

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA E TECNOLOGIA FLORESTAL**

QUÍMICA DA MADEIRA

(4ª. Edição revisada)

**Umberto Klock
Eng. Florestal, Dr., Prof. Associado**

**Alan Sulato de Andrade
Eng. Ind. Madeireiro – Dr. Prof. Adjunto**

Curitiba, 2013

APRESENTAÇÃO

A Composição Química da Madeira é essencial para o entendimento do comportamento deste material ou compósito natural que é objeto da Engenharia Industrial Madeireira e da Engenharia Florestal.

Este manual didático foi desenvolvido para servir de apoio aos estudantes da Disciplina de Química da Madeira ofertada pelo Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal – Setor de Ciências Agrárias – da Universidade Federal do Paraná bem como a outras disciplinas relacionadas e a todos interessados no conhecimento do assunto.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico por concessão de bolsas de produtividade e de estudos aos autores.

Aos estudantes interessados em aprofundar seus conhecimentos em relação a madeira.

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO	01
AGRADECIMENTOS	02
1. INTRODUÇÃO	03
2. ESTRUTURA E ULTRAESTRUTURA DA PAREDE CELULAR	04
2.1 Aspectos anatômicos	05
2.1.1 Coníferas	06
2.1.2 Folhosas	09
2.1.3 Tecidos de Reação	11
2.1.4. Elementos funcionais do sistema de condução	13
2.1.5 Tiloses	15
2.1.6 Cerne e alburno	15
2.2. Ultraestrutura da parede celular	17
3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA	20
3.1. Componentes químicos	20
3.2 Substâncias macromoleculares	21
3.2.1 Celulose	22
3.2.2 Polioses (hemiceluloses)	22
3.2.3 Lignina	22
3.2.4 Substâncias Poliméricas Secundárias	22
3.2.5 Substâncias de Baixo Peso Molecular	22
4. ANÁLISE QUÍMICA DA MADEIRA	24
4.1. Problemas da Análise	24
4.2. Amostragem e preparação da amostra.	25
4.3. Determinação da Umidade da Madeira.	26
4.4. Extrativos	28
4.5. Material inorgânico	29
4.6 Métodos de deslignificação	29
4.7. Isolamento e determinação da celulose	30
4.8 Isolamento e determinação de polioses	31
4.9. Isolamento e determinação da lignina	31
5. REAÇÕES QUÍMICAS DA MADEIRA	33
5.1. Ação de substâncias químicas	33
6. CELULOSE	39
6.1. Conceito	41
6.2 Fontes de celulose	42
6.3. Estrutura da celulose	42
6.4 Histerese	46
6.5. Reações Químicas da Celulose	47
7. POLIOSES (HEMICELULOSES)	57
7.1 Conceito:	58
7.2. Tipos de Polioses:	59
7.3. Diferenças entre Celulose e Polioses:	61
7.4. Reatividade das Polioses	61
7.5. Importância das polioses	61

8. LIGNINA DA MADEIRA	62
8.1 Introdução	62
8.2 Conceito	64
8.3 Estrutura química	64
8.3.1 Composição elementar	64
8.3.2 Base estrutural	65
8.3.3 Grupos funcionais	65
8.4. Propriedades da lignina	67
8.4.1. Massa molecular	67
8.4.2. Comportamento coloidal	67
8.4.3. Transição vítrea	67
8.5 Funções da lignina na planta	68
8.6 Principais reações químicas da lignina	69
9. COMPONENTES ACIDENTAIS DA MADEIRA	71
9.1. Definições	71
9.2 . Extrativos da madeira	72
9.2.1. Extrativos voláteis com vapor d'água	73
9.2.2. Extrativos solúveis em solventes orgânicos	73
9.2.3. Extrativos solúveis em água	74
9.2.4. Terpenos e terpenóides	74
9.2.5 Compostos alifáticos (graxas e ceras)	76
9.2.6. Compostos fenólicos	76
9.3 Formação e função dos extrativos	78
9.4 Localização dos extrativos	79
9.4.1 Extrativos da madeira de coníferas	79
9.4.2 Extrativos de madeiras de folhosas	80
10. COMPOSTOS INORGÂNICOS E SUBSTÂNCIAS PECTICAS	80
11 . BIBLIOGRAFIA CONSULTADA e RECOMENDADA	81

QUÍMICA DA MADEIRA

1. INTRODUÇÃO

Dentre os materiais de origem biológica, a madeira é sem dúvida o mais conhecido e utilizado, o lenho de uma árvore contém grande quantidade de substâncias que são utilizadas como matérias primas em quase todos os campos da tecnologia.

Por ser a madeira um material de origem natural, servindo para fortalecer troncos, ramos e raízes de árvores e outras plantas, retorna ao ciclo natural após ter cumprido sua função, sendo degradada a seus elementos básicos. Isto explica o porque de tão poucas evidências da utilização ancestral da madeira tenha sobrevivido, embora algumas pontas de lanças e flechas, utensílios e ferramentas de até 300.000 anos tenham sido preservados sob condições excepcionais de clima e sítio.

Durante os períodos pré-históricos e históricos, a madeira não foi somente utilizada como material de construção, mas progressivamente também como importante matéria-prima química para a produção de carvão (usado na fusão de ferro), alcatrão e piche (utilizados para preservação e selamento de cascos de embarcações) e, cinzas utilizadas na produção de vidros e agentes branqueadores de linho e tecidos de algodão.

Porém, de outro ponto de vista, a madeira é uma matéria-prima moderna. Madeiras maciças utilizadas para móveis e revestimentos atestam sua utilidade e beleza. Mesmo nas formas convertidas como painéis compensados, aglomerados e fibras, além de outros produtos, mostram-na como um valioso material de construção. Também como matéria-prima mais importante na produção de papel, além de inúmeros produtos oriundos de sua transformação química, conjuntamente com sua condição de matéria-prima renovável, tornam-a um bem de inigualável valor para a humanidade.

Desta forma, o conhecimento aprofundado da madeira torna-se indispensável para sua utilização racional e efetiva nas necessidades da sociedade humana.

2. ESTRUTURA E ULTRAESTRUTURA DA PAREDE CELULAR

A madeira é um material heterogêneo, sendo sua variabilidade estrutural e química refletida numa ampla gama de propriedades físicas, tais como: densidade permeabilidade; comportamento quanto à capilaridade; condutividade térmica; difusão da água de impregnação, entre outras.

