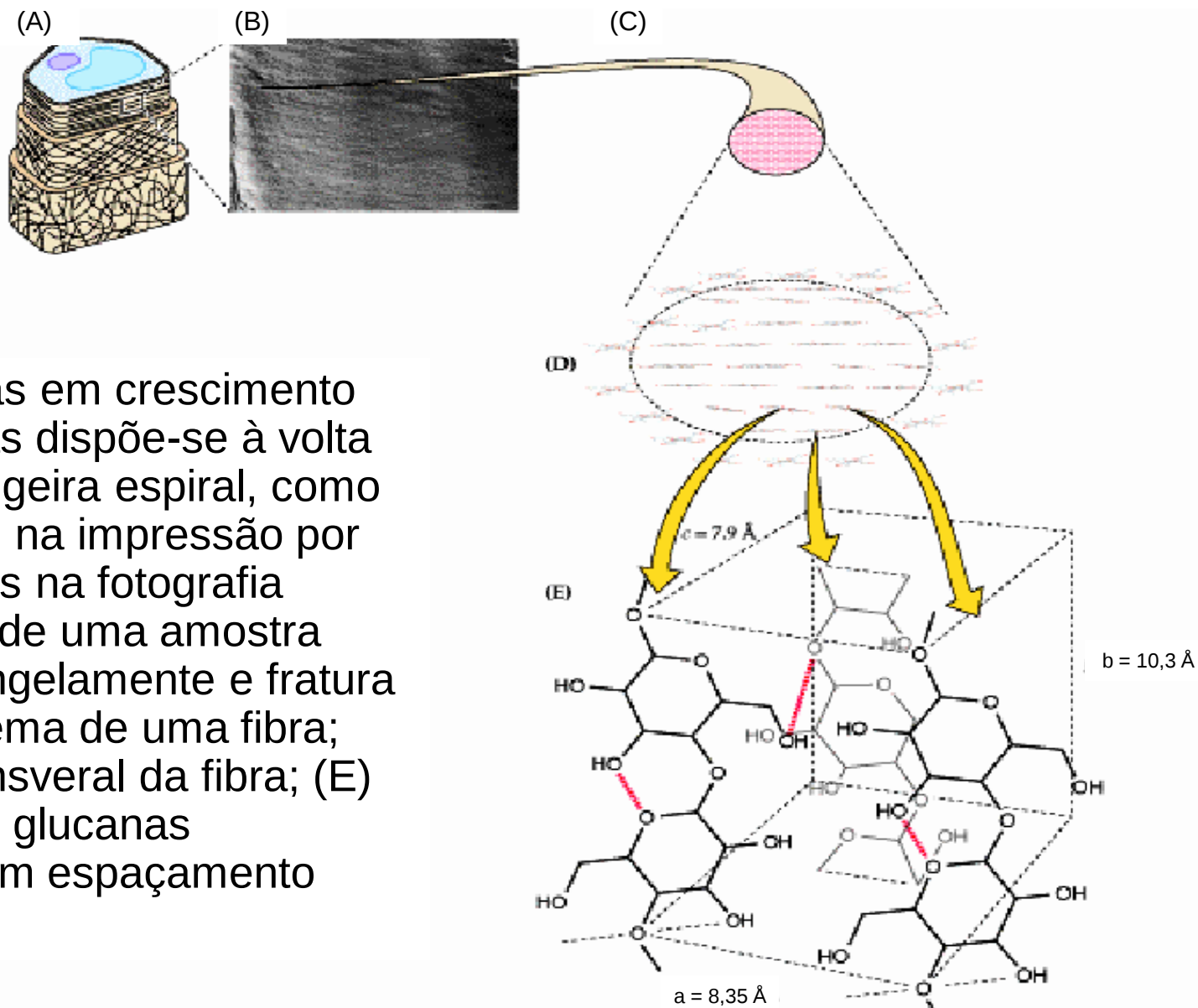
Molécula de celulose, com a indicação da unidade básica “celobiose”.

Arranjo da celulose na fibrila elementar (36 moléculas).

Cristalitos de celulose

Corte transversal de uma microfibrila, mostrando feixes de celulose embebidos em uma matrix de hemiceluloses e lignina.





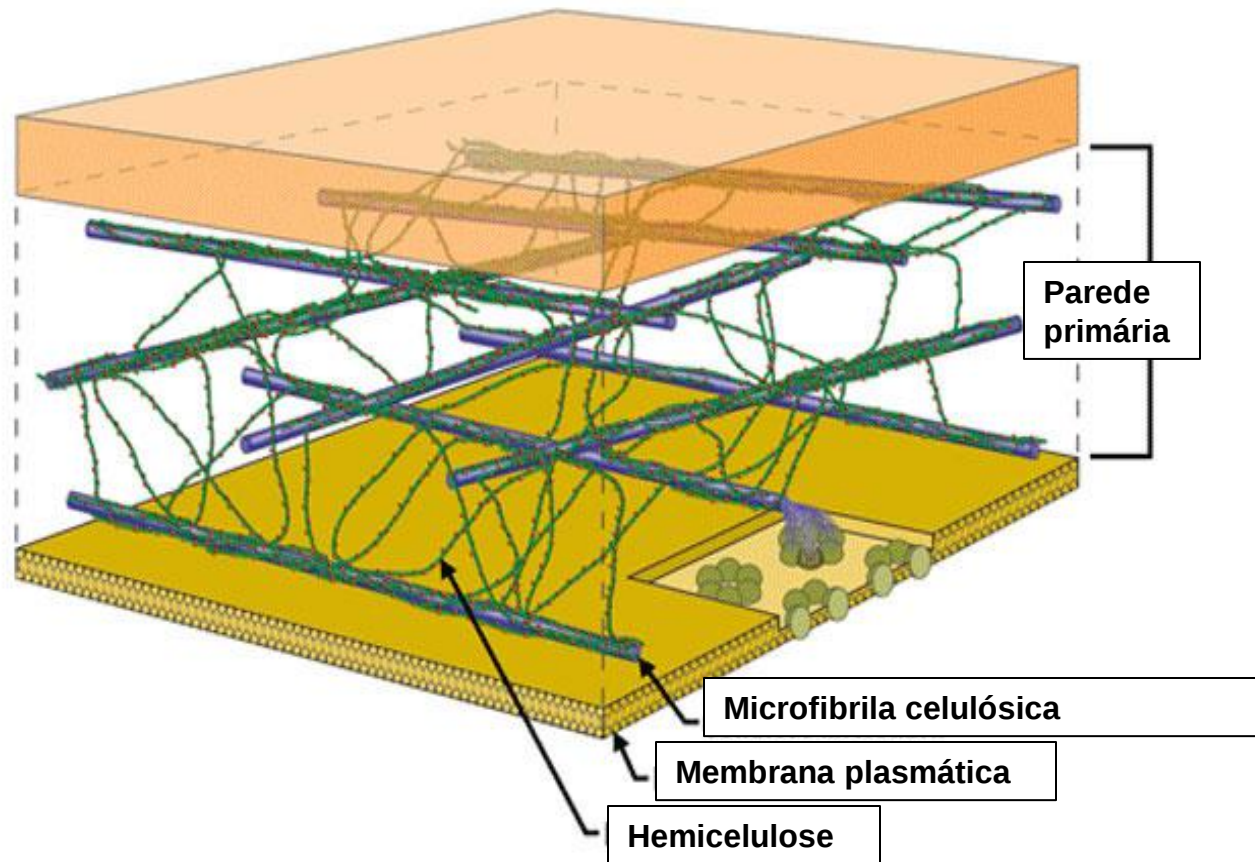
(A) Nas células em crescimento as microfibrilas dispõem-se à volta desta, numa ligeira espiral, como pode ser visto na impressão por estas deixadas na fotografia microscópica de uma amostra obtida por congelamento e fratura (B); (C) esquema de uma fibra; (D) seção transversal da fibra; (E) as cadeias de glucanas apresentam um espaçamento único entre si.

Arquitetura da parede celular

- A parede primária é constituída por 2 ou 3 redes de moléculas independentes mas interligadas.
- A estrutura base de celulose e glucanas interligadas encontram-se embebidas numa matriz de polissacarídeos da fração péctica.
- Na parede vegetal primária, existem dois tipos (I e II), que diferem entre si na sua composição química e estão associados a diferentes grupos de plantas.



Modelo da Arquitetura da parede primária

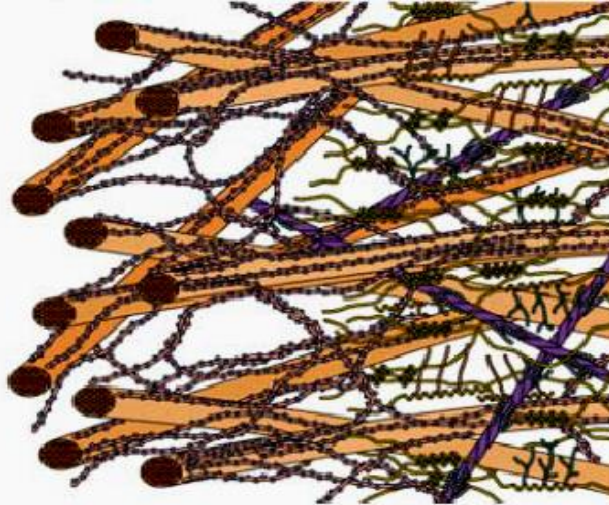


Paredes primárias tipo I

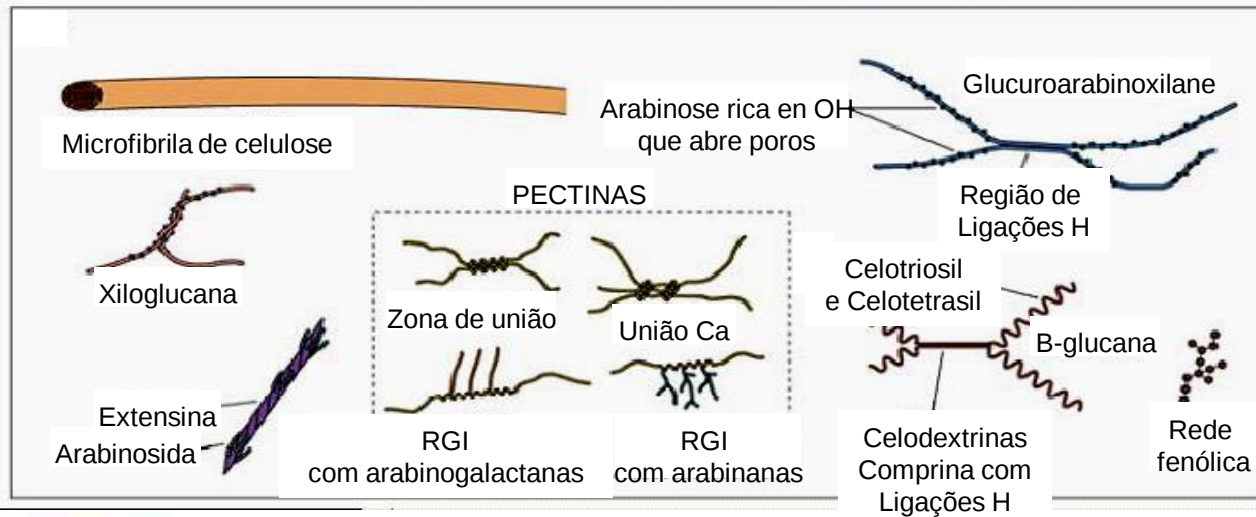
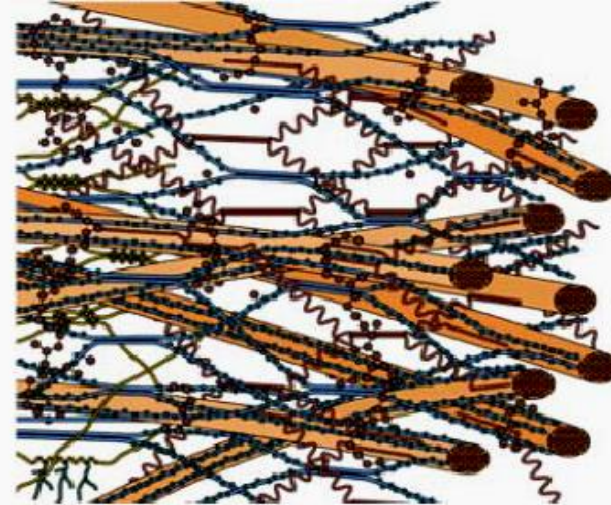
- As paredes celulares da maioria das plantas dicotiledôneas e várias monocotiledôneas contêm quantidades equivalentes de xiloglucanas e celulose.
- As xiloglucanas ocorrem em locais distintos da parede, ligando-se a glucanas expostas das fibras de celulose, posicionando-as entre si.
- A rede de xiloglucanas e celulose encontra-se embebida na matriz da fração péctica, que lhe conferirá, entre outras propriedades, uma certa porosidade.



Parede tipo I



Parede tipo II



Paredes primárias tipo II

- Nas bromeliáceas, palmeiras, ciperáceas e pastagens as paredes celulares contêm celulose do mesmo modo que no caso anterior; em vez das xiloglucanas, os principais polímeros que unem as fibras são as glucouronoarabinoxilanas (GAX);
- As GAX não ramificadas podem ligar-se por ligações de hidrogênio com as fibras de celulose ou entre si. Normalmente há poucos polissacarídeos da fração pécica.
- Apresentam poucas proteínas estruturais comparativamente com as paredes tipo I, mas podem ter fortes interligações com redes de fenilpropanóides, principalmente em células maduras.



Formação da Parede celular

- Muitos polímeros são modificados por esterificação, acetilação ou é lhes adicionada arabinose com vista a manterem-se solúveis durante o seu transporte, até que, posteriormente, esses processos sejam invertidos para serem incorporados na parede celular.
- Proteínas de arabinogalactanas, apesar de serem a maioria de material excretado nas vesículas, são minoritárias nas paredes celulares, servindo então como prevenção a agregações prematuras e diminuem a possibilidade de ocorrer reações enzimáticas até que o material excretado chegue à parede.



Formação da Parede celular

- A formação da parede efetua-se em meio aquoso e um dos elementos mais importantes da parede celular é a água, que por sua vez permite a passagem de íons e de moléculas através do apoplasto; a água também fornece o ambiente para o funcionamento de enzimas.
- O pH do espaço apoplástico deve estar por volta de 5,5 e não se sabe ainda se varia durante o crescimento celular.
- O diâmetro dos poros é normalmente na ordem de 4nm, devendo as moléculas maiores passarem através de poros de maiores dimensões ou então preferencialmente passam proteínas lineares, em vez das globulares.



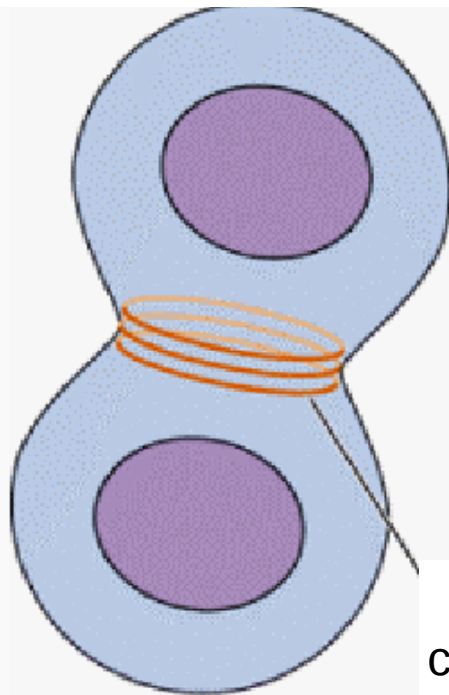
Formação da Parede celular

- As paredes celulares originam-se na placa celular; à medida que os núcleos completam a divisão na telofase, o fragmossoma, uma vesícula achatada que contém componentes da parede celular, é direcionada por uma estrutura do citoesqueleto designada de fragmoplasto.
- Os polissacarídeos não celulósicos da parede celular sintetizados no complexo de Golgi, fundem-se com a placa celular; esta cresce para o exterior até a membrana citoplasmática existente, criando-se assim duas células.



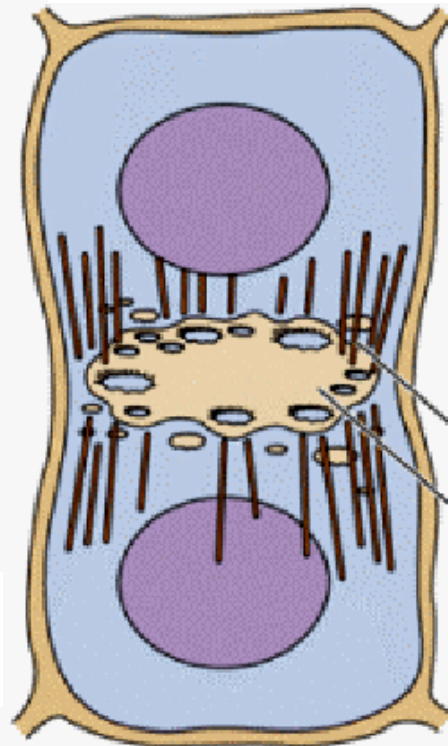
Divisão celular

(A) Célula Animal



Aneis
contráteis

(B) Célula Vegetal



Fragmoplasma

Placa celular

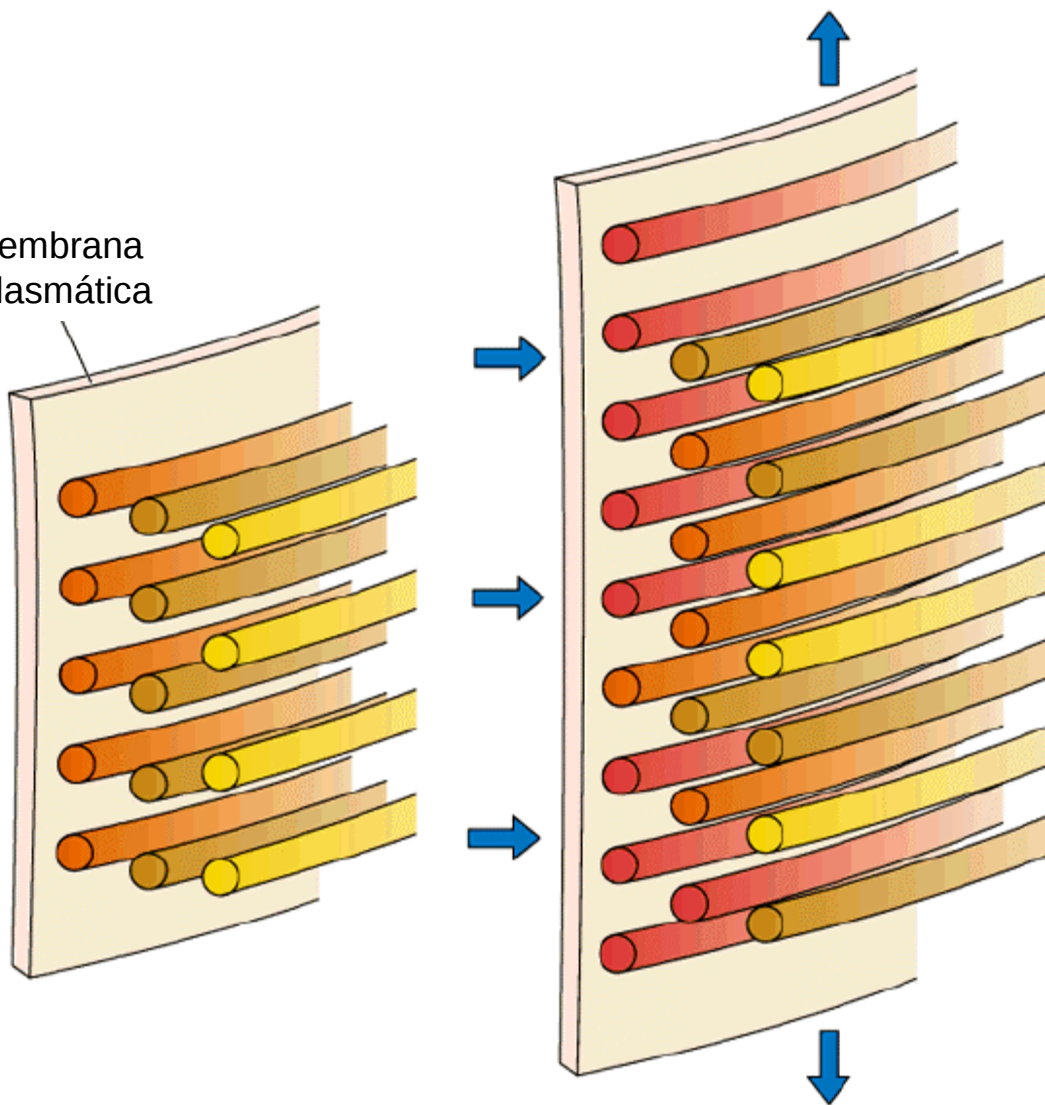


Crescimento da Parede celular

- Na expansão celular, a parede existente terá de alterar a sua arquitetura por forma a permitir a incorporação de novo material.
- A pressão osmótica do protoplasto deverá aumentar e manter-se elevada para promover a expansão celular.
- A estrutura da parede celular é extensível, ou seja, existem mecanismos que permitem a distensão bioquímica da matriz, o que permite a separação das fibras de celulose e inserção de novos polímeros
- Como as paredes podem expandir por várias vezes, mas mantendo a sua espesura, os processos de alongamento da parede e adição de novos elementos devem ser muito bem integrados.

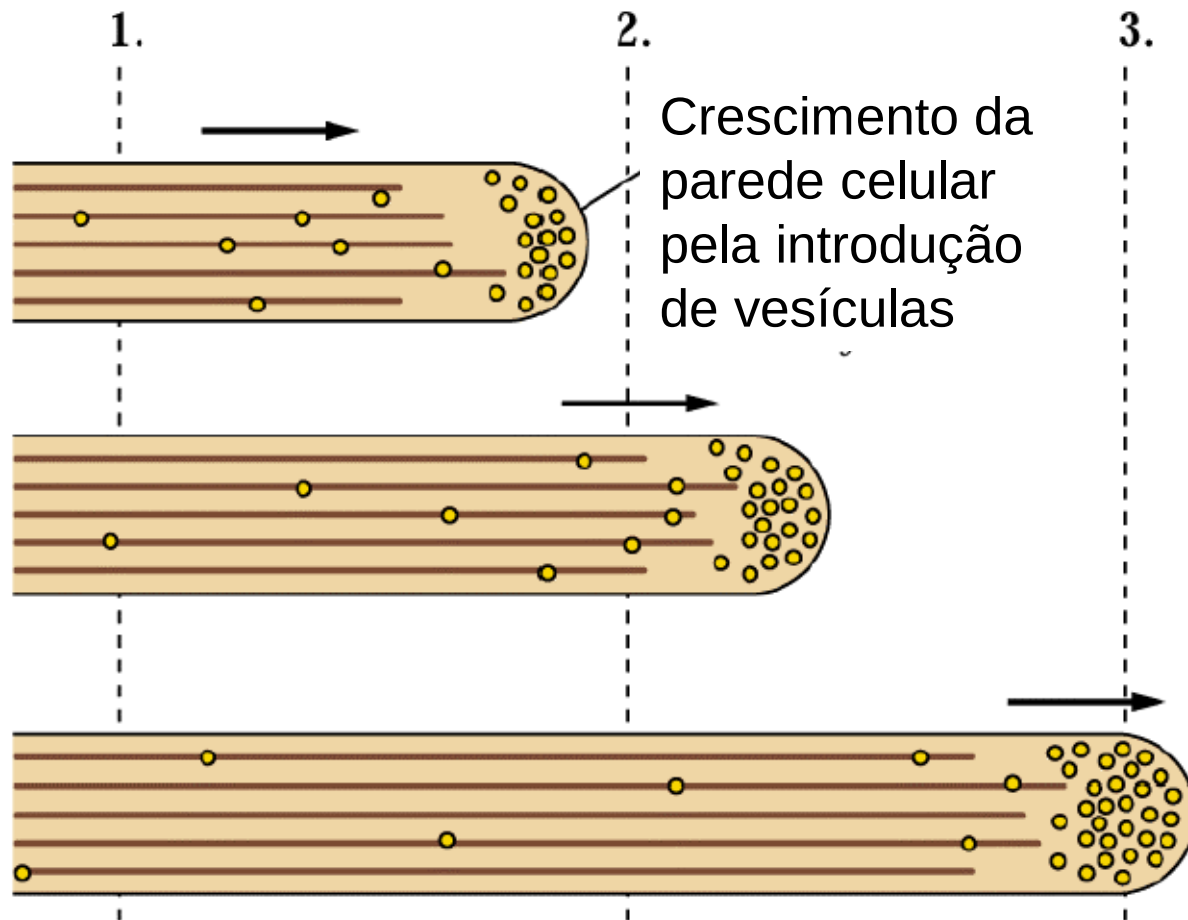


Membrana
Plasmática



O alongamento celular da parede ocorre com a adição de novo material, pois, se não houver adição de novo material a parede tenderia a se estreitar até sua ruptura, ou se não houvesse alongamento da parede, esta engrossaria com a adição de novos polímeros.

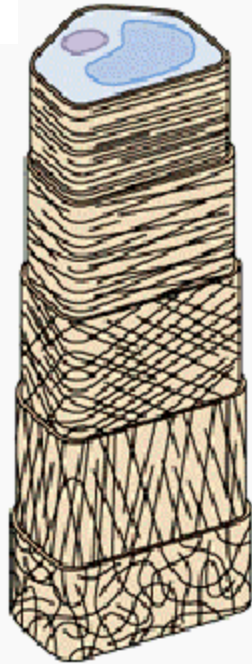




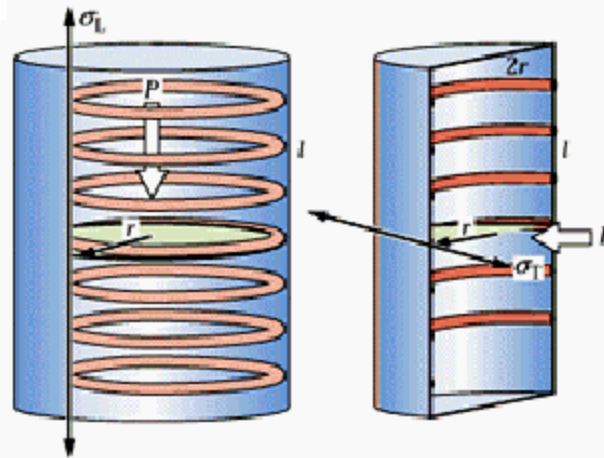
O ritmo de crescimento é determinado pela taxa de adição e deposição de vesículas (transporte pela actina) nas extremidades.



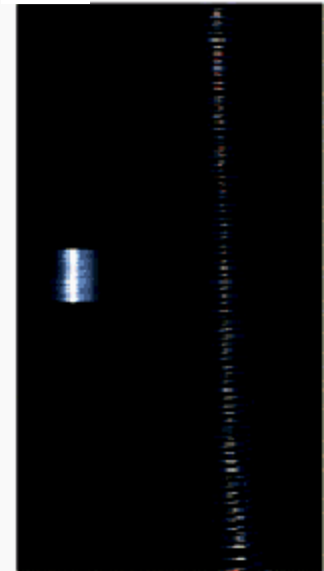
(A)



(B)

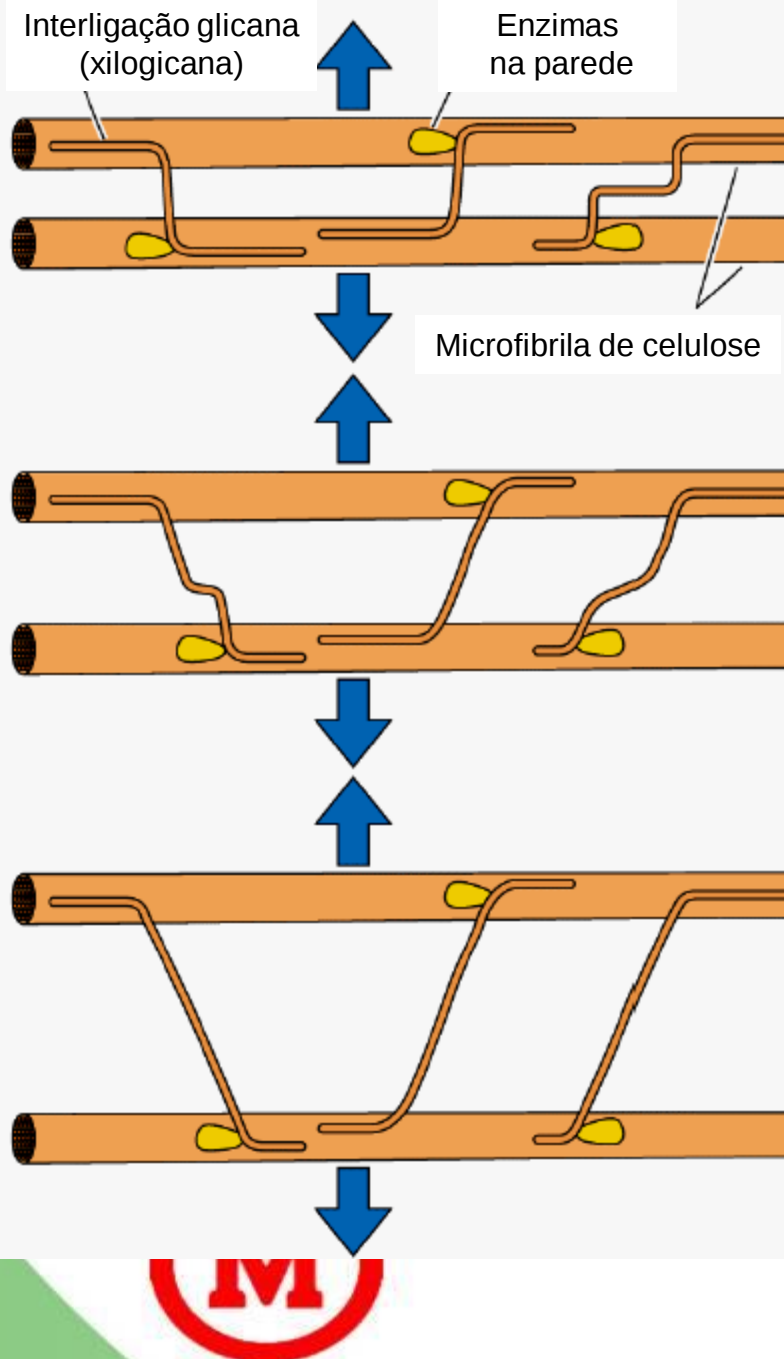


(C)



À medida que as paredes se alongam, as fibras reorientam-se passivamente de uma direção transversa na parede interior para uma longitudinal na parede exterior. A pressão hidrostática desenvolvida pelo protoplasto sofre a resistência da parede celular e a força para afastar as fibras é superior à pressão osmótica dentro da célula (tanto maior quanto o $\varnothing$ da célula e quanto menor for a espessura da parede), tornando-se essa força maior quando a célula se alonga (tornando-se cilíndrica).





O processo de relaxar a parede quando esta está sujeita a forças que a estendem é a base da expansão celular: quando uma parede sofre um aumento de turgescência da célula, esta é exercida de forma homogênea na fibra sendo suportada pelas glucanas que interligam as fibras; se algumas dessas glucanas são hidrolizadas, as paredes relaxam temporariamente e a célula expande, reequilibrando-se a pressão dentro e fora da célula.

Após o crescimento, a forma da parede deve ser fixada pelos seus componentes

- Após o alongamento celular, as paredes primárias devem manter a sua nova forma ao tornarem-se menos extensíveis.
- As glicoproteínas ricas em hidroxiprolina (por ex. as extensinas) deverão participar na fixação da forma da parede, provavelmente por criarem uma matriz extra que a fortalece.
- As proteínas ricas em prolina têm sido apontadas como sendo auxiliares da ligação de extensinas com os principais constituintes da parede celular.
- A contribuição de compostos fenólicos para a fixação da forma da parede também tem sido sugerido.

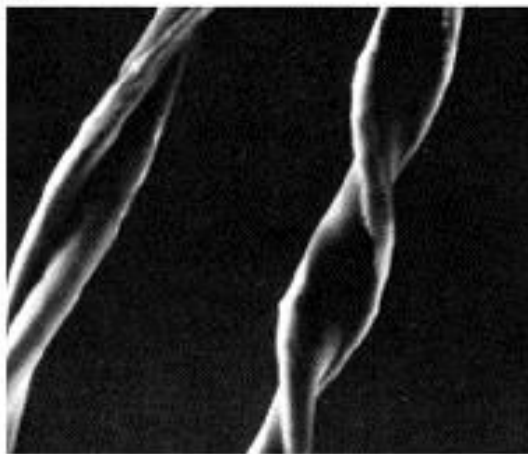


Parede celular secundária

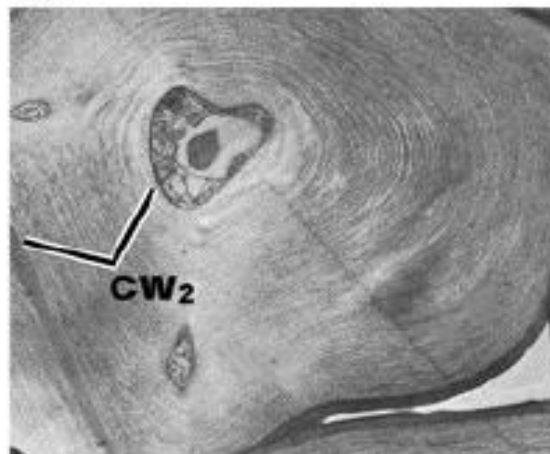
- Para muitas células, a diferenciação está associada à formação de uma parede celular secundária, junto à membrana citoplasmática, ao lado da parede primária e após o alongamento celular.
- As paredes secundárias podem ter formas e composições muito diversas, como por exemplo as fibras de algodão, que consistem em $\approx 98\%$ de celulose, e células como esclerídeos e tecidos vasculares, cujas paredes secundárias se tornam muito espessas, sendo também compostas predominantemente de celulose.
- A parede secundária pode também ter outros constituintes, como polissacarídeos não celulósicos, proteínas e compostos aromáticos como a lignina.



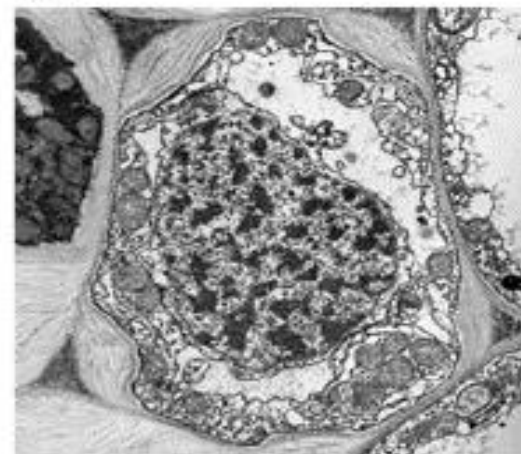
(A)



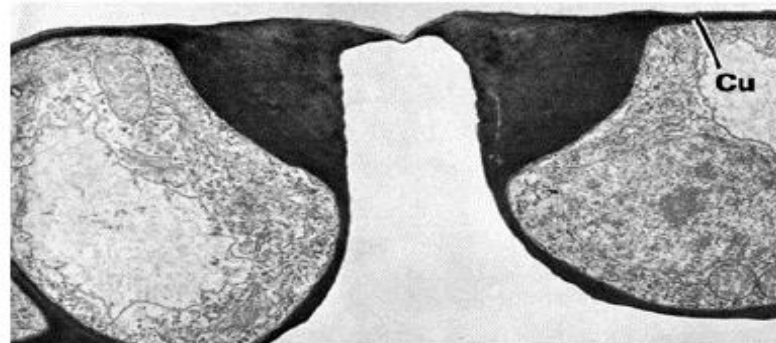
(B)



(C)



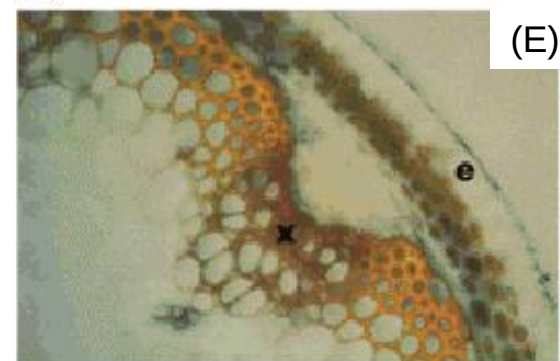
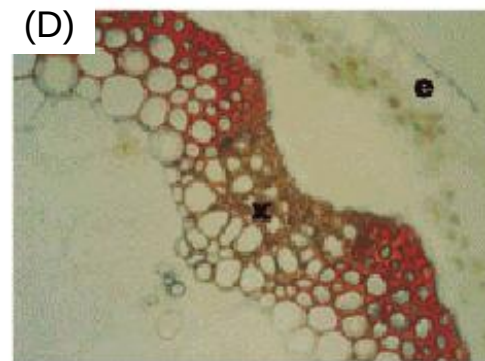
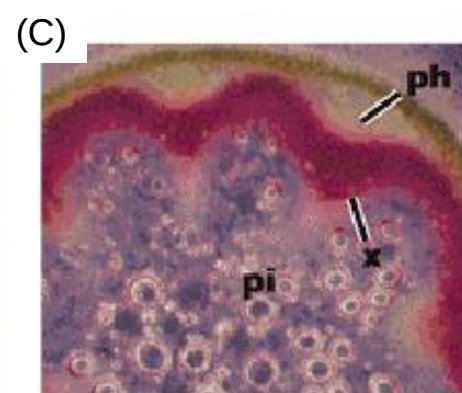
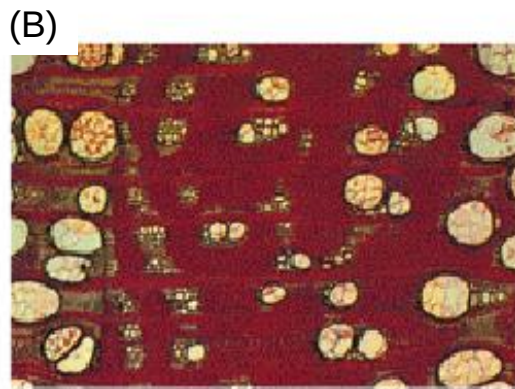
(D)



(A) A Parede secundária encolhe na maturação para dar origem à forma achatada e helicoidal da fibra de algodão;
(B) A parede secundária praticamente enche o lúme de uma célula da pera;

(C e D) Células guarda dos estomas com uma parede tão estruturada que lhes permite dar a forma para controlar a abertura e fechamento dos estomas (note-se a existência de uma cutícula, composta de cera e substâncias fenólicas, o que diminui a evaporação da superfície celular).





(A) Lignina visualizada com fuccina ácida nos tecidos vasculares das folhas de *Arabidopsis*. (B) xilema do caule de *Robinia pseudoacacia* corado por florogucinol, assim como (C) as fibras extraxilématicas da inflorescência de *Arabidopsis*; (D) reagente de Mäule que reage com lignina síringil (essencialmente de álcool sinapílico) dando a cor vermelha, e com lignina guaiacil (essencialmente de coníferas) dando a cor amarela (E) vista em mutantes de *Arabidopsis* incapazes de sintetizar lignina síringil.

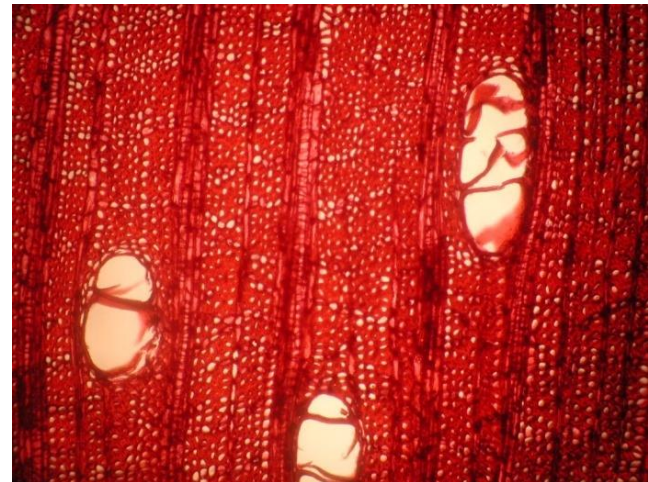
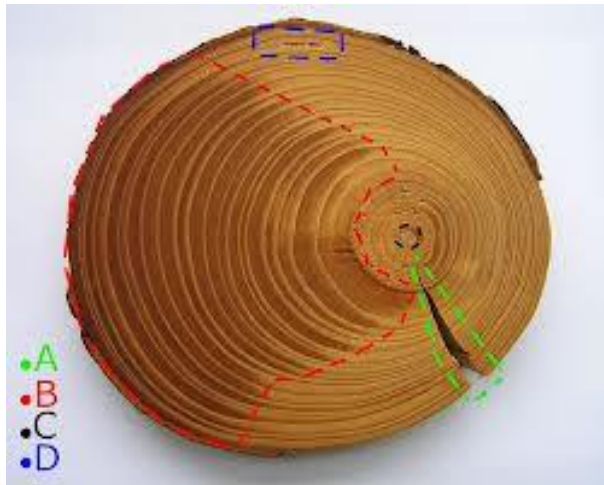


2. Análise Química da Madeira



Composição variável da madeira

- Entre classes : coníferas x folhosas x gramíneas
- Entre gêneros : *Picea spp* x *Pinus spp*; *Eucalyptus* x *Acacia* x *Bétula*
- Dento do gênero: *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus globulus*
- Dentro da Espécie
 - diferentes clones de *E. grandis*



Composição variável da madeira

- Dentro da mesma árvore
 - base → topo
 - medula → casca
 - cerne → alburno
 - lenho inicial → lenho tardio
 - Madeira juvenil → adulta
 - Crescimentos anormais
 - madeira de compressão (coníferas)
 - madeira de tração (folhosas)
- Dentro da mesma fibra - paredes
- Variações do clima, do solo e da idade também afetam a química da madeira,
 - Clima tropical x clima temperado; Precipitação; Físico-química do solo; Adubação, etc.



Análise química da madeira

1	2	3	4
• Holocelulose • Lignina na madeira (lignina ácida) • Extrativos (extração com solventes) • Cinzas na madeira	• α-celulose • Polioses A e B, lignina residual. • Lignina na madeira (ácida e ácida solúvel). • Substâncias solúveis em solventes. • Substâncias solúveis em água. • Cinzas na madeira	• Celulose, mais xilanas, mananas, pentosanas. • Polioses residuais na celulose. • Lignina na madeira. • Extrativos em éter, álcool, à vapor, em água fria e quente. • Cinza na madeira.	• Glucose • Galactose • Arabinose • Xilose • Rhamnose • Ácidos urônicos • Acetil • Lignina na madeira • Gorduras, ceras, graxas, taninos, fenóis, terpenos, proteínas, monossacarídeos, oligossacarídeos, substâncias pécnicas. • Cátions, • Ânions.

Problemas da Análise

- A análise química da madeira compreende a determinação da composição da madeira, bem como a extração, purificação e caracterização de seus constituintes.



Problemas da Análise

- A madeira sendo um material natural requer procedimentos e métodos próprios na sua análise, e também das substâncias a ela relacionadas, que diferem dos métodos clássicos da química analítica.



Problemas da Análise

- Os métodos de análise da madeira são mais ou menos normalizados.
- Uma distinção pode ser feita entre métodos que são principalmente utilizados na pesquisa científica e aqueles aplicados na produção industrial e no controle de produtos derivados, tais como polpa, etc. Podem diferenciar no que se refere a precisão requerida e no objetivo especial da análise.



Problemas da Análise

- A principal dificuldade na análise geral da madeira não é o número de componentes, os quais são muito diferentes na sua composição química e comportamento, mas antes no fato de que as macromoléculas da parede celular se encontram numa associação ultraestrutural e química muito íntima.



Análise química da madeira

- Tem-se assim para a madeira, a chamada análise somativa que pode ser feita para se verificar exatamente como os componentes individuais são separados e determinados.
- Em qualquer caso o objetivo de uma análise satisfatória é a soma de aproximadamente 100% para todos os componentes determinados.
- Valores entre 98 e 102% são geralmente aceitáveis.



Análise química da madeira

Análise Somativa:

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



Composição geral da Madeira (%)

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



Exemplos de Madeira de Folhosas

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



Composição dos Componentes Principais

- **Celulose**
 - **Glucose**
- **Hemiceluloses:**
 - **Xilanas**
 - Xiloses
 - Arabinoses
 - Grupos acetila
 - Grupos de ácidos urônicos
 - **Mananas**
 - Glucoses
 - Manoses
 - Grupos acetila



Composição dos Componentes Principais

- **Ligninas**
 - Guaiacila
 - Co-polímero Siringila-Guaiacila
- **Extrativos (materiais acidentais)**
 - Mais de 5000 compostos identificados
- **Inorgânicos**
 - Mais de 50 elementos identificados



Exemplos Composição das Xilanas Folhosas

Componente	<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



3. Reações químicas da madeira



Reações químicas da madeira

- 1. Ação de solventes neutros
- 2. Ação de ácidos
- 3. Ação de bases
- 4. Ação de sais
- 5. Agentes oxidantes
- 6. Agentes redutores
- 7. Hidrogenação
- 8. Formação de Ésteres e Éteres
- 9. Decomposição térmica da madeira



1. Ação de solventes neutros

- A madeira não é atacada em temperatura ambiente por solventes neutros e água fria, os quais solubilizam somente substâncias extrativas.
- Esta extração é relativamente rápida se a madeira for reduzida a pequenos pedaços, e a quantidade de substâncias extraídas não aumenta de forma significativa depois de certo tempo, mesmo utilizando-se novas quantidades do solvente.



Ação de solventes neutros

Dissolvem somente extrativos em temperatura ambiente;

Solventes: A ação de solventes orgânicos neutros é pouco influenciada pela temperatura até 100°C; acima de 150°C, podem dissolver quantidades substanciais de lignina (ex: processo Alcell)



Ação de solventes neutros

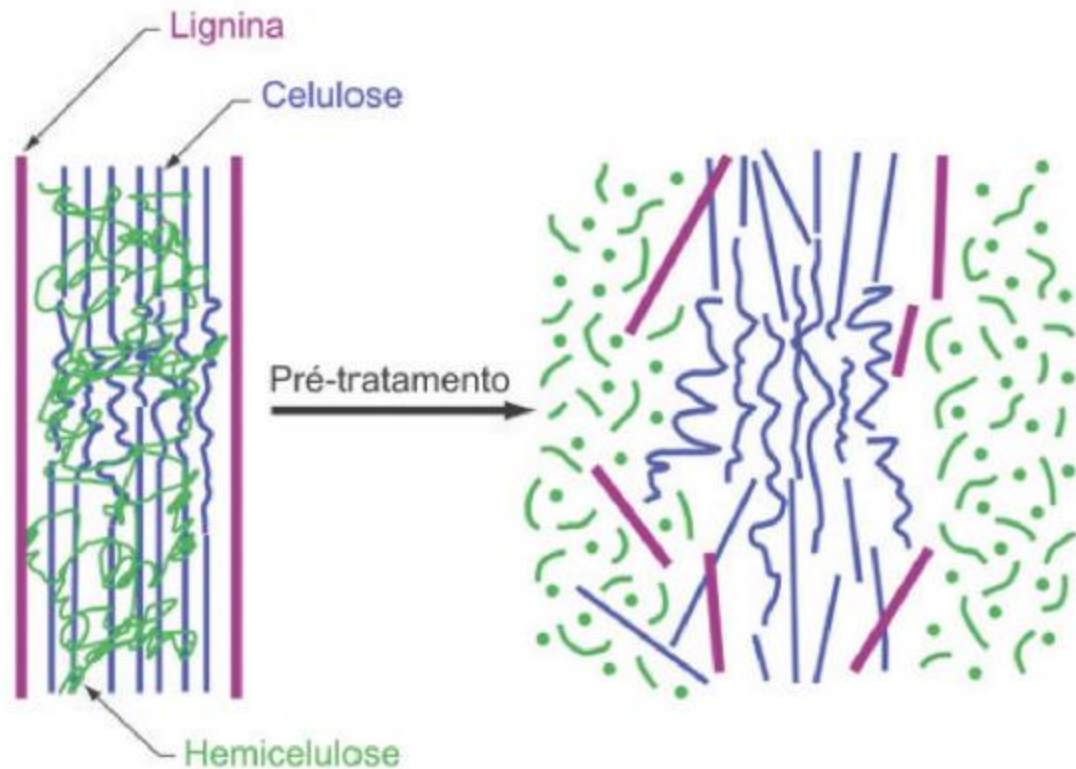
Água: A água hidrolisa grupos acetila gerando ácido acético (pH 3,5-4,5)

- Em altas temperaturas, ocorre hidrólise de lignina e de carboidratos:
- Processo por Explosão a Vapor;
- Pré-Hidrólise Kraft p/ Polpa Solúvel;



Ação de solventes neutros

Água: Alterações estruturais do complexo celulose-hemicelulose-lignina determinadas pelo pré-tratamento



2. Ação de ácidos

Ácidos diluídos: em temperatura ambiente, a madeira é resistente.

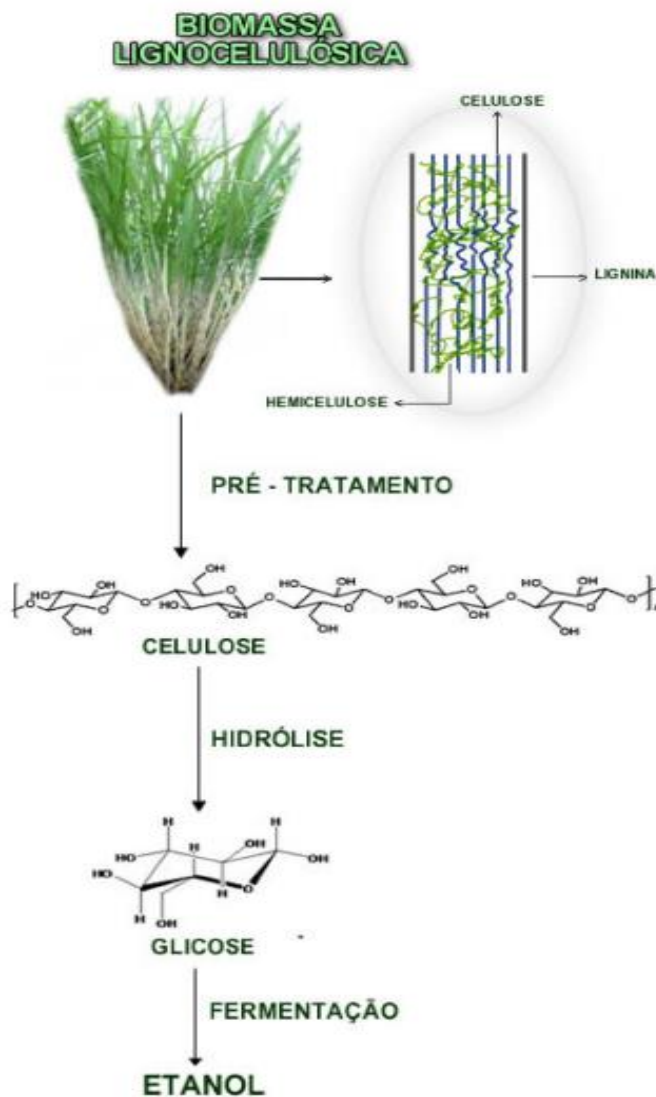
Em temperaturas elevadas, ocorre hidrólise de carboidratos e lignina (ex. processos ácidos de polpação - sulfito, bissulfito, etc.)

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%.



Exemplo: produção de Etanol



Ação de ácidos

- Hidrólise da madeira por processos comerciais, fornecem açúcares que são comercialmente recuperáveis para fins de alimentação, ou utilizados para produção de leveduras, ou ainda para fermentação e obtenção de etanol.
- Em tais processos os custos dos ácidos são fatores importantes, e são geralmente utilizados ácidos diluídos.



3. Ação de 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 carboidratos, lignina e extrativos (ex: polpação soda e kraft):
 - Hidrólise alcalina de ligações glicosídicas e reações de despolimerização terminal nos carboidratos;
 - Clivagem de ligações éter da lignina;
 - Saponificação de extrativos



Ex. 100 kg Madeira *Eucalyptus grandis*

MADEIRA

Extrativos 2,1 kg	Ligninas 26,7 kg	Hemiceluloses 21,0 kg	Celulose 50,2 kg	Cinzas 0,4 kg
-----------------------------	----------------------------	---------------------------------	----------------------------	-------------------------

Cozimento Kraft kappa 16, Rendimento 50%

FIBRAS MARRONS (50 kg)

Extrativos 0,25 kg	Ligninas 0,75 kg	Hemiceluloses 8,0 kg	Celulose 41,0 kg	Cinzas 0,1 kg
------------------------------	----------------------------	--------------------------------	----------------------------	-------------------------

PERDAS

Extrativos 88%	Ligninas 97%	Hemiceluloses 62%	Celulose 18%	Cinzas 75 %
--------------------------	------------------------	-----------------------------	------------------------	-----------------------



Ação de bases

- Soluções de bases fortes (NaOH, KOH, Ca(OH)_2) dissolvem uma quantidade considerável de constituintes da madeira mesmo à temperatura ordinária. Soluções de NaOH são indicadas para remover pentosanas de folhosas (80°C).
- O tratamento da madeira com NaOH (100°C) remove algumas substâncias aromáticas, tais como vanilina, siringilaldeído, etc.



4. Ação de sais

- Soluções aquosas de sais, à temperaturas de até 100°C, tem efeito quase idêntico ao da água.
- Soluções aquosas de xilenosulfonato de sódio, salicilato de sódio e benzoato de sódio, dissolvem a maior parte da lignina de folhosas e menor quantidade quando se trata de coníferas (à temperaturas elevadas).
- Dois sais tem particular interesse, devido a sua utilização comercial na produção de celulose. São eles, o sulfeto de sódio e o sulfito de sódio, ou outros sulfitos. Os radicais HS^- e HSO_3^- são efetivos agentes deslignificantes.



5. Ação de agentes oxidantes

- O oxigênio atmosférico não tem efeito sobre a madeira à temperatura ordinária, e na ausência de agentes deterioradores, a madeira permanece inalterada por centenas de anos. À temperaturas elevadas ocorre a pirólise e acima da temperatura de ignição a combustão ocorre na presença do ar (oxigênio).
- A ação de agentes oxidantes como o cloro, hipocloritos e dióxido de cloro, consiste basicamente na reação com a lignina formando compostos solúveis. Pode-se inibir a oxidação, tratando a madeira com diazometano.



agentes oxidantes

- A madeira é bastante reativa face a agentes oxidantes fortes, como o permanganato de potássio, ácido crômico, peróxido de hidrogênio, peróxido de sódio e ácido nítrico concentrado.
- Quando soluções diluídas de agentes oxidantes fortes são usados, as reações são mais suaves.



6. Agentes redutores

- Os agentes redutores são em geral usados no branqueamento de pastas mecânicas (borohidreto de sódio e hidrosulfito de sódio), melhorando a alvura por reações com pigmentos coloridos da madeira.



7. Hidrogenação

- A reação da madeira com o hidrogênio é também uma reação de redução.
- Na presença de um catalisador adequado, forma uma mistura de produtos líquidos e gasosos.
- Como catalisadores podem ser usados o níquel, cobre, ferro, cromo, molibdênio, zinco e cobalto. Para se promover a hidrogenação a madeira deve estar num meio líquido adequado.
- Quando o líquido usado é a água, ocorre paralelamente à hidrogenação, uma hidrólise (hidrogenólise).



8. Formação de Ésteres e Éteres

- a. Nitração
- A madeira reage com o ácido nítrico para formar nitratos, tanto com a lignina, como com os carboidratos.
- A madeira nitrata pode ser fracionada por solventes separando frações, as quais, representam nitratos de celulose, polioses e lignina, respectivamente.
- A nitração com uma mistura de ácido nítrico, ácido fosfórico e anidrido fosfórico (62:26:10) produz um nitrato de celulose com mínima degradação.



a.Nitração

- O nitrato de celulose obtido, calculado a quantidade correspondente em celulose corresponde aproximadamente a quantidade de alfa celulose isolada pela deslignificação da madeira com extração alcalina.
- A madeira reage prontamente sob aquecimento, com ácido nítrico quer em soluções aquosas, quer em soluções alcoólicas, com a formação de nitrato solúvel de lignina. A maior parte das polioses são, dissolvidas mas a celulose é praticamente inatacável, exceto por uma redução no peso molecular resultante da hidrólise.



b. Esterificação

- Além da formação de ésteres inorgânicos, os grupos hidroxilas dos constituintes da madeira, podem ser esterificados com ácidos orgânicos.
- O tratamento da madeira com anidrido acético e ácido sulfúrico, resulta em produtos acetilados.
- Quase a totalidade dos grupos hidroxilas, tanto da lignina como da celulose, são esterificados com este procedimento, embora parte das polioses também se dissolva. A madeira acetilada torna-se solúvel em solventes orgânicos somente depois da hidrólise ácida.



9. Decomposição térmica da madeira

- A rápida combustão da madeira é a base do uso da madeira como combustível.
- O aquecimento ou queima da madeira na ausência de oxigênio, conduz a pirólise, a qual produz uma grande variedade de produtos, deixando como resíduo o carvão. É a base da destilação seca da madeira.
- A madeira é estável a 100°C, exceto pela eliminação da umidade.



Decomposição térmica da madeira

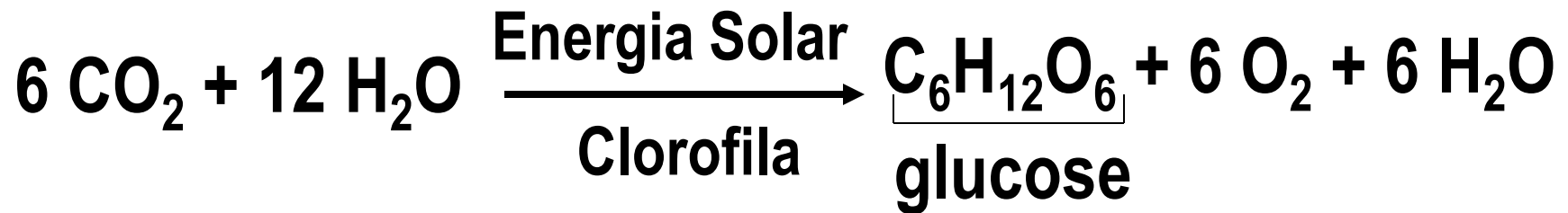
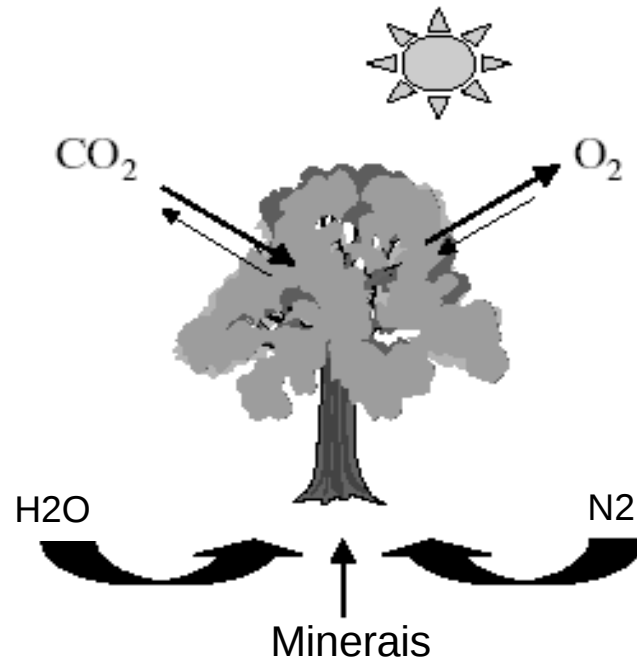
- Entre 100 e 250°C a madeira escurece e perde sua resistência embora mantenha sua estrutura.
- A altas temperaturas (500°C) ocorre a carbonização e desprendem-se mais substâncias voláteis. A reação (na ausência de ar) torna-se exotérmica entre 275~280°C.
- Na destilação seca separam-se as seguintes frações: gases não condensáveis, líquido pirolenhoso, alcatrão e carvão.



4. CARBOIDRATOS DA MADEIRA



Biogênese dos Carboidratos da Madeira



4. Celulose



CELULOSE



Algodão

- A celulose é uma substância branca, quase translúcida,
- É o único componente fibroso dos materiais lignocelulósicos,
- É bastante insolúvel em água, álcool, éter, ácidos e álcalis diluídos.

Polpa celulósica



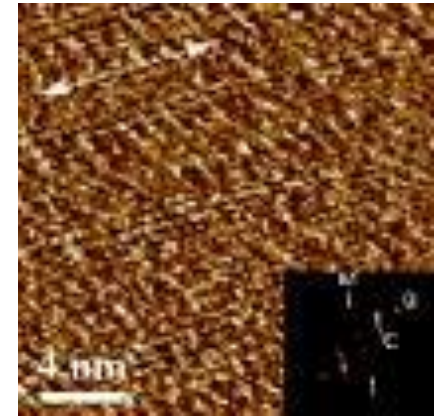
CELULOSE

- **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 glucopirranose unidas por ligações éter do tipo (1-4).**
- **Estrutura organizada e parcialmente cristalina.**



CELULOSE

- Fontes de celulose



Algas marinhas, exemplo: valônia que possui longas microfibrilas.

Pelos de frutos - pericarpo, exemplos: algodão, casca de côco. No algodão é encontrada a celulose mais pura 98%.

Fibras de floema-líber, exemplos: juta, linho, cânhamo, rami, etc.



CELULOSE

- Gramíneas-monocotilêdoneas, exemplos: esparto, bagaço de cana, bambu, palhas de cereais, etc.

Fibras do xilema-lenho, exemplos: madeiras utilizadas comercialmente, de fibras longas (coníferas), e de fibras curtas (folhosas).

Celulose artificial, exemplo: rayon, viscose, etc.

A forma mais pura de celulose 99,8% pode ser obtida do algodão.



CELULOSE

Fontes de celulose

Conteúdo de celulose em vários vegetais	
Planta	Celulose (%)
Algodão	95-99
Rami	80-90
Bambo	40-50
Madeira	40-50
Casca de árvores	20-30
Musgos	25-30
Bacteria	20-30

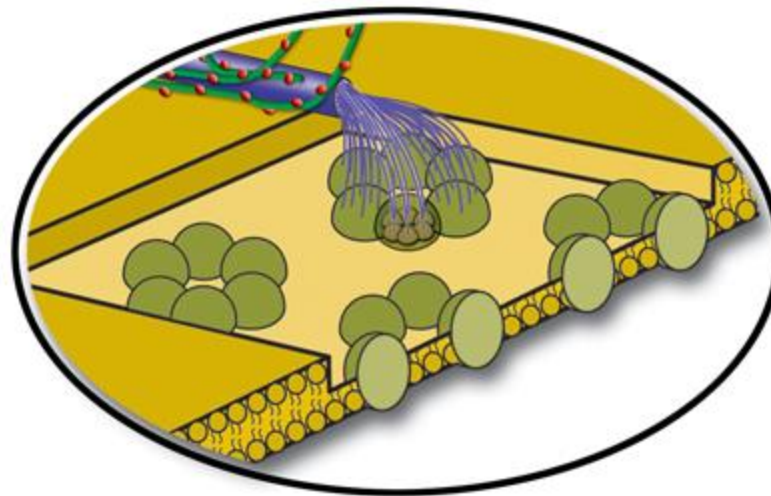
3/8/2002

16



Formação da celulose

- De acordo com estudos há modelos que indicam que a celulose é sintetizada em múltiplas unidades em um complexo localizado na membrana plasmática onde cada unidade polimeriza, secreta, alinha e possivelmente cristaliza as cadeias celulósicas em microfibrilas.



Cellulose synthase
complexes

Complexo enzimático - Roseta

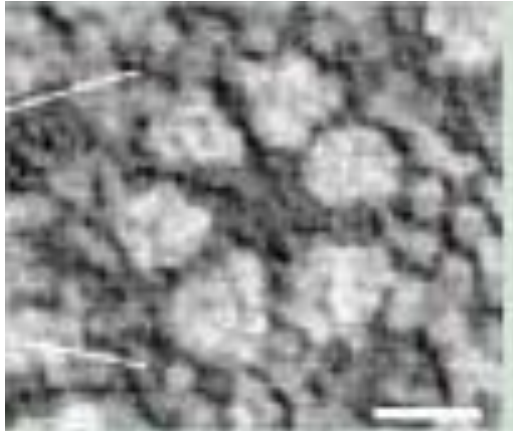


Formação da celulose

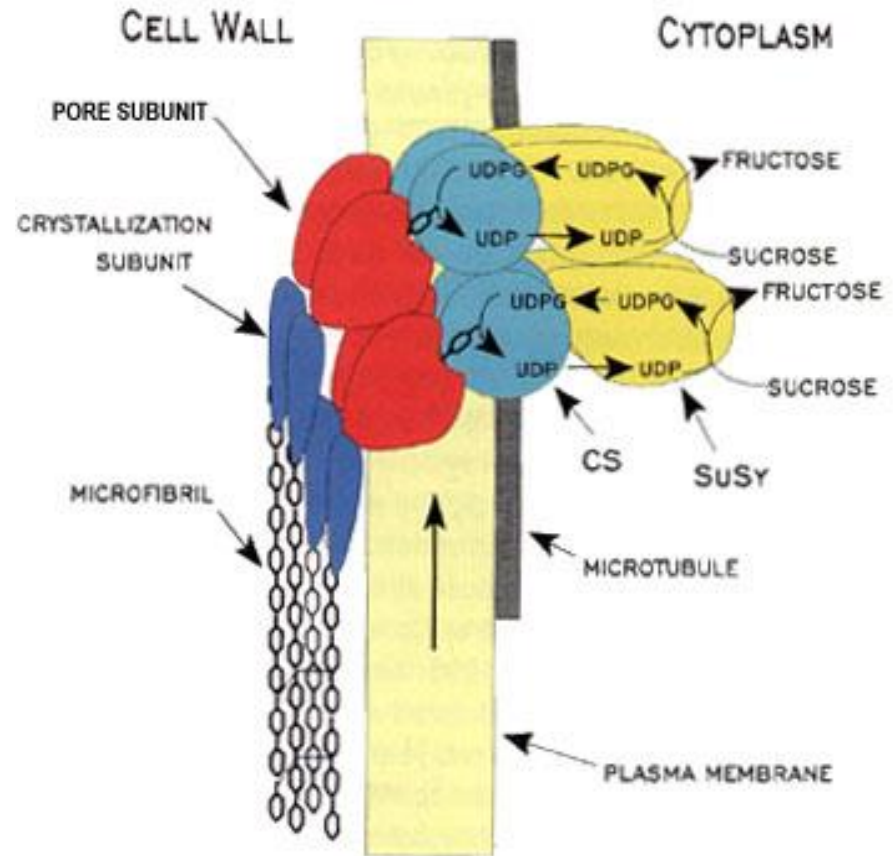
- A catalisação da síntese de sucrose proveêm a glucose necessária para a síntese de celulose na forma de UDP-glucose e o complexo celulose sintase (CesA) que é formado por seis subunidades (roseta), catalisa a ligação glicosídica β -1,4 na formação do polímero.
- Este complexo com ~ 36 unidades (para cada microfibrila celulósica) movimenta-se hipoteticamente nas membranas plasmáticas e o padrão de movimento é guiado por microtubos que estão adjacentes ou conectados ao complexo.



Formação da celulose



Fotomicrografia do Cesa
(Roseta)

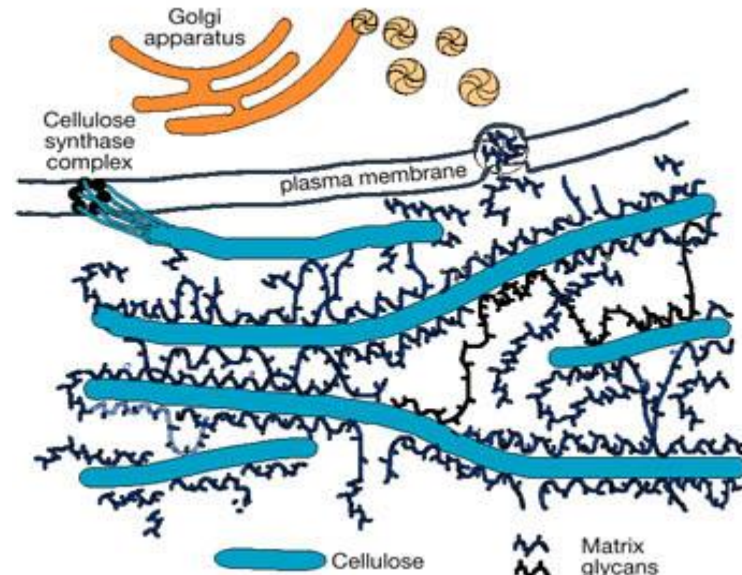
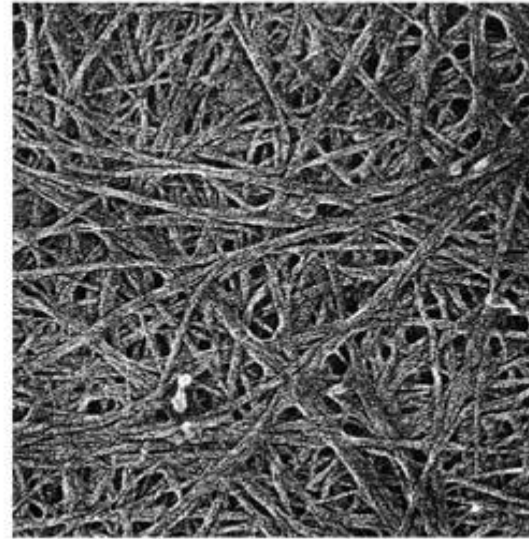


Delmer and Amor (1995)



Formação da celulose

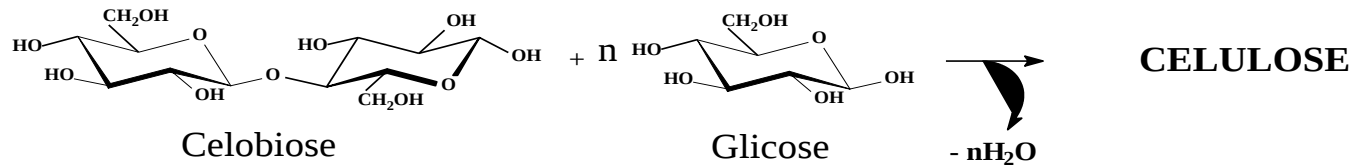
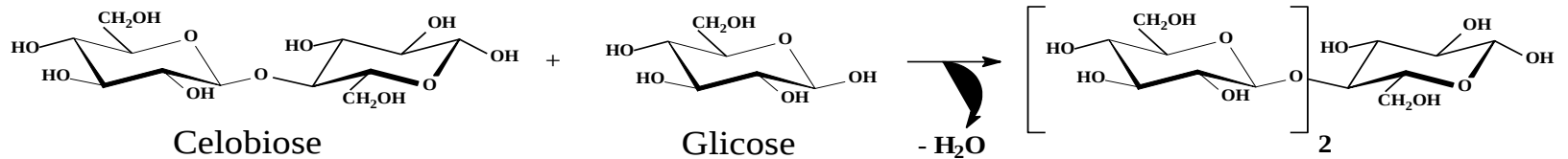
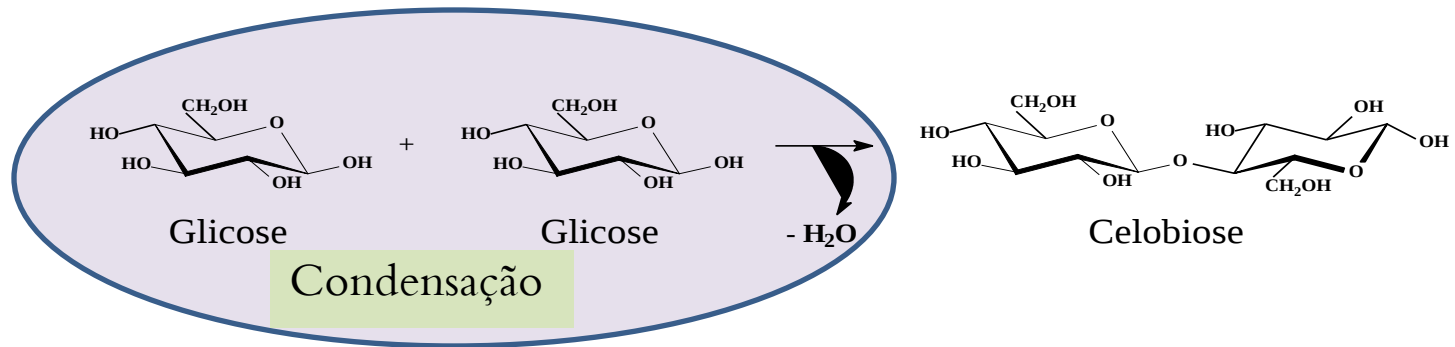
Celulose recém formada se associa a matriz de glucanas (hemiceluloses e pectinas) que são sintetizadas por sua vez no aparelho de Golgi e secretadas na parede celular por vesículas.



Daniel J. Cosgrove, D. J. 2000
Nature **407**

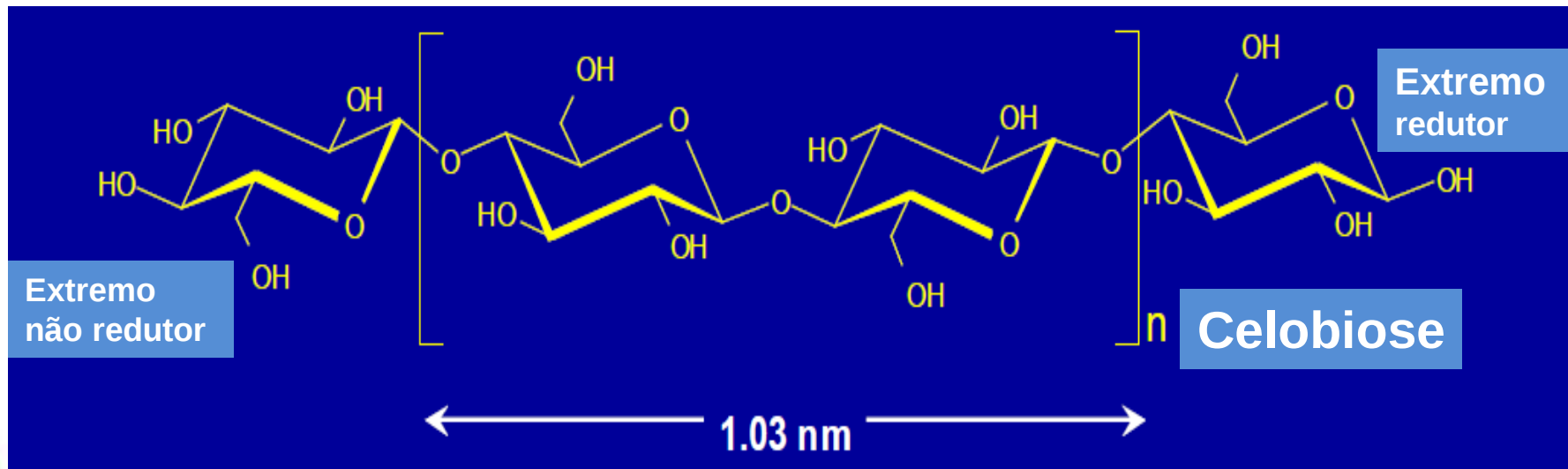


CELULOSE



Estrutura da celulose

A cadeia celulósica é alongada e as unidades de glucose estão arranjadas num plano, devido a ligação Beta, a configuração em anel piranósico e a posição equatorial do OH de menor energia.

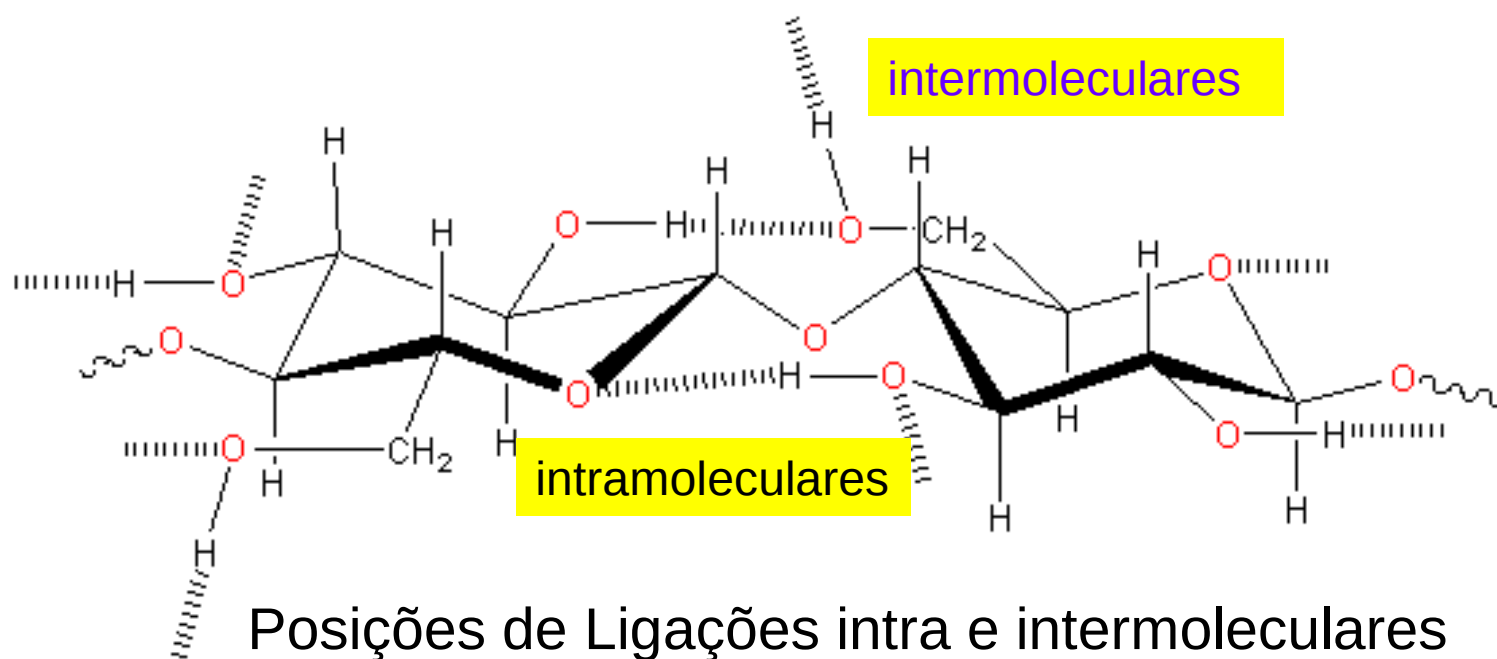
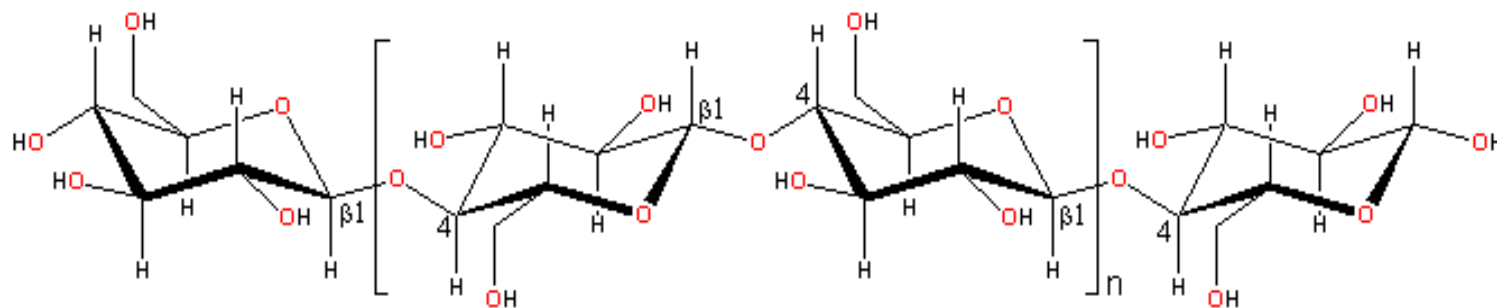


Estrutura da CELULOSE

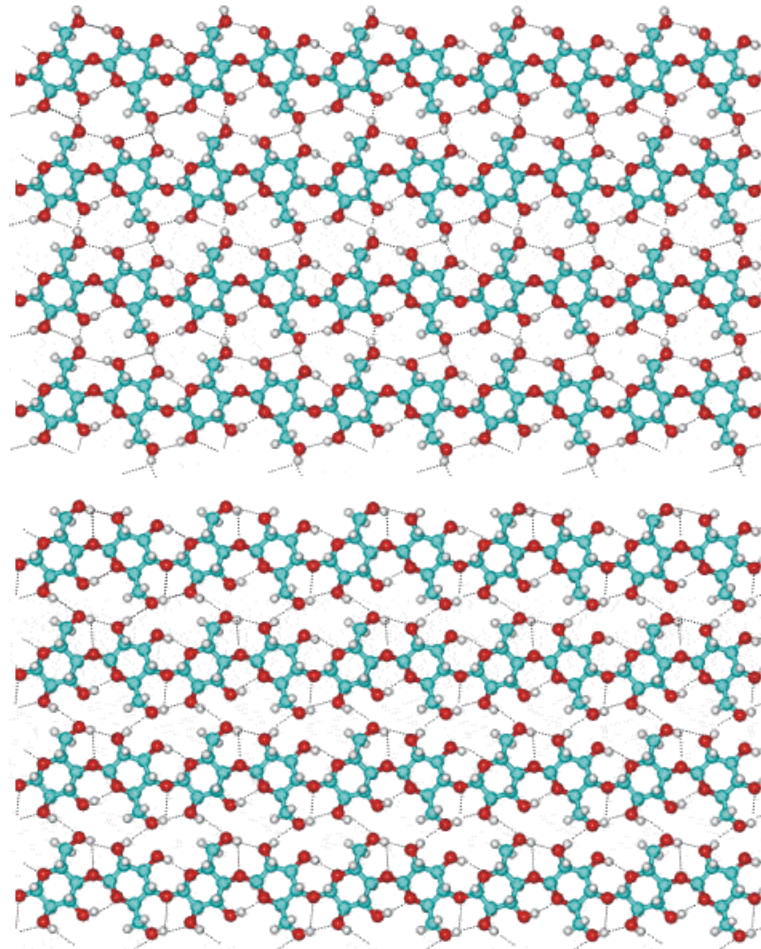
- Moléculas de celulose são completamente lineares e tem forte tendência para formar ligações de hidrogênio inter e intramoleculares. Feixes de moléculas de celulose se agregam na forma de microfibrilas na qual regiões altamente ordenadas (cristalinas) que se alternam com regiões menos ordenadas (amorfas).
- As microfibrilas constroem fibrilas e estas constroem as fibras celulósicas. Como consequência dessa estrutura fibrosa a celulose possui alta resistência à tração e é insolúvel na maioria dos solventes.