O arranjo de seus componentes físicos (macroscópicos, microscópicos, ultramicroscópicos) e químicos definem a estrutura lenhosa como uma engenhosa organização arquitetônica da madeira. A Figura 1 mostra os principais aspectos macroscópicos 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, armazenar materiais de reserva (principalmente carboidratos). A madeira é um tecido complexo devido a sua formação por diferentes tipos de células, as quais desempenham diferentes funções.

A madeira, que é o xilema secundário, e a casca interna, floema secundário, são produzidos por uma camada de composta por apenas uma célula de espessura que é denominado **câmbio vascular**, cuja localização se encontra entre a madeira e a casca.

As células do câmbio são vivas e capazes de se dividirem repetidas vezes.

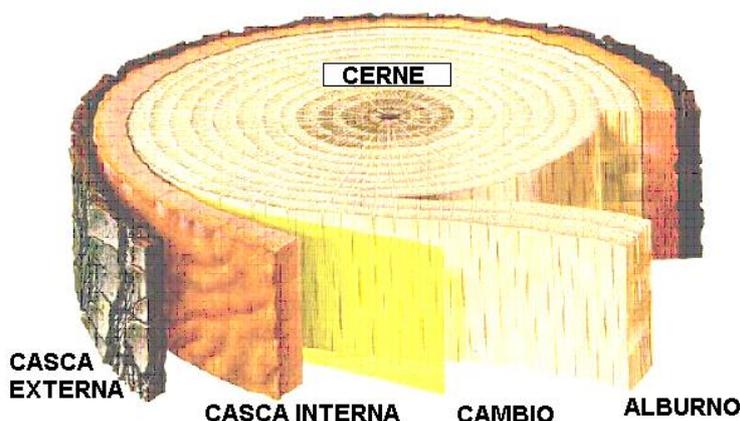


FIGURA 1 – Aspectos macroscópicos da madeira em uma secção transversal do tronco de uma árvore. (Adaptado de CONTRERAS, 2002).

Podemos assim concluir que a madeira é um material extremamente complexo, poroso e com características diferentes nos seus três sentidos de crescimento. Ela é formada através das reações da fotossíntese onde a água e os sais minerais que estão no solo ascendem pelo tronco no xilema ativo (responsável pela translocação da seiva bruta) que ao chegar as folhas (estruturas

clorofiladas), possibilita a ocorrência da fotossíntese na presença da luz solar, utilizando o CO_2 que está presente na atmosfera, produzindo glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) e liberando oxigênio. A equação simplificada que rege este fenômeno é: $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$. A glicose é o monômero básico a partir do qual são originados todos os polímeros que formam a madeira, a partir daí será transportada das folhas das árvores no sentido descendente pelas células do floema (responsável pela condução de seiva elaborada).

2.1 Aspectos anatômicos

Do ponto de vista anatômico, a madeira é um tecido perene que resulta do crescimento secundário do tronco, ramos e raízes de árvores e arbustos.

A observação da madeira a olho nú, permite-nos distinguir não somente diferenças entre as madeiras de coníferas e folhosas e entre várias espécies, mas também diferenças dentro de uma amostra, tais como anéis anuais de crescimento, lenho inicial (primaveril) e tardio (outonal), o arranjo dos poros em folhosas, cerne e albúrnio, etc. como exemplifica a Figura 2.

Todos estes fenômenos são o resultado do desenvolvimento e crescimento do tecido madeira.

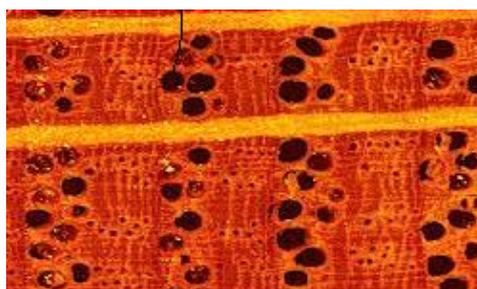
Este tecido é constituído de tal forma a suprir as necessidades naturais da árvore, e consiste conseqüentemente em células de sustentação mecânica, condução, armazenamento e de secreção, como apresentado no Quadro 1.

O sentido e arranjo das células podem ser reconhecidos nas seções dos três principais planos de corte utilizados na caracterização anatômica da madeira :

- * Transversal
- * Tangencial, e
- * Radial.



A Conífera



B Folhosa

FIGURA 2 – Exemplo de aspectos macroscópicos da madeira de conífera, anéis anuais de crescimento e da madeira de folhosa, textura desuniforme com porosidade em anéis. (Laboratório de Química da Madeira, UFPR. 2000).

QUADRO 1. Principais funções dos vários tipos de células da madeira

Madeira/função	Mecânica	Condução	Armazenagem	Secreção
CONÍFERAS	Traqueóides do lenho tardio	Traqueóides de lenho inicial Traqueóides radiais	Parênquima radial e longitudinal.	Células epiteliais (canais resiníferos)
FOLHOSAS	Fibras libriiformes Fibro-traqueóides	Vasos Traqueóides vasculares	Parênquima radial e longitudinal.	Células epiteliais (canais gomíferos)

2.1.1 Coníferas

As madeiras de coníferas apresentam uma estrutura relativamente simples, constituída de 90 a 95% de traqueóides ou traqueídes axiais, os quais são células compridas e delgadas, com extremidades fechadas mais ou menos afiladas, de acordo com a espécie.

Os traqueóides são arrançados em filas radiais, com sua extensão longitudinal orientada na direção do eixo axial do tronco.

Considerando-se o sentido lenho inicial \Rightarrow lenho tardio, o diâmetro das células torna-se menor enquanto que a parede celular torna-se mais espessa. Ao final do período de crescimento, traqueóides com lumes e diâmetros radiais pequenos são desenvolvidos, enquanto que no início do período de crescimento subsequente, traqueóides com lumes e diâmetros grandes são desenvolvidos pela árvore. Estas mudanças abruptas são visíveis a olho nú, como um anel anual de crescimento.

Em geral o comprimento médio dos traqueóides em coníferas está em torno de 3,5 a 4,0 mm. O comprimento, de forma grosseira, é cerca de 100 vezes sua largura. Entretanto os traqueóides variam grandemente em comprimento em diferentes partes da mesma árvore. Considerando-se um disco cortado transversalmente de um tronco, a madeira pode ser dividida em duas partes cujas características se apresentam bem distintas: lenho juvenil compreendendo os anéis mais próximos a medula (cerca de 10~12 anéis) e lenho adulto (anéis subsequentes), como mostra o esquema da Figura 3.