CELULOSE



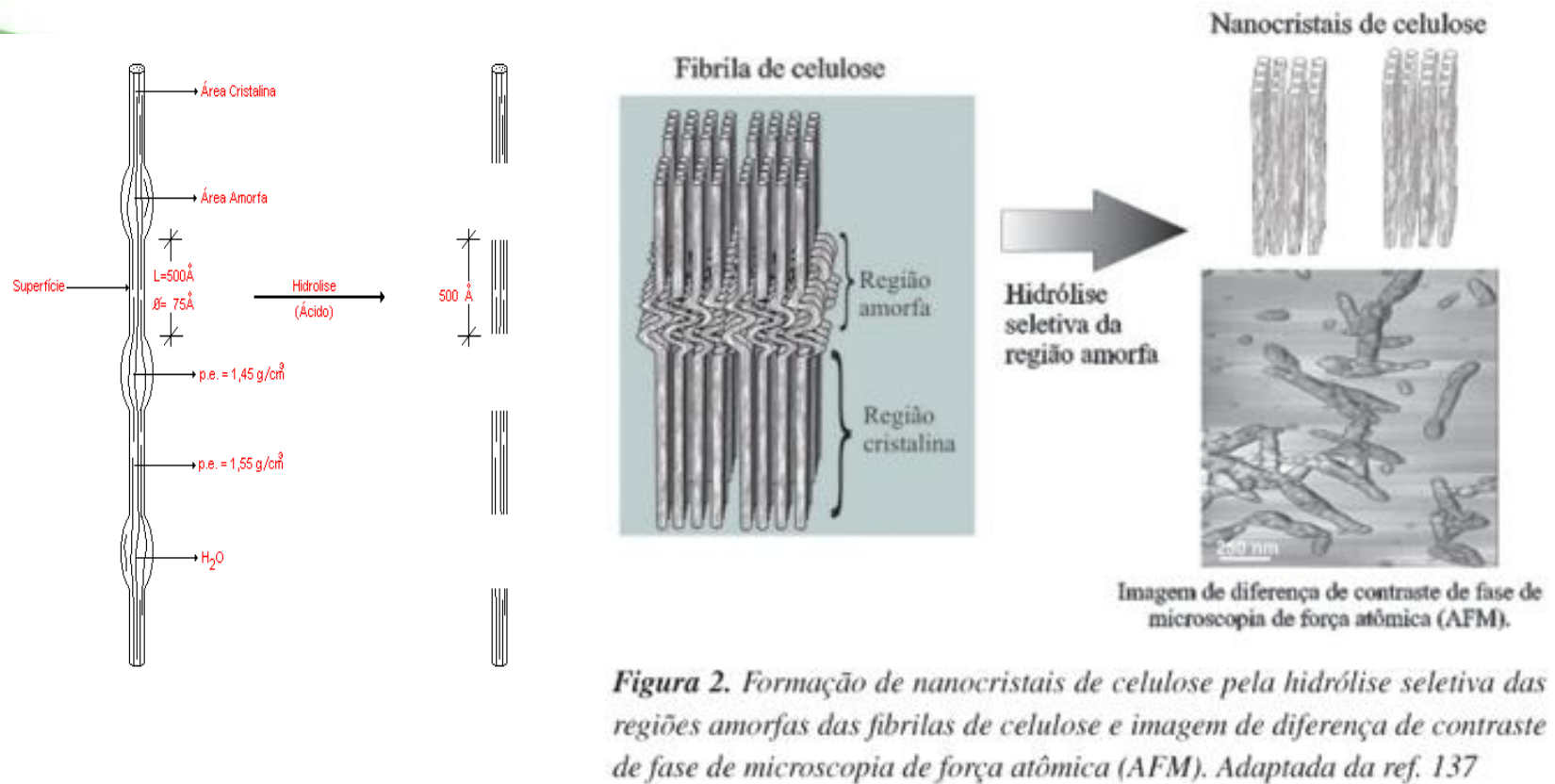
CELULOSE



■ A estrutura cristalina da celulose tem sido caracterizada por análise de difração de raio X e por métodos baseados na absorção de luz infra-vermelha polarizada.



CELULOSE

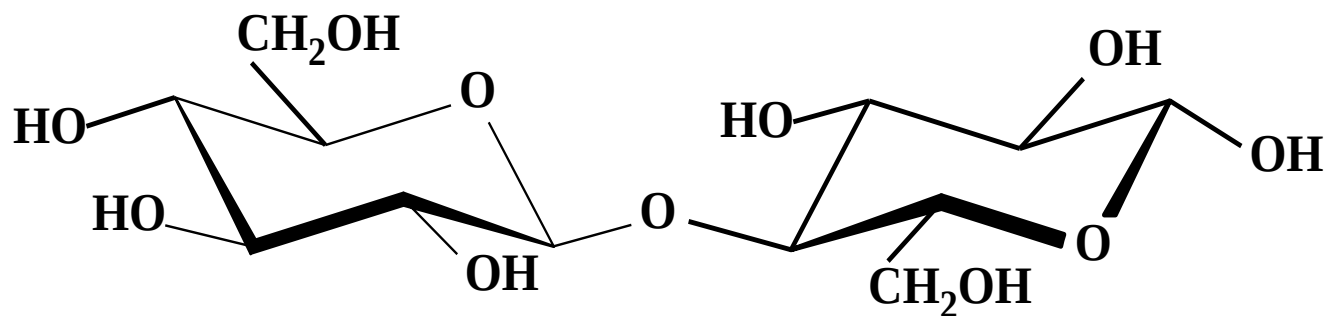


A celulose nativa é parcialmente cristalina e o grau de cristalinidade medido por difração de raio X varia de 50 a 70%, também medidas pelo mesmo processo indicam que a cada ~ 500 Angtrons de celulose cristalina, a estrutura apresenta regiões amorfas.



Cristalinidade da Celulose

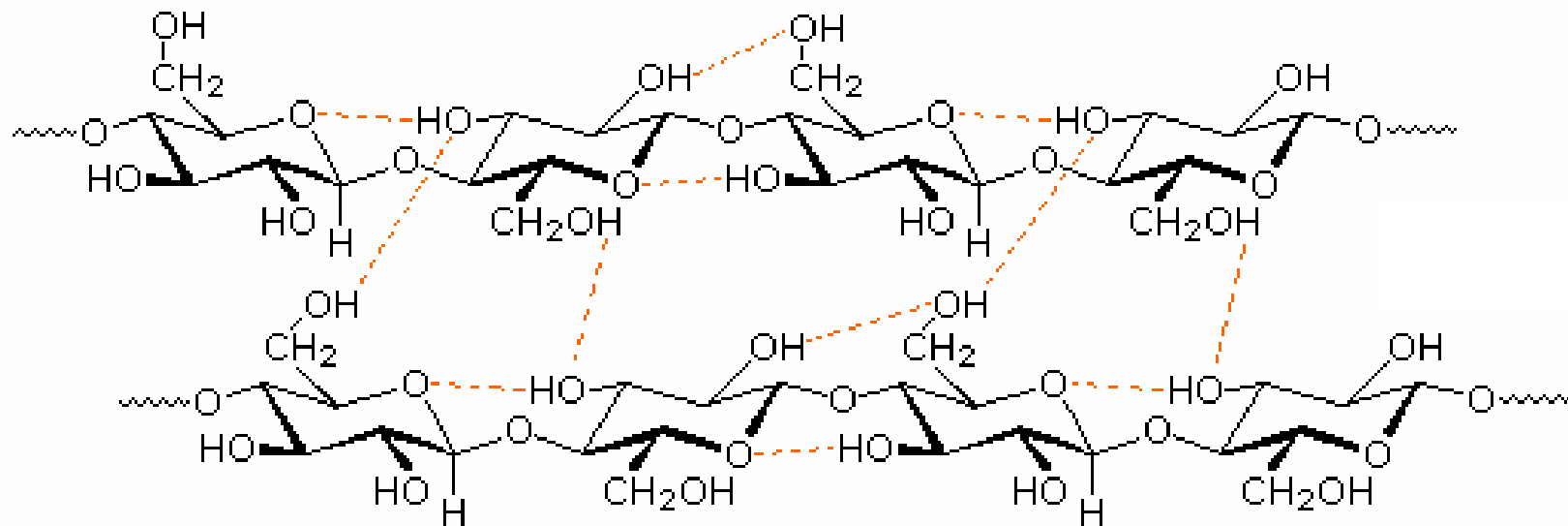
- Influenciada pelo número de ligações de Hidrogênio:
 - Cada unidade de glicose possui 5 oxigênios, o que facilita a formação de muitas ligações de hidrogênio



Celobiose



Cristalinidade da Celulose



----- Ligações de H intra e intermoleculares

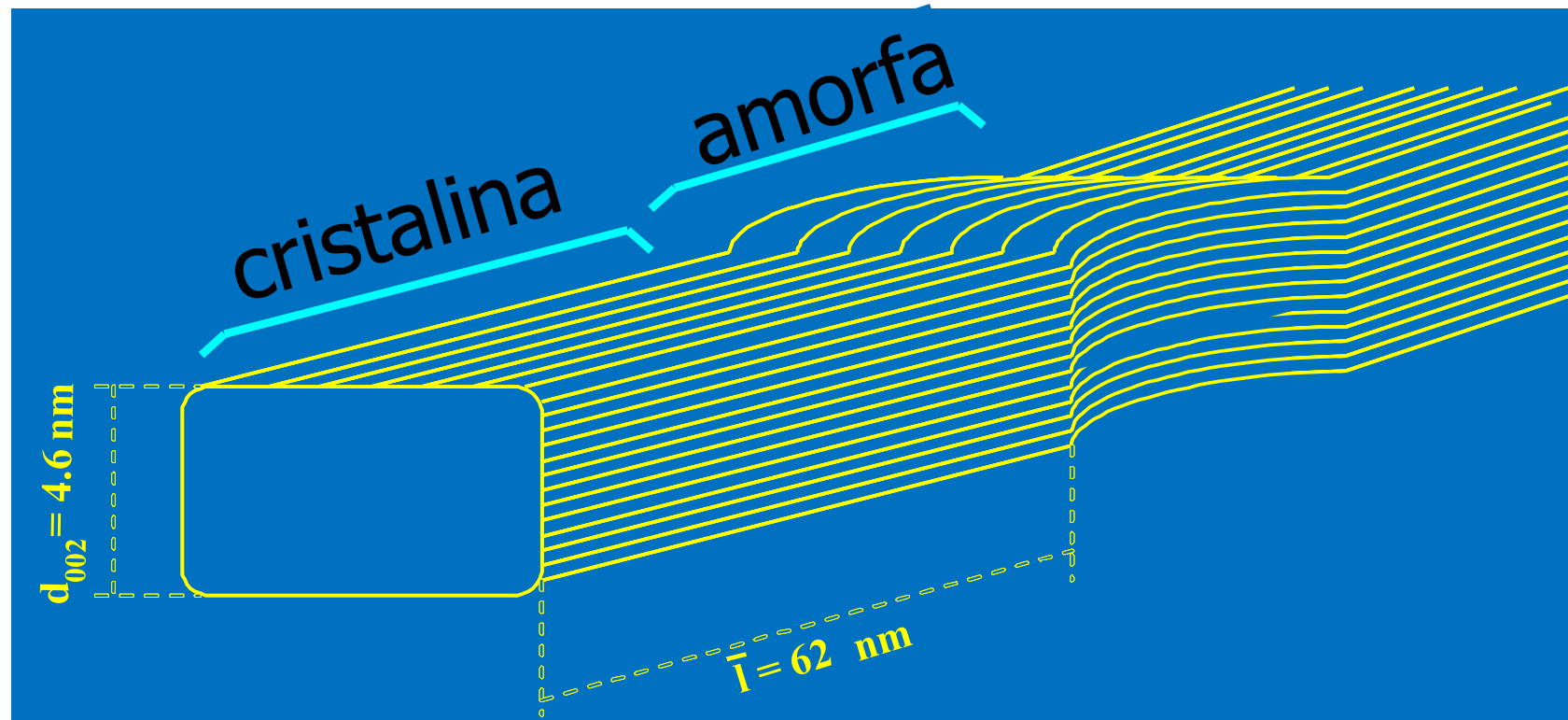


Cristalinidade da Celulose

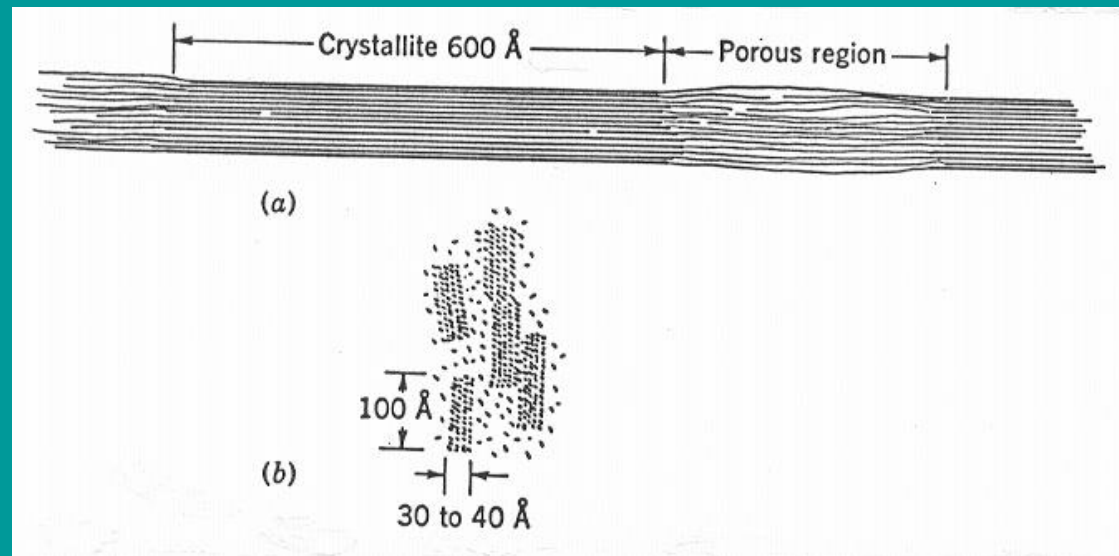
- Alta cristalinidade diminui a reatividade da celulose
- Cristalinidade depende da origem da celulose
 - Rami > algodão > madeira > celulose regenerada (celulose II)
- > cristalinidade $\Rightarrow$ > densidade
 - celulose cristalina $\delta = 1,59 \text{ g/cm}^3$
 - celulose amorfa $\delta = 1,49 \text{ g/cm}^3$
- Possíveis causas das regiões não-cristalinas
 - Presença de hemiceluloses
 - Curvatura das microfibrilas
 - Descontinuidade das microfibrilas



Estrutura da Fibrila de Celulose



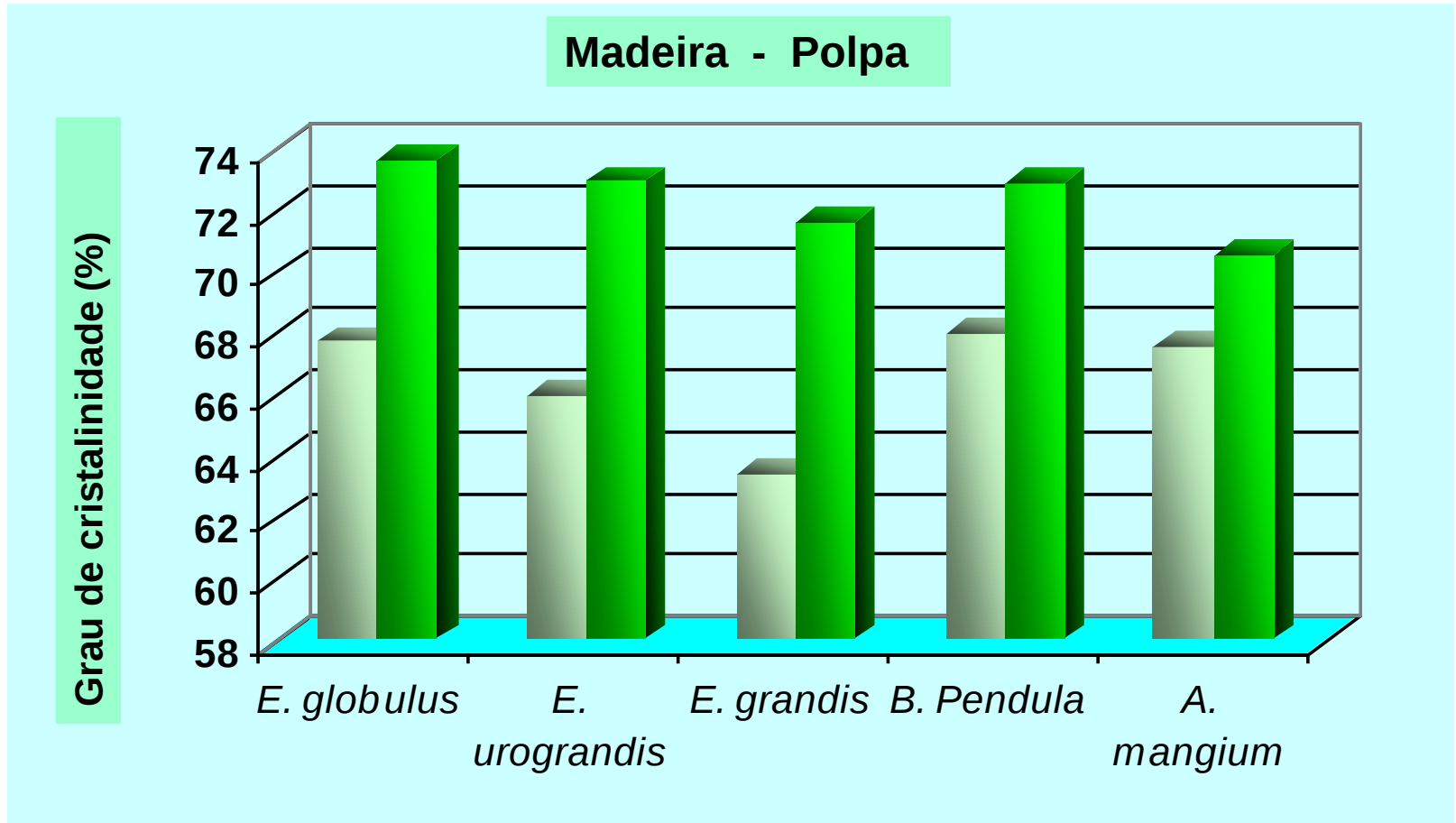
Organização Microfibrilar da Parede Celular



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



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



CELULOSE

Formas cristalinas da celulose

Celulose I: forma nativa da celulose, encontrada somente na natureza.

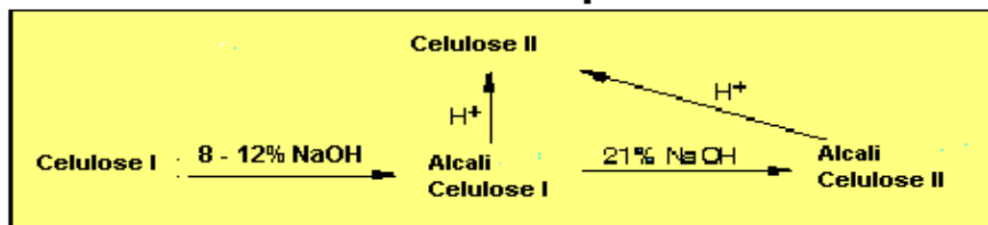
Celulose II: celulose regenerada, não pode ser convertida em celulose I.

Celulose III: formada com tratamento de amônia líquida.

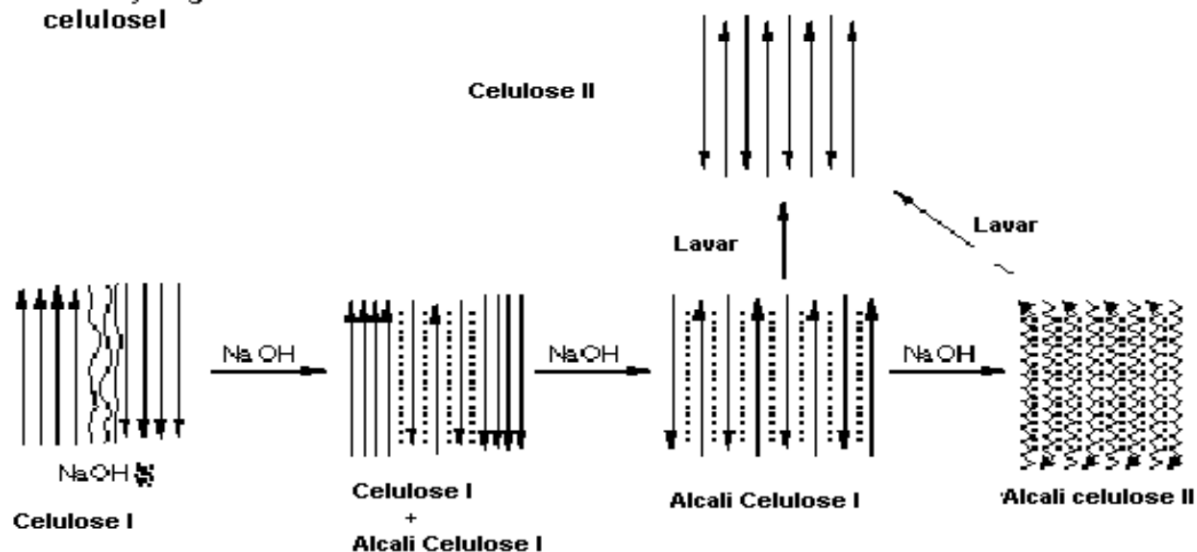
Celulose IV: formada com aquecimento a alta temperatura num líquido polar, sendo muito semelhante a celulose I.

CELULOSE

Conversão da Celulose I para Celulose II



Descrição gráfica da conversão da celulose I



Alfa, Beta e Gama Celulose

- Tratando-se celulose com NaOH a 17,5% a 20°C obtém-se:
- α celulose – insolúvel – a verdadeira celulose
- β celulose – fração que precipita ao se acidificar o extrato,
- γ celulose – fração não precipitável



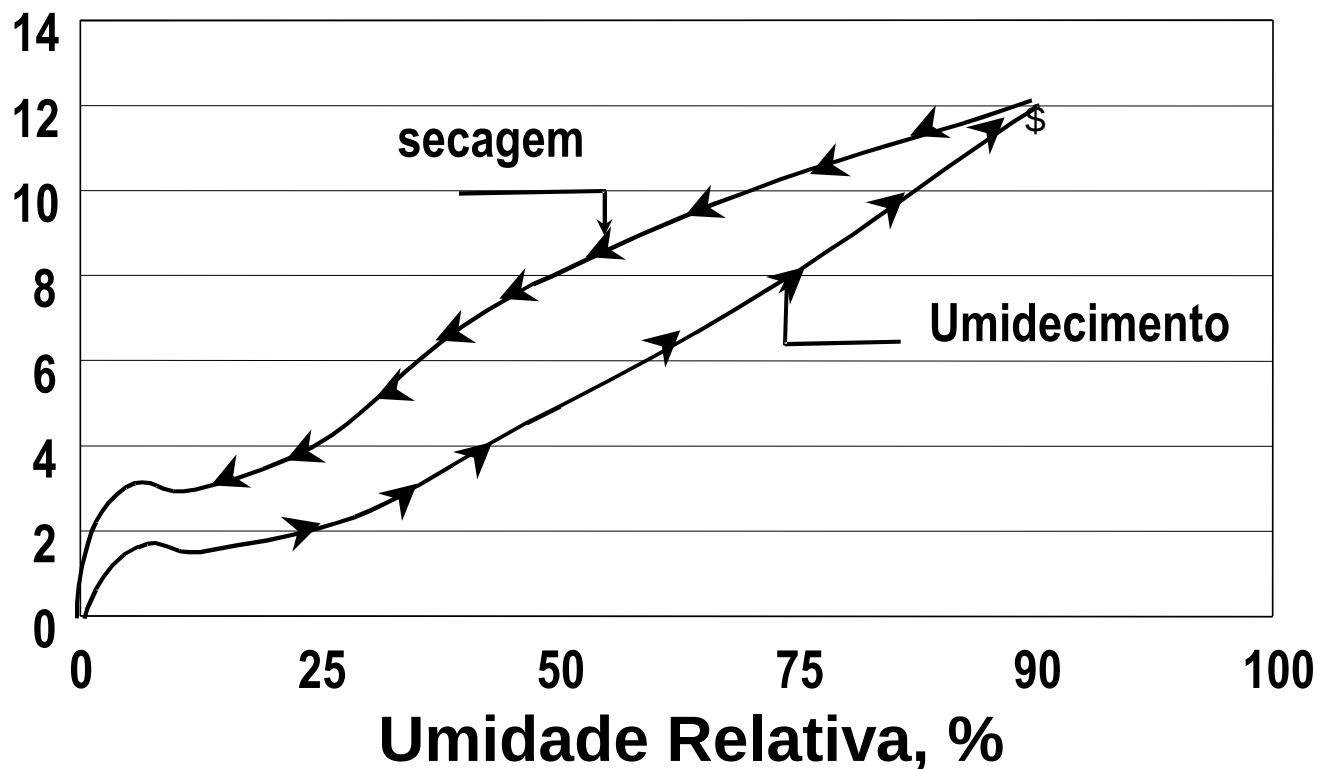
α celulose



Higroscopicidade da Celulose

Absorção de água, %

Fenômeno da Histerese



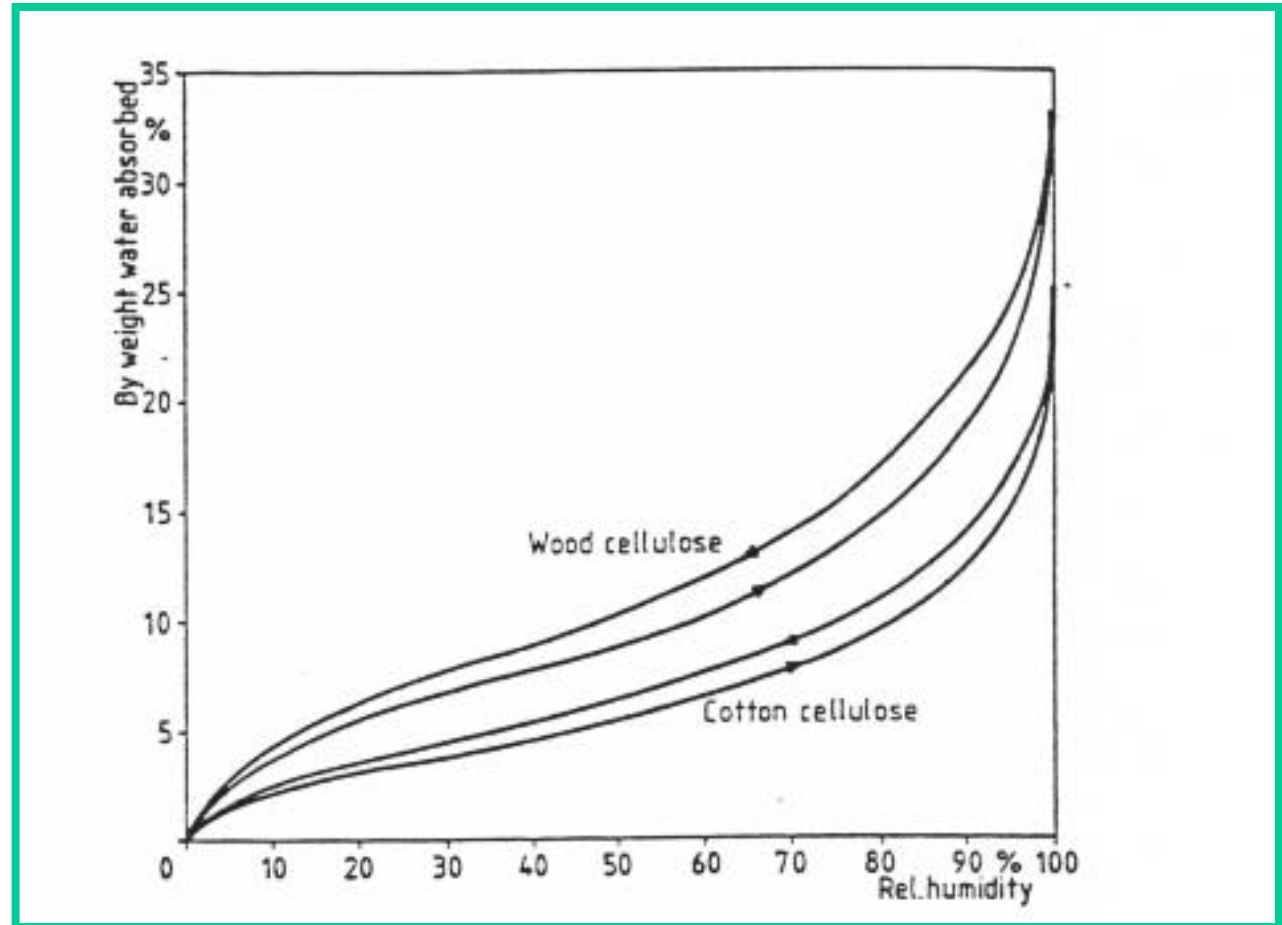
CELULOSE

- **Histerese** (do grego – retardo)
- A celulose, embora seja insolúvel em água, possui grande afinidade com esta.
- Quando seca, absorve a umidade do ar até alcançar um equilíbrio com a atmosfera; a quantidade de água é progressivamente aumentada.
- Se a absorção é elevada até o ponto de saturação e a umidade relativa do ar é progressivamente diminuída, a quantidade de água absorvida também decresce de forma progressiva, porém os novos valores de equilíbrio, para uma dada umidade relativa do ar são ligeiramente mais altos do que os para a curva de absorção.
- Este fenômeno é conhecido como **Histerese**.



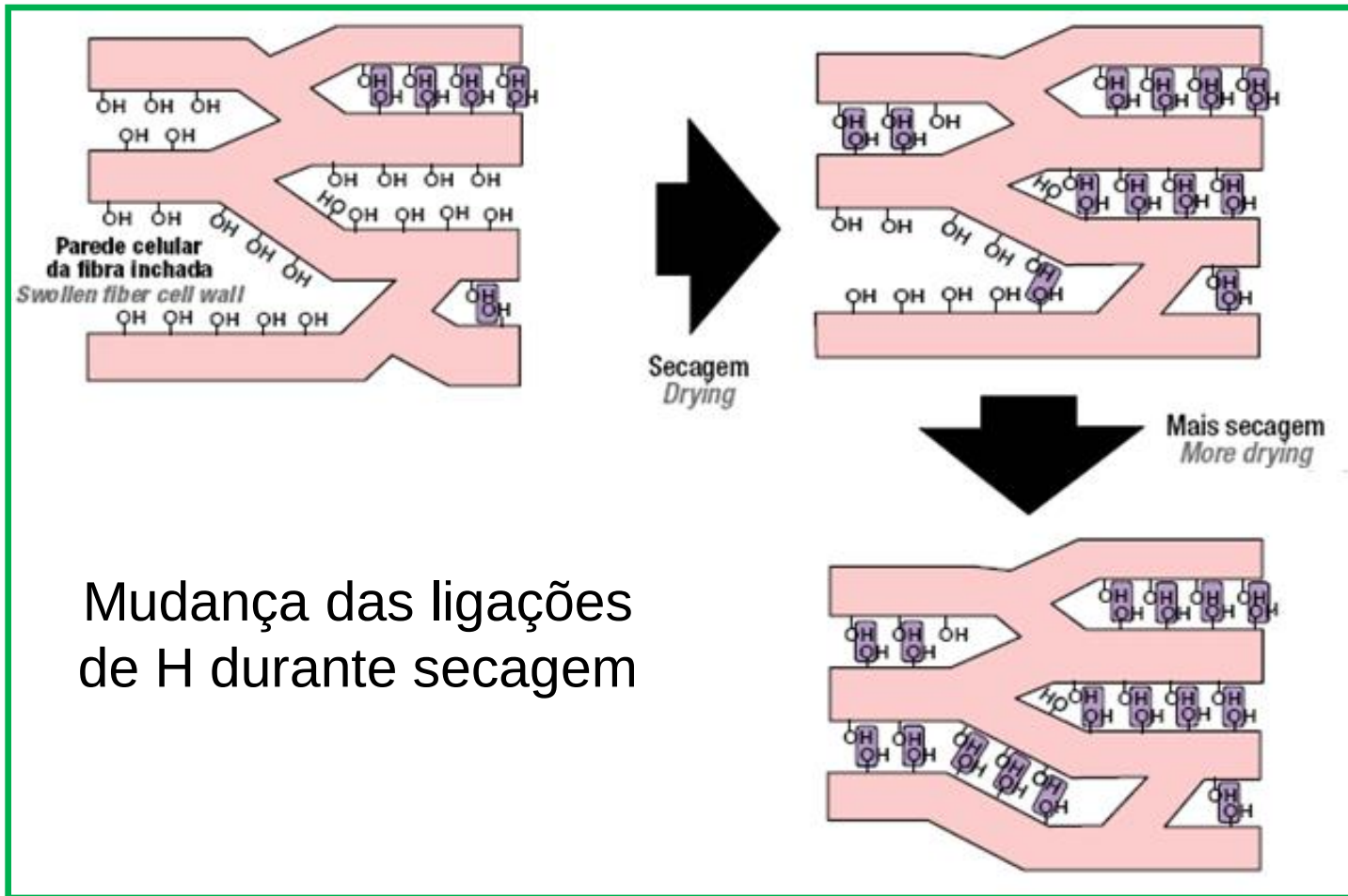
CELULOSE - histerese

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



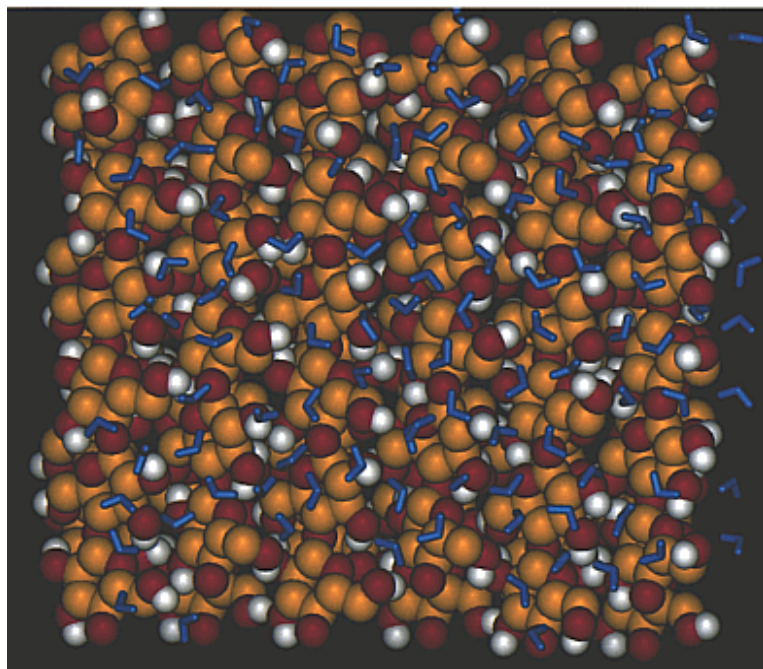
CELULOSE

- Ligação celulose - água



CELULOSE

- Ligação celulose - água



Modelo da vista da superfície de celulose com água. Amarelo – carbono, vermelho – oxigênio, branco- hidrogênio e azul moléculas de água.



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.



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



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



Solventes da Celulose

- 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)
 $\{ \text{Cu} (\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2)_2 \} (\text{OH})_2$



Propriedades do Polímero Celulose

- **Peso molecular e Polidispersividade**
 - $PM = 162 \cdot DP$ (grau de polimerização)
 - DP da celulose: 2.000 -15.000, dependendo de:
 - Espécie vegetal (valônia = 15.000, madeira = 10.000)
 - Localização na parede celular (PP=2.000, PS=10.000)
 - Na indústria, a expressão do peso molecular é baseada na viscosidade de soluções de celulose (Mv)



Peso Molecular Viscométrico (Mv)

■ Determinado por medições da viscosidade intrínseca de soluções de celulose:

Equação de MarK Houwink:

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

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

Mv = peso molecular médio viscométrico (método mássico)

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



Propriedades do Polímero : Polidispersividade

- Celulose da parede primária tem alta polidispersividade, i.e., larga distribuição de peso molecular;
- O oposto ocorre para a celulose da parede secundária



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.



Grupos Funcionais da Celulose

- Hemiacetais:
 - C₁ da extremidade redutora (aldeído): aumentam a reatividade da celulose,
- Acetais:
 - Ligação entre unidades de glicose : β (1 $\rightarrow$ 4) - Pode ser hidrolisada por ácidos, bases e oxidantes,
- Grupos carboxílicos:
 - Ocorrem somente na celulose oxidada.



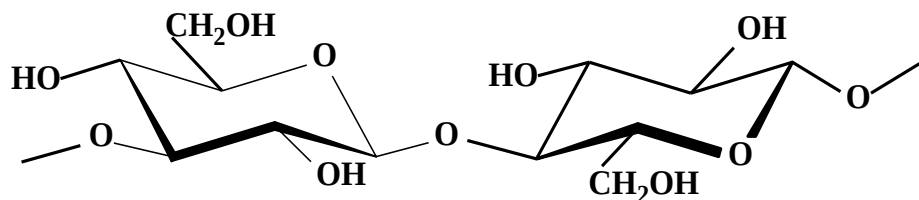
Reações de Degradação da Celulose

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

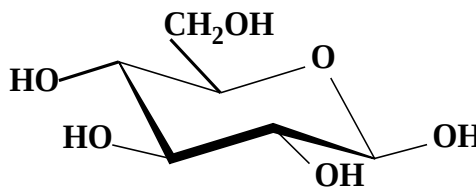
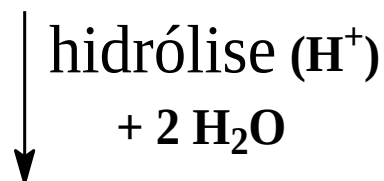


Reações de degradação da Celulose

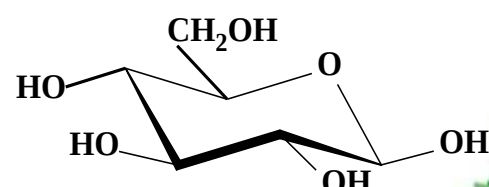
Ação de ácidos:



Fragmento de celulose
(polissacarídeo presente na madeira)



Glicose

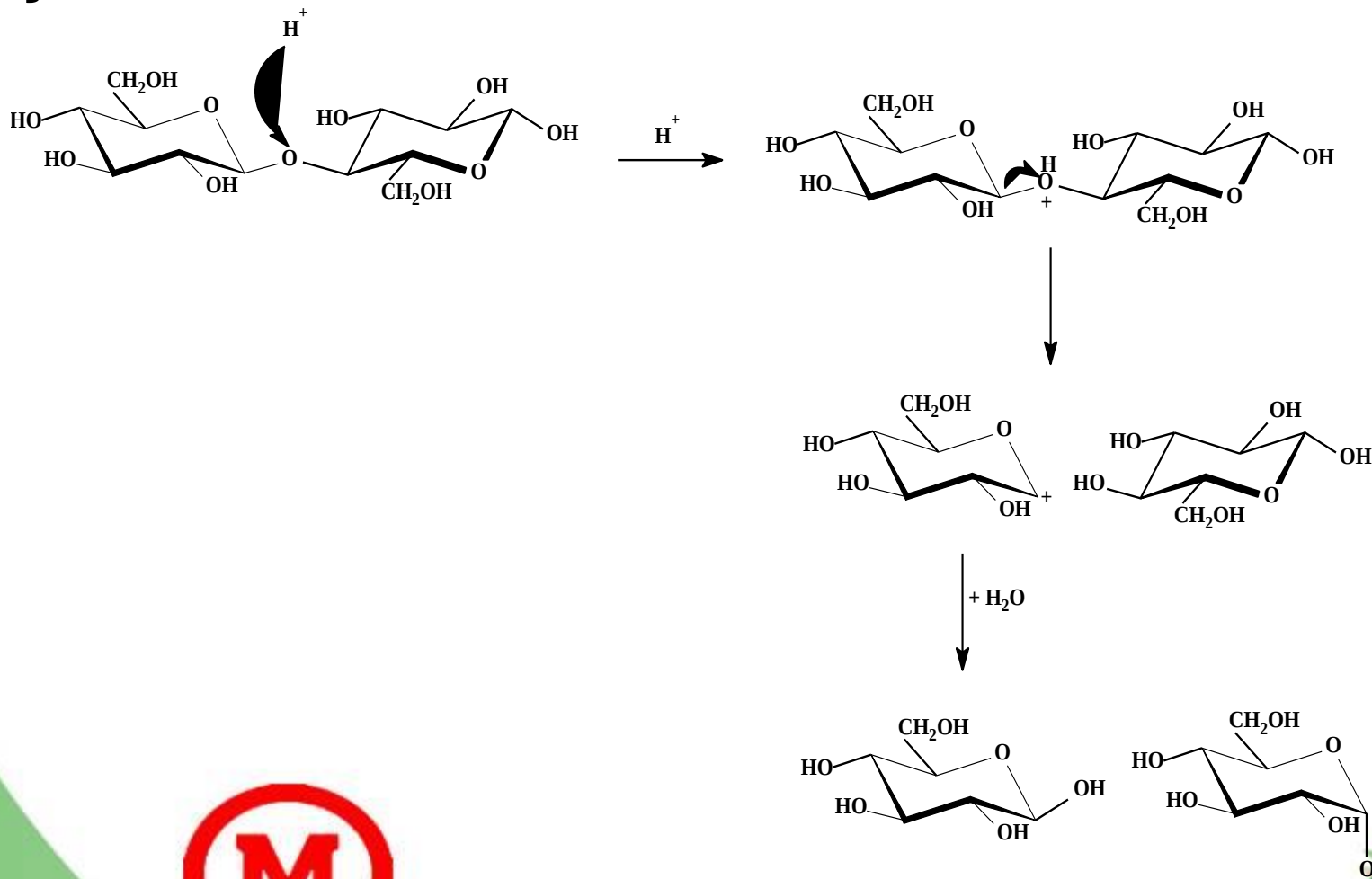


Glicose



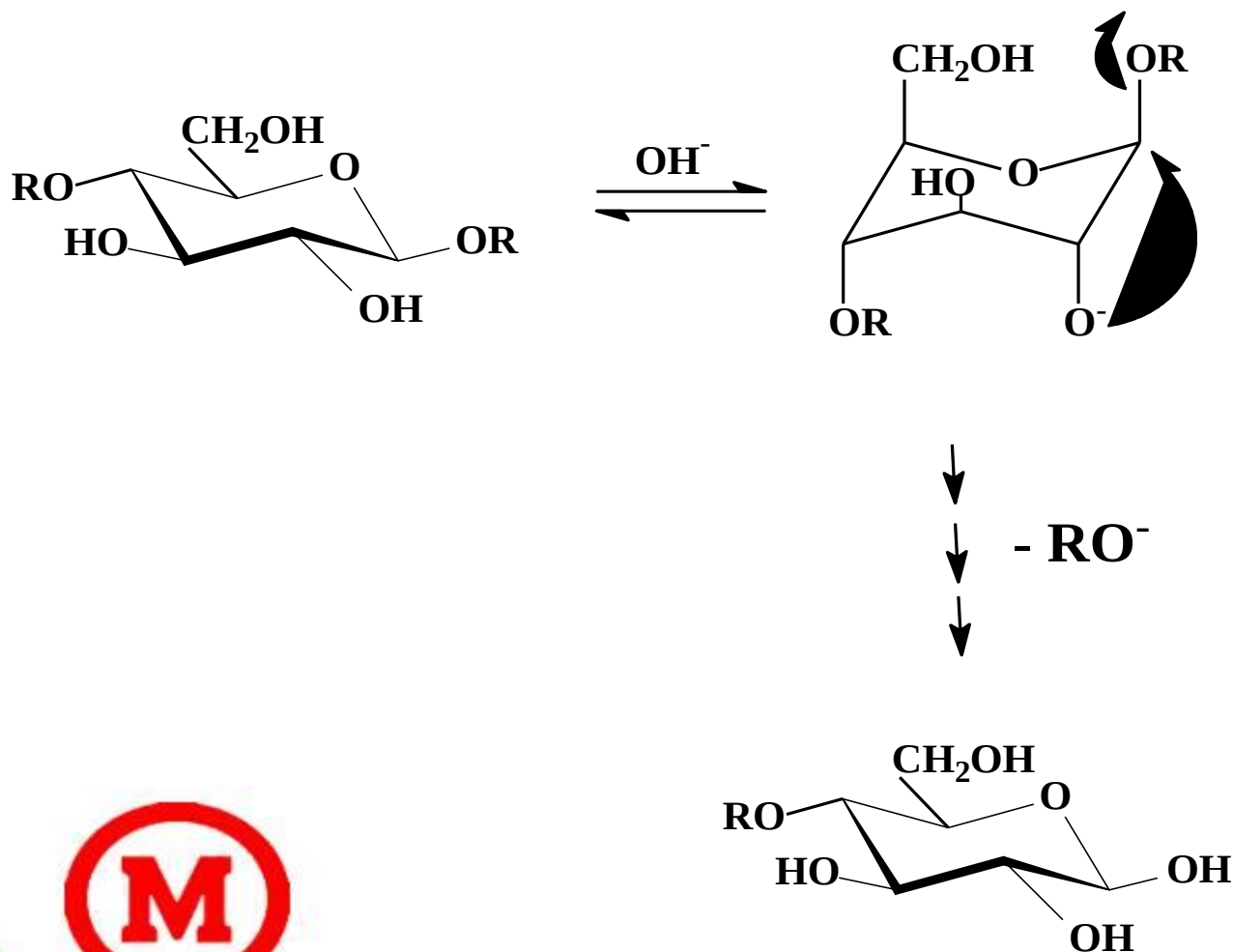
Reações de degradação da Celulose

Ação de ácidos:



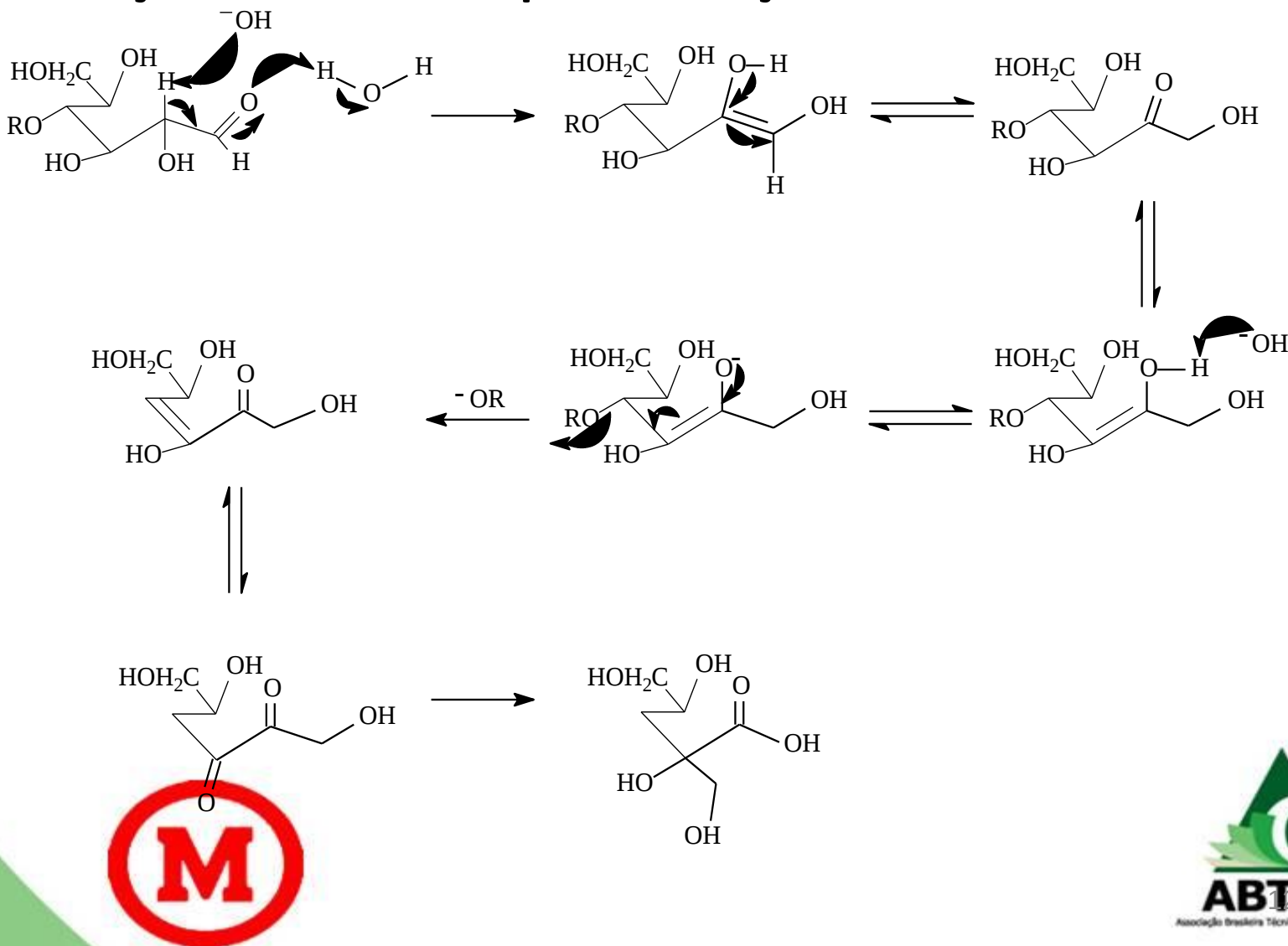
Reações de degradação da Celulose

- Pela ação de álcali - hidrólise alcalina



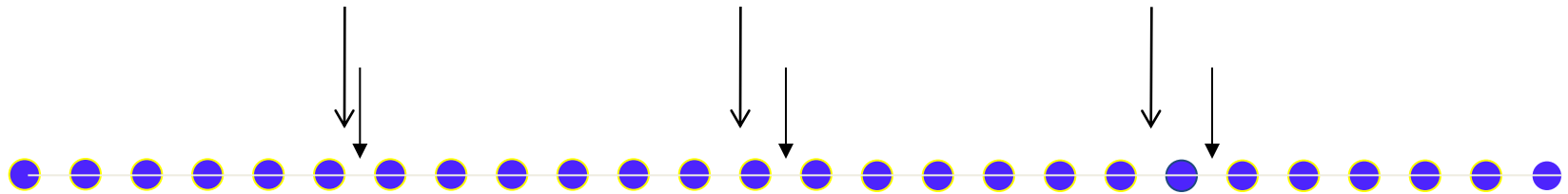
Reações de degradação da Celulose

- Pela ação de álcali - despolimerização terminal

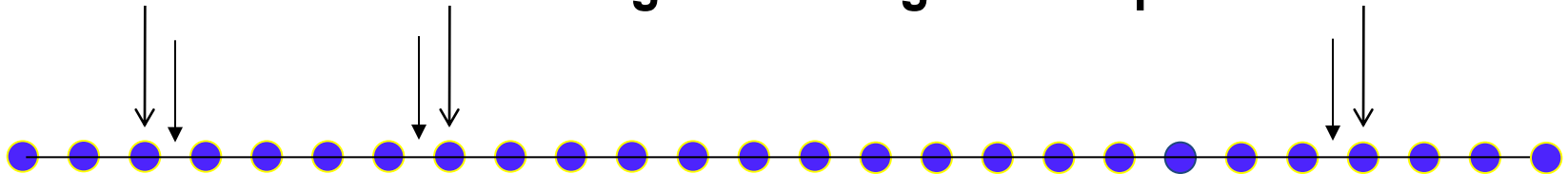


Quebra das Ligações Glicosídicas

Ácido: clivagem homogênea → perda de viscosidade



Enzimas: clivagem heterogênea → perda de rendimento



Unidade de Glicose



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; Rayon; Celofane, etc

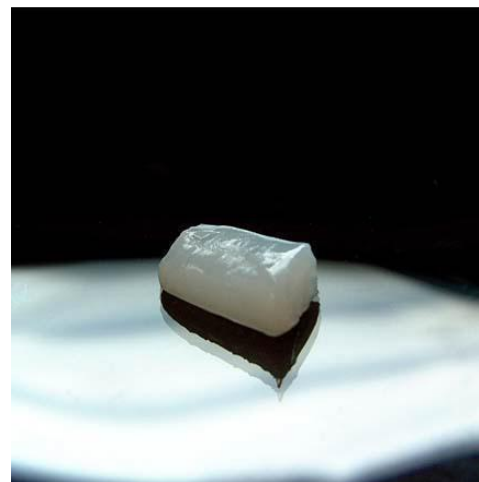


Celulose – exemplos de utilização

- A Celulose tem muitos usos, desde agentes anti-endurecimento, emulsificador, estabilizador, dispersantes, espessantes, e de gelificação, mas estes são secundários para o mais importante uso que é a capacidade de reter água.
- A água não pode penetrar nas regiões cristalinas, mas a região amorfa seca pode absorver água e tornar-se macia e flexível
- Parte desta água não congela sendo apenas capturada, desta forma suporta baixas temperaturas e pode proteger contra danos provocados pelo gelo, assim o uso de derivados de celulose pode aumentar o volume e textura particularmente como substituto a gorduras em produtos alimentícios como molhos e outros, porém sua insolubilidade torna os produtos não transparentes.



CELULOSE



- Acetato de celulose

nanocristal de celulose



CELULOSE



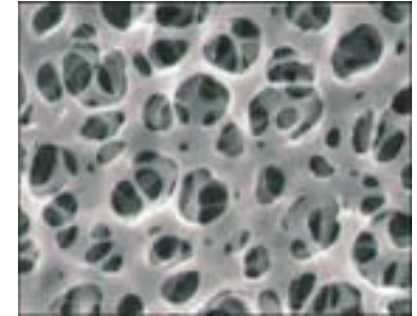
Eter Celulose
purificada para
usos em
emulsões –
tintas de uso
interno



Esponjas



Celulose
microcristalina

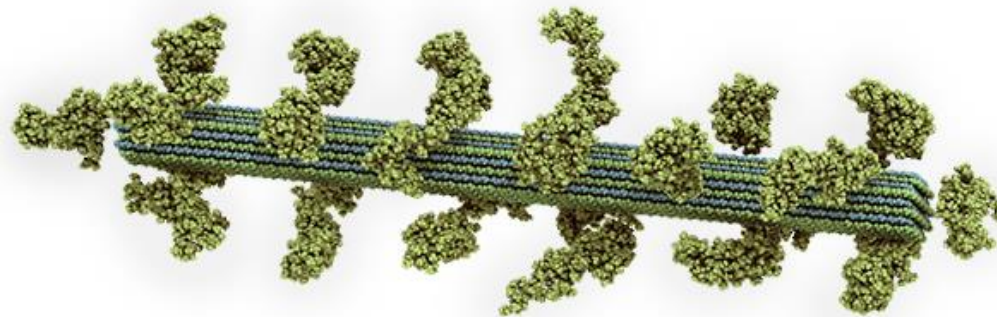
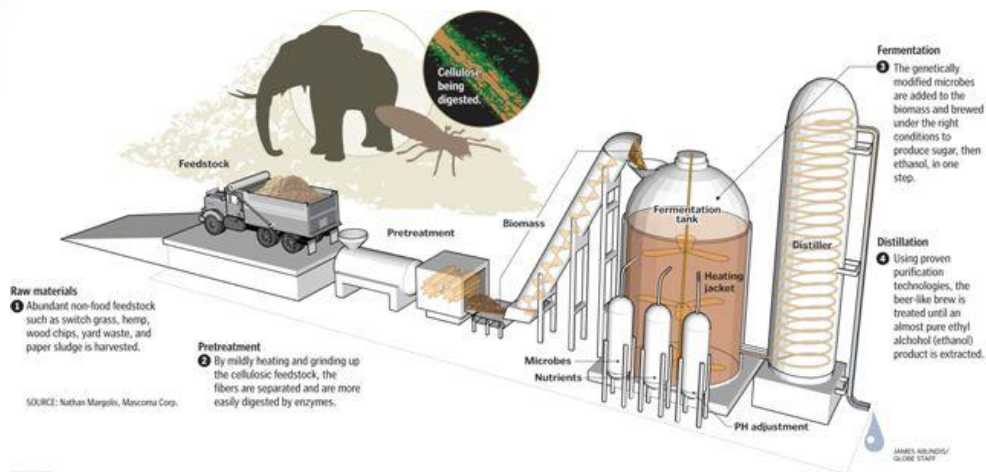


Filtro de
acetato de
celulose



Pele para
embutidos

CELULOSE



ETANOL de celulose

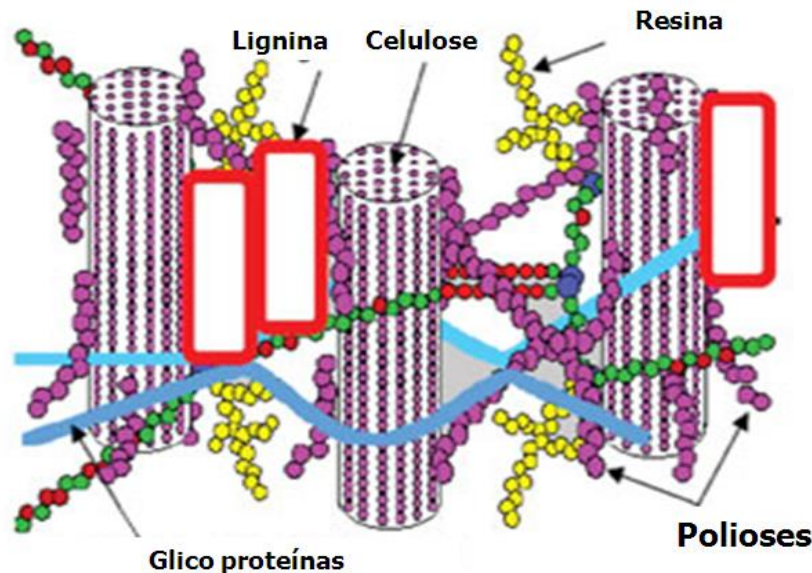


5. Hemiceluloses (Polioses)



HEMICELULOSES (Polioses)

Modelo de distribuição



Modelo da estrutura microscópica da madeira

O termo *polioses* refere-se a uma mistura de polímeros, polissacarídeos de baixa massa molecular, os quais estão intimamente associados com a celulose nos tecidos das plantas. A maioria das hemiceluloses tem a função de servir de suporte na parede celular.



HEMICELULOSES (Polioses)

- Fração dos carboidratos extraível em álcali
- 20 - 30 % do peso da madeira
- Polissacarídeos de baixo DP (150~200), constituídos por diferentes açúcares e ácidos:
 - D-glucose, D-manose, D-galactose, D-xilose,
 - L-arabinose, L-fucose
 - Ácido 4-O-metilglucurônico, ácido D-galacturônico e ácido D-glucurônico



HEMICELULOSES

- Estruturas ramificadas e amorfas
- Associadas à lignina e a celulose
- Função estrutural, como matriz para as microfibrilas celulósicas
- Localizada em toda parede celular
 - Maior teor em S_1 e S_3
 - Alto teor em células do parênquima
 - Estas células podem conter até 80% de xilanas em madeiras de folhosas

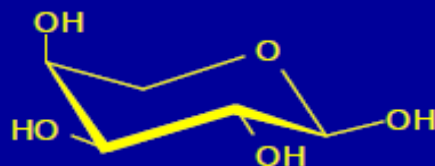


Constituintes das Hemiceluloses

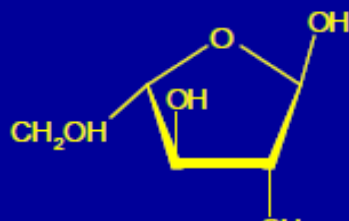
Pentoses



β -D-Xilose

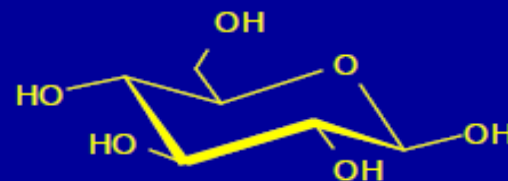


α -L-Arabinopirranose

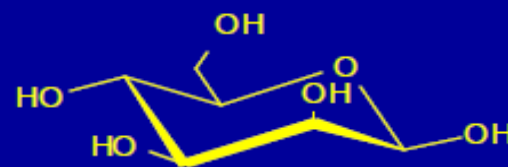


α -L-Arabinofuranose

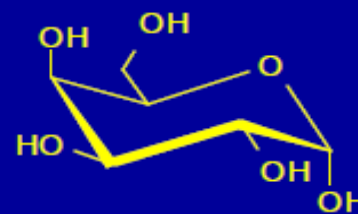
Hexoses



β -D-Glucose



β -D-Manose

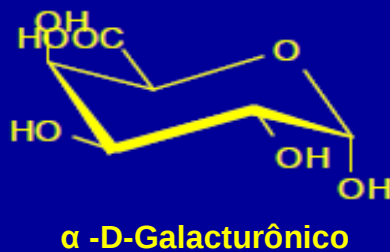
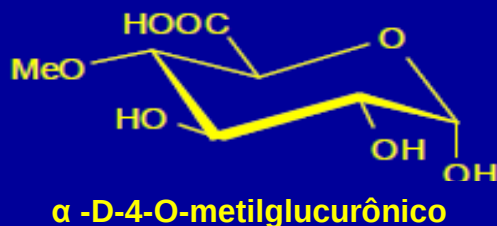
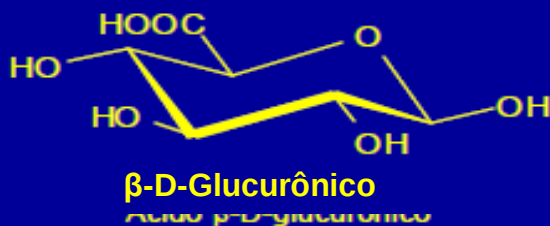


α -D-Galactose

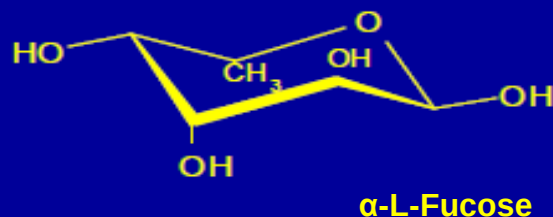
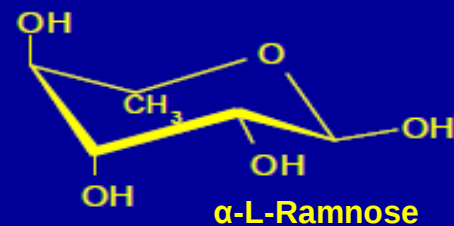


Constituintes das Hemiceluloses

Ácidos



Desoxihexoses



Classificação das Hemiceluloses

- Madeiras de Folhosas
 - Acetato de 4-O-metilglucurono-xilana
 - Glucomananas
- Madeiras de Coníferas
 - Arabino-4-O-metilglucurono-xilana
 - Acetato de Galactoglucomananas



Folhosas:

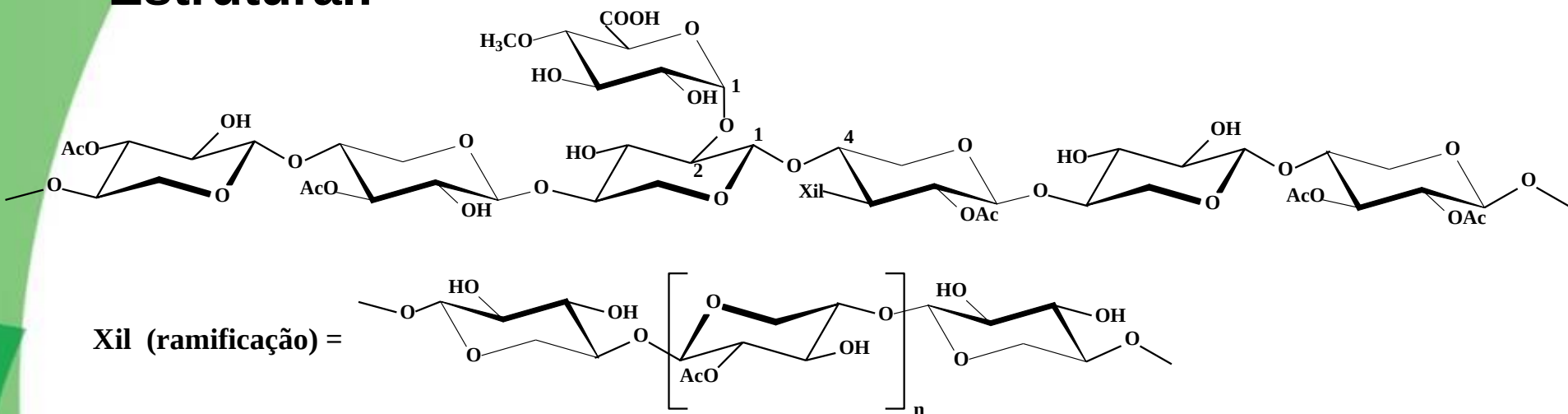
Acetato de 4-O-metilglicuronoxilana

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

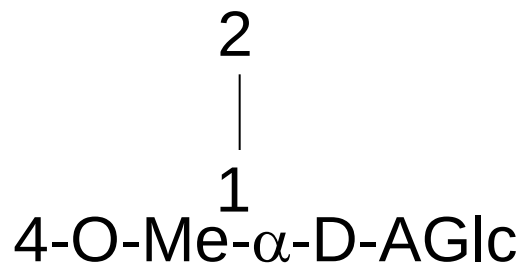
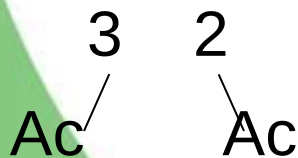


Estrutura da O-Acetil-4-O-metilglucuronoxilana

Estrutural:



Simbólica:



Exemplo: Hemiceluloses em Clones de Eucaliptos, em % do peso da madeira

Clone	<i>Eucalyptus</i> spp. Brasileiros	<i>E. globulus</i> - Aust	<i>E. nitens</i> - 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



Exemplo: Grupos Acetila em Clones de Eucalipto, em % do peso da madeira

Clone	<i>Eucalyptus</i> spp. Brasileiros	<i>E. globulus</i> - Aust	<i>E. nitens</i> – 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	-



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

Clone	<i>Eucalyptus</i> Brasileiros	<i>Eucalyptus globulus</i> - Aust	<i>Eucalyptus nitens</i> - 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



Folhasas: Acetato de 4-O-metilglucuronoxilana

- 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.

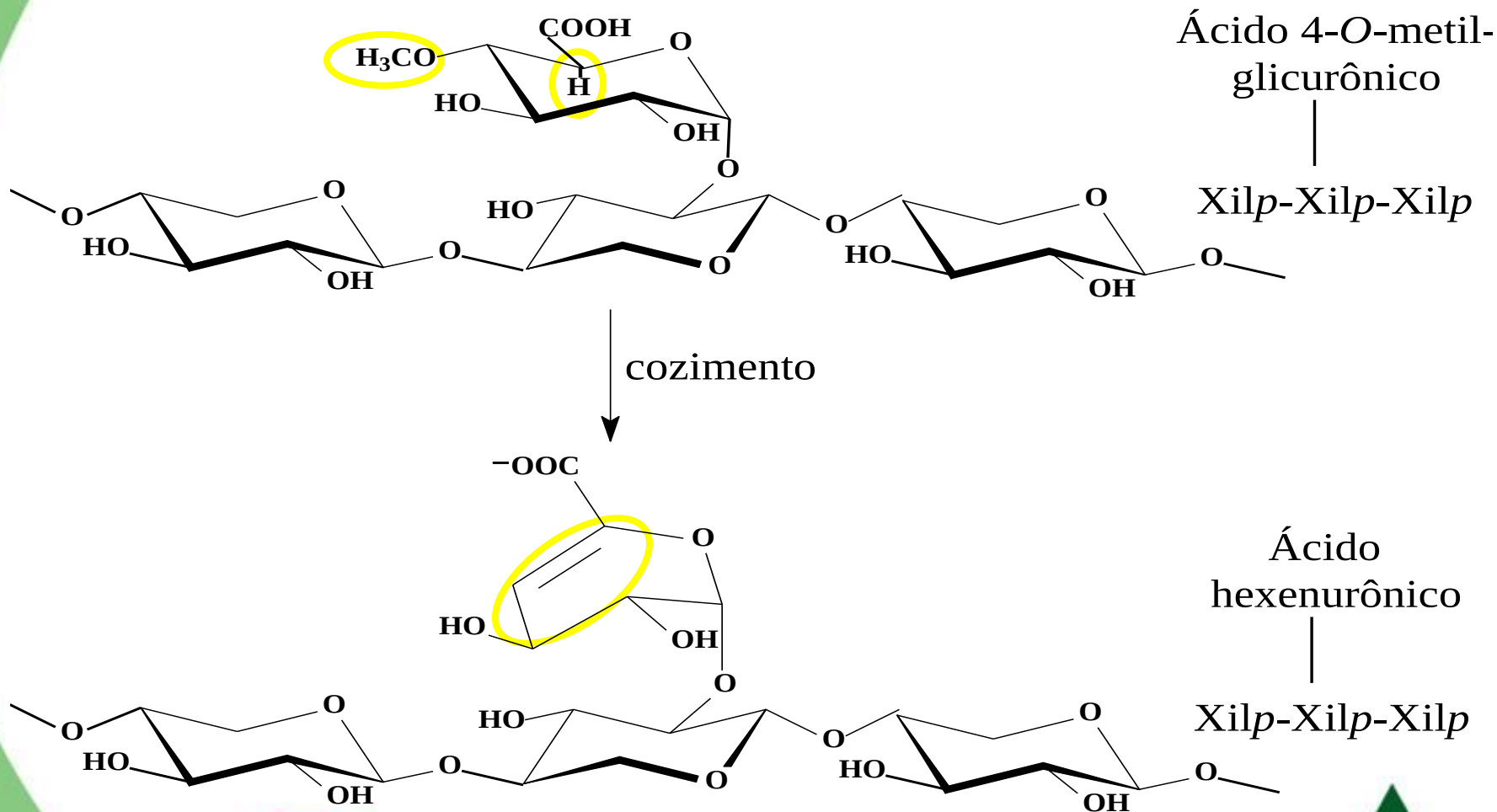


Folhosas: Acetato de 4-O-metilglucuronoxilana

- Estabilidade ao ácido
 - ligações xilosídicas: facilmente hidrolisadas,
 - Ligações entre ácidos urônicos e xiloses: resistentes,
 - Grupo acetila: resistentes.



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



Acetato de 4-O-metilglicurono-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) pelo quociente $DP_n \cdot 132$, sendo 132 = peso molecular da xilose anidra
- Polidispersidade: 1,05 (monodispersa)



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

Espécie	madeira	Polpa Kraft (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



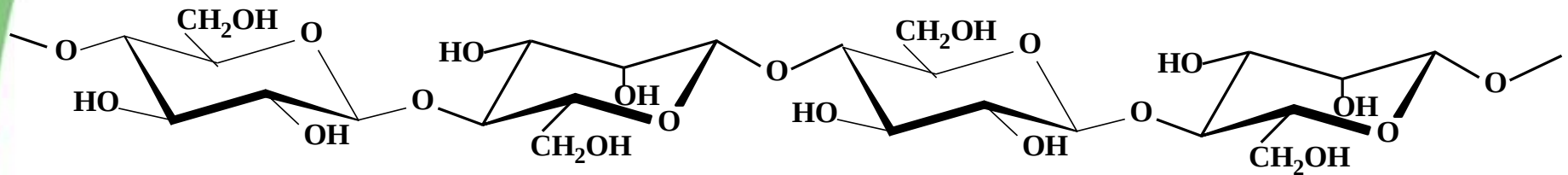
Folhosas: Glucomananas

- 3-5% da madeira
- Relação glucose: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

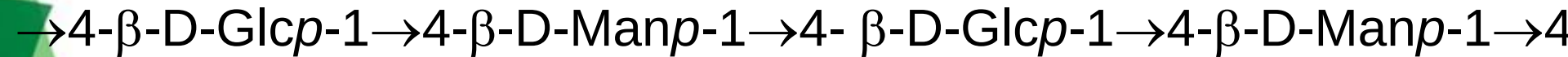


Folhosas: Glucomananas

- Estrutural:



- Simbólica:



Coníferas: Arabino 4-O-metilglucurono-xilana

- Difícil isolamento quantitativo: requer deslignificação prévia da madeira,
- 5-10% do peso da madeira.
- Resistem mais ao cozimento kraft que as galactoglucomananos, além de precipitarem sobre as fibras.



Coníferas: Arabino 4-O-metilglucurono-xilana

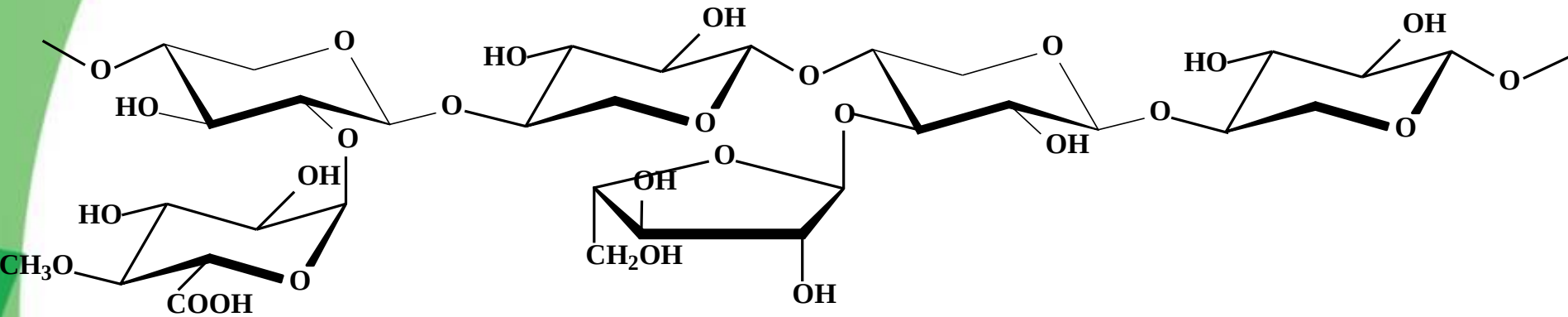
➤ Estrutura:

- β -D-xilopiranoses unidas por ligações β (1-4),
- grupos laterais de ác. 4-O-metilglicurônico ligados ao C2 (2 ud ácido : 10 ud xilose),
- grupos laterais de α -L-arabinofuranose ligados ao C3 (1-3 arabinose : 10 xilose).

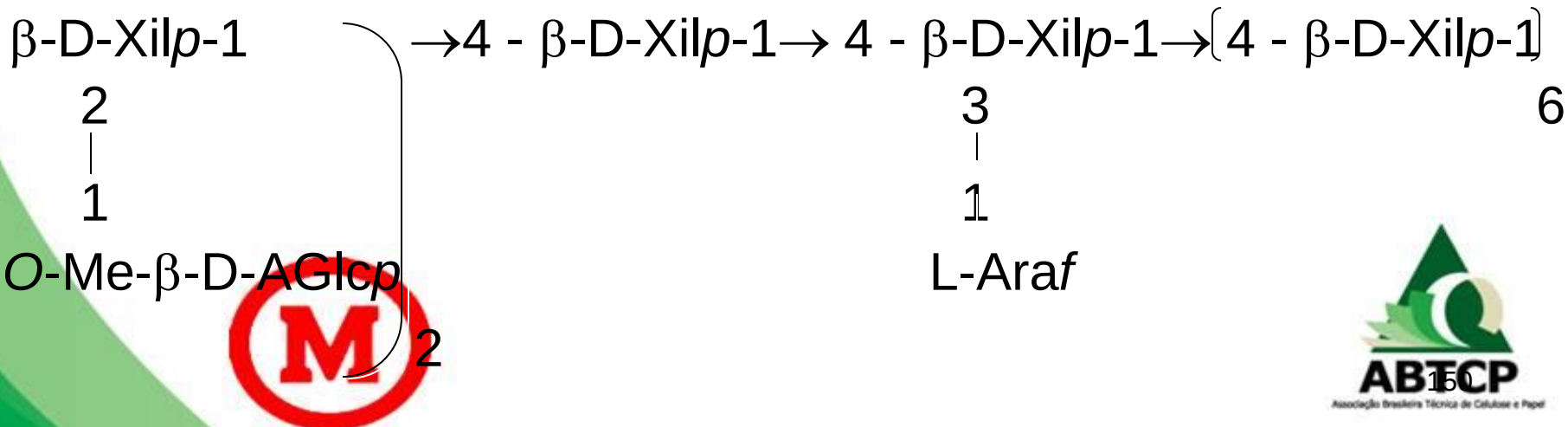


Coníferas: Arabino 4-O-metilglicurono-xilana

- Estrutural:



- Simbólica:



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.



Coníferas : Acetato de **Galactoglucomananas**

- 15-20% do peso da madeira
- DPw ~150
- Estrutura:
 - β -D- glucopiranoses 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 = galactoglucomananas
 - 4 man: 1 gluc : 0,1 galac = glucomananas
 - Ramificada



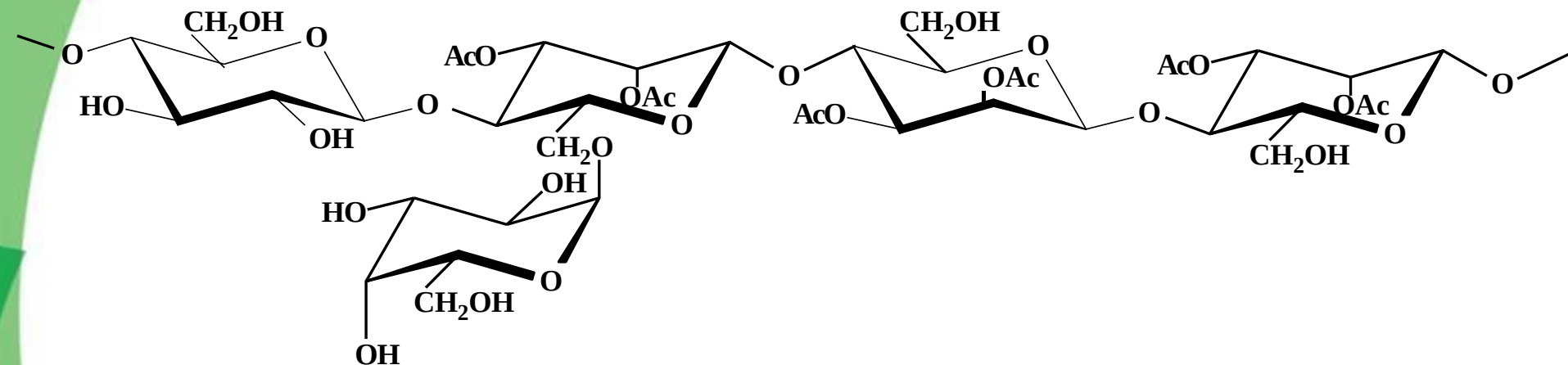
Acetato de Galactoglucomananas

- 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.



Acetato de Galactoglucomanas

- Estrutural:



- Simbólica:

→4-β-D-Glcp-1→4-β-D-Manp-1→4-β-Manp-1→4-β-D-Manp-1→4

6
β-D-Galp



2
Ac

3
Ac

Xilanas de Gramíneas

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



Função das Hemiceluloses

- Facilitam 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.



Reações das Hemiceluloses

- Semelhantes às da celulose:
 - Reação de adição nos grupos OH.
 - Ligações éter e ésteres nos grupos OH (metilação, nitração).
 - Oxidação de grupos OH → grupos carbonilas.
 - Oxidação de grupos OH → grupos carboxílicos.



Reações das Hemiceluloses

- Reação de descascamento (meio alcalino).
- Hidrólise das ligações glicosídicas (meio ácido e meio alcalino).
- Desacetilação.
- Conversão de ácidos glucurônicos em hexenurônicos.



Principais diferenças entre Celulose e Hemiceluloses

Diferenças em relação à celulose:

Químicas:

- Maior número de grupos funcionais,
- Monômeros menos estáveis,
- Menor peso molecular,
- Maior número de GTR .



Principais diferenças entre Celulose e Hemiceluloses

Diferenças em relação à celulose

- **Físicas:**

- Ramificadas,
- amorfas → maior facilidade de acesso aos reagentes,
- facilitam o inchamento da fibra.



Resumindo:

CELULOSE	HEMICELULOSES
Consiste em unidades de glucose ligadas entre si. (Natureza Homopolissacarídica)	Consistem em várias unidades de pentoses e hexoses ligadas entre si. (Natureza Heteropolissacarídica)
Alto grau de polimerização (10.00 a 15.000)	Baixo grau de polimerização (50 a 300)
Forma arranjo fibroso	Não formam arranjo fibroso
Apresenta regiões cristalinas e amorfas	Apresentam somente regiões amorfas
É atacada lentamente por ácido inorgânico diluído a quente	São atacadas rapidamente por ácido inorgânico diluído a quente
É insolúvel em álcalis	São solúveis em álcalis



Implicação na produção de derivados

- Precisam ser removidas:
 - ✓ São impurezas prejudiciais à xantação, esterificação, eterificação.
 - ✓ Xilanas → 2 (OH) disponíveis para substituição;
 - Geram coloração durante nitração e acetilação,
 - Dificultam controle do grau de substituição e do grau de polimerização,
 - Causam entupimento dos filtros pois formam gel.



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 papéis sanitários.
 - Formação de finos.
 - Aderência ao rolo Yankee.



Hemiceluloses - Biorefinaria

- Tendência: Extrair as hemiceluloses antes da polpação kraft;
- Extraí-las com água ou com produtos que sejam compatíveis com o processo kraft: Lixiviação alcalina ou Auto-Hidrólise.
- Vantagens da Extração: - Menor consumo de álcali;
- Aumento da Taxa de Deslignificação;
- Maior poder calorífico do Licor Negro;
- Aumento da Produtividade Industrial.



6. Outros Carboidratos da Madeira



Pectinas

- Grupo complexo de polissacarídeos, relativamente abundantes na parede primária e lamela média, de natureza ácida e algumas neutras, podem apresentar alto peso molecular (GP de até 2000).
- Estrutura :
 - Consistem de unidades de ácido α -D-galacturônico unidas por ligações $\alpha(1-4)$
 - Podem conter L-arabinose e D-galactose como ramificações.



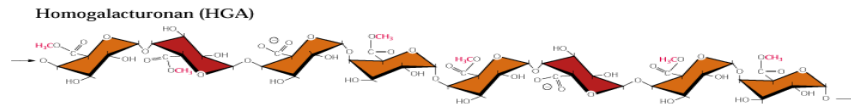
Pectinas

- As pectinas ácidas são:
 - Homogalacturonanas (HGA)
 - Xilogalacturonanas (XGA)
 - Ramnogalacturonanas I (RG I)
-
- Os 3 principais tipos de pectinas neutras são:
Arabinanas,
 - Arabinogalactanas e,
 - Galactanas.