Os traqueóides são sempre mais curtos nos anéis próximos a medula do que nos próximos a casca, exemplo é dado no quadro a seguir para traqueóides de *Pinus caribaea* var. *hondurensis*. Em grande número de espécies de coníferas o comprimento médio dos traqueóides no primeiro anel é menor do que 1mm, aumentando sucessivamente até cerca de 50 anos, após ocorrendo apenas pequena alteração no comprimento médio. A Tabela 1 mostra a variação nas dimensões dos traqueídes de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* no sentido radial. A variação também ocorre na altura da árvore.

Os traqueóides de lenho tardio com suas paredes espessas provêm a sustentação mecânica, enquanto que os de lenho inicial, com seus grandes diâmetros predominantemente conduzem água e minerais dentro da árvore.

O armazenamento e transporte dos assimilados se dão pelas células de parênquima, as quais nas coníferas são predominantemente arranjadas no sentido radial (raios). Os elementos secretantes são as células epiteliais, as quais circundam os canais resiníferos. Estes canais são cavidades verticais e radiais do lenho de muitas coníferas.

O crescimento do anel inicia-se na primavera e termina no outono. No início do crescimento o lenho é denominado de inicial ou primaveril, e a do fim do período, de lenho tardio ou outonal. O primeiro se caracteriza por apresentar células com paredes mais delgadas, diâmetro maior e comprimento relativamente menor do que as do lenho tardio (Figura 4). Por consequência, o lenho inicial é menos denso que o tardio.

TABELA 1 - Características morfológicas dos traqueóides de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* de 20 anos, a altura do DAP (média de 10 árvores)* - (KLOCK, 1989).

Característica	Tipo de Lenho	Anéis de crescimento						
		2**	5	8	11	14	17	19
Comprimento (mm)	Inicial	2,3	3,6	4,0	4,2	4,5	4,6	4,6
	Tardio		3,6	4,1	4,5	4,6	4,7	4,7
Diâmetro do Lume (µm)	Inicial	43	52	55	55	56	56	56
	Tardio		22	21	22	22	22	23
Espessura da parede (µm)	Inicial	3,8	4,6	4,7	4,9	5,1	4,8	5,1
	Tardio		9,4	9,8	10,0	10,0	10,1	10,2

* Região de coleta - Agudos -SP

** Os valores do anel 2 referem-se a média entre lenho inicial e tardio.

Madeira Juvenil

Baixa densidade
Traqueóides curtos
Paredes celulares delgadas
Baixa porcentagem de lenho tardio
Alta porcentagem de grã espiralada
Alta porcentagem de nós
Menor porcentagem de celulose
Alta porcentagem de lenho de compressão
Menor contração transversal
Menor resistência mecânica
Maior ângulo microfibrilar

Madeira Adulta

Alta densidade
Traqueóides longos
Paredes celulares espessas
Alta porcentagem de lenho tardio
Baixa porcentagem de grã espiralada
Baixa porcentagem de nós
Maior porcentagem de celulose
Baixa porcentagem de lenho de compressão
Maior contração transversal
Menor ângulo microfibrilar
Maior resistência mecânica

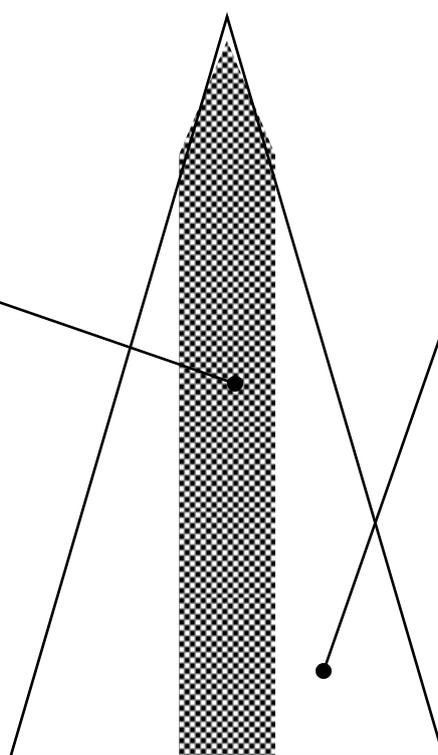


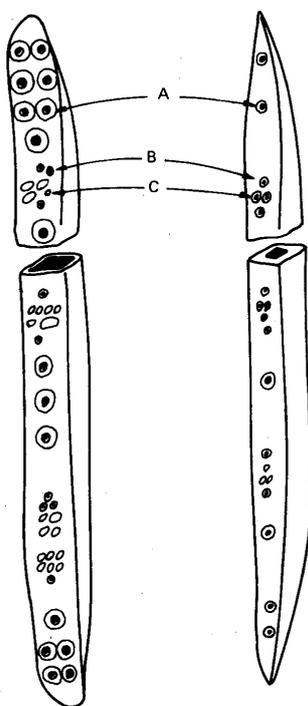
FIGURA 3 - Localização da Madeira Juvenil/Adulta na Árvore .

TABELA 2 - Dimensão de traqueóides longitudinais (madeira adulta) em algumas espécies de Coníferas. (Fonte NCSU, Wood Anatomy Classes, WHEELER, 2000).

Espécie	Diâmetro tangencial médio	Comprimento médio
<i>Sequoia sempervirens</i>	50--65 μm^*	7,39 (1)** mm
<i>Pinus taeda</i>	35--45 μm	4,33 (0,9) mm
<i>Picea sp</i>	25--30 μm	3,81 (0,5) mm
<i>Thuja sp</i>	15--20 μm	1,18 (0,3) mm

* μm = micrometros

** desvio padrão



Traqueóide lenho inicial Traqueóide lenho tardio

FIGURA 4 - Traqueóides de lenho inicial e tardio. A – pontuações areoladas entre traqueóides; B – pontuações areoladas entre traqueóide axial e radial; C – pontuações pinóides entre traqueóide e raio parenquimático. (Fonte Chimelo,1989).

Existe variação nas propriedades de coníferas devido a variação na porcentagem de lenho inicial e tardio, (maior a porcentagem de lenho tardio,

maior a densidade da madeira), e se existir uma transição gradual ou abrupta do lenho inicial para o tardio, o que afeta a aparência da madeira, a trabalhabilidade e a superfície será mais ou menos áspera. A Figura 5 exemplifica os anéis de crescimento e o lenho inicial e tardio.