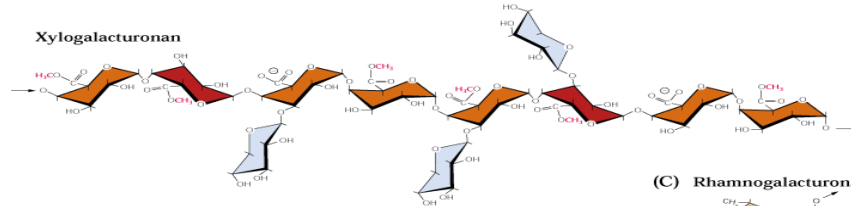


Pectinas

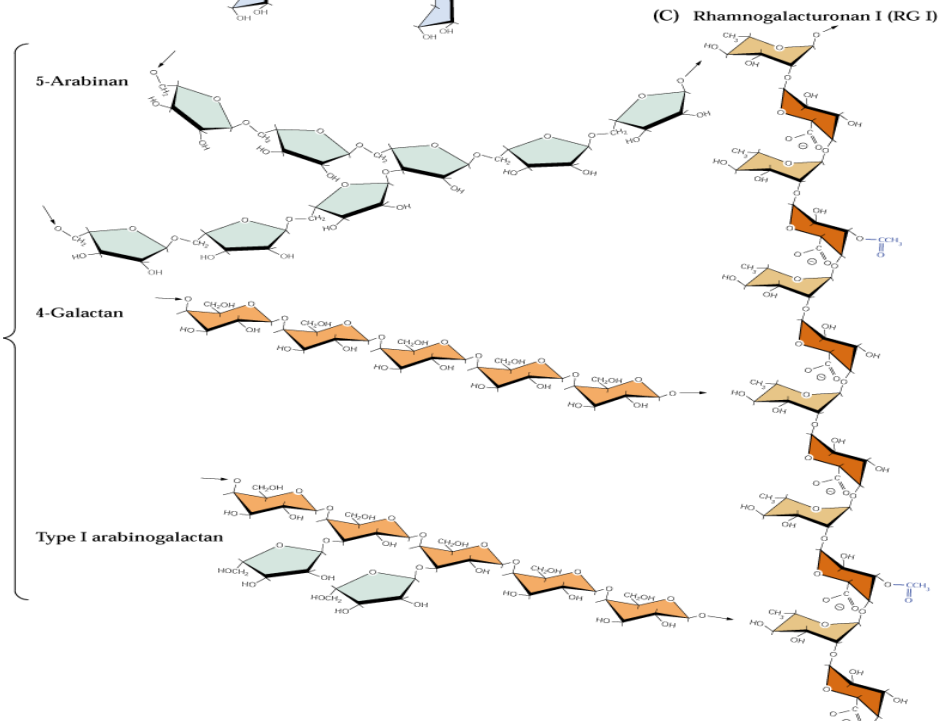
Homogalacturonanas (HGA)



Xilogalacturonanas (XGA)



Arabinanas,
Arabinogalactanas e
Galactanas.



Ramnogalacturonanas I (RG I)



Amido

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



7. Ligninas



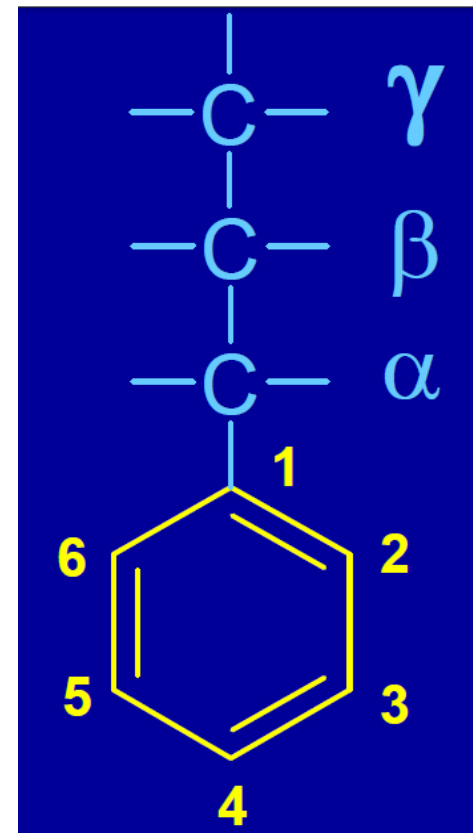
LIGNINA : GENERALIDADES

- Descoberta por Anselme Payen em 1838.
- Klason em 1897, propos que a lignina estava relacionada a unidades de álcool coniferílico,
- Em 1907: substância macromolecular,
- Em 1917: unidades de álcool coniferílico com ligações éter,
- Em 1940: concluiu que a lignina é constituída por unidades de fenilpropano com ligações tridimensionais.
- A lignina difere da celulose porque:
 - é uma macromolécula aromática,
 - altamente irregular em sua constituição e por ser amorfa.
- Composição elementar: carbono, hidrogênio e oxigênio.



LIGNINA : GENERALIDADES

- A unidade básica de fenilpropano consiste de um anel aromático e de uma parte alifática (cadeia lateral) de 3 átomos de carbono, denominados α , β e γ ; (C_6-C_3 ou C_9 , unidas por ligações éter e C-C).
- Composição distinta dependendo da espécie vegetal.



LIGNINA: FUNÇÃO

- Aumenta a rigidez da parede celular.
- Une as paredes celulares adjacentes.
- Reduz a permeabilidade da parede celular a água.
- Protege a madeira contra fungos.
- Aumenta a resistência da planta à compressão, permitindo o seu crescimento vertical.

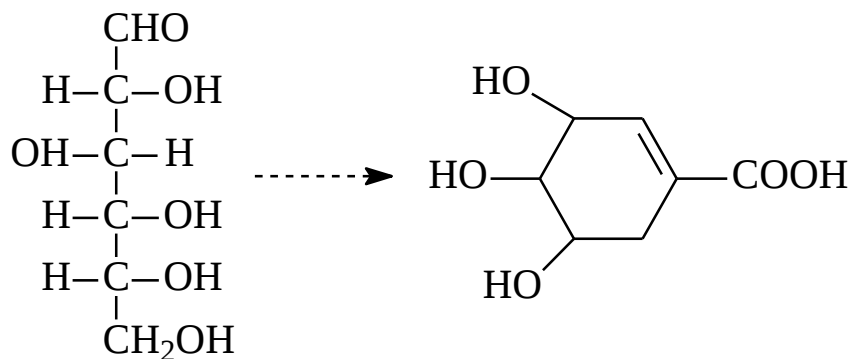


LIGNINA: BIOSÍNTESE

- 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 chiquímico
 - Rota metabólica do ácido cinâmico

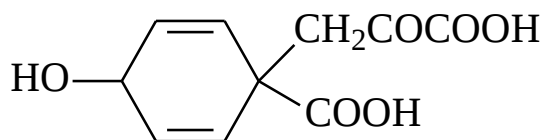


Rota do Ácido Chiquímico

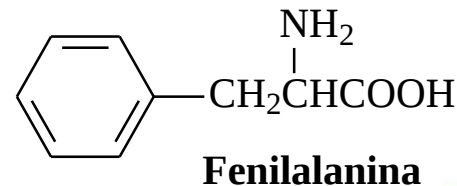
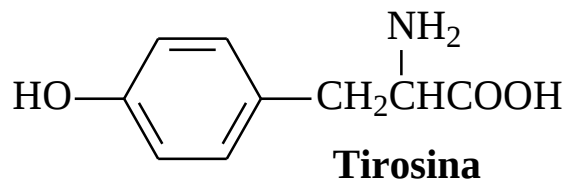


Glicose

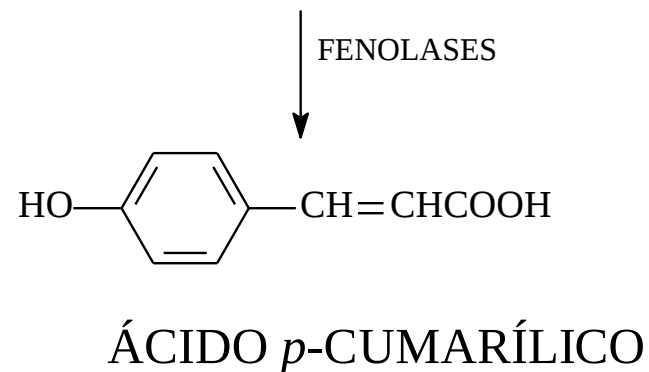
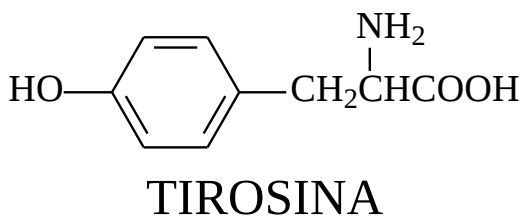
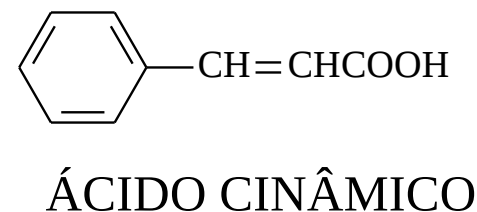
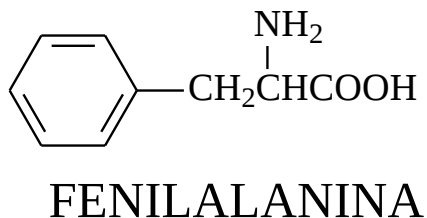
Ácido chiquímico



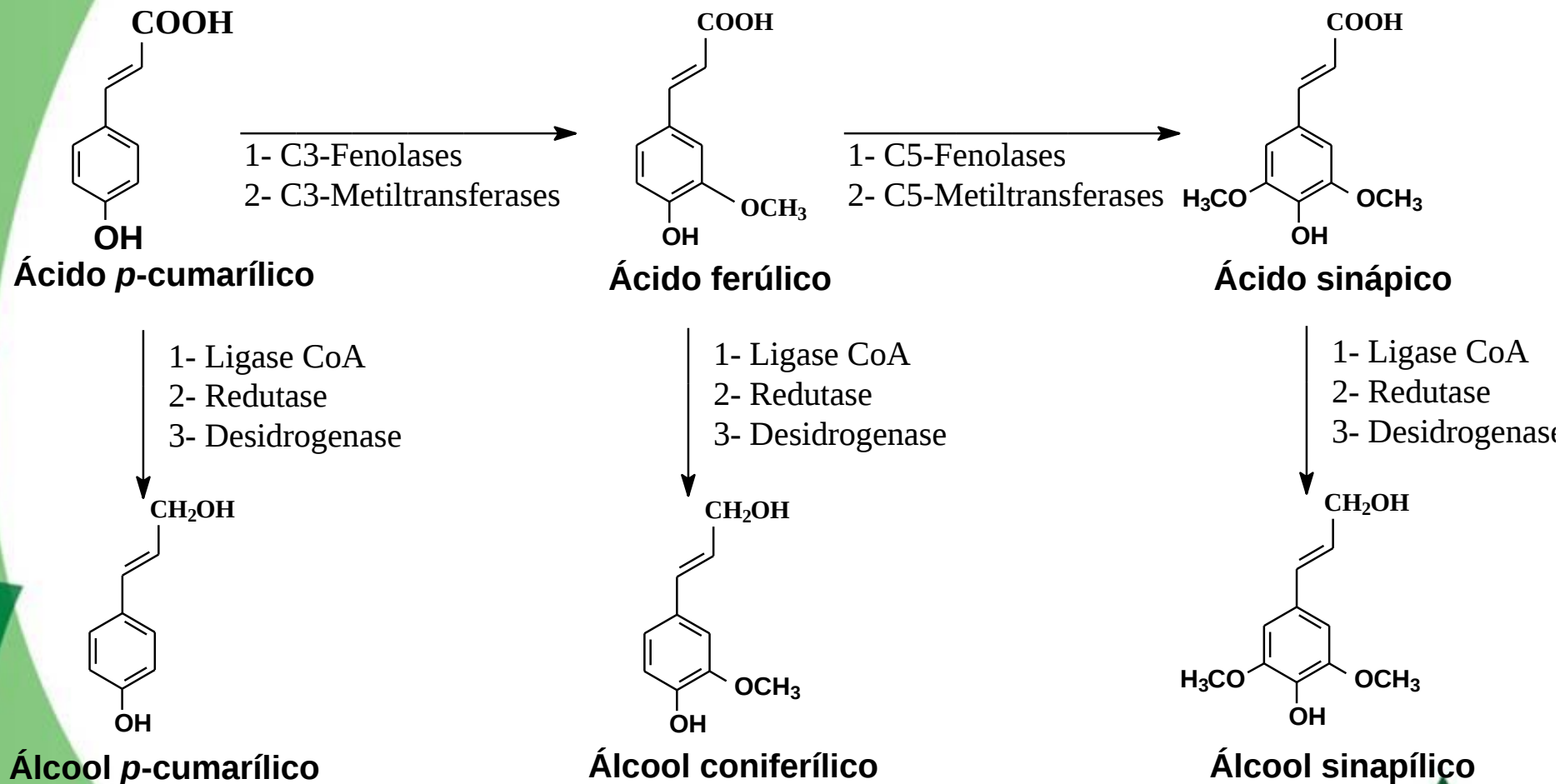
Ácido prefênico



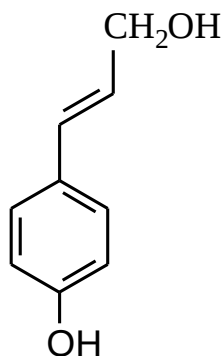
Rota do ácido cinâmico



Biossíntese dos precursores da lignina



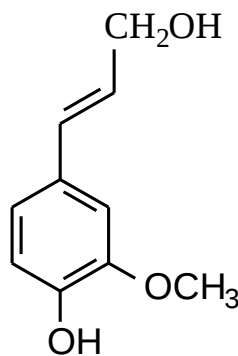
Álcoois *p*-hidroxi-cinamílicos: Precursores das Ligninas



Álcool *p*-cumarílico



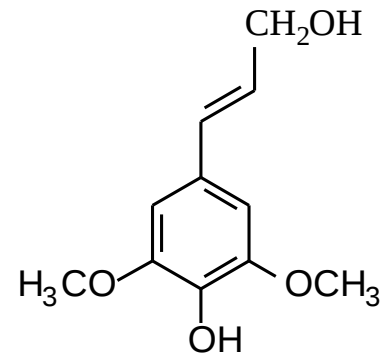
**Lignina
p-hidroxifenil**



Álcool coniferílico



**Lignina
Guaiacila**

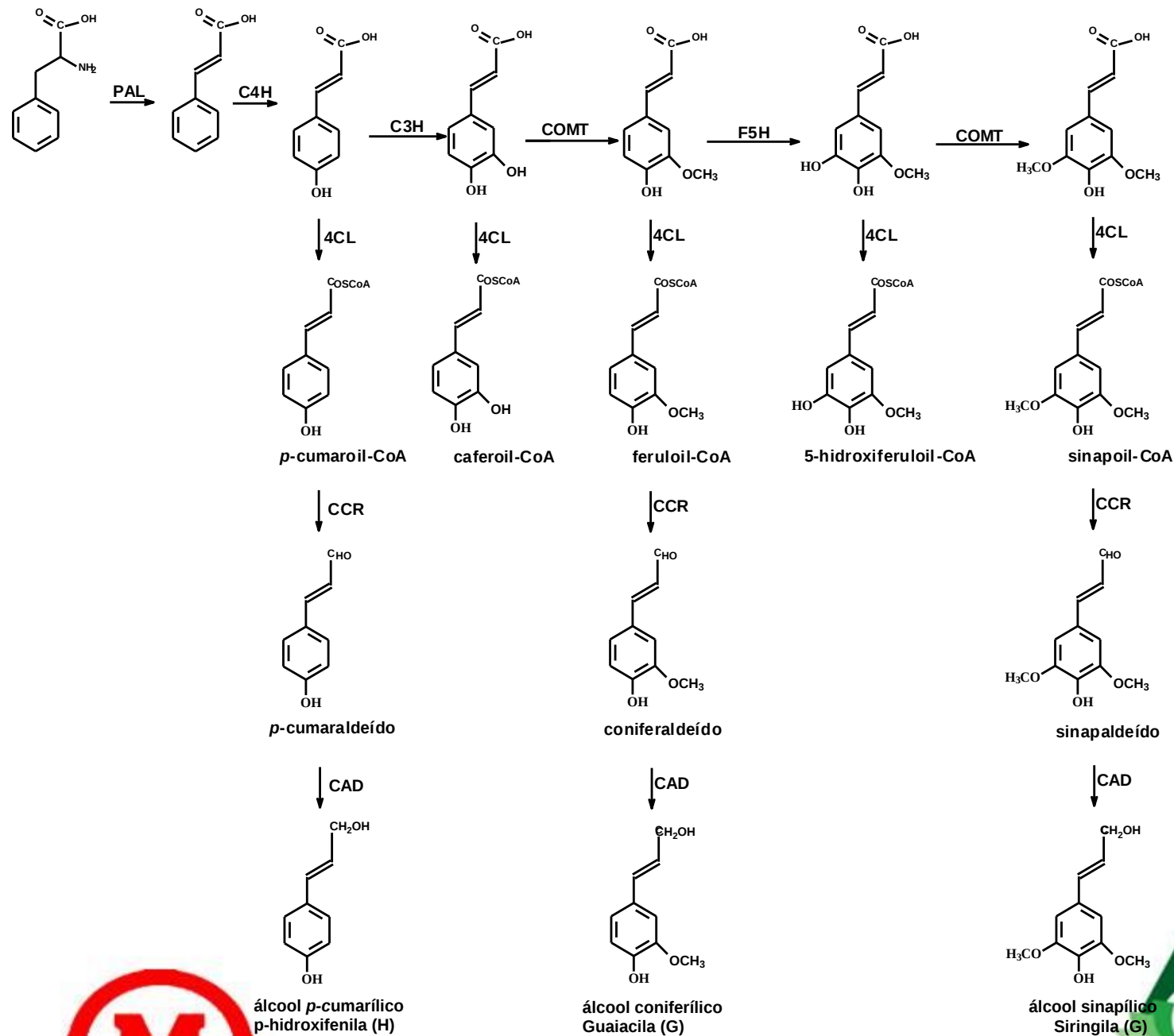


Álcool sinapílico



**Lignina
Siringila**



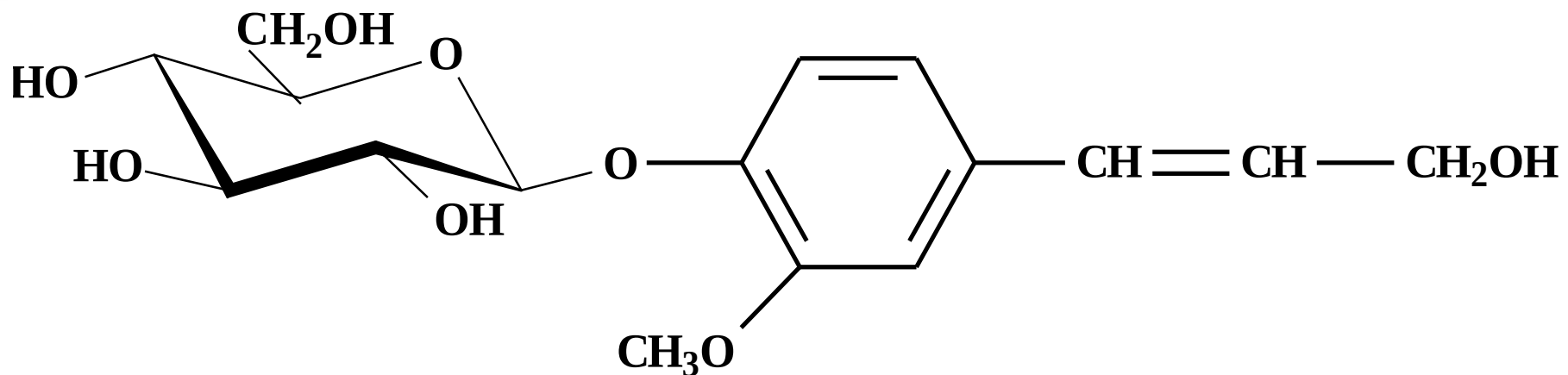


O Processo de Lignificação

- Geração dos álcoois *p*-hidroxi-cinâmílicos 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.



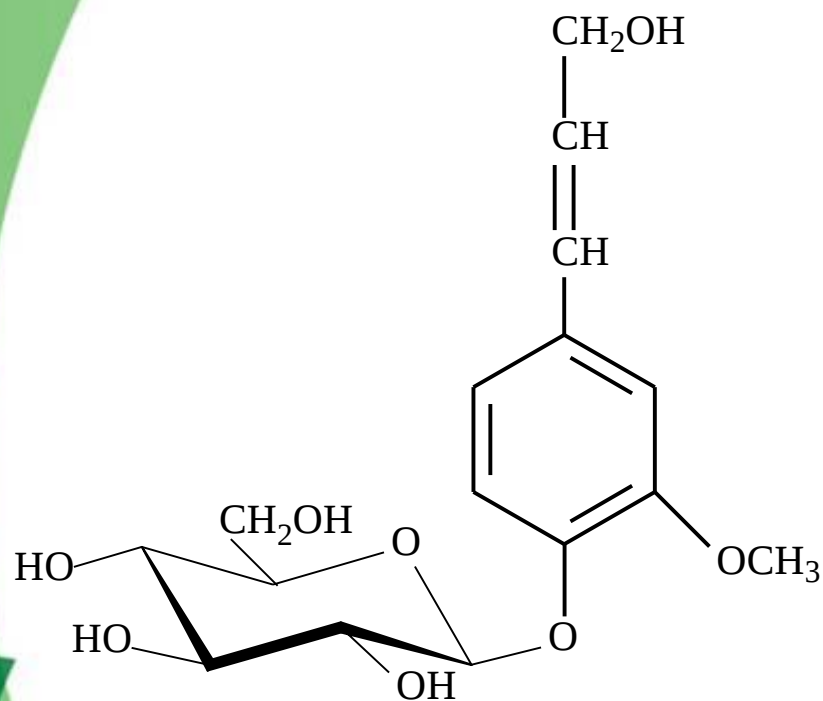
Estabilização dos precursores contra polimerização: glicosídeos



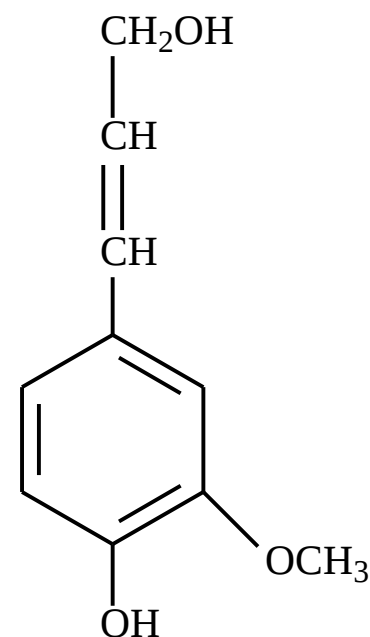
Coniferina = glicosídeo do álcool coniferílico



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



Coniferina

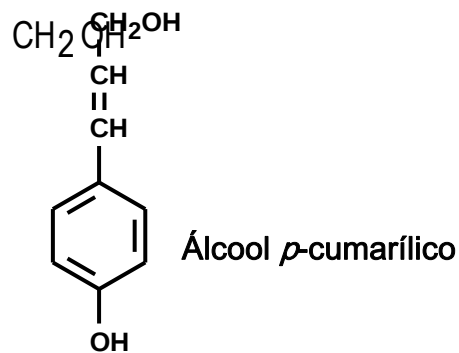


**Álcool
coniferílico**

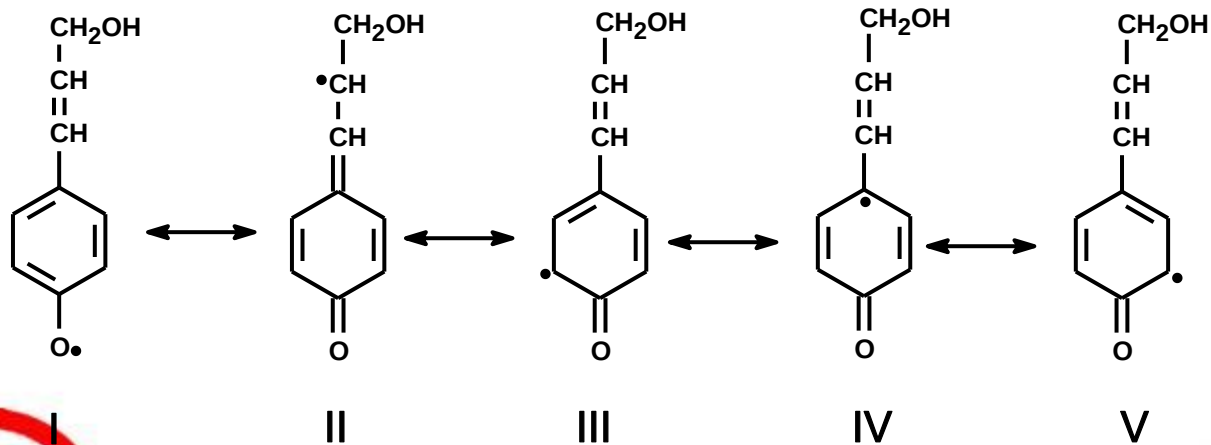


Formas do Radical Fenóxico:

A. Cumarílico



Desidrogenases
-(e + H)



Modos de Acoplamento do Radical Fenóxido: A. Cumarílico

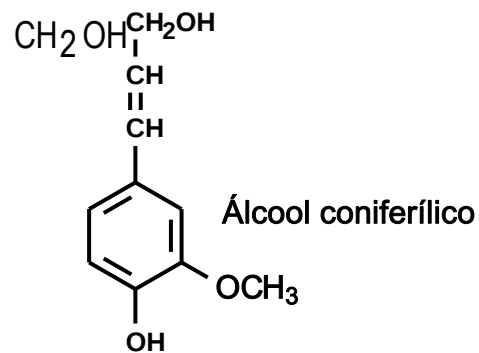
	I	II	III	IV	V
I	Peróxido*	β -O-4	4-O-5	1-O-4	4-O-3
II	β -O-4	β - β	β -5	β -1	β -3
III	4-O-5	β -5	5-5	1-5	3-5
IV	1-O-4	β -1	1-5	1-1	1-3
V	4-O-3	β -3	3-5	1-3	3-3

* Peróxido instável: não se forma

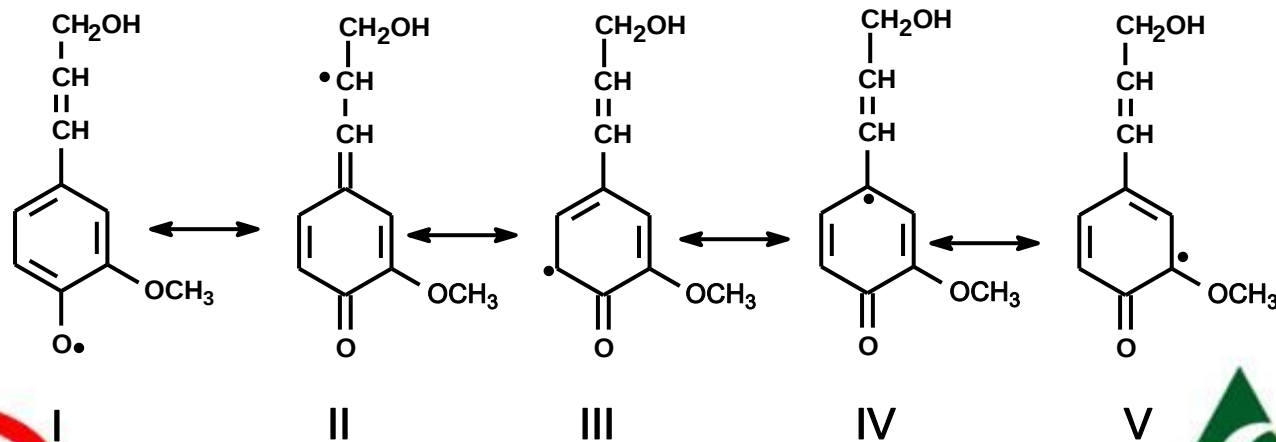


Formas do Radical Fenólico:

A. Coniferílico



Desidrogenases
 $-(e^- + H^+)$



Modos de Acoplamento do Radical Fenóxido: A. Coniferílico

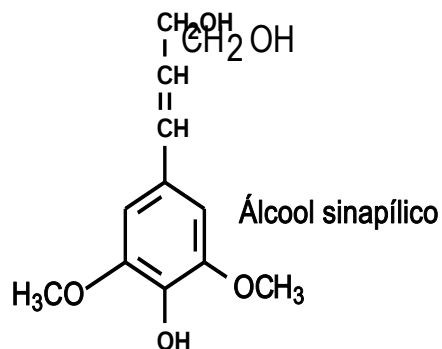
	I	II	III	IV	V
I	Peróxido	β -O-4	4-O-5	1-O-4	4-O-3
II	β -O-4	β - β	β -5	β -1	β -3
III	4-O-5	β -5	5-5	1-5	3-5
IV	1-O-4	β -1	1-5	1-1	1-3
V	4-O-3	β -3	3-5	1-3	3-3

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

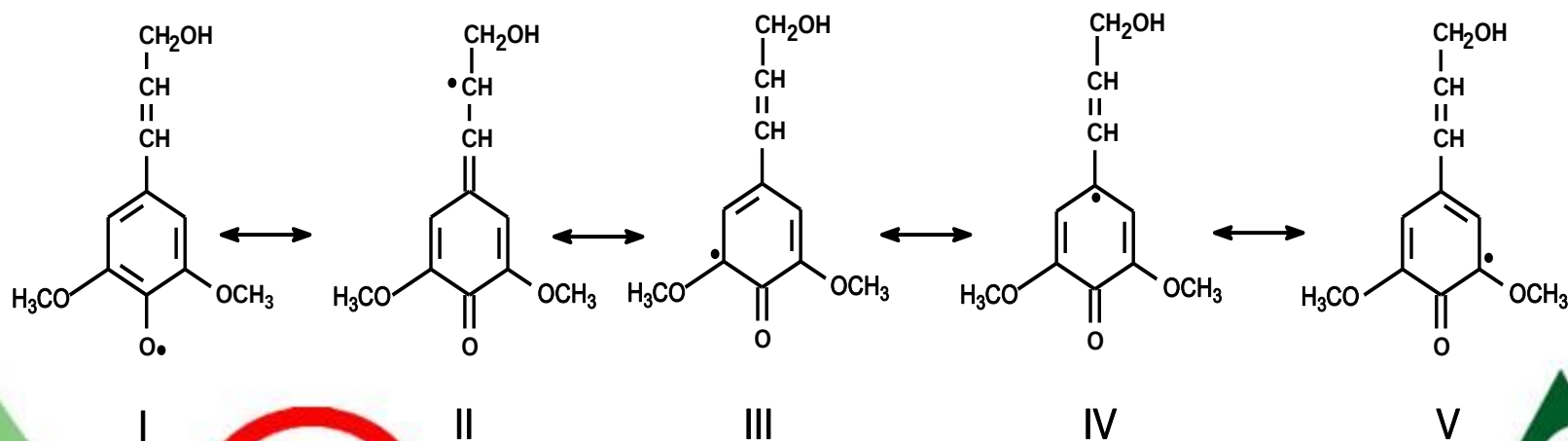


Formas do Radical Fenólico:

A. Sinapílico



Desidrogenases
 $-(e^- + H^+)$



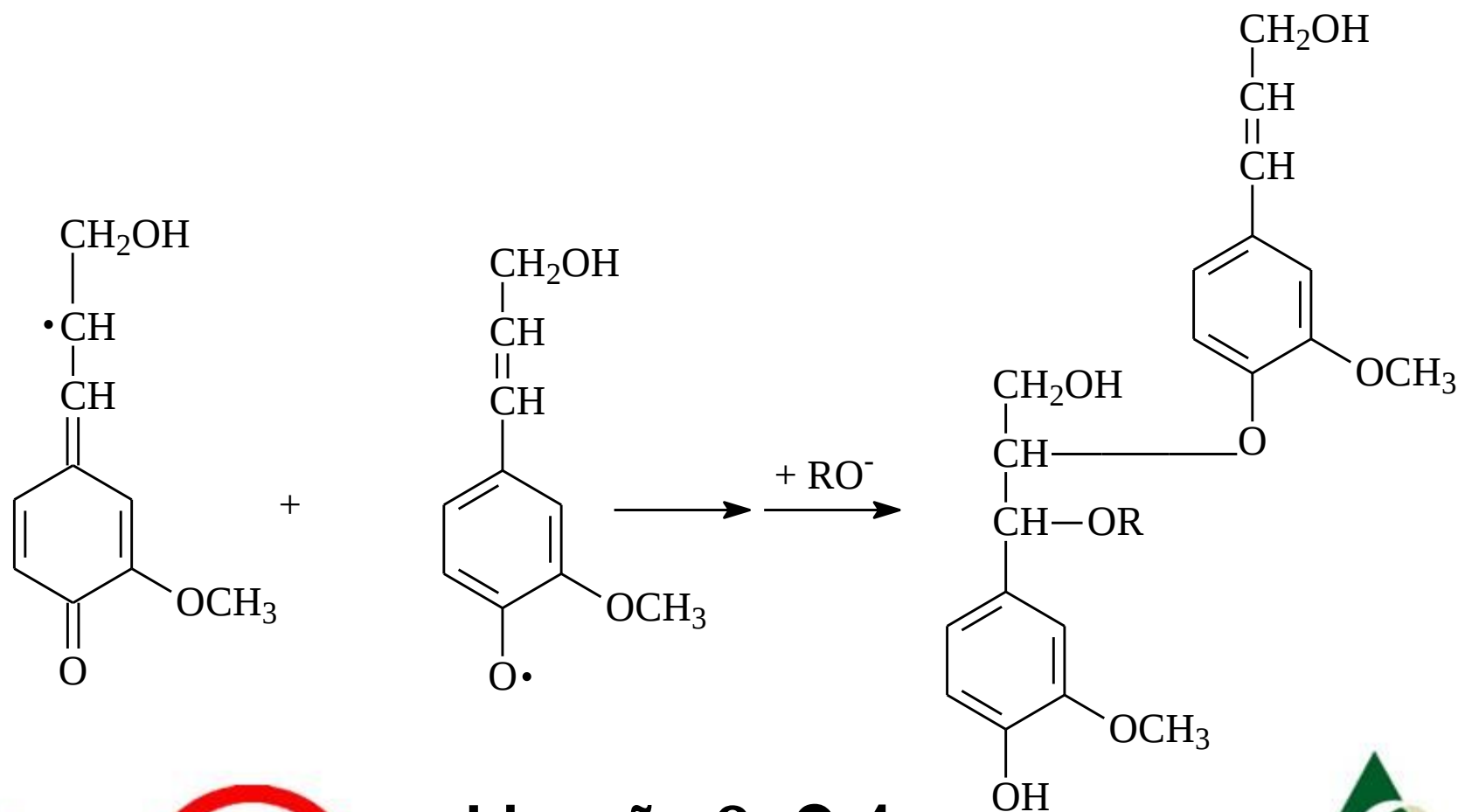
Modos de Acoplamento do Radical Fenólico: A. Sinapílico

	I	II	III	IV	V
I	Peróxido	β -O-4	4-O-5	1-O-4	4-O-3
II	β -O-4	β - β	β -5	β -1	β -3
III	4-O-5	β -5	5-5	1-5	3-5
IV	1-O-4	β -1	1-5	1-1	1-3
V	4-O-3	β -3	3-5	1-3	3-3

Os acoplamentos com os radicais III e V estão impedidos estericamente, sendo o aduto termodinamicamente instável.



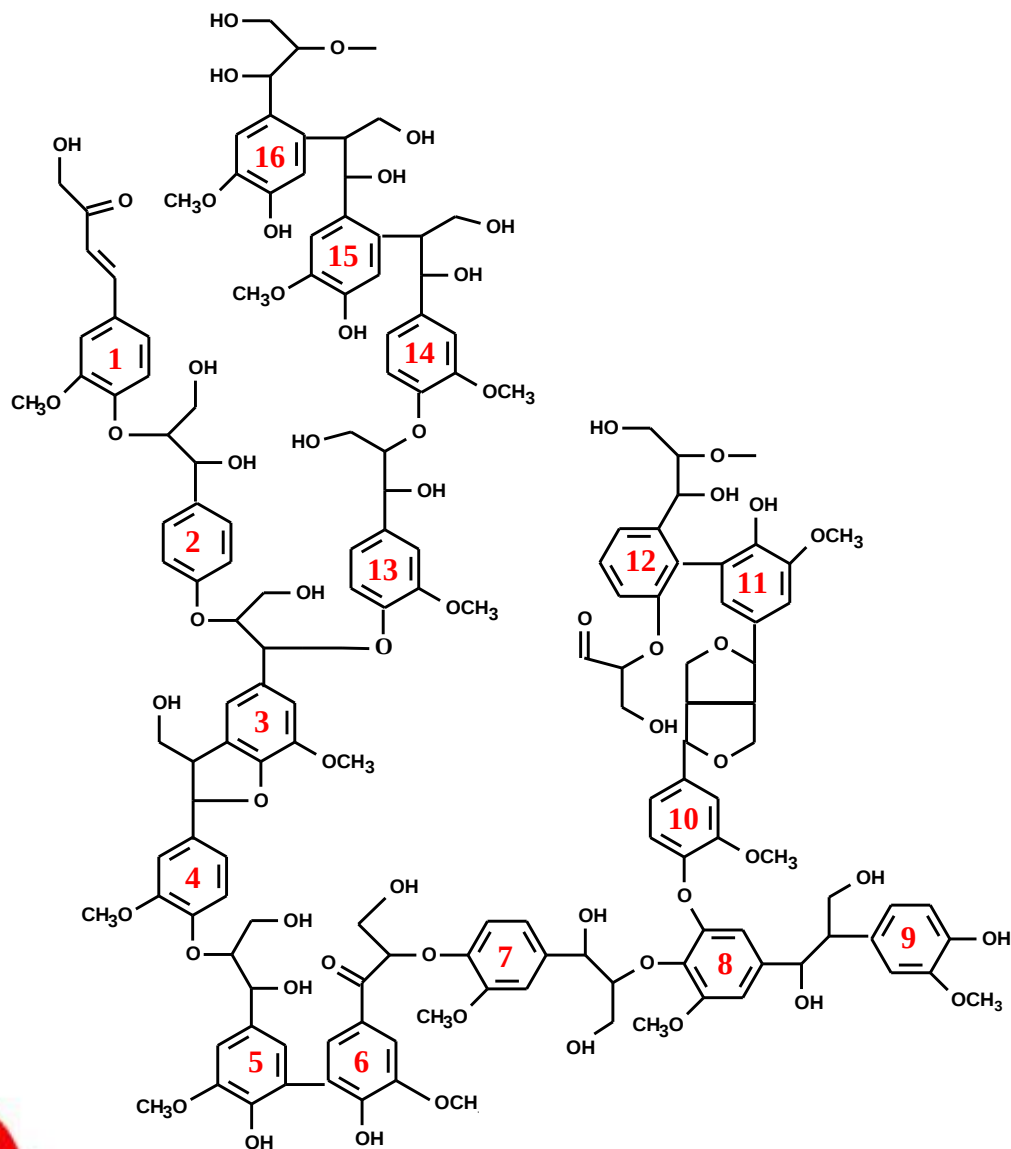
Formação de dilignóis dos radicais fenólicos



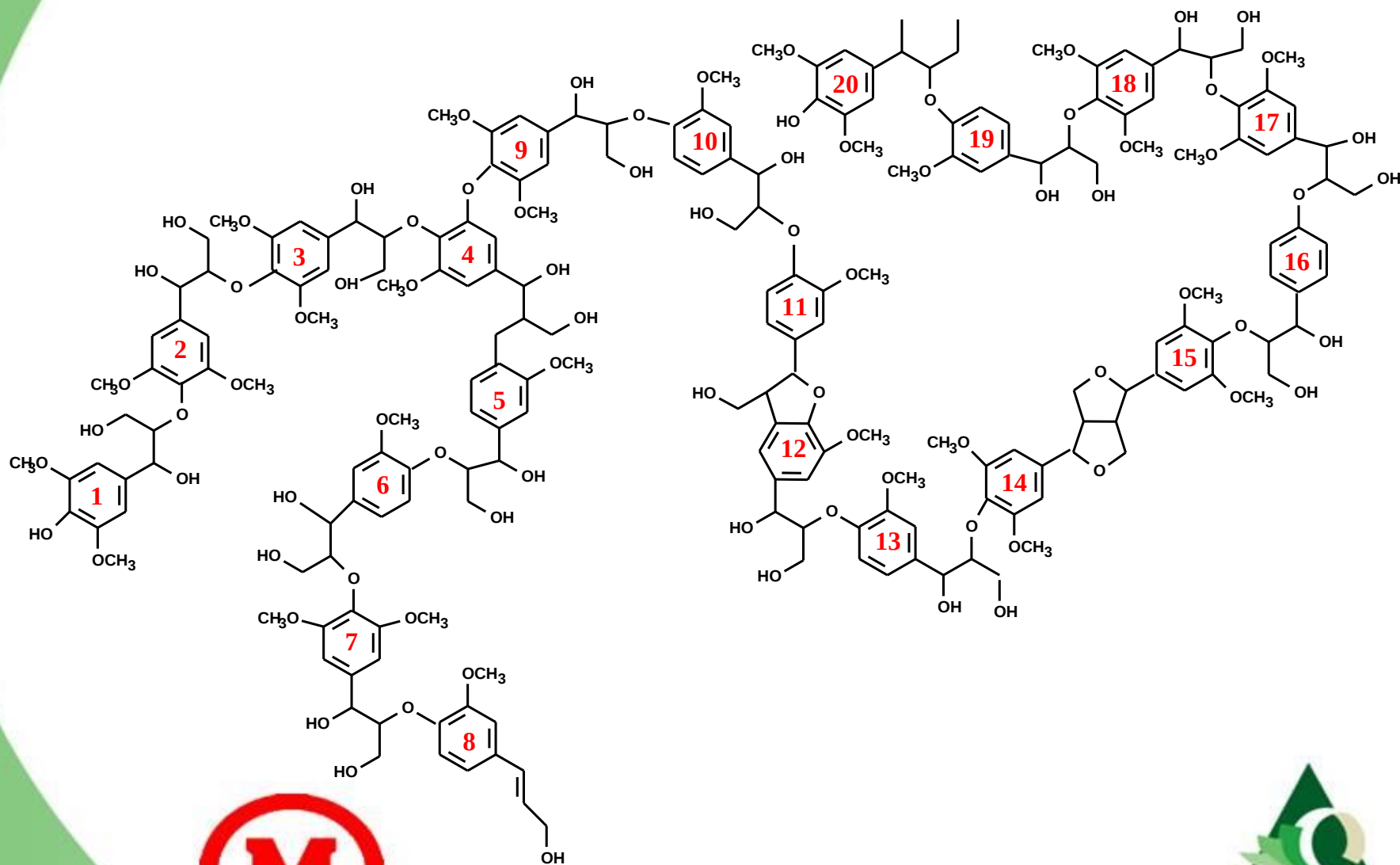
Ligação β -O-4



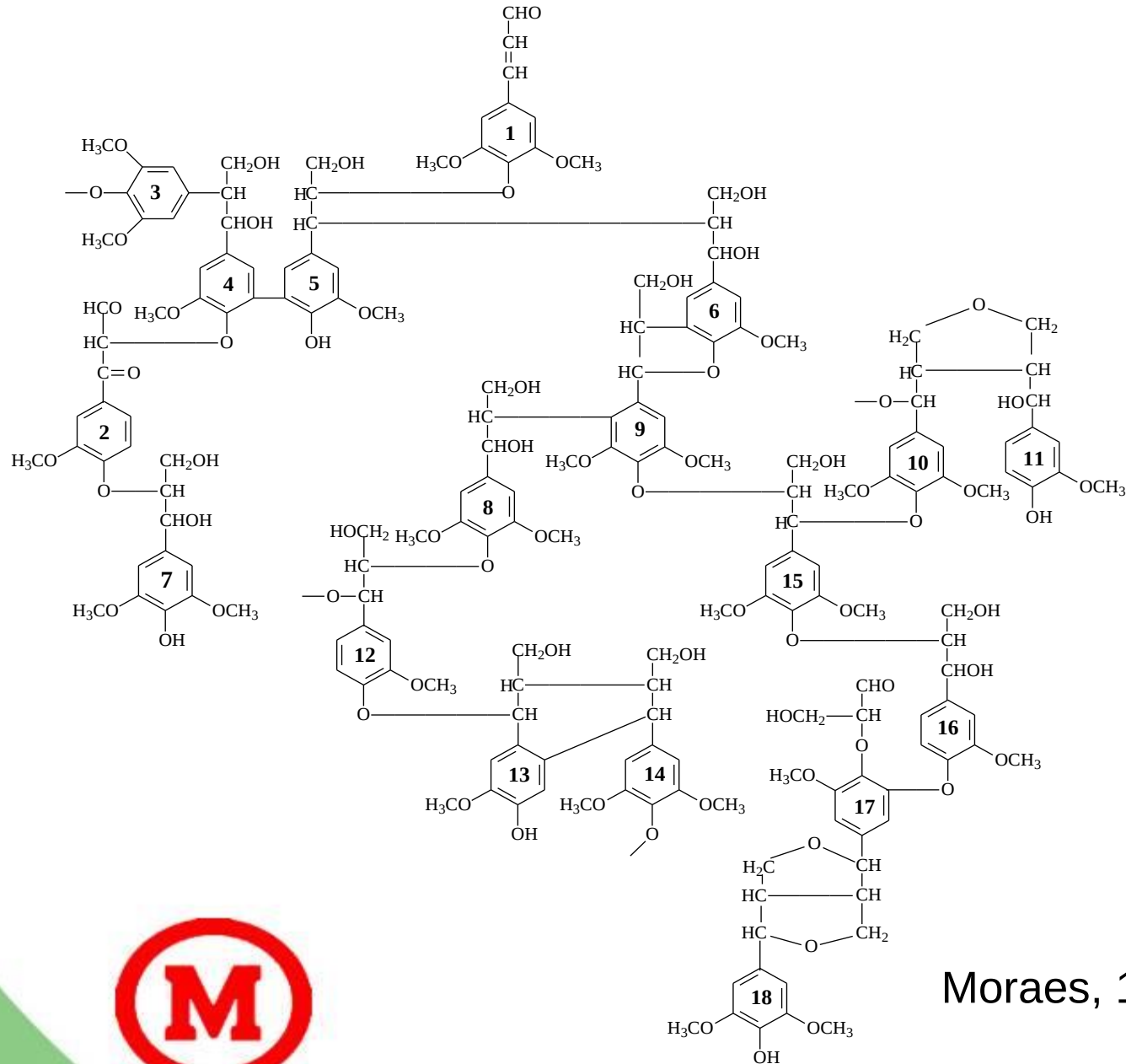
Modelo de Lignina



Modelo de Lignina



Modelo de Lignina de Folhosas



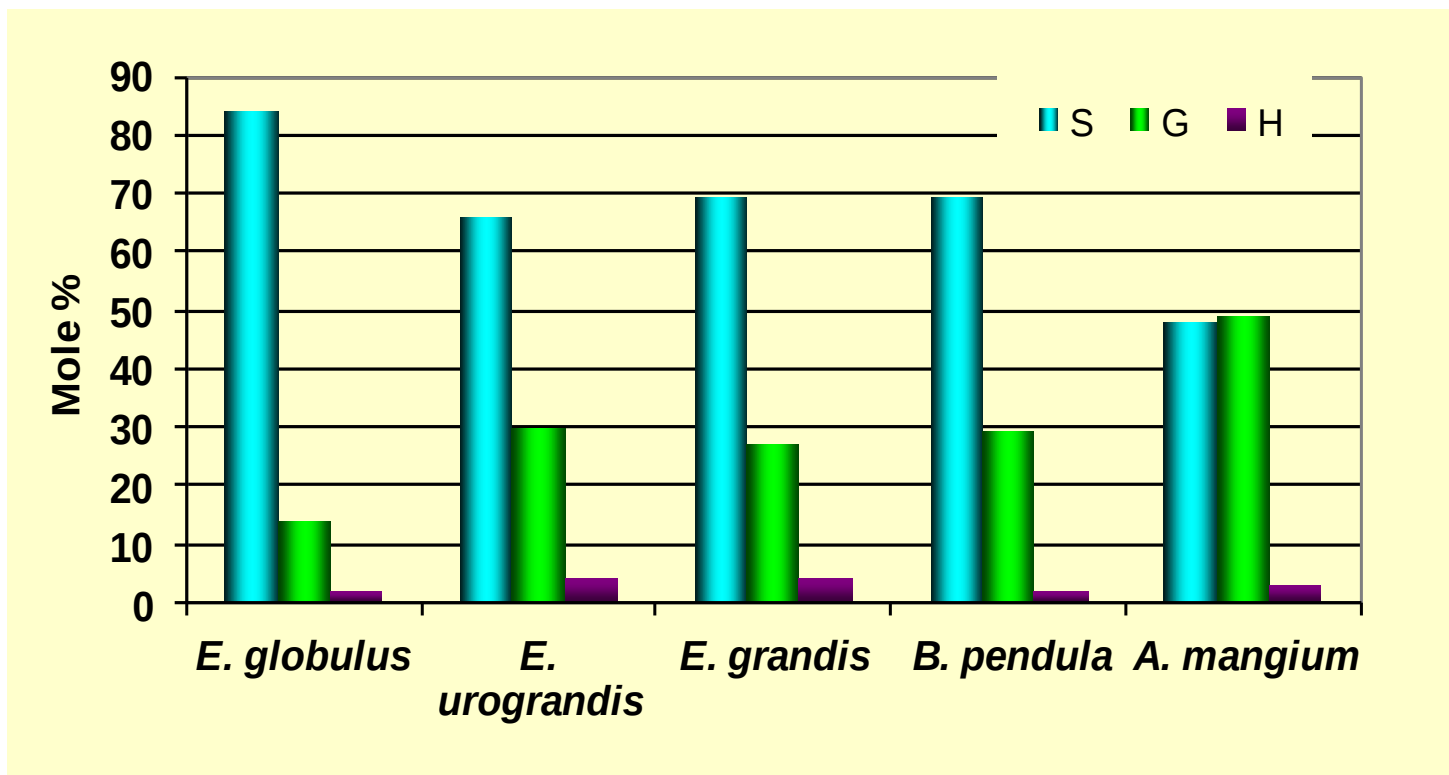
Moraes, 1994

A relação Siringila/Guaiacila da Lignina e sua importância



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)



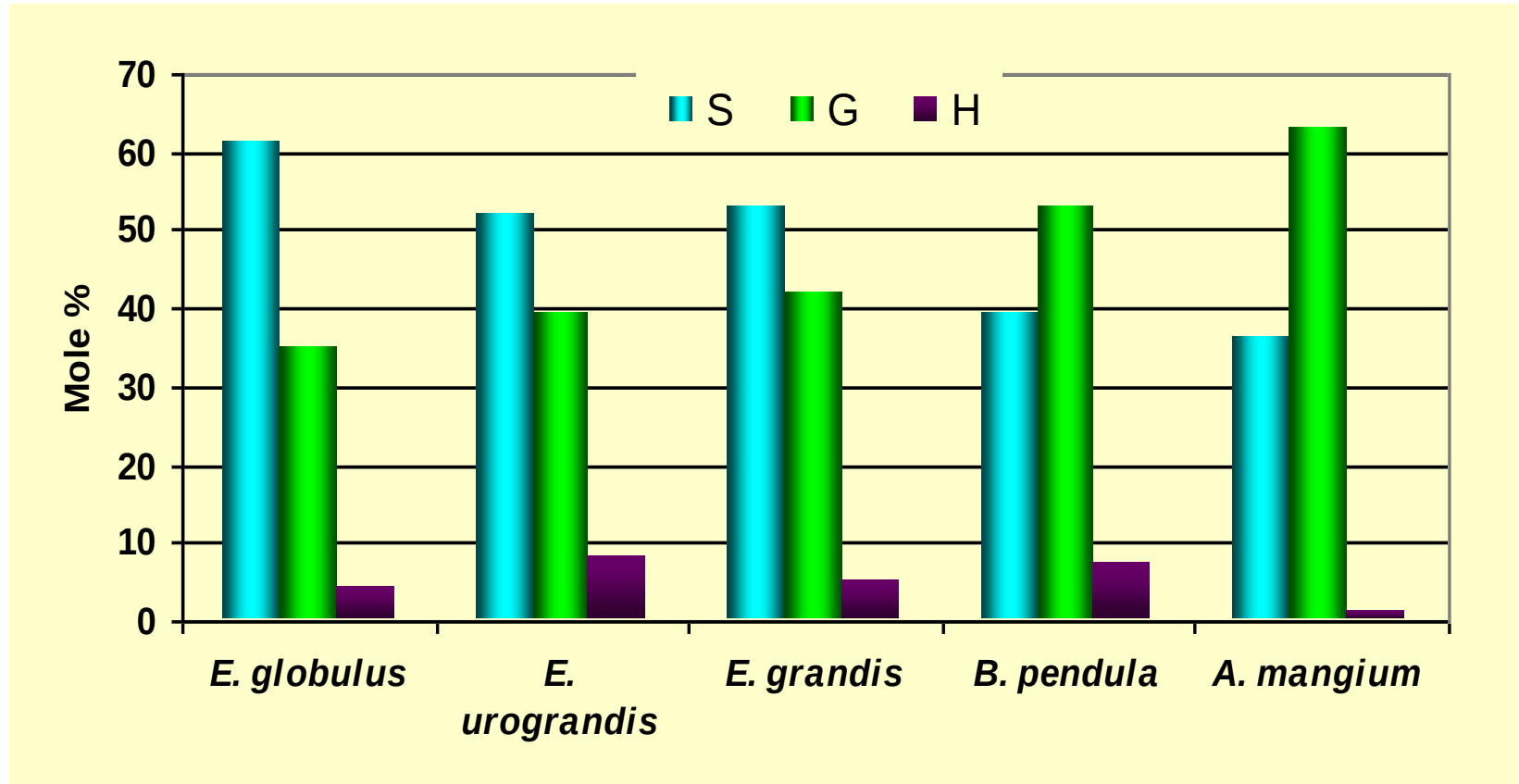
Conteúdo de Lignina e Relação S/G de Várias Espécies de Eucalipto

Espécie	Lignina Klason,%	S/G, mol/mol
<i>E. globulus</i> -Chile	21,0	4,7
<i>E. nitens</i> - Chile	23,2	3,3
<i>E. urograndis</i>	24,2	2,5
<i>E. urograndis</i>	23,8	2,6
<i>E. grandis</i>	24,2	2,7
<i>E. grandis</i>	21,3	2,9
<i>E. grandis</i>	22,8	3,2
<i>E. grandis</i>	20,4	2,9
<i>E. urophylla</i>	22,3	2,6
<i>E. urophylla</i>	23,6	2,2

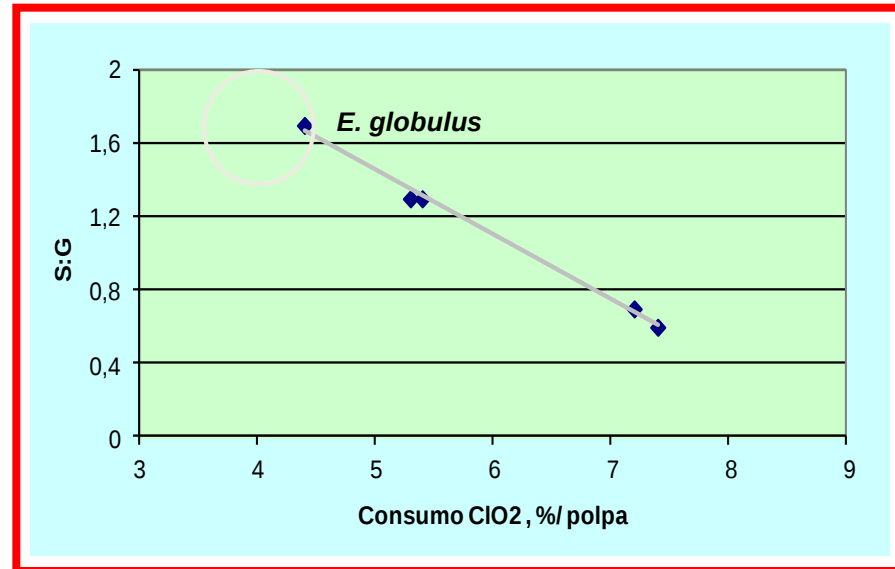
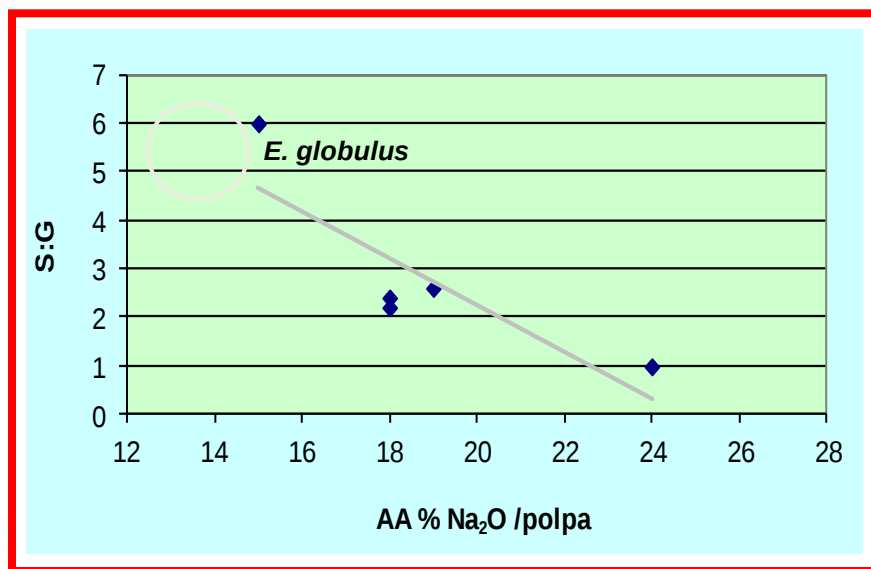


Conteúdo de Ligninas Guaiacila, Siringila e *p*-hidroxifenila em várias polpas kraft de folhosas

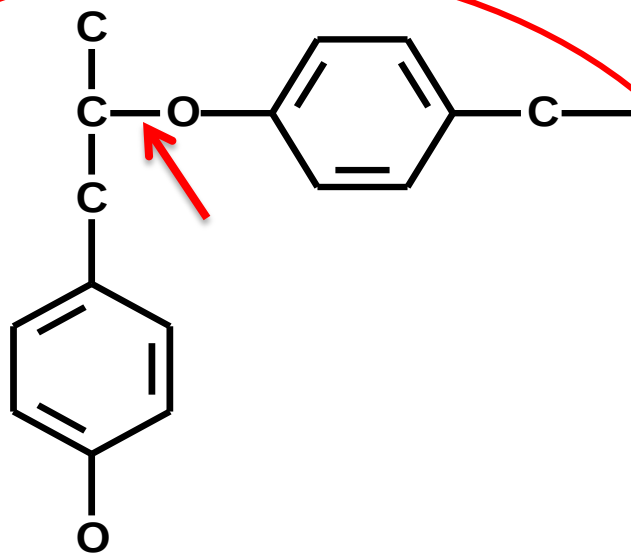
(Proporção molar de unidades estruturais (^{13}C NMR) de lignina dioxano da polpa kraft - (kappa 16-19))



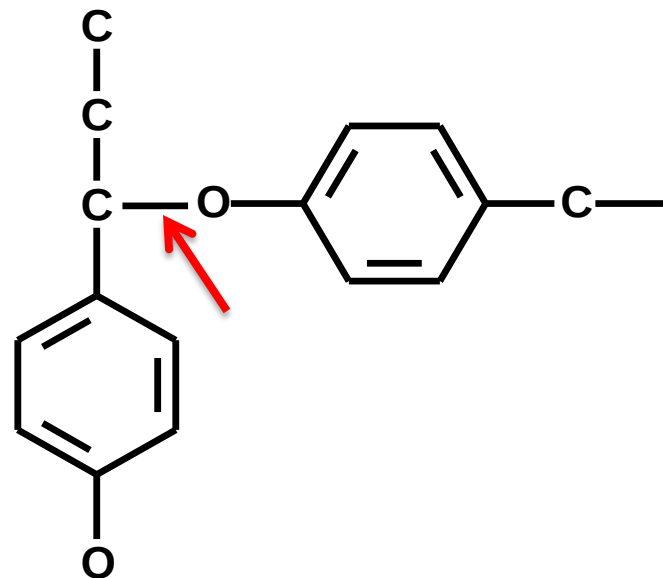
Exemplo do Impacto da Relação Siringila/Guaiacila na Polpação e Branqueamento



Principais subestruturas de lignina



β -O-4

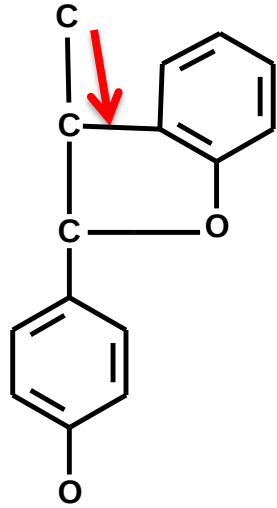


α -O-4

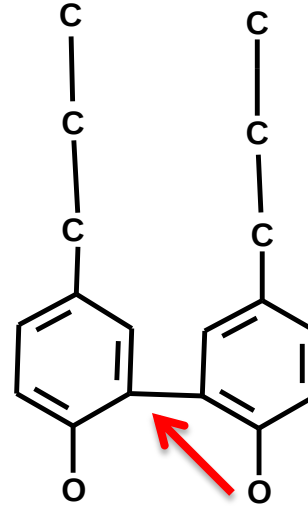
A ligação mais importante para coníferas ou folhosas.



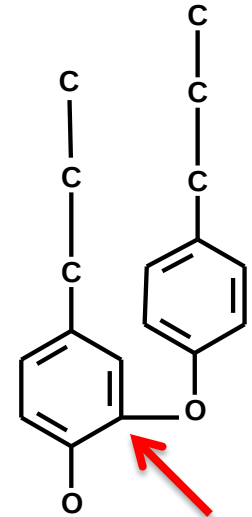
Principais subestruturas de lignina



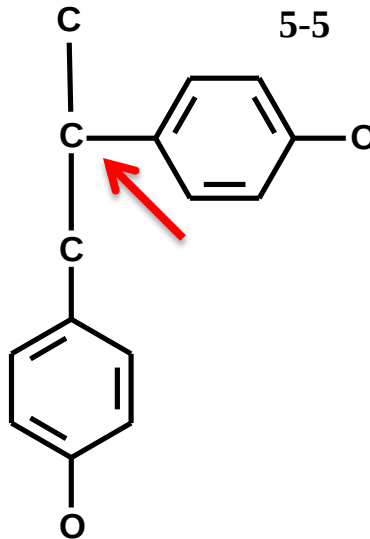
β -5



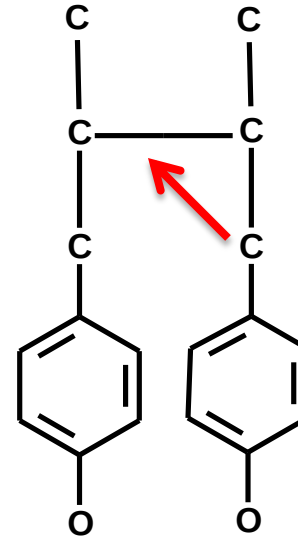
5-5



4-O-5



β -1



β - β



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

Tipo de Ligação	Porcentagem
β -O-4	48,0
β -5	9,0-12,0
5-5	9,5-11,0
4-O-5	3,5-4,0
β -1	7,0
β - β	2,0

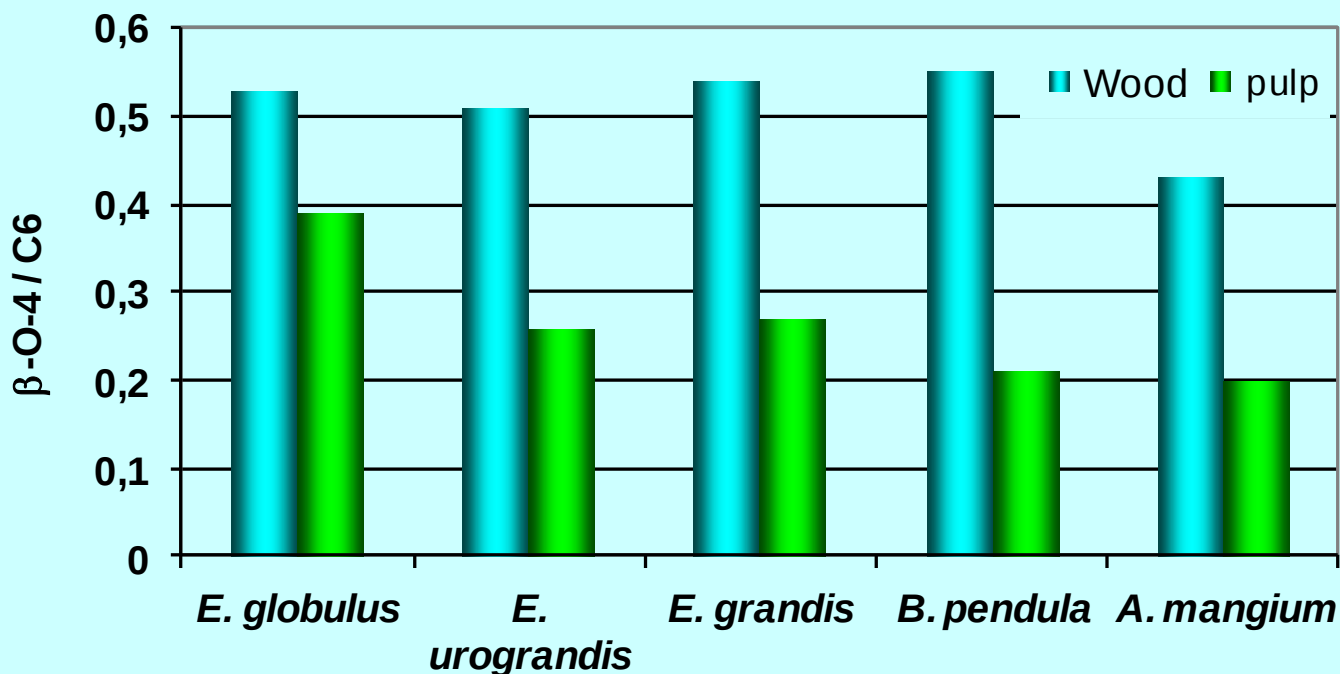
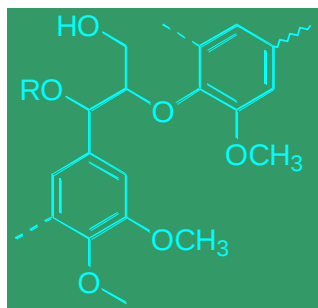


Ex.: Percentagem dos diferentes tipos de ligações com lignina isolada (MWL) de Bétula

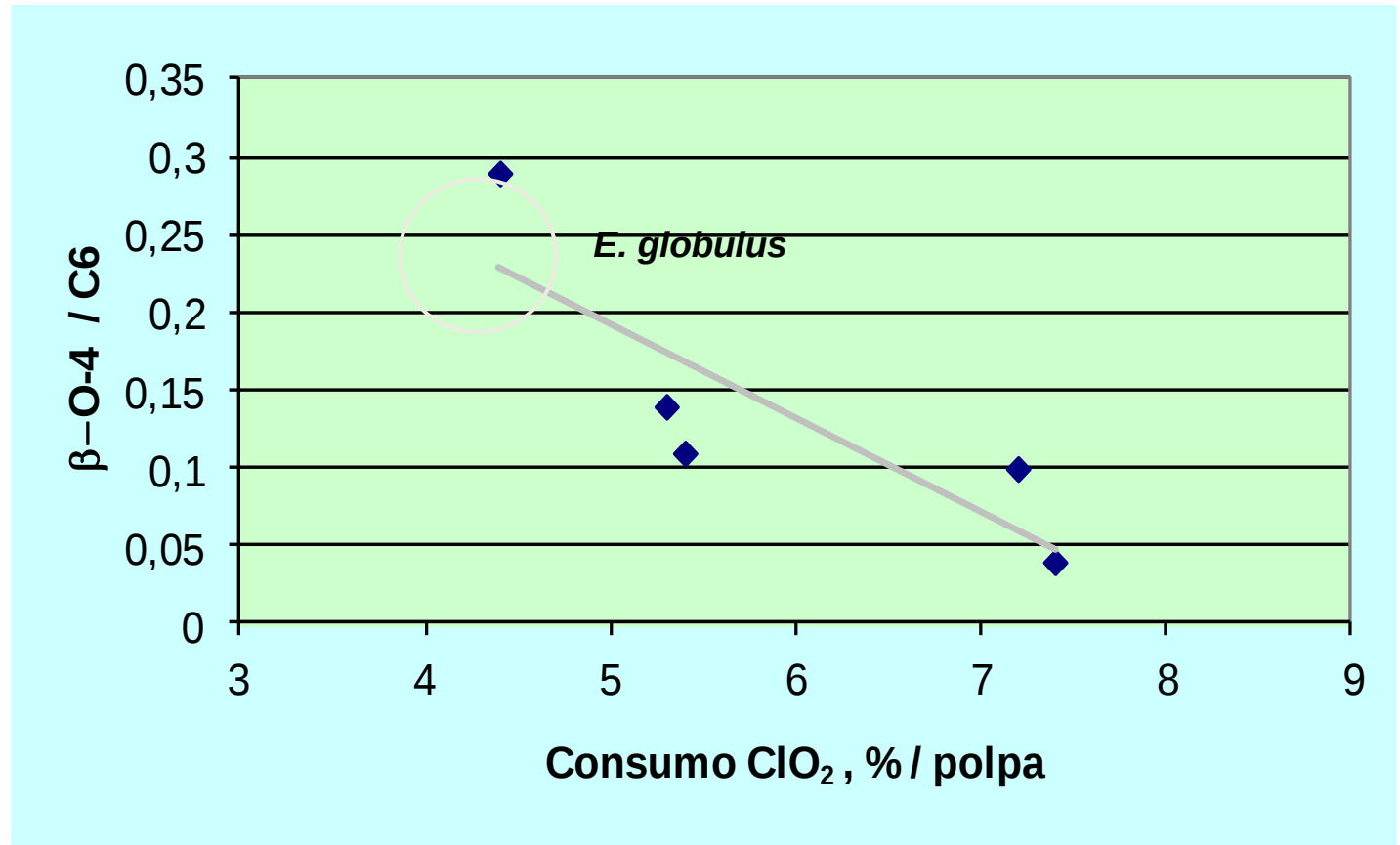
Tipo de Ligação	Guaiacila	Siringila	Total
β -O-4	22-28	34-39	60
β -5	6-12		6-12
5-5	4,5		4,5
4-O-5	5,5		5,5
β -1	4,0	3,0	7,0
β - β	1,0	2,0	3,0



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



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



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) e Rearranjos intramoleculares.



Ex.: 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



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

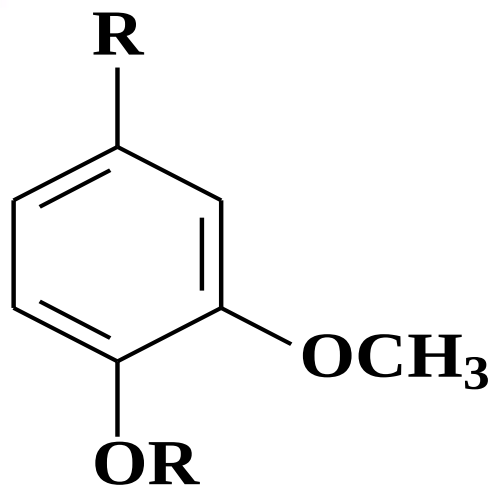


Grupos funcionais presentes nas Ligninas

- Grupos metoxílicos
- Grupos fenólicos livres e eterificados
- Grupos carbonílicos
- Grupos alcoólicos
- Grupos de hidroxila e éter benzílicos



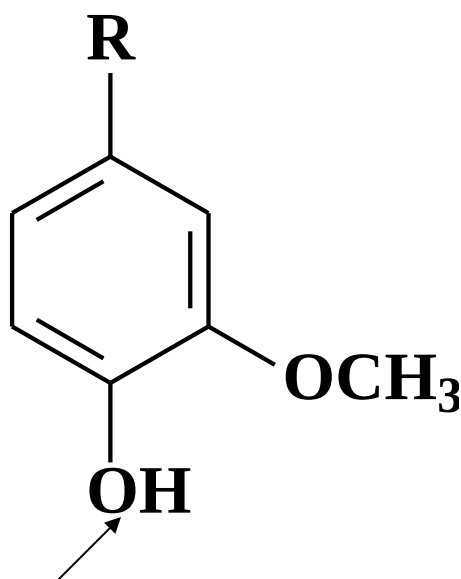
Grupos Metoxílicos



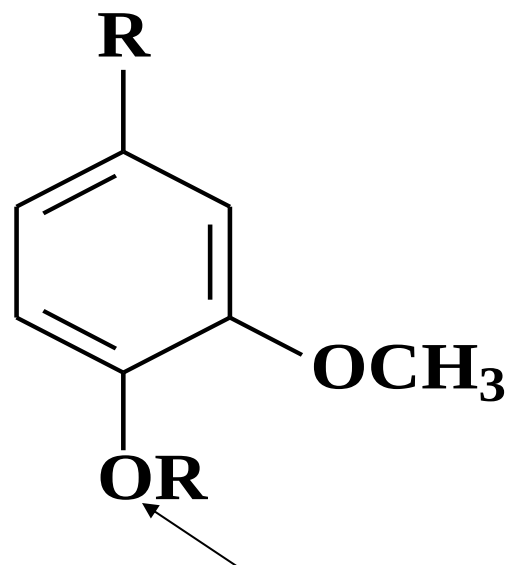
- Grupo funcional mais característico da lignina;
- 90% dos grupos metoxílicos da madeira são da lignina;
- Coníferas: 16% de $-OCH_3$ (0,95/unidade de fenilpropano);
- Folhosas: 22% de $-OCH_3$ (1,40/unidade de fenilpropano);
- Responsáveis pela formação de mercaptanas e metanol no cozimento kraft.



Grupos Fenólicos Contendo Hidroxila Livre (Fenóis Livres)



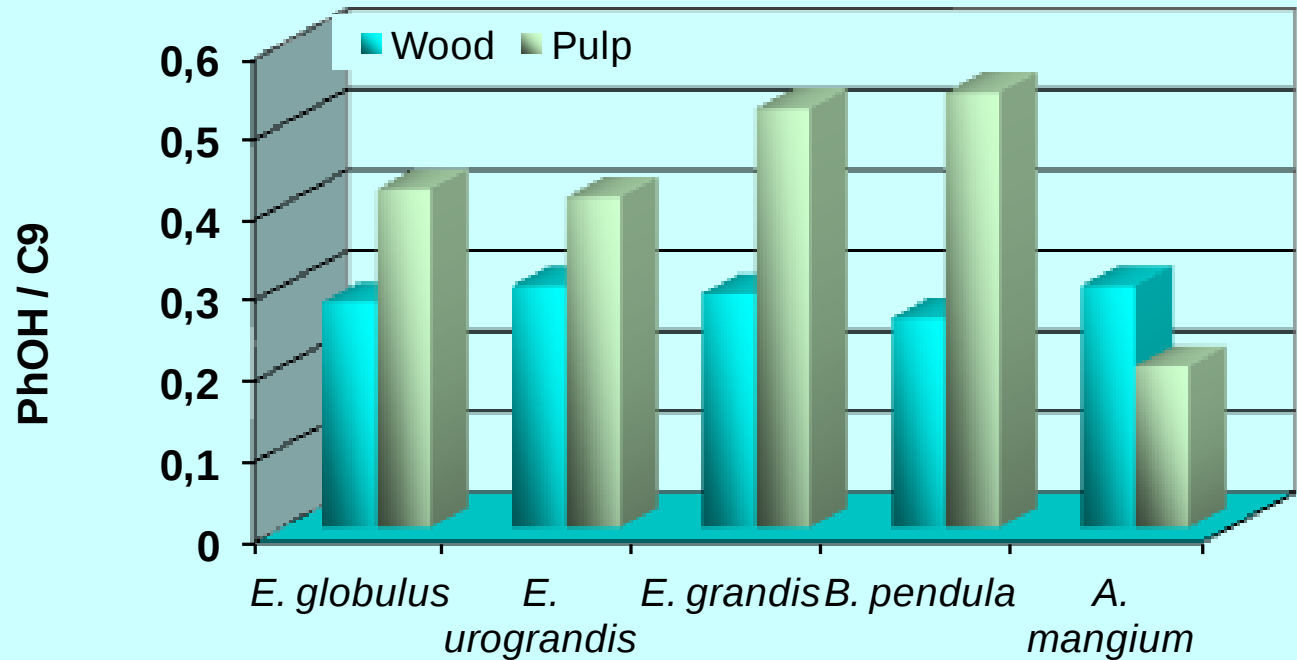
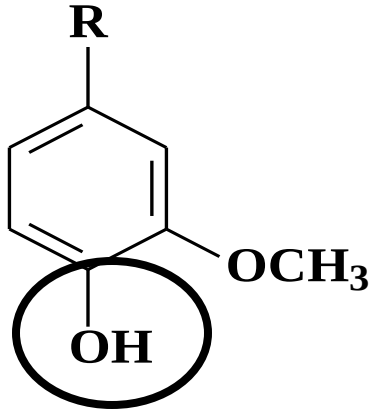
**Grupo Fenólico
Livre(20%)**



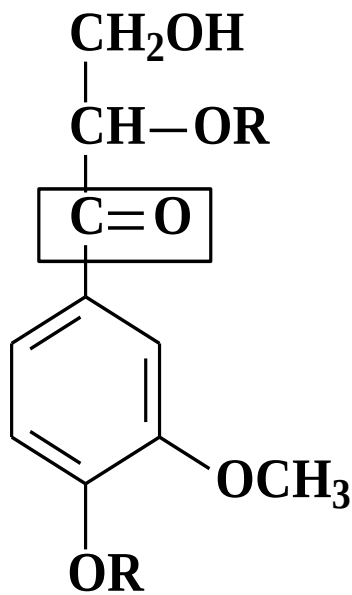
**Grupo Fenólico
eterificado (80%)**



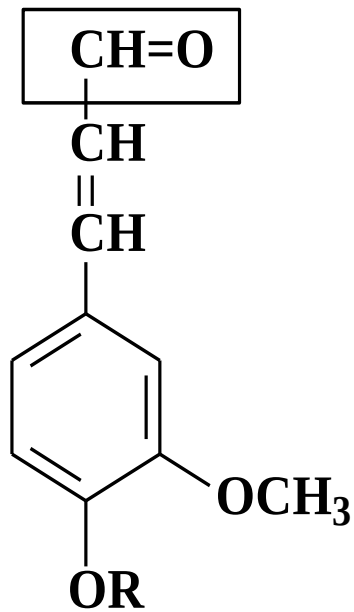
Ex.: Conteúdo de estruturas contendo fenóis livres em ligninas de várias madeiras e polpas Kraft (kappa 16-19)



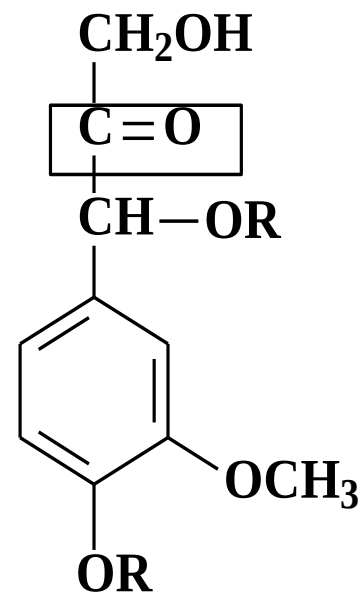
Grupos Carbonila



alfa carbonila (10%)



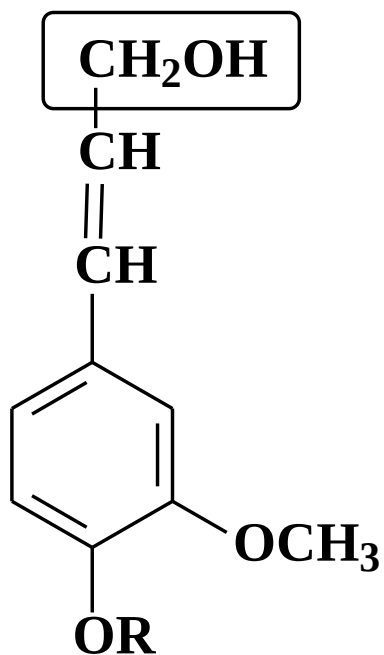
aldéido coniferílico (5%)



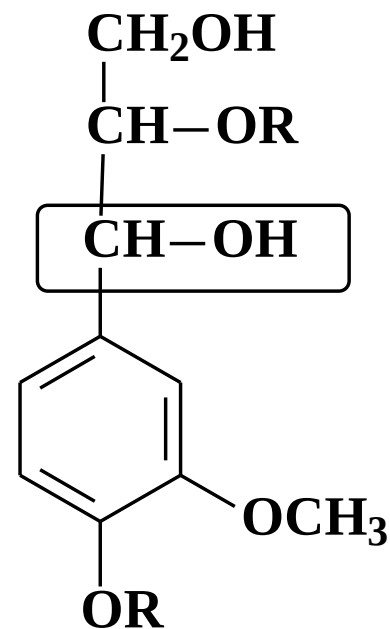
beta carbonila (5%)



Grupos Alcoólicos



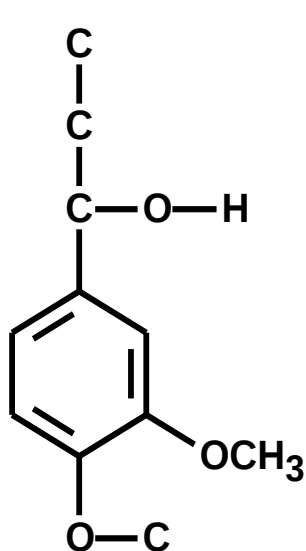
Álcool Primário (90%)



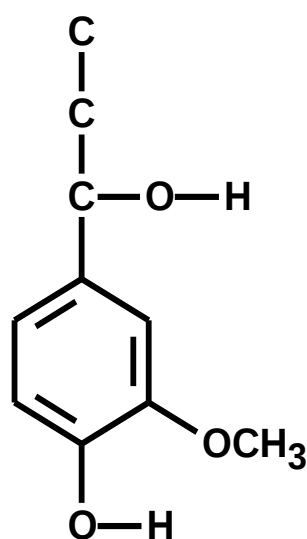
Álcool Secundário (20%)



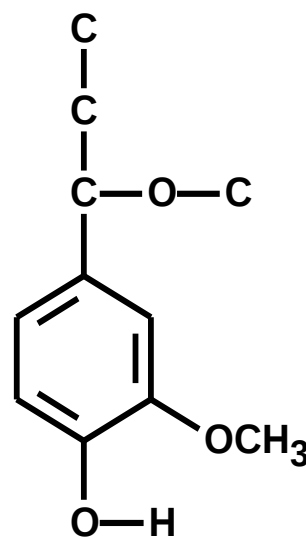
Grupos de hidroxila e éter benzílicos



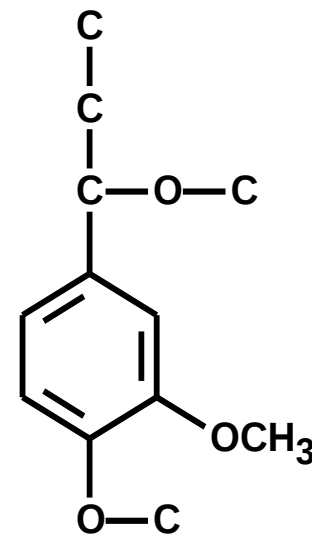
α -OH/4-O-C



α -OH/4-O-H



α -OH/4-O-H



α -OC/4-O-C

A ordem de reatividade dos diferentes grupos é:
 α OH/4-OH > α OC/4-OH > α OH/4-OC > α OC/4-OC

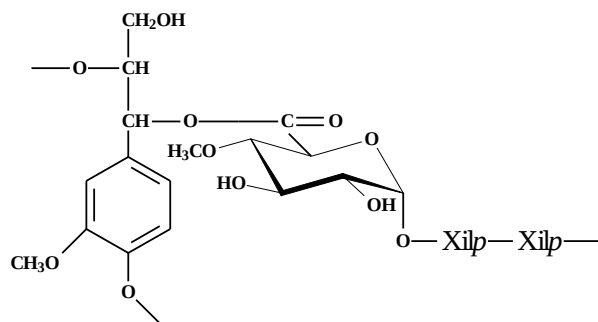


Complexos lignina – carboidratos (CLC)

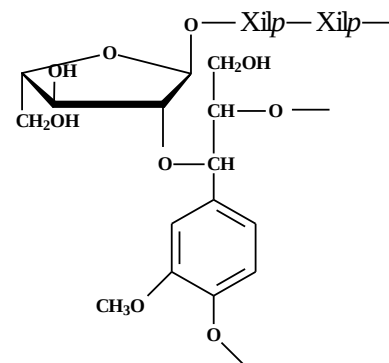
- Ligações covalentes entre a lignina e os polissacarídeos da parede celular.
- CLC's Típicos:
 - FOLHOSAS: lignina-xilana,
 - CONÍFERAS: lignina-xilana e lignina-manana.
- Ligação ocorrem provavelmente com cadeias laterais de arabinose, galactose e ácido 4-O-metilglucurônico das hemiceluloses,
 - posições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



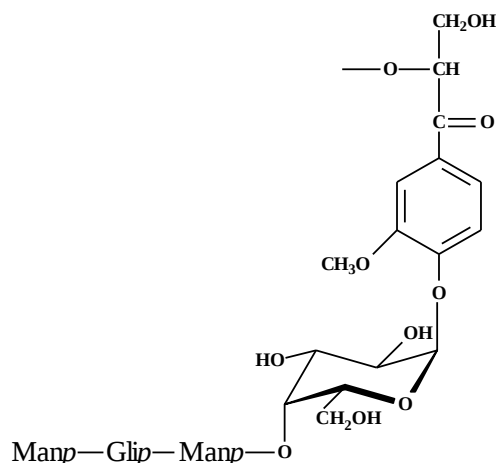
Ligações entre a lignina e polissacarídeos



I - Ligação de éster benzílico



II - Ligação de éter benzílico



III- Ligação de fenil-glicosídeo



Isolamento da Lignina

A estrutura química da lignina não é totalmente conhecida principalmente pelo fato das alterações que sofre durante as práticas bastante drásticas de seu isolamento da madeira.