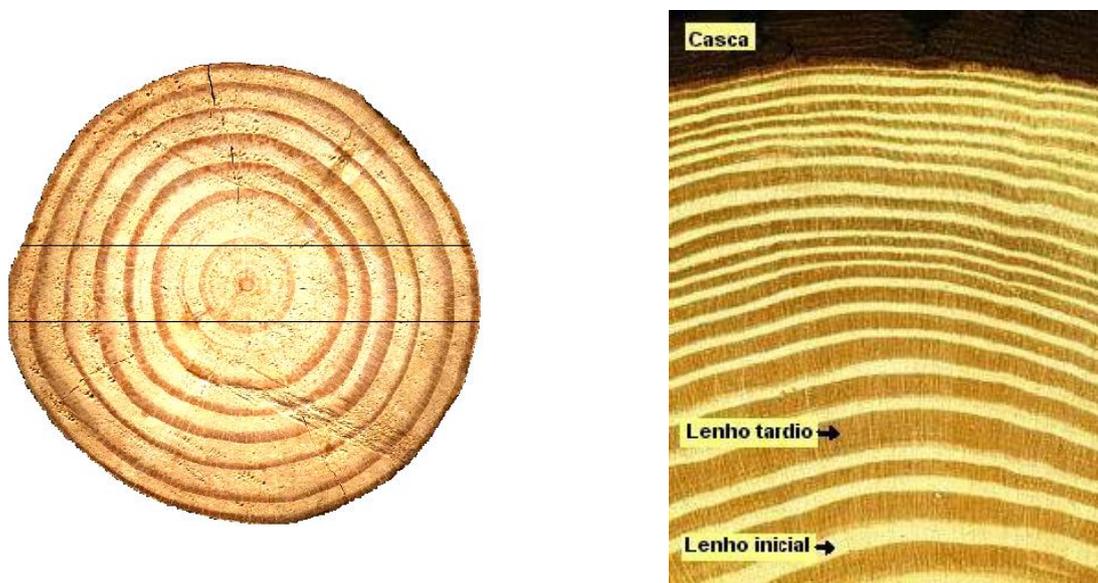


FIGURA 5 – Anéis anuais de crescimento e lenho inicial e tardio em *Pinus taeda*. (Laboratório de Química da Madeira, UFPR. 2000)

2.1.2 Folhosas

A madeira de folhosas apresenta o tecido básico de sustentação mecânica constituído por fibras libriformes e fibro-traqueóides. Dentro deste tecido de sustentação estão distribuídos vasos (poros) de condução, frequentemente com grandes lumens, estes vasos são tubos variando de poucos centímetros até alguns metros em comprimento e consistem de elementos simples com extremidades abertas ou perfuradas.

Madeiras de folhosas com porosidade difusa e porosidade em anéis podem ser distinguidas pelo arranjo e diâmetro dos vasos.

A maioria das folhosas de zonas de clima temperado apresentam porosidade difusa (exemplos: *Acer spp*, *Betula spp*, *Fagus spp*, *Populus spp*, etc.) (FENGEL e WEGENER, 1989). Estas madeiras não apresentam, ou tão somente apresentam pequenas diferenças no diâmetro e no número de vasos em todo o anel de crescimento.

Madeiras com porosidade em anel apresentam vasos com grandes diâmetros no lenho inicial e vasos com pequenos diâmetros no lenho tardios, após uma mudança abrupta como em *Quercus spp* e *Ulmus spp*.

Existem também espécies que apresentam porosidade em anel semicircular, com uma transição contínua dos diâmetros dos vasos de grandes a pequenos dentro do anel de crescimento (ex.: castanheiras) ou ainda com uma acumulação de vasos no lenho inicial (ex.: cerejeiras).

As dimensões das fibras de madeiras de folhosas, que formam o tecido básico, são menores do que os traqueóides de coníferas. Apresentam parede celular mais espessa e menor diâmetro do lume, e as diferenças na espessura das paredes celulares e diâmetro dos lumes entre lenho inicial e tardio não são tão grandes como nas coníferas.

As células parenquimáticas são curtas, compactas, com extremidades achatadas. O número de células parenquimáticas nas folhosas é maior que em coníferas, apresentando raios maiores e mais parênquima axial. As folhosas tropicais particularmente apresentam uma alta porcentagem de parênquima axial. Também as folhosas de zonas tropicais e subtropicais podem apresentar canais longitudinais e radiais que contêm substâncias diversas como resinas, gomas, bálsamos, taninos, látex, etc.

A espessura das fibras ou traqueóides, o número e diâmetro dos vasos, bem como a porcentagem de parênquima determinam a massa específica das madeiras.

A Figura 6, ilustra os tipos de células de folhosas, comparando o tamanho e formato de vários elementos.

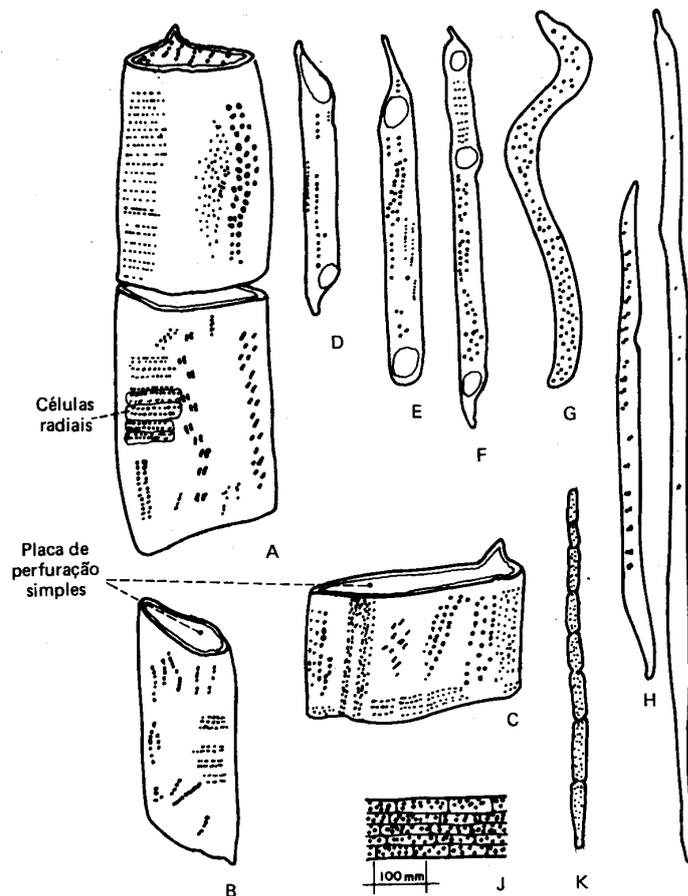


FIGURA 6 - Elementos constituintes da madeira de uma folhosa:

A, B, C – elementos de vaso largos; D, E, F – elementos de vaso estreitos; G – traqueóide; H – fibrotraqueóide; I – fibra libríforme; J – células de parênquima radial; K – células de parênquima axial. (Fonte CHIMELO, 1989).

A composição celular da madeira de folhosas é muito variável e heterogênea e se constitui de vasos – 7 a 55%; fibras (libriformes - fibrotraqueóides) - 26 a 56%; parênquima radial - 5 a 25% e parênquima axial - 0 a 23%.

2.1.3 - Tecidos de Reação

O formato das células particularmente de traqueóides e fibras, é influenciado não somente por mudanças sazonais, mas também por forças mecânicas .

As árvores reagem às forças que atuam no tronco, (exemplo: por ventos fortes ou crescimento geotrópico) copa e galhos (exemplo: por seu peso próprio) formando madeira de reação nas zonas de compressão ou tensão.

Coníferas desenvolvem lenho de compressão nas partes sujeitas à compressão e folhosas desenvolvem lenho de tensão (ou tração) nas áreas sujeitas à tração.

Principais características do lenho de reação

CARACTERÍSTICA	LENHO DE TENSÃO (TRAÇÃO) - Folhosas	LENHO DE COMPRESSÃO Coníferas
Características Físicas Macroscópicas e Propriedades Mecânicas	Excentricidade da seção transversal do caule. Madeira serrada e aplainada: Brilho prateado em muitas espécies na zona do lenho de tensão, cor mais escura do que o normal em certas espécies tropicais e australianas. Contração longitudinal próximo de 1% em tábuas serradas verdes. Alta resistência à tração no estado seco, e mais baixo do que o normal no estado verde.	Excentricidade da seção transversal do caule. Madeira serrada e aplainada : Sem brilho, aparência escura. Contração longitudinal próxima de 6~7%. Módulo de elasticidade, resistência ao impacto, resistência à tração: menor que madeira normal.
Características Anatômicas	Presenças de fibras gelatinosas, embora possam estar ausentes em algumas espécies. Vasos reduzidos em tamanho e número nas zonas do lenho de tensão. Raio e parênquima axial aparentemente não modificado.	Traqueóides arredondados. Espaços intercelulares. Transição do lenho inicial - tardio alterado: mais gradual que em madeira normal.
Macroestrutura	Camada gelatinosa presente. Três tipos de arranjos: 1. $S_1 + S_2 + S_3 + G$ 2. $S_1 + S_2 + G$ 3. $S_1 + G$	Traqueóides com fendas helicoidais ou cavidades na S_2 .

Ultraestrutura	Parede primária apresenta-se normal. Camada S ₂ pode ser mais fina que o normal. Orientação das microfibrilas da camada G aproximadamente paralela às fibras axiais.	Camada S ₃ ausente. Camada S ₁ pode ser mais espessa que o normal. Orientação das microfibrilas na camada S ₂ de aproximadamente 45°.
Composição Química	Lignificação variável das fibras do lenho de tensão. A camada G é levemente lignificada. Alto conteúdo de celulose. Baixo conteúdo de lignina. Maior quantidade de galactanas que o normal. Menor quantidade de xilanas do que o normal.	Lignina extra depositada entre as camadas S ₁ e S ₂ . Baixo conteúdo de celulose. Alto conteúdo de lignina. Maior quantidade de galactanas que o normal. Menor quantidade de galactoglucomanas do que o normal.

O lenho de tensão contém menos e menores vasos que no lenho normal, e as fibras são providas com uma camada especial na parede celular, a chamada camada gelatinosa ou camada G. Esta camada G, consiste de lamelas concêntricas de fibrilas de celulose alinhadas na direção do eixo axial da fibra. A celulose é altamente cristalina e o conteúdo de polioses e lignina é bastante baixo.

A Figura 6, ilustra o aspecto dos lenhos de reação em folhosas e coníferas.

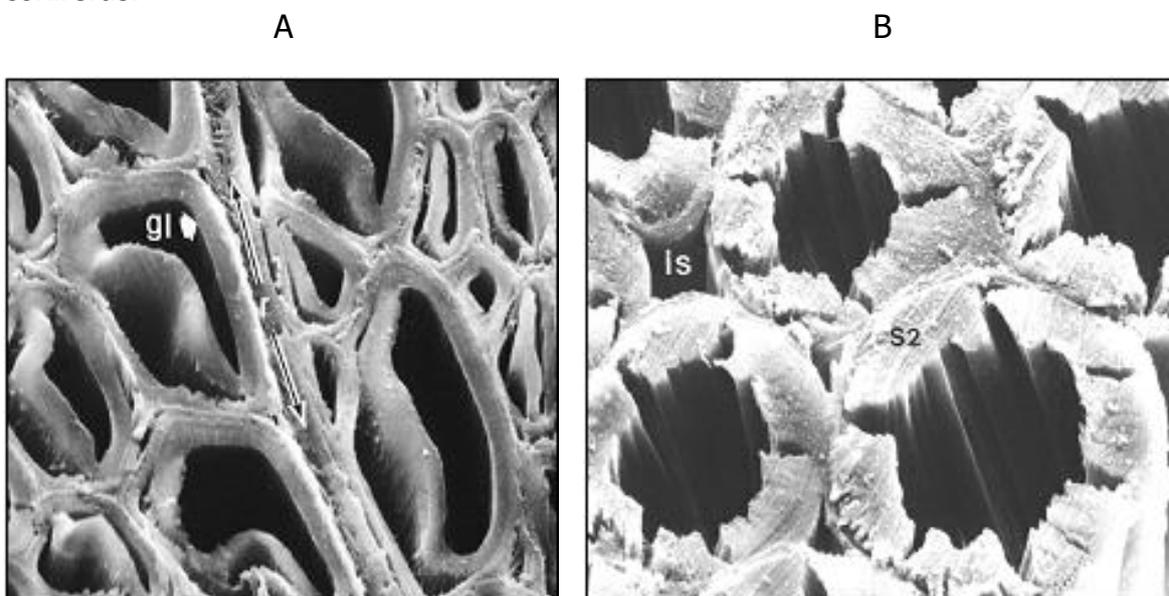


FIGURA 6 – **A** – Microfotografia eletrônica de lenho de tensão de folhosa (*Populus* sp), observa-se a camada gelatinosa (gl) interna solta, característica do lenho de tensão em folhosas. (Fonte CORE et all, 1979).

B - Microfotografia eletrônica de lenho de compressão de conífera (*Pseudotsuga menziesii*), observa-se a ausência da camada S3 e a presença de grandes fendas ou cavidades na camada S2. O aspecto arredondado e os espaços intercelulares (is) que são típicos deste lenho anormal. (Fonte CORE et all, 1979).