➤ Lignina como resíduo de reações

- **Método de Klason:** Hidrólise ácida dos polissacarídeos. Os carboidratos são removidos e a lignina é liberada como resíduo. É um método perfeito para coníferas, porém, no caso de folhosas ele deve ser acompanhado da medição de lignina solúvel por espectroscopia de UV.



Isolamento da lignina

- Lignina por dissolução - Nenhuma reação entre a lignina e o solvente:
 - Lignina de madeira moída (MWL) - Método de Björkman (qualitativo).
 - Lignina CEL : a lignina é purificada com enzimas celulasas e hemicelulasas para remover carboidratos (qualitativo).
- Processos de polpação.



Principais Reações da Lignina

- a) Sulfonação
- b) Hidrólise Ácida
- c) Hidrólise Alcalina
- d) Condensação e Mercaptação
- e) Halogenação
- f) Oxidação



Reações da lignina

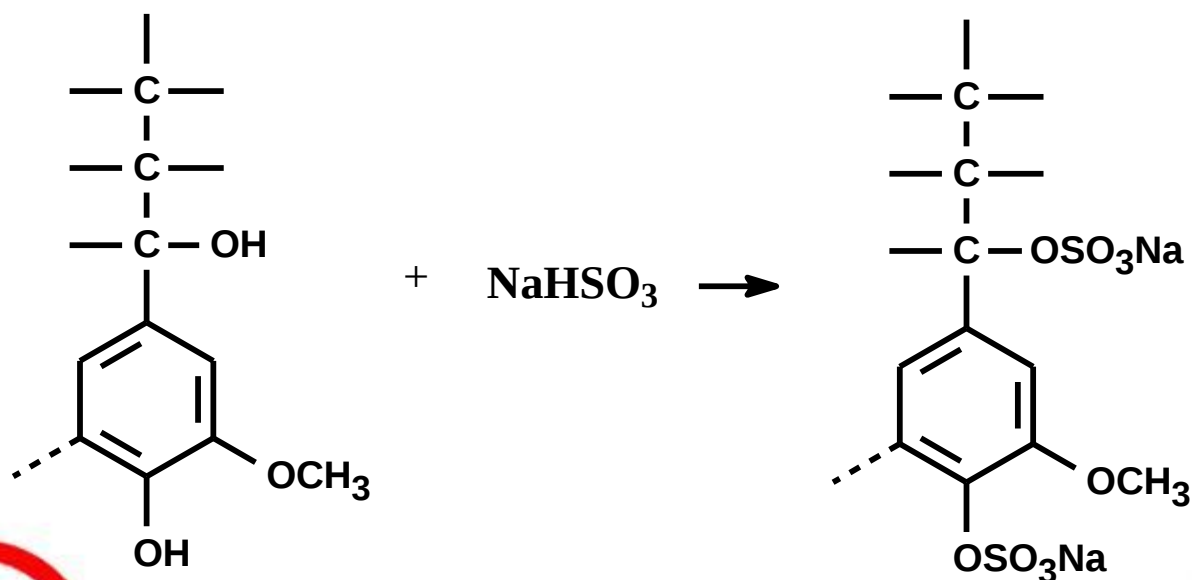
- a) **Sulfonação:** Quando a madeira ou a própria lignina é tratada com sulfitos (XSO_3) ou bissulfitos (XHSO_3) metálicos e ácido sulfuroso (H_2SO_3) são formados ácidos lignosulfônicos ou lignosulfonatos, os quais ficam na solução enquanto os polissacarídeos permanecem insolúveis.



Reações da lignina

a) Sulfonação

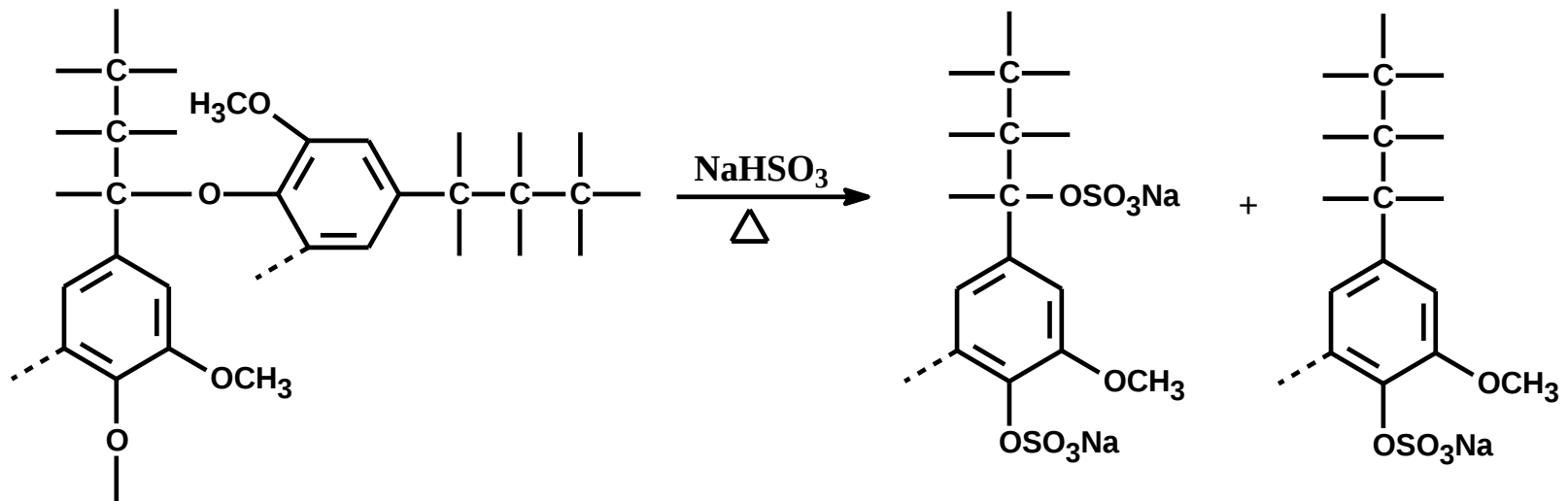
Na prática, a sulfonação da lignina ocorre durante os cozimentos sulfito ácido e bissulfito para a produção de celulose:



Reações da Lignina

a) Sulfonação

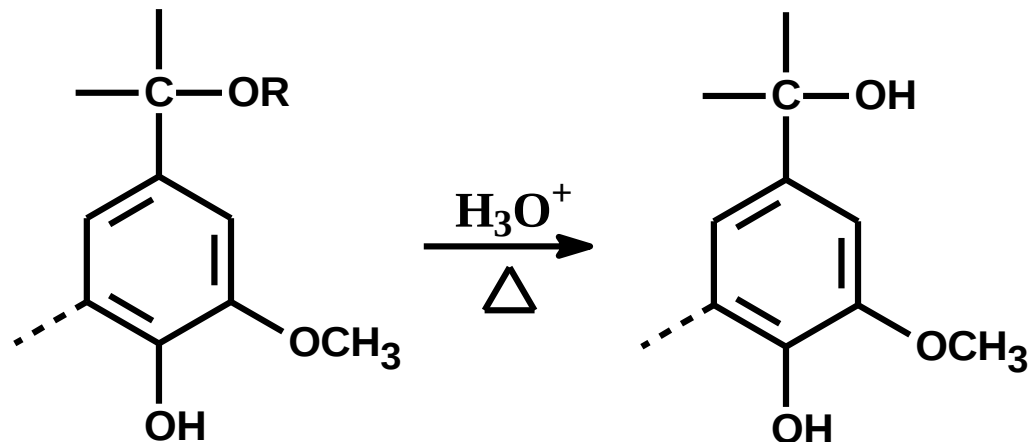
Sob condições drásticas de sulfonação: ocorre hidrólise das ligações de éter



Reações da Lignina

b) Hidrólise ácida:

A lignina é bastante resistente à hidrólise ácida, porém quando aquecida em meio ácido, ocorre hidrólise, principalmente nas ligações éter:



Reações da Lignina

c) Hidrólise alcalina:

Quando a lignina é tratada com soluções alcalinas, a temperaturas elevadas, ocorrem rupturas nas ligações de éter entre as unidades de fenilpropano, formando grupos fenólicos, responsáveis por sua solubilização.



Reações da lignina

d) Condensação e Mercaptação:

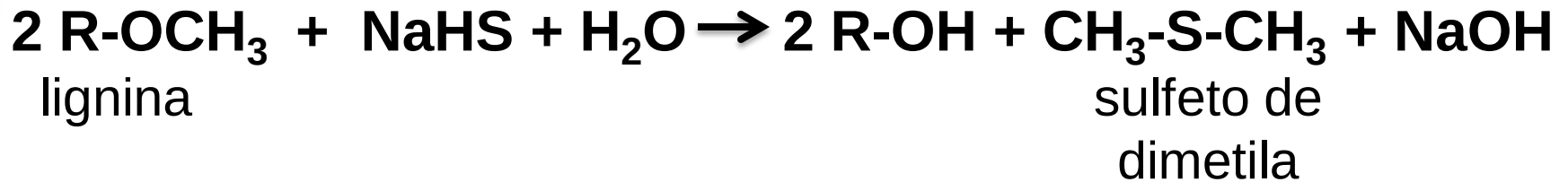
Condensação: reação que os componentes hidrolisados da lignina podem sofrer entre si. Pode levar à formação de compostos de alto peso molecular e reverter a hidrólise e solubilização da lignina.

Mercaptação: reação de certos grupos da lignina com íons hidrossulfetos (HS^-) ou sulfeto (S^{2-}). Problema: A presença dos íons HS^- e S^{2-} formam compostos de odor desagradável.



Reações da Lignina

d) Mercaptção:



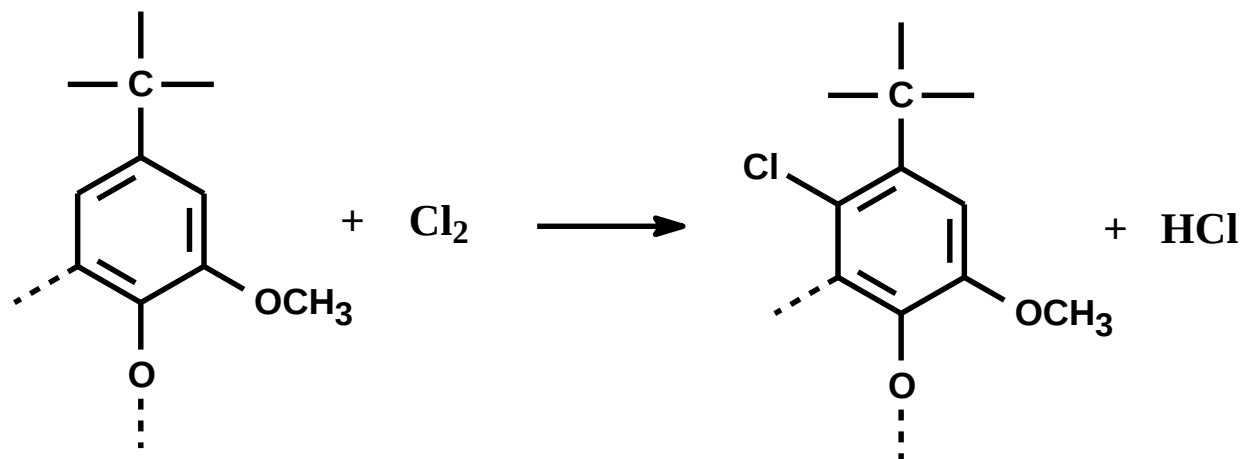
e) Halogenação- halogenação mais importante é a cloração;

Industrialmente: cloração da lignina é um dos processos utilizados no branqueamento da celulose. A cloração ocorre no anel benzênico, geralmente, por reação de substituição (predomínio no C6).



Reações da Lignina

e) Halogenação- problema: resíduos clorados não são biodegradáveis.



Reações da Lignina

e) **Oxidação** – reações utilizadas nos processos de produção de celulose;

Agentes de branqueamento da celulose:

- Hipoclorito de sódio e cálcio;
- Clorito de sódio;
- Dióxido de cloro;
- Peróxido de hidrogênio, entre outros....



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.



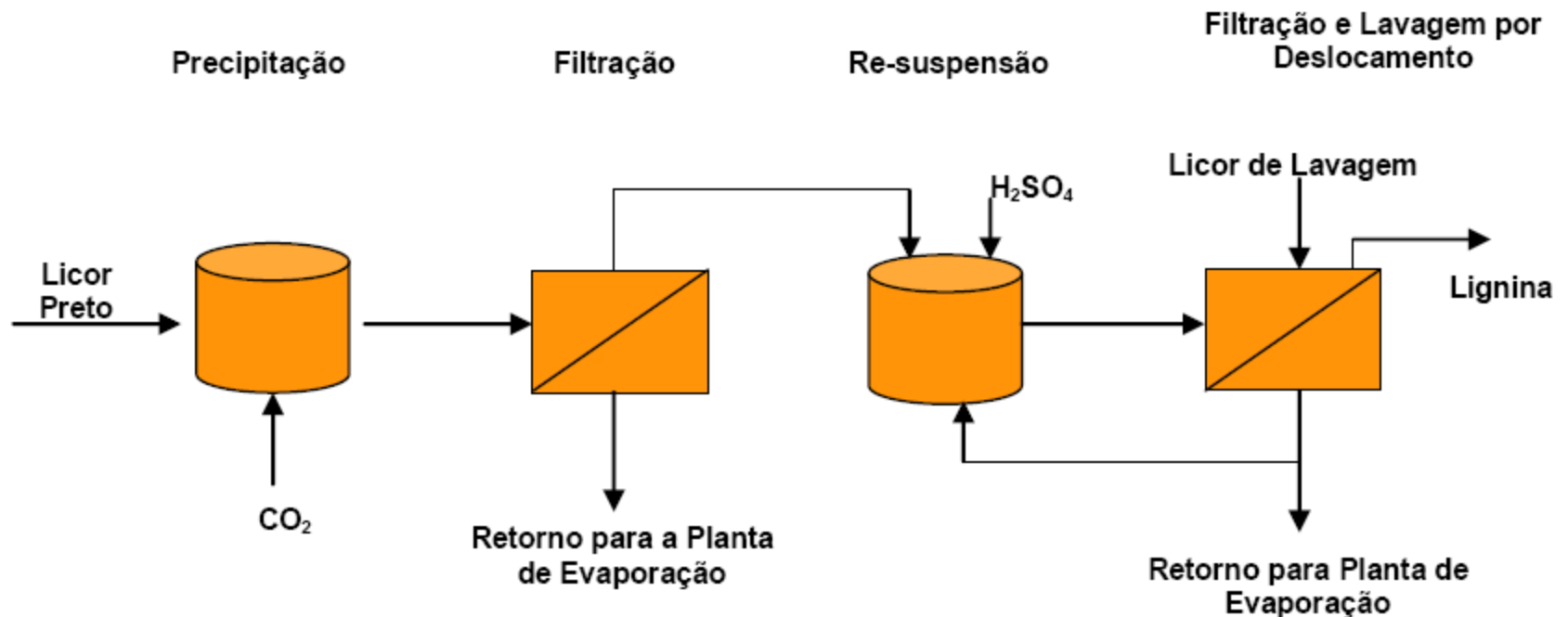
PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE LIGNINAS

- **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.



PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE LIGNINAS

- Lignina Kraft e a Biorrefinaria : Processo LignoBoost



PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE LIGNINAS

- **Lignina Kraft e a Biorrefinaria : Processo LignoBoost**



Composição Elementar da Lignina
Isolada do Licor Negro:

C= 64,6%
O= 26,4%
H= 5,7%
Cl= 0,005%
Na= 0,03%
S= 1,5-2,5%



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.



8.Componentes Acidentais (Extrativos)



- Componentes estranhos da madeira;
- Substâncias extraíveis e solúveis;
- Extrativos;
- Substâncias voláteis.



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.



Extrativos: características gerais

- Podem gerar sub-produtos de alto valor comercial:
 - Taninos, terebintina, breu, borracha, etc.
- “Efeitos negativos na polpação”:
 - dificultam cozimento e branqueamento
 - dão origem ao “pitch”, pintas no papel, etc.



Influência dos componentes acidentais na madeira

- Cor;
- Cheiro;
- Resistência ao ataque de agentes deterioradores;
- Diminuição da permeabilidade;
- Diminuição da higroscopicidade;
- Estabilidade dimensional.



Função dos extrativos na árvore

- As graxas constituem as fontes de energia das células da madeira.
- Os terpenóides, ácidos resínicos e substâncias fenólicas têm a função de *proteção contra ataques microbiológicos ou ataques por insetos*.
- Alguns íons metálicos estão presentes normalmente como parte funcional das enzimas que são necessários como catalisadores da biossíntese de componentes.



Métodos de extração

EXTRAÇÃO	GRUPOS PRINCIPAIS	SUBGRUPOS	SUBSTÂNCIAS INDIVIDUAIS
Destilação a vácuo	Terpenos - fenóis - hidrocarbonos - lignanas	Monoterpenos - sesquiterpenos - di, tri, tetraterpenos - politerpenos	Conifeno Careno Limoneno Pineno Borneol
Éter	Ácidos graxos - óleos, gorduras - ceras, resinas - ácidos resinosos - esteróis.	Ácidos graxos não saturados, Ácidos graxos saturados.	Ácido oleico Ácido linoleico
Extração alcoólica	Pigmentos coloridos - flobafenos - taninos - estilbenos	Flavonóides Antociaminas.	Taxifolin Quercetin
Extração com H ₂ O	Carboidratos - proteínas - alcalóides Matéria inorgânica	Monosacarídeos - amido - material péptico. Cátions e ânions.	Arabinose Galactose Rafinose Ca, K, Mg, Na, Fe.



Extrativos: Classificação

- Compostos alifáticos: material de reserva;
- Terpenos e terpenóides: exercem principalmente a função de proteção e alguns terpenóides são hormônios;
- Compostos fenólicos (polifenóis): função de proteção



Extrativos: Classificação

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



Divisão dos extrativos

- **Frações lipofílicas:** São extraíveis com solventes apolares (éter, diclorometano, etc).
(ricas em diterpenos, esteróis e ácidos graxos, principalmente)
- **Frações hidrofílicas:** São extraíveis em água ou em solventes polares (acetona, álcool etílico, etc)
 - (corantes, amidos, açúcares simples, taninos, etc.)



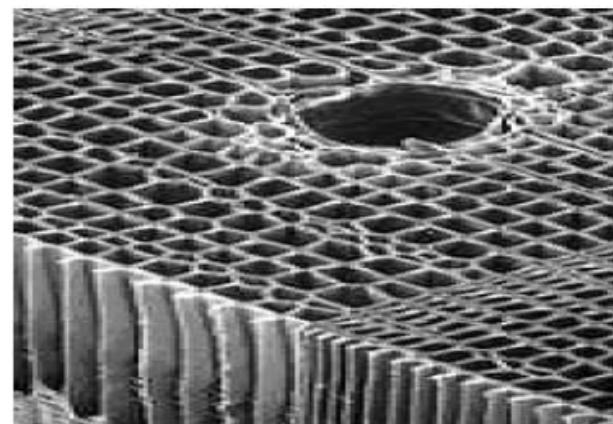
Exemplo do Teor de Extrativos em Eucaliptos

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



Extrativos: Localização

- **Extrativos da madeira de coníferas:**
- Canais de resina: terpenos e terpenóides;
- Células de parênquima: gorduras, ceras, amido (compostos alifáticos);
- Cerne: polifenóis.



Extrativos: Localização

- Extrativos da madeira de folhosas:
 - Células de parênquima;
 - Vasos;
 - Cerne;
 - Canais de goma.

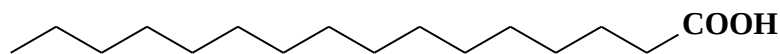


Compostos Alifáticos

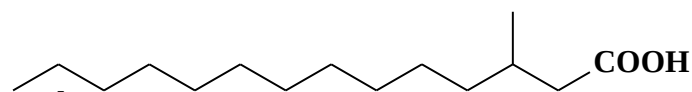
- Alcanos
- Álcoois graxos (traços)
 - Aracínol (C_{20}), behenol (C_{22}) e lignocerol (C_{24})
 - Lipofílicos e estáveis
- Ácidos graxos
 - saturados (ex: palmítico)
 - insaturados (ex: linoléico)
- Gorduras (ésteres do glicerol)
- Ceras (ésteres de outros álcoois)
- Suberinas (poliestolídeos) : típicas da casca



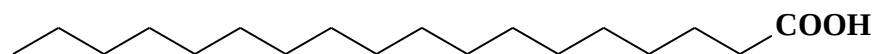
Ácidos graxos mais abundantes na madeira, responsáveis pela formação de *pitch*.



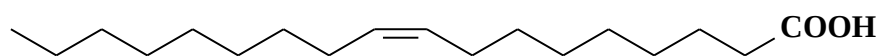
Ácido Hexadecanóico ou *palmítico*



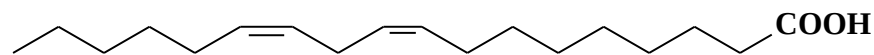
Ácido 3-metilhexadecanóico



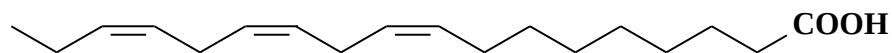
Ácido octadecanóico ou *esteárico*



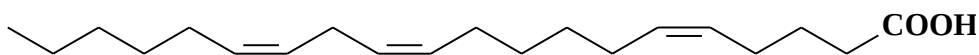
Ácido octadec-9-enóico ou *oléico*



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



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



Ácido eicosa-5,11,14-trienóico



Sub-produtos valiosos dos extrativos alifáticos - exemplos

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



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)

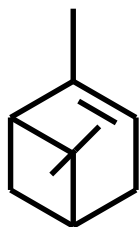


Exemplos de Terpenos e Terpenóides

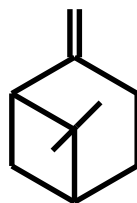
- Monoterpenos: α -pineno, β -pineno
- Sesquiterpenos: γ -cadineno, α -muroleno
- Diterpenos: ácido pimárico, ácido abiético
- Triterpenos:
 - Triterpenóides: Temulone
 - Esteróis: β -sitosterol, 2-betulinol
- Politerpenos (poliprenóis): betulaprenol, heveaprenol



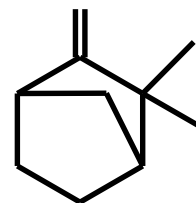
Monoterpenos



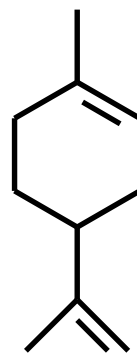
α -pineno



β -pineno



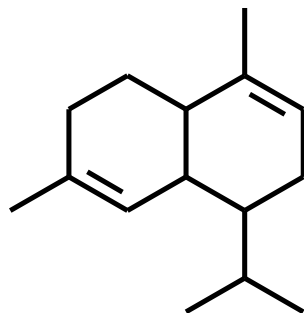
Canfeno



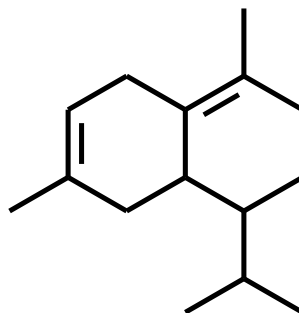
Limoneno



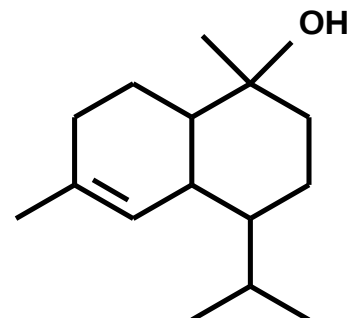
Sesquiterpenos



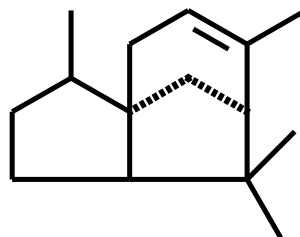
α -muroleno



γ -cadineno



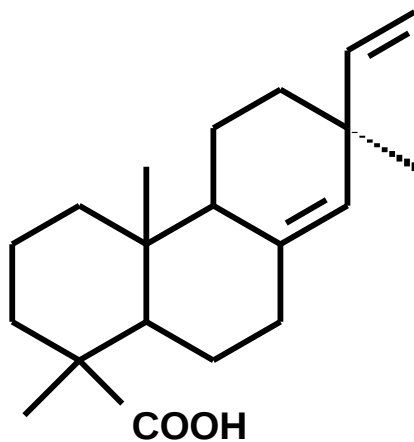
α -cadinol



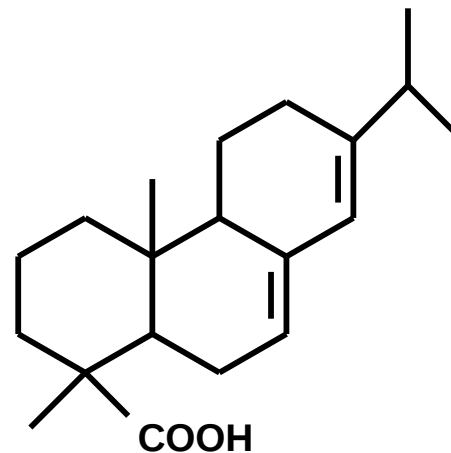
α -cedreno



Diterpenos



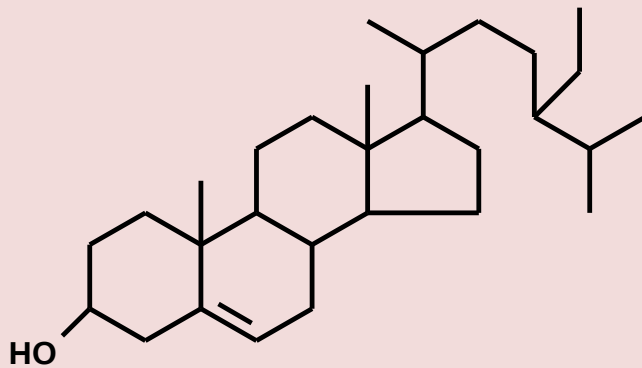
ácido pimárico



ácido abiético

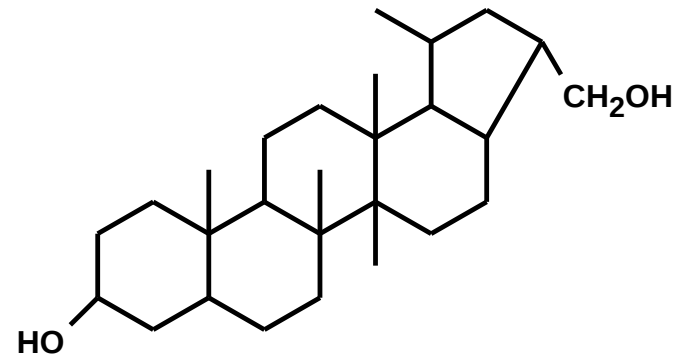


Triterpenos



β -sitosterol

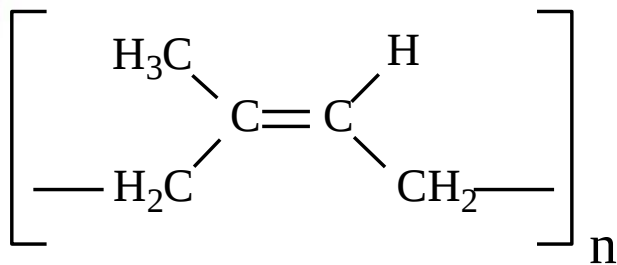
Esteróide mais comum na madeira



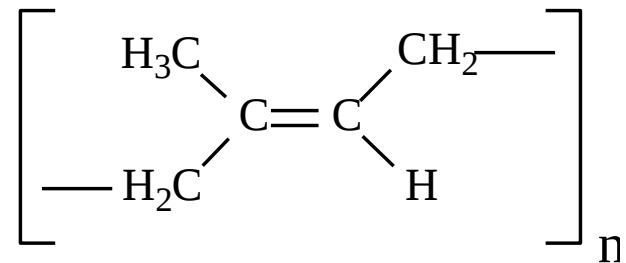
Betulinol



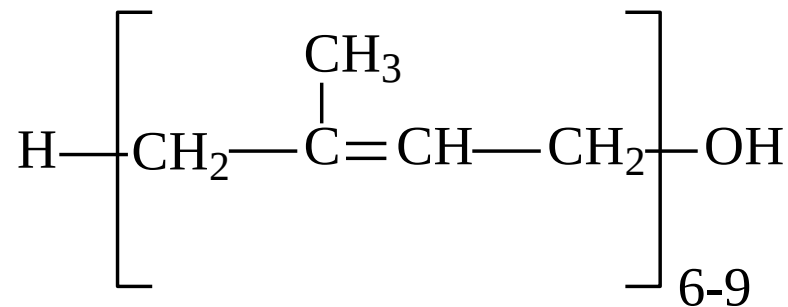
Politerpenos



Hexeaprenol



Balataprenol



Betulataprenol



Sub-produtos valiosos dos terpenos

- Óleos voláteis: TEREBINTINA que se constitui principalmente de monoterpenos (α -pineno, β -pineno, limoneno).
- Ácidos resinosos: BREU (diterpenos tricíclicos: pimárico e abiético).

Os ácidos resinosos e os óleos voláteis estão presentes nos canais resiníferos de certas coníferas, especialmente a do *Pinus sp.*

- Borracha natural: poliprenóis presentes em canais de goma de algumas folhosas



Sub-produtos valiosos dos terpenos, exemplos.

- Obtenção de Breu e Terebintina
 - ✓ Resinagem,
 - ✓ Através do Tall-Oil do Processo Kraft.



Sub-produtos valiosos dos terpenos

- Obtenção de Breu e Terebintina de Resina

Breu de Resina



Pinus spp.
árvore viva

Resinagem

Goma - resina

Destilação

Breu parte
Fixa

Terebintina
parte volátil



Sub-produtos valiosos dos terpenos

■ Obtenção de Breu e Terebintina de Resina:

- Breu – 60 a 85%
- Terebintina – 15 a 40%



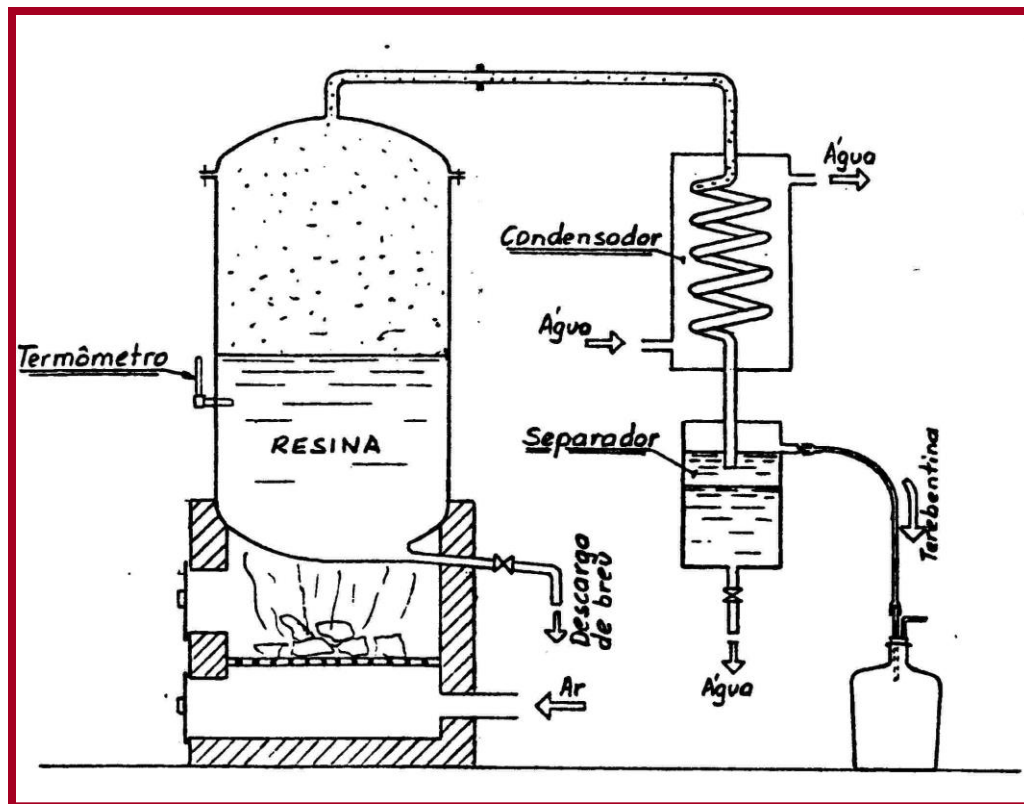
■ Obtenção de Breu e Terebintina do *Tall Oil* do Processo Kraft:

- Breu – 20 a 80 kg/ton celulose
- Terebintina – 7 a 20 L/ton celulose

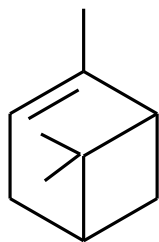


Sub-produtos valiosos dos terpenos

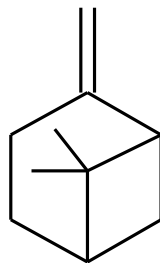
- Obtenção de Breu e Terebintina



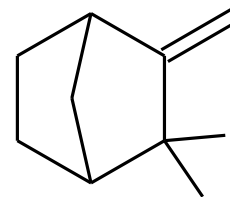
Estrutura Química dos principais componentes da Terebintina



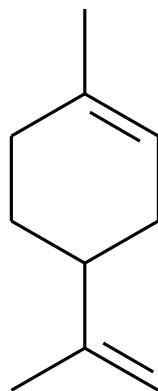
α -PINENO



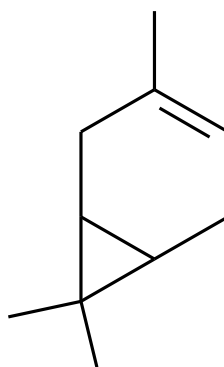
β -PINENO



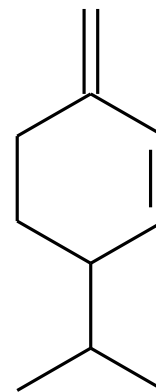
CANFORA



LIMONENO



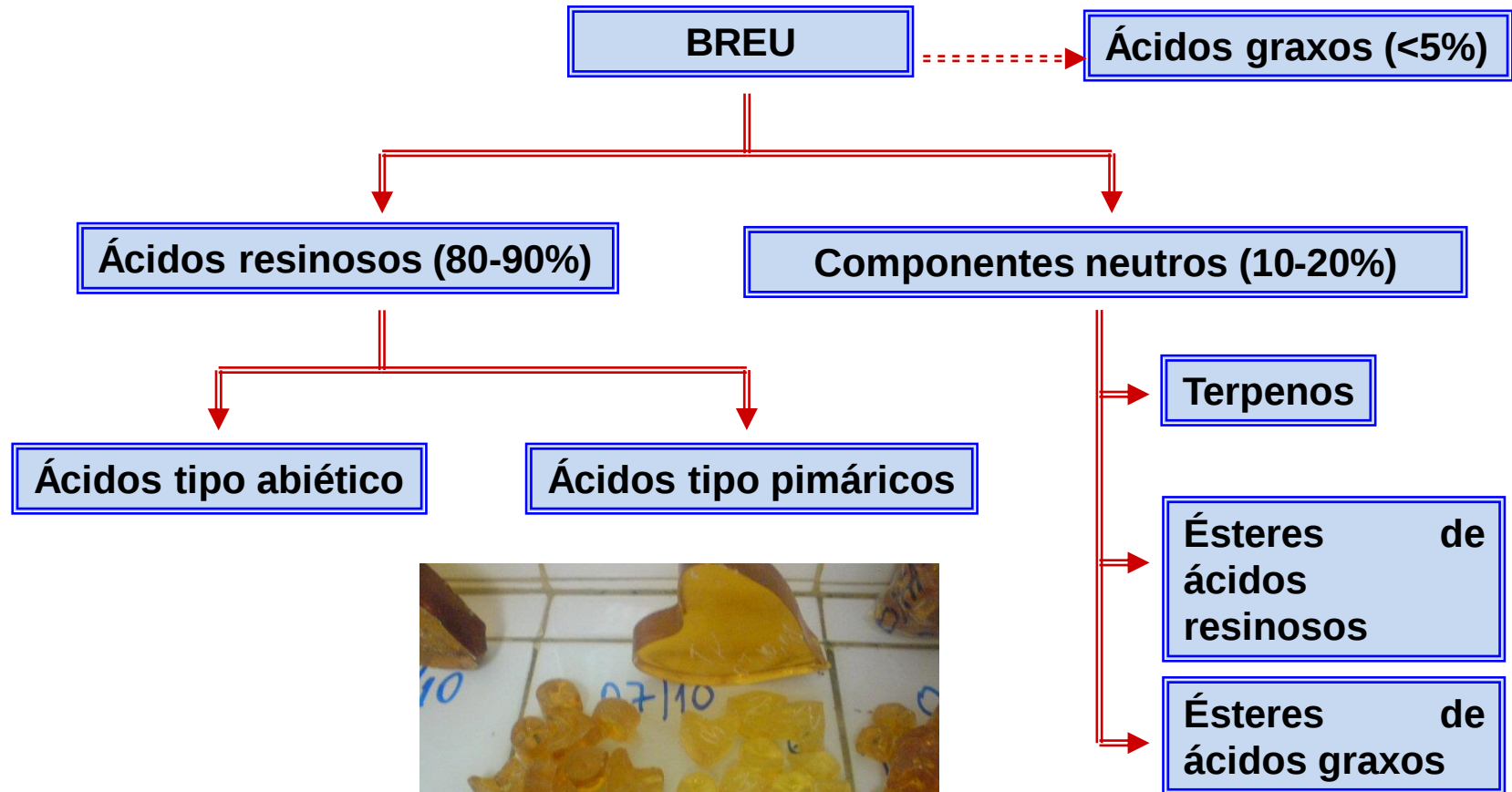
3- CARENO



β - FELANDRENO



Estrutura Química dos principais componentes do Breu



Fenólicos e Similares: Classificação e Exemplos

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



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



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.

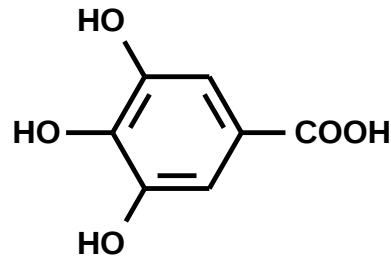


Tropolôneos

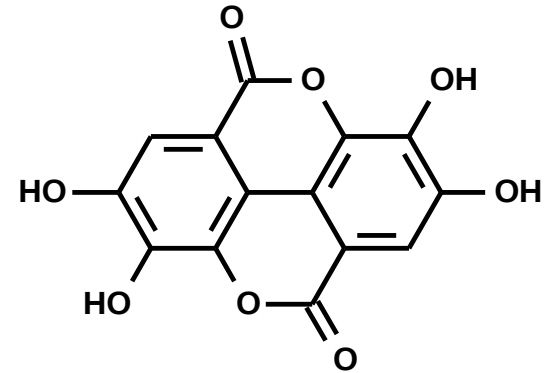
- Caracterizado por anel de 7 átomos de carbono insaturados.
- Típico de coníferas,
- Ex: α , β e δ -tujaplicina, thujaplicinol e dolabrina
- Problemas de corrosão durante a produção de celulose.
- São potentes agentes patológicos.