2.1.4. Elementos funcionais do sistema de condução

A condução e distribuição das soluções aquosas, bem como a troca dos conteúdos celulares, entre a parte viva da madeira são somente possíveis pela presença de aberturas nas paredes celulares. Apesar de muitas variações, existem somente dois tipos básicos de aberturas: - pontuações simples, e pontuações areoladas, e um terceiro tipo que é a combinação destas, chamada semi-areolada. A Figura 7 mostra esquematicamente os três tipos de pontuações.

Pontuações simples são aberturas em células adjacentes, interrompidas por uma membrana na região da lamela média, aparecem somente em células parenquimáticas.

Pontuações areoladas estão presentes nas células vasculares (vasos, fibras e traqueóides) e apresentam uma estrutura diferente, as aberturas em ambas as paredes celulares alargam-se sobre a membrana da pontuação variando dependendo da espécie, tipo de célula, lenho inicial e tardio. A Figura 8 exemplifica as pontuações na madeira de coníferas.

Pontuações que apresentam o tórus nas suas membranas podem ser fechadas por diferenças de pressão entre células adjacentes, por pressão do tórus contra um poro, a pontuação é fechada irreversivelmente.

As pontuações que ocorrem entre células de parênquima e traqueóides longitudinais são chamadas de pontuações semi-areoladas. O formato destas pontuações varia de um grupo de coníferas para outro, assim estes tipos de pontuações são uma das mais úteis características na identificação da madeira de coníferas. Normalmente é necessário a utilização de lentes objetivas de 40 x para se distinguir o tipo de pontuação semi-areolada, e para se examinar o lenho inicial (pelo menos as cinco primeiras filas) em seção radial.

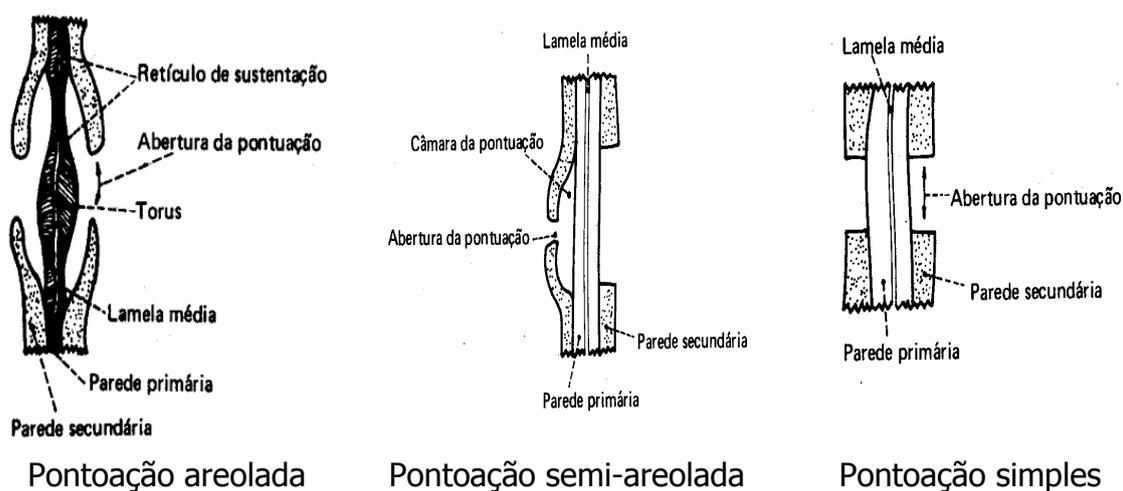


FIGURA 7 – Esquema em corte dos tipos de pontuações (Fonte CHIMELO, 1989).



FIGURA 8 – Fotomicrografia da madeira de uma conífera, mostrando os traqueóides com pontoações. (Fonte NCSU. Wood Anatomy Classes, WHEELER, 2000)

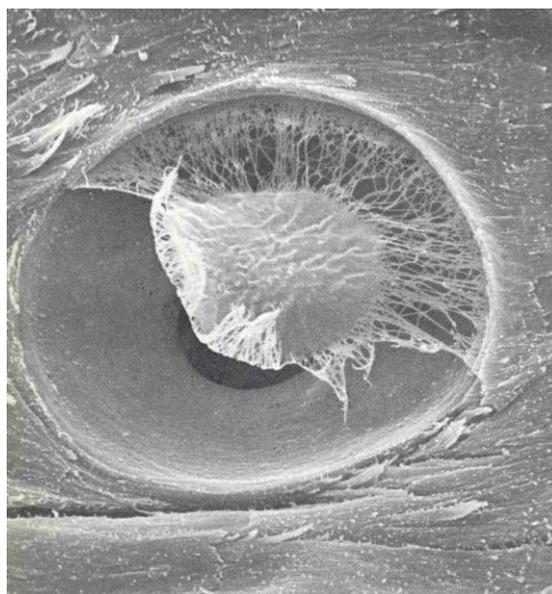


FIGURA 9 – Fotomicrografia de estrutura interna da câmara de uma ontuação areolada, em primeiro plano o totus e margo.

O campo de cruzamento, é definido como a área ligada pelas paredes interseccionadas de um traqueóide e uma simples célula de parênquima radial, o formato, tamanho e número de pontuações por campo de cruzamento variam entre as madeiras de coníferas.

Cinco tipos de pontuações são reconhecidos nos campos de cruzamento de

1. Fenestriforme - ocorre em madeira de *Pinus* macios, usualmente 1 ou 2 pontuações grandes, na forma de janelas, por campo de cruzamento.
2. Pinóide - encontrada em madeira de *Pinus* duros, 3 ou 4 pontuações por campo.
3. Piceóide - característico de gêneros como *Picea*, *Larix* e *Pseudotsuga*. As pontuações são muito pequenas e as aberturas estendidas ultrapassam as bordas.
4. Cupressóide - encontradas em *Cupressaceae* e *Tsuga*. Geralmente pequenas, com a abertura mais estreita que as bordas.
5. Taxodióide - grandes em algumas espécies, e pequenas em outras como em *Thuja*. A abertura é relativamente grande enquanto as bordas são relativamente pequenas. Algumas espécies como *Taxodium distichum* pode apresentar uma mistura de pontuações taxodióide e cupressóide, ou parecerem intermediária entre os dois tipos.

A Figura 9 ilustra o campo de cruzamento do tipo fenestriforme e pinóide presentes em espécies do gênero *Pinus*

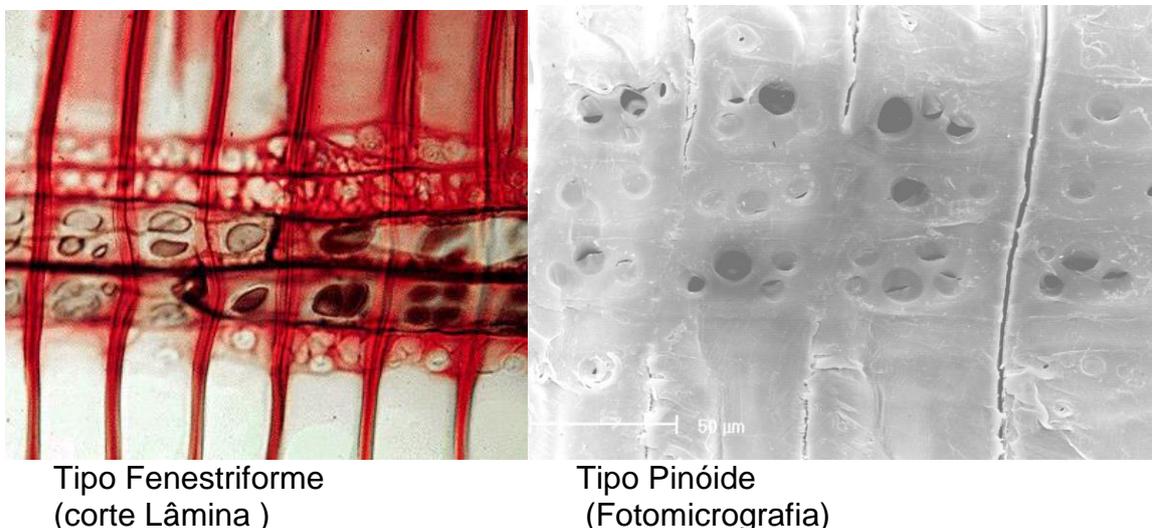


FIGURA 9 – Exemplo de campos de cruzamento típicos da madeira de *Pinus* spp. (Laboratório de Anatomia da Madeira, UFPR. 2002)

2.1.5 Tiloses

São provenientes de processo fisiológico natural combinado com a formação do cerne, ou com a morte do alburno. Também pode ser iniciado por danos mecânicos ou infecção por viroses e fungos.

São formadas por finas membranas que podem interromper o fluxo de água entre os vasos. Estas membranas se expandem dentro do lume, iniciando nas margens das pontoações nas células de parênquima associadas. Após uma dissolução parcial das membranas da pontoação, as paredes celulares das células de parênquima se estendem como balões no interior do vaso pela diferença de pressão existente e podem após curto espaço de tempo preencher o lume.

Consistem de duas ou mais camadas, contendo celulose, polioses e lignina.

Aparecem em folhosas, nos elementos vasculares e também são achadas em fibro-traqueóides de várias espécies.

A Figura 10, ilustra a presença de tilos em vasos da madeira de folhosas.

2.1.6 Cerne e alburno

A maioria das células que forma a madeira têm a função de sustentação mecânica e/ou de condução, 60 a 90% do volume, variando de acordo com a espécie da árvore. As células com a função de sustentação ou condução de água são mortas na maturidade funcional. São células alongadas com cavidades chamadas lume e paredes rígidas. Em contraste, as células de armazenagem de substâncias nutritivas (parênquima) são vivas quando no estado funcional. A porção da madeira do tronco com células de parênquima vivas é a porção mais externa que é chamada de alburno. O número de anos que as células de parênquima vivem e a largura da faixa de alburno varia de espécie para espécie. Uma árvore jovem é constituída totalmente por alburno. As células de parênquima eventualmente morrem e este evento marca a transformação do alburno em cerne. Em espécies de carvalho por exemplo, as células de parênquima permanecem vivas por 10 a 15 anos, por conseqüência existem de 10 a 15 anéis anuais de crescimento mais externos que compõe o alburno.

A madeira composta por células mortas é denominado de cerne, que freqüentemente, porém não sempre, apresenta-se com coloração mais escura que o alburno. A Figura 11 ilustra uma seção de tora de madeira com cerne e alburno.

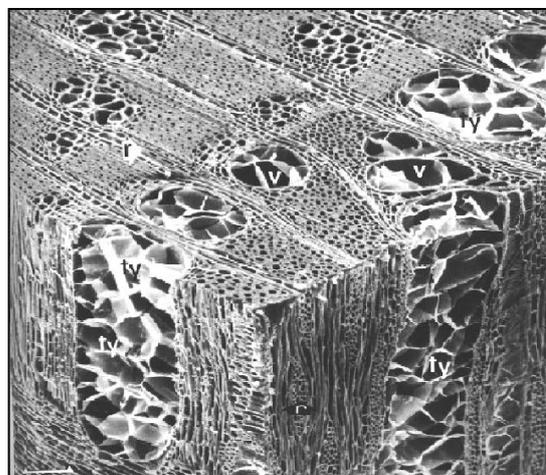


FIGURA 10 – Tiloses (ty) em vasos (v) da madeira de folhosa (*Robinia pseudoacacia*). (CORE et all, 1979).



FIGURA 11 – Alburno e Cerne.

2.2. Ultraestrutura da parede celular

Sob forte magnificência da luz visível, várias camadas podem ser reconhecidas nas paredes celulares da madeira.

Uma demarcação clara entre as camadas individuais pode ser vista com microscópio eletrônico. Com a ajuda deste instrumento, o conhecimento atual da composição estrutural das paredes celulares da madeira foi obtido entre os anos 50 e 70. Detalhes da imagem correta da estrutura da parede celular, particularmente ao seu desenvolvimento são descritos por diversos autores, por exemplo COTÊ, WARDROP, HARADA entre outros. Desta forma, podemos nos ater aos resultados obtidos deste desenvolvimento.

O arranjo concêntrico das camadas da parede celular é causado pelas diferenças na composição química e pela diferente orientação dos elementos estruturais.

Nesta ordem de magnitude os componentes são subdivididos em:

- * Componente estrutural → CELULOSE
- * Componentes sub-estruturais → POLIOSES (hemiceluloses), e
→ LIGNINA.