Fenólicos e Similares: Taninos hidrolisáveis

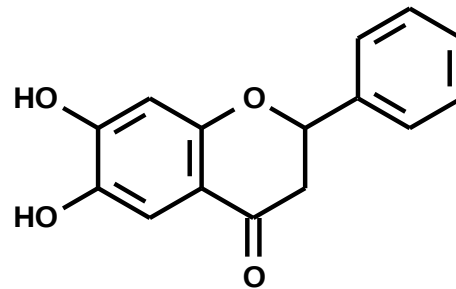


Ácido gálico

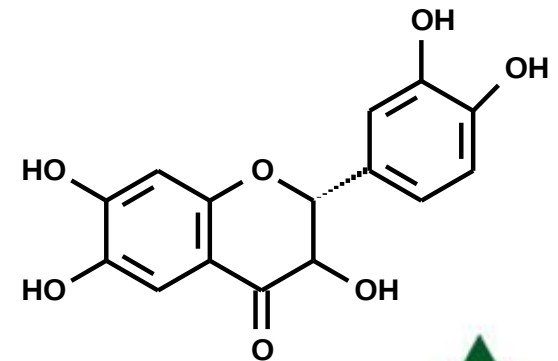


Ácido elágico

Fenólicos e Similares: Flavonóides



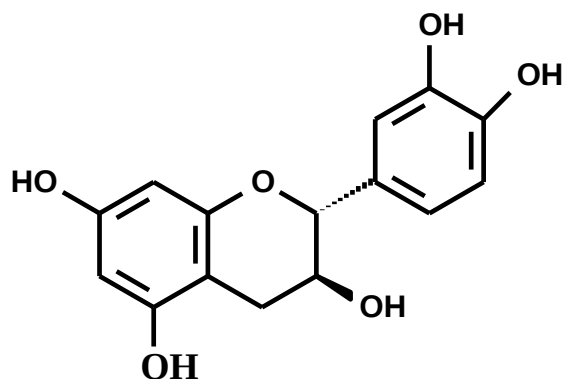
Crisina



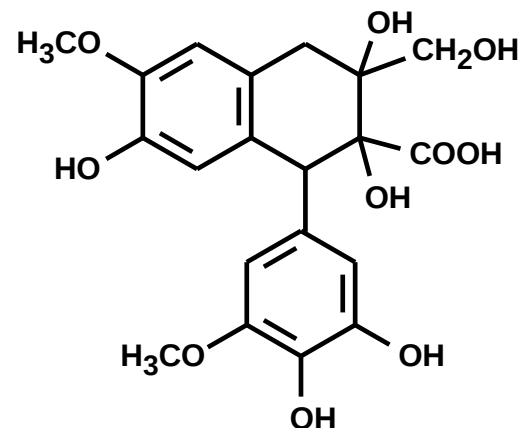
Taxofolina



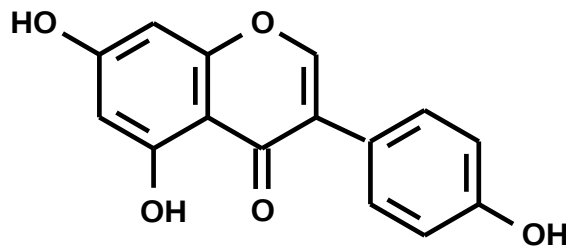
Fenólicos e Similares: Flavonóides



Catequina



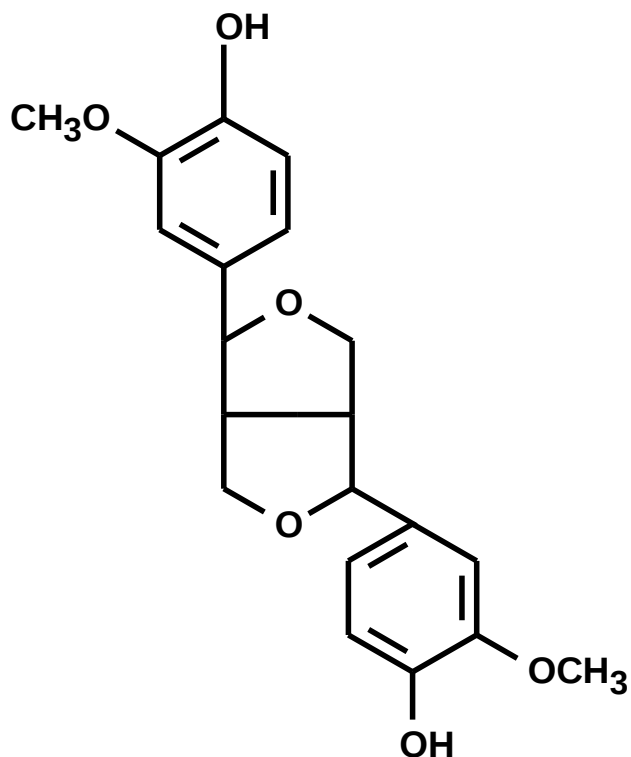
Ácido plicático



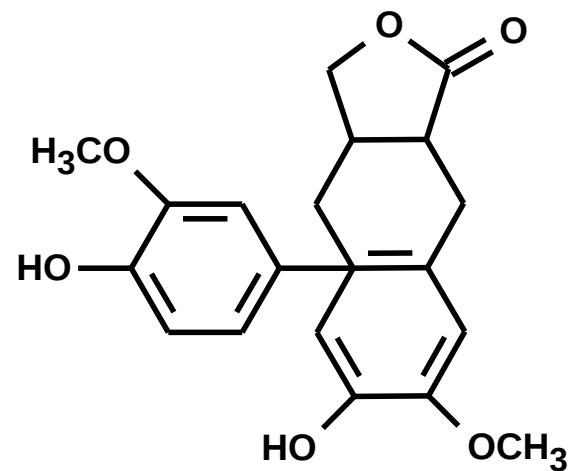
Genisteína



Fenólicos e Similares: Lignanas



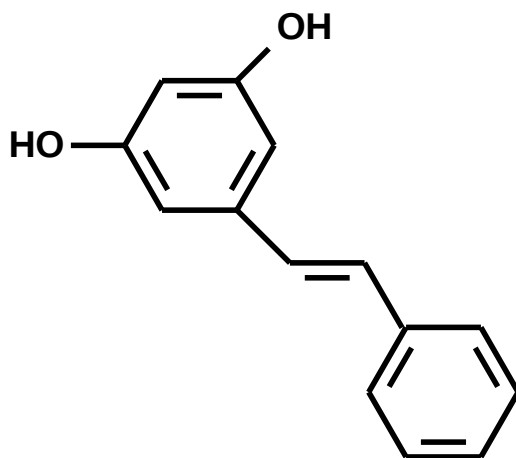
Pinoresinol



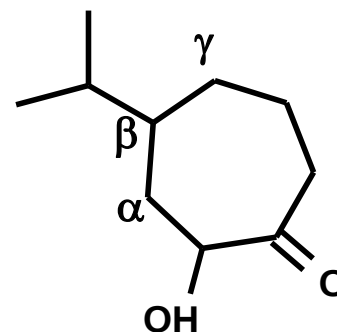
Conidendrina



Fenólicos e Similares



**Pinosilvina
(Estilbeno)**



**β-Tujaplicina
(Tropolôneo)**



Sub-produtos valiosos dos polifenóis

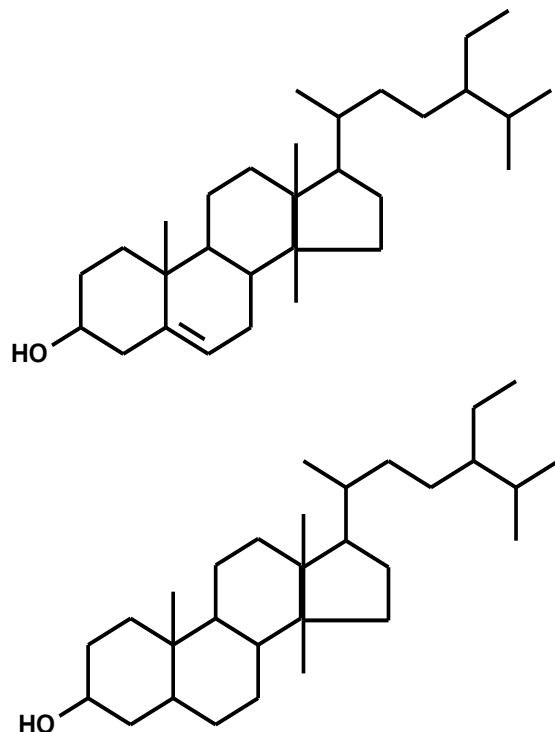
- Taninos condensados para curtimento de couros, produção de adesivos, dispersão de argila na perfuração de poços.
 - Lenho de quebracho (até 25% de catequina), carvalho (até 15%), *Eucalyptus astringens* (até 40%).
 - Casca de acácia (até 40%), *Eucalyptus grandis* (até 18%) e hemlock (até 10%).
 -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



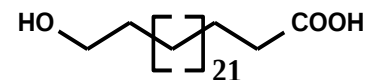
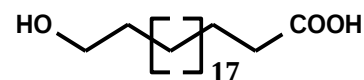
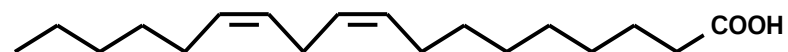
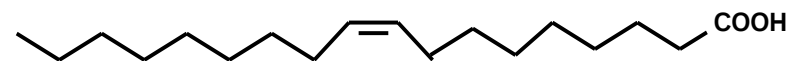
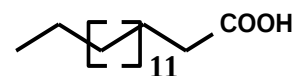
Principais extrativos dos Eucaliptos



Lipofílicos: Extrativos co-responsáveis pelo Pitch

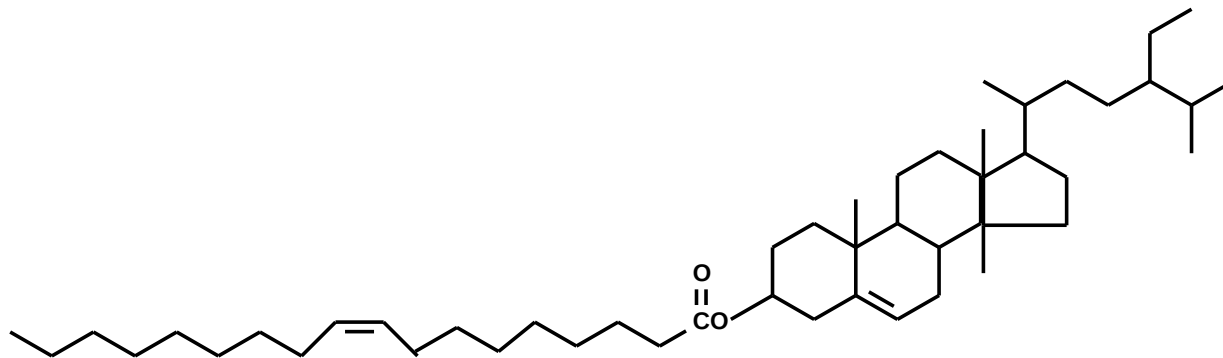


Esteróis

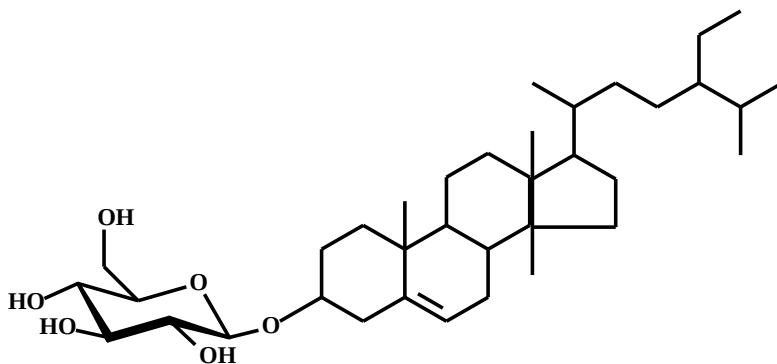


Ácidos Alifáticos

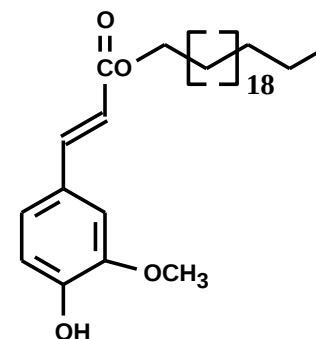
Lipofílicos: Extrativos co-responsáveis pelo Pitch



Ésteres de Esteróis



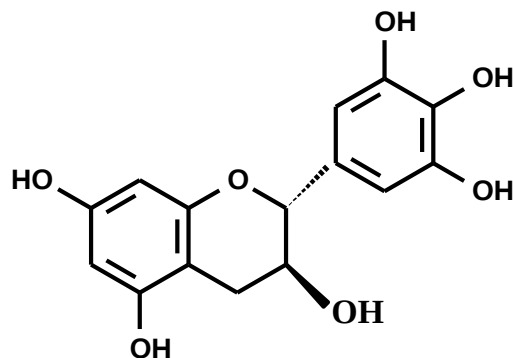
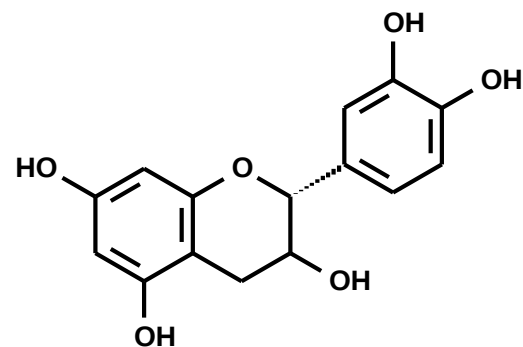
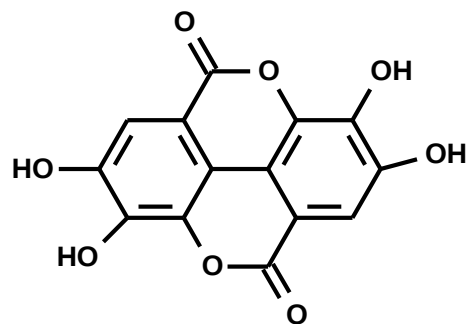
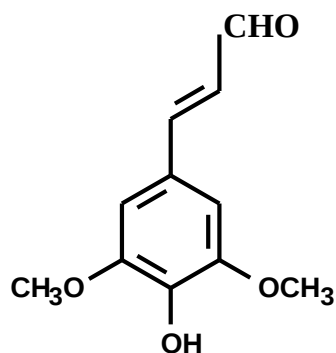
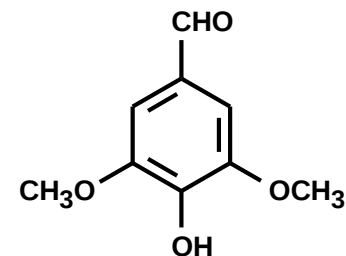
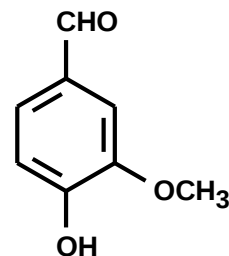
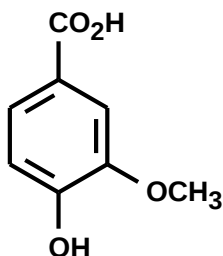
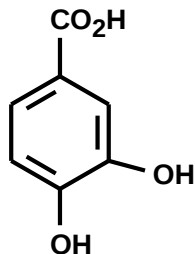
Ésteres de Glicosídeos



Ésteres do Ácido Ferúlico



Extrativos Polares



**Os Extrativos são os principais
causadores do *Pitch***

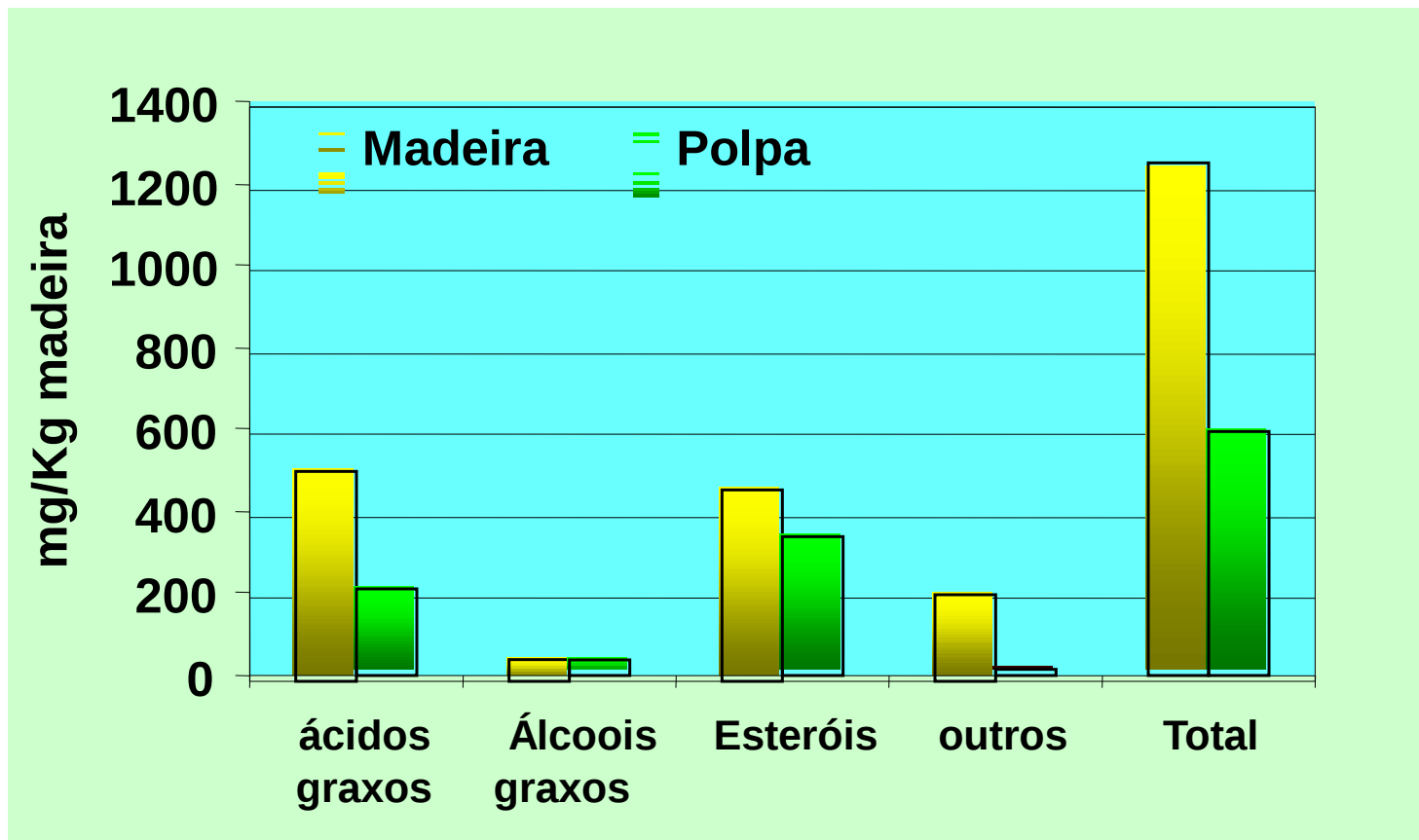


O que é *pitch* ?

- *Pitch* é um depósito adesivo e muito pegajoso de origem natural (vegetal) formado na 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.



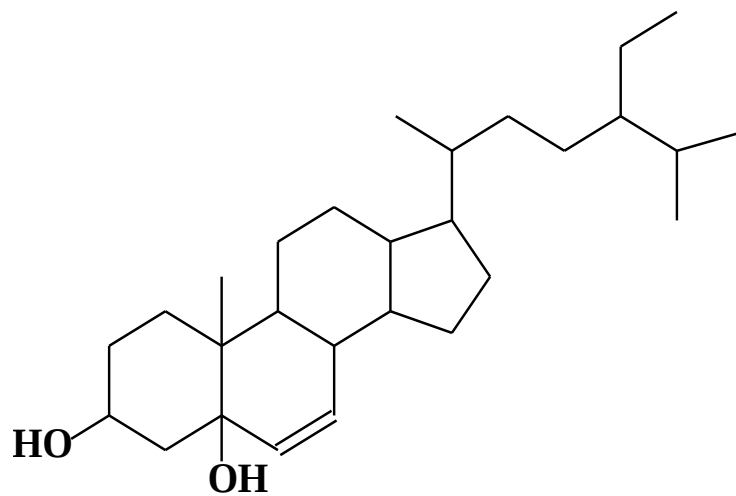
Teor de Extrativos Lipofílicos na Madeira e na Polpa Kraft de *E. globulus*



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

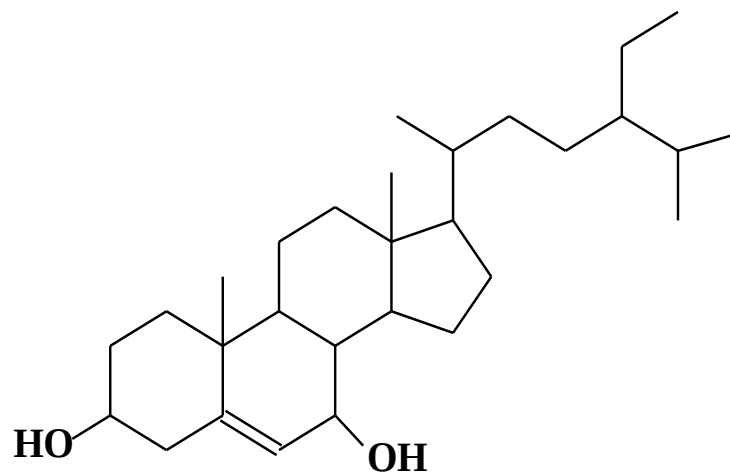
Esteróis: Beta Sistosterol (I e II)

I



24-Etil-6-colesteno-3,5-diol

II



24-Etil-5-colesteno-3,7-diol
(7-hidroxi- β -sitosterol)



Inorgânicos da madeira



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.



Impactos Negativos dos Minerais da Madeira

- Mn, Fe, Cu, Co, Zn $\Rightarrow$ resultam em perda de eficiência do branqueamento com reagentes derivados do ar $\Rightarrow$ aumento de consumo de reagentes, perda de viscosidade e reversão de alvura
- Ca, Al, Si, Ba, Mg, Mn $\Rightarrow$ Incrustações na caldeira de recuperação, evaporadores e lavadores
- P, N $\Rightarrow$ Nutrientes que afetam qualidade do efluente
- K, Cr $\Rightarrow$ Corrosão e entupimentos na caldeira de recuperação
- Cd, Cu, Ni, As, Hg, Zn, Cr $\Rightarrow$ 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)



Casca da madeira



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.



Química da Casca: Composição

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



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
- Menor teor de celulose (20-30%) - DP = 10.000
- Menor teor de hemiceluloses (15-20%)



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.



9. Amostragem da Madeira e preparação da madeira para análises químicas



1. Amostragem da Madeira

- A validade do procedimento preparativo ou do resultado analítico está na dependência da amostragem do material a ser analisado.
- A condição básica inicial para uma boa análise é uma amostra final representativa do lote inteiro do material, isto é, da população para a qual, espera-se resultado significativo



1. Amostragem

- No caso específico da madeira o problema da amostragem torna-se mais sério e de difícil solução dada a variabilidade e heterogeneidade do material.
- Além deste aspecto, é importante anotar **a localização geográfica, características silviculturais, condições ecológicas e edáficas, idade, data de corte, tipo de amostragem, tipo de preparo da amostra para análise, condições e tempo de armazenamento, etc.**



1. Amostragem

- Nos próximos itens descreve-se as formas mais usuais de amostragem de madeira para análise, dependendo sempre dos objetivos do trabalho a ser executado.



1.1. A amostragem em árvores

- Devem ser selecionadas 5 a 10 árvores por tratamento (ex.: espécie, espaçamento, fertilização, ritmo de crescimento, DAP, altura, tipo de solo ou clima, etc.).
- Para povoamentos de grande extensão ou para espécies de ampla distribuição geográfica deverão ser selecionadas árvores de diversos locais (2, 3 ou mais dependendo do objetivo do ensaio).



1.1. A amostragem em árvores

- A seleção poderá ser ao acaso ou proporcional à distribuição normal de determinados parâmetros como DAP, altura, etc.
- Exemplo:
 - 15,0 cm → 20 % 10 árvores ---- 100%
 - 20,0 cm → 50% x ----- 20%
 - $x = 2 \text{ árvores.}$



1.1. A amostragem em árvores

- Para a retirada das sub-amostras há dois métodos:
- não destrutivo, e
- destrutivo.



1.1.1. Método não destrutivo

- Quando se deseja conservar a árvore em pé e intacta após a sub-amostragem.
- Faz-se a amostragem através das chamadas sondas de Pressler (trados de incremento). As sub-amostras são retiradas sob a forma de baguetas (normalmente ao nível do DAP).



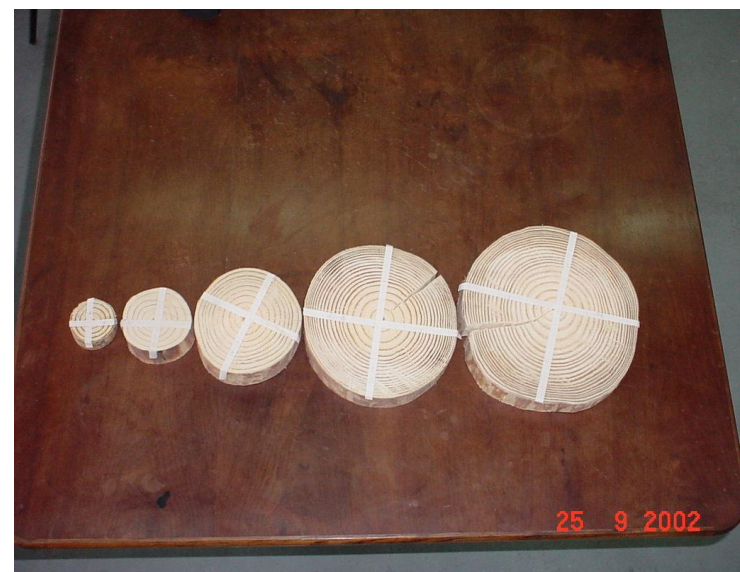
1.1.1. Método não destrutivo

- Este método é de particular interesse em estudos da massa específica básica e composição química da madeira, normalmente através de equipamentos especiais como análise de fotografias de raio X em densitômetros, e cromatografia.
- OBS: É difícil a obtenção de quantidades necessárias para os ensaios convencionais.



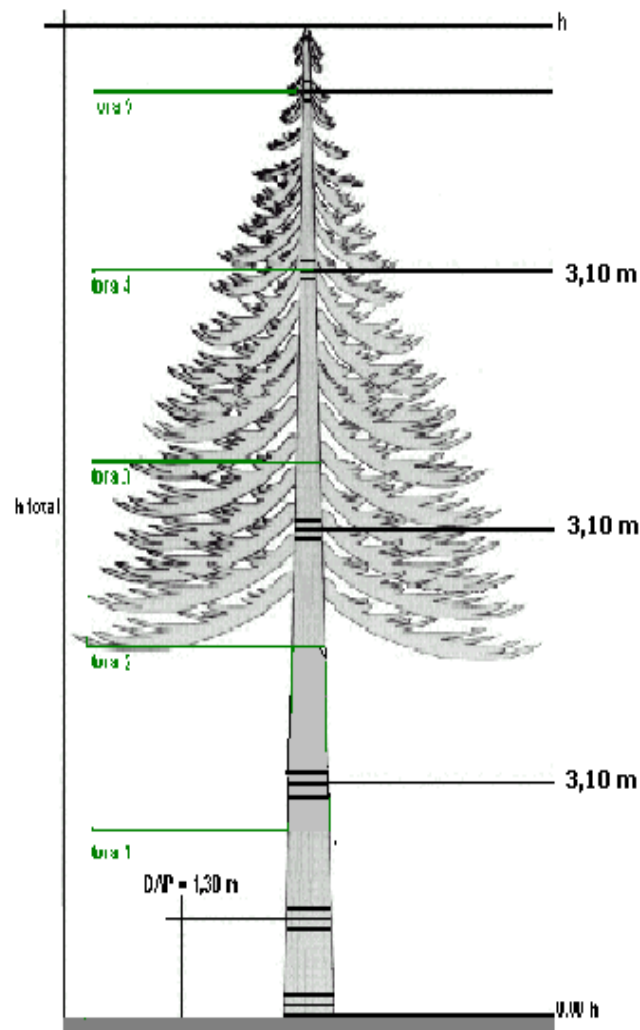
1.1.2. Método destrutivo

- Há uma série de alternativas sendo recomendável uma das seguintes:
- a. De cada árvore selecionada são retirados discos com 2,5 a 5 cm de espessura, faces paralelas, livre de nós e outros defeitos, a diversas alturas relativas (0%, 25%, 50%, 75% e 100% da altura comercial).



1.1.2. Método destrutivo

- O primeiro disco (0%) é tomado na base (altura normal de corte), e o último (100%) no limite comercial (5 a 7 cm de diâmetro sem casca).
- Em alguns casos poderão ser incluídos discos tomados no DAP.
- Sempre que possível (ou necessário) a casca deverá acompanhar o disco.



1.1.2. Método destrutivo

- b. De cada árvore selecionada é retirado um disco em posição definida, sendo comum se sub-amostrar na altura do DAP.
- A metodologia da retirada do disco em si é a mesma do item anterior.



1.1.2. Método destrutivo

- c. As árvores são transformadas em toras, descascadas ou não dependendo do objetivo do estudo, e procede-se de maneira indicada para a amostragem em toras será descrita no item 1.2.
- d. Eventualmente as árvores (descascadas ou não) podem ser transformadas diretamente em cavacos e a sub-amostragem é feita sobre os mesmos, conforme será descrito no item 1.3 .



1.2 Amostragem em toras

- Existem duas possibilidades frequentemente utilizadas para a obtenção de subamostras a partir de toras:
- a. Toras provenientes de árvores previamente selecionadas, como visto anteriormente. Neste caso todos as toras deverão ser utilizados.



1.2 Amostragem em toras

- b. Proveniente de material empilhado (no campo, pátio da indústria, meios de transporte, etc.)
- Neste caso, deverão ser selecionados de 20 a 50 toras, dependendo do tamanho da população, objetivos do trabalho, etc.
- A seleção deverá ser ao acaso na população, toda ou sobre lotes definidos (pilhas, caminhões, vagões, barcaças, etc.).
- Para a retirada de sub-amostras temos as seguintes alternativas:



1.2 Amostragem em toras

- 1. Transforma-las em cavacos e a subamostragem é feita sobre os cavacos, ou,
- 2. Utilizando-se uma motosserra, retirar um disco de 2,5 a 5 cm de espessura e faces paralelas, na parte central da tora.



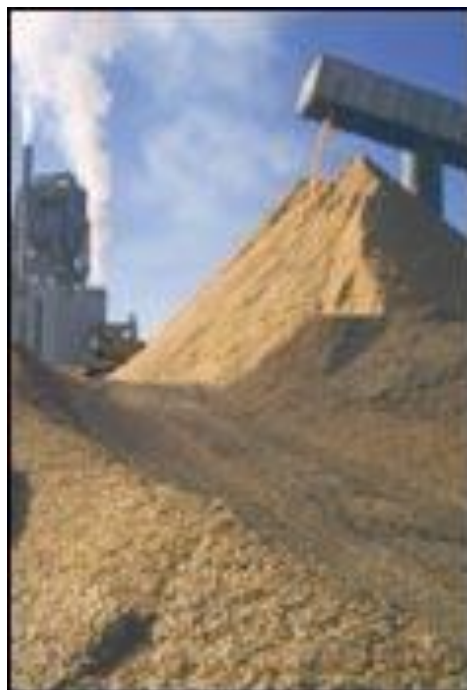
1.3 Amostragem em cavacos

- Se a madeira estiver na forma de cavacos, deve-se tomar um número suficiente de porções para garantir a representatividade da população. Dois casos são comuns:
- 1. Cavacos provenientes de árvores ou toras previamente selecionadas.
- Neste caso, todo cavaco deve ser reunido e homogeneizado.
- Uma maneira prática para se retirar a amostra final é misturar-se muito bem o lote, subdividi-lo em 4 partes, tomar uma parte e mistura-lo novamente e repetir a operação até se conseguir uma quantidade final que seja suficiente para os ensaios desejados.



1.3 Amostragem em cavacos

- 2. Cavacos provenientes de material estocado (silos ou ao ar livre), ou em transito (caminhões, vagões, correias, tubulações, etc.). Não há regra firmada para este caso, devendo-se usar o bom senso para se obter uma amostra representativa da população.



1.4 Identificação das amostras

- Em resumo, as duas formas comuns de se obter amostras para serem transportadas ao laboratório são em discos e/ou cavacos.
- Discos: a identificação deverá conter o tratamento, árvore e posição de onde foi retirado.
- ex.: uma numeração sobre o disco, como -
1.3.5. pode representar:
 - 1. - o nº do tratamento,
 - 3. - o nº da árvore, e
 - 5. - o nº correspondente à altura de onde foi retirado o disco, 75% da H.



1.4 Identificação das amostras

- A marcação deverá ser feita diretamente sobre o disco com pincel atômico, ou lápis de cera, ou ser etiquetado (plástica ou metálica),
- Indico o **lápis cópia**.
- Quando o estudo incluir a determinação de umidade o disco deverá ser acondicionado em embalagem apropriada (sacos plásticos, por exemplo), conservados em geladeiras (se possível) e enviado o mais rápido possível ao laboratório.
- A madeira seca ao ar e a destinada aos outros ensaios dispensa estes cuidados.



1.4 Identificação das amostras

- Cavacos: A identificação deverá conter o tratamento e árvore se for o caso.
- O acondicionamento poderá ser feito em sacos plásticos ou de pano. Para cavacos úmidos, recomenda-se os cuidados que se seguem:



1.4 Identificação das amostras

- Secagem e tratamento - o material sub-amostrado (com exceção do destinado à determinação de umidade) nunca deverá ser acondicionado úmido se não forem tomados cuidados para se evitar a deterioração. Não haverá inconveniente algum se o material úmido ou recém cortado for encaminhado no mesmo dia ao laboratório.
- Como norma geral recomenda-se deixar o material amostrado secar ao ar livre antes de ser acondicionado .



1.5 Obtenção de amostra final para análise

- Para ser empregada nas análises químicas, a madeira deverá ser transformada em serragem.
- Dependendo da maneira como a sub-amostra se apresenta, pode-se utilizar serra fita no caso de seções das toras ou moinhos (de martelo, de disco, ou de facas tipo Wiley) no caso de cavacos, ou ainda transformar as toras ou discos em cavacos em picadores ou mesmo na serra fita.



1.5 Obtenção de amostra final para análise

- Para obtenção da serragem, dependendo do tipo de equipamento empregado a madeira deverá estar completamente seca ao ar.
- Quando necessário a serragem deverá ser classificada de acordo com os métodos analíticos prescritos pelas normas técnicas.



2 Classificação da serragem

- Normalmente utiliza-se para a classificação peneiras metálicas com malhas conhecidas e agitadores mecânicos.
- As normas ABNT e ABTCP (Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel) e TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry) e outras referentes a análise química da madeira recomendam três tipos principais de frações granulométricas da serragem:



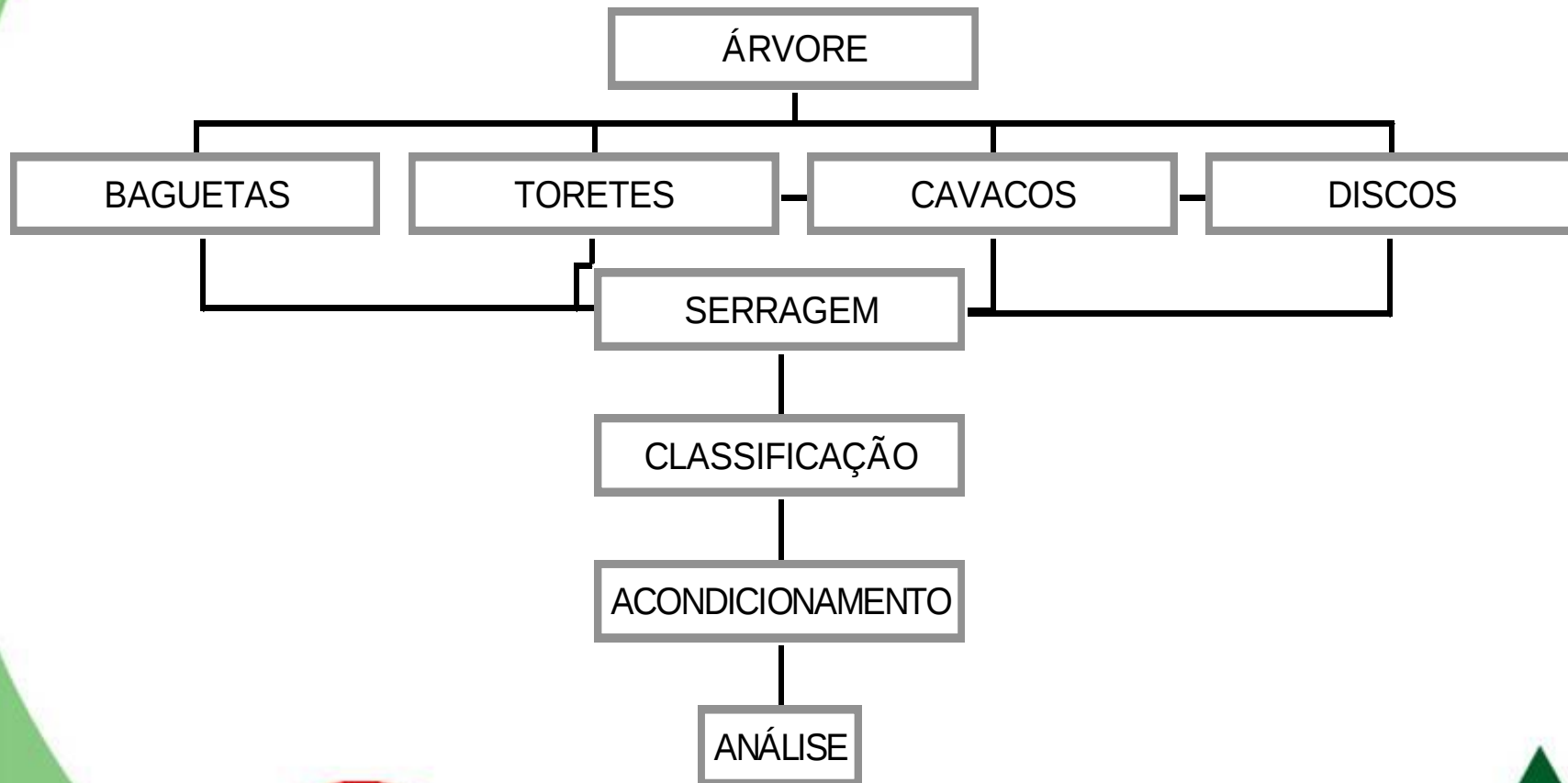
2 Classificação da serragem

- 1. **Fração 40** - fração da serragem que atravessa a peneira de 40 mesh (mesh = número de malhas por polegada linear, segundo a norma ASTM E 11-39), que corresponde a malha de 0,42 mm de abertura.
- 2. **Fração 40/60** - fração da serragem que atravessa a peneira de 40 mesh e fica retida na peneira de 60 mesh.
- 3. **Fração 60** - fração da serragem que atravessa a peneira de 60 mesh, que equivale a malha de 0,25 mm de abertura.



2 Classificação da serragem

ESQUEMA DE PREPARAÇÃO DA MADEIRA PARA ANÁLISE QUÍMICA



3 Secagem, acondicionamento e armazenamento

- A serragem deverá ser seca ao ar e acondicionada em ambiente aclimatizado preferencialmente a $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e a $65 \pm 3 \%$ de Umidade Relativa, para posterior armazenamento em sacos plásticos devidamente codificados, ou em vidros com boca esmerilhada.



Referências Bibliográficas indicadas

- D'Almeida, M.L.O., Celulose e Papel. Tecnologia de Fabricação de Pasta Celulósica. 1988. IPT, São Paulo. Volume I. 559p.
- Contreras, H. J. Q. Composicion Química de Materiales Fibrosos. Version 1. 2002. Universidad de Guadalajara.
- Glasser, W.G. & Sarkanen, S. Lignins: Properties and Materials. 1989. The American Chemical Society, Washington. 450p.
- Fengel, D. & Wegener, G., Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions. 1989. Walter & Gesyter. Berlin. 613p.
- Lin, S.Y. & Dence, C.W. Metods in Wood Chemistry. Springer Series in Wood Chemistry. 1992. Springer Verlag. Berlin. 578p
- Lewin, M. & Goldstein, I.S. Wood Structure and Composition. 1991. Editora Marcel Dekker, Inc. New York. 488p.
- Stenius, P., Forest Products Chemistry. IN: Papermaking Science and Technology. In: Gullichsen, J., Paulapuro, H. 2000 Tappi Press. Atlanta. 580p.
- Sjöström, E. Wood Chemistry: Fundamentals and Applications. 1981. Academic Press, New York. 223p.



Referências Bibliográficas

- **Argyropoulos, D., Advances in Lignocellulosics Characterization. 1999. Tappi Press. Atlanta. 382p.**
- **Kennedy, J.F., Cellulose and its derivatives. 1985. John Wiley & Sons. New York. 194p.**
- **Brett, C., Waldron, K., Physiology and biochemistry of plant cell wall. 1990. UNWIN HYMAN. New York. 551p.**
- **Sarkanen, K.V. and Ludwig C.H., Lignins. 1971. Wiley-Interscience, New York. 978p.**
- **Hillis, W.E., Wood Extractives and their significance to the pulp and paper industry. 1962. Academic Press. New York. 513 p.**
- **Krassig, H., Cellulose: Structure, Accessibility and Reactivity. 1993. Gordon and Breach Science Publishers. New York, 376 p.**



Referências Bibliográficas

- **Sixta, H., Handbook of Pulp. Vol. 1. 608 pp. 2006. Wiley-VCH.**
- **Ek, M., Gellerstedt, G. Henriksson, G., Ljungberg Textbook in Pulp and Paper Chemistry and Technology. Wood Chemistry and Wood Biotechnology. Book 1. 304 pp. 2007. KTH - Universitesservice US-AB.**