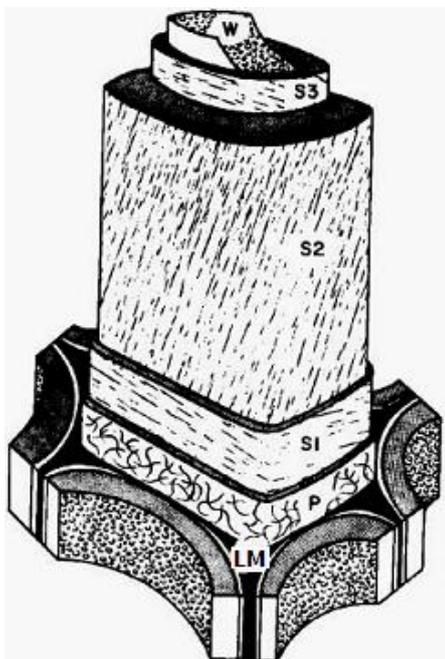
Quando as polioses e lignina são removidos, a textura do elemento celulósico, chamado fibrila, é visível. Várias observações em microscópio eletrônico deram origem a um modelo de construção da parede celular da madeira, mostrado na Figura 12.

Entre as células individuais há uma fina camada a **lamela média**, a qual une (cola) as células entre si, formando o tecido. Embora fibrilas simples possam cruzar a lamela média, esta camada é em princípio livre de celulose. A transição da lamela média para a camada adjacente da parede celular não é muito

clara, de tal forma, que para a lamela média e a camada adjacente (parede primária) é usado o termo **lamela média composta**.

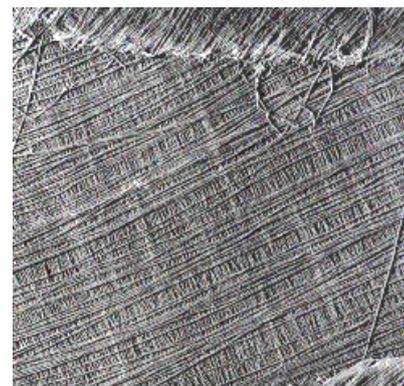
A lamela média é altamente lignificada, apresentando substâncias pécicas principalmente no estágio inicial de formação. Sua espessura com exceção dos cantos das células é de 0,2 a 1,0 μm .

Na **Parede Primária** (P) as fibrilas de celulose são arranjadas em delgadas camadas que se cruzam formando um aspecto de redes. A parede primária é a primeira camada depositada durante o desenvolvimento da célula, este sistema permite uma expansão (crescimento) da célula jovem. Por consequência, a orientação das fibrilas na camada mais externa é mais oblíqua. Ressalta-se que a quantidade de celulose na Parede Primária é muito limitada, contém também polioses (hemiceluloses), pectina e proteínas imersos numa matrix de lignina, sua espessura varia de 0,1 a 0,2 μm .



Exemplo da espessura relativa das camadas da parede celular para *Picea abies* (abeto):

(P)	7 - 14%
(S1)	5 - 11%
(S2)	74 - 84%
(S3)	3 - 4%



S1 - microfibrilas

FIGURA 12 - Modelo da estrutura celular de traqueóides de coníferas e fibras libríformes de folhosas. LM = lamela média, P = parede primária, S1 = camada 1 da parede secundária, S2 = camada 2 da parede secundária, S3 = camada 3 da parede secundária ou parede terciária segundo alguns autores, W= camada verrugosa (warts).

A **Parede Secundária**, é a camada espessante da célula, depositada sobre a parede primária após seu crescimento superficial ter-se completado. Consiste de três camadas:

- * externa - S1
- * média - S2
- * interna - S3

Observação : Morfologicamente as camadas S1 e S3 não são consideradas constituintes da parede secundária, mas unidades morfológicas separadas. Assim, pode-se encontrar a S1 definida como camada de transição e a camada S3 como parede terciária.

O espessamento da parede secundária é considerável, podendo variar de 1 a 10 μm . A porcentagem de celulose podendo chegar a 90% ou mais, resultando num arranjo denso e paralelo dependendo das fibrilas.

Na **camada S1**, com espessura de 0,2 a 0,3 μm , as fibrilas de celulose se apresentam em orientação helicoidal suave. Existem várias subcamadas extremamente finas que se sobrepõe. Sendo as lamelas muito finas, o arranjo helicoidal (espiral) das fibrilas pode ser visível como um arranjo cruzado em certas espécies. O ângulo formado entre as fibrilas em relação ao eixo da célula considerada pode variar entre 50 e 70°. É mais lignificada, assemelhando-se neste sentido mais à parede primária, sendo também mais resistente ao ataque de fungos que a S2.

A **camada S2** é a mais espessa da parede celular, forma a porção principal da célula, com espessamento variando de 1 a 9 μm . Nesta camada as fibrilas estão dispostas num ângulo praticamente reto em relação ao eixo da célula, podendo variar entre 10 e 30°, diminuindo com o aumento do comprimento da célula.

A variação do ângulo formado pelas fibrilas de celulose em relação ao eixo axial das células é o resultado de um número de influências internas e externas, as quais são difíceis de identificar. Porém de maneira geral as variações existem dentro de um anel de crescimento onde o ângulo decresce do início do lenho inicial ao fim do lenho tardio, no sentido radial. Em anéis anuais sucessivos o ângulo decresce continuamente da medula para a casca, até um estado em que permanece constante, ou apenas sujeito a pequenas mudanças.

A **camada interna S3**, considerada recentemente por alguns autores como parede terciária, por apresentar-se diferente das camadas S3 de células parenquimáticas (também fibras de monocotiledoneas, como bambus, que podem ter ainda quatro ou mais camadas). As fibrilas de celulose são arranjadas numa inclinação suave, porém não numa forma estritamente paralela. Possui uma concentração maior de substâncias não estruturais, o que confere a superfície do lume uma aparência mais ou menos lisa.

Finalmente, os traqueóides de coníferas e as fibras libriformes de folhosas mais primitivas apresentam quase sempre uma camada ou zona verrugosa (warts), que é uma membrana delgada e amorfa, localizada na superfície interna da camada S3 ou parede terciária. É constituída de material semelhante a lignina em conjunto com pequenas quantidades de hidratos de carbono e substâncias pécticas.

Em conjunto, o sistema de arranjo e disposição das fibrilas de celulose, em combinação com as substâncias solidificantes não estruturais conferem às células da madeira uma sólida mas não inflexível constituição, a qual resiste a uma grande gama de forças que nela atuam.

Devido a pequena inclinação das fibrilas a S2 é provida de resistência à tração, enquanto que a S1, na qual as fibrilas bem inclinadas conferem resistência à compressão, ambas ao longo do eixo da célula.

A Figura 13, ilustra de forma esquemática a formação da fibra de celulose e da parede celular.

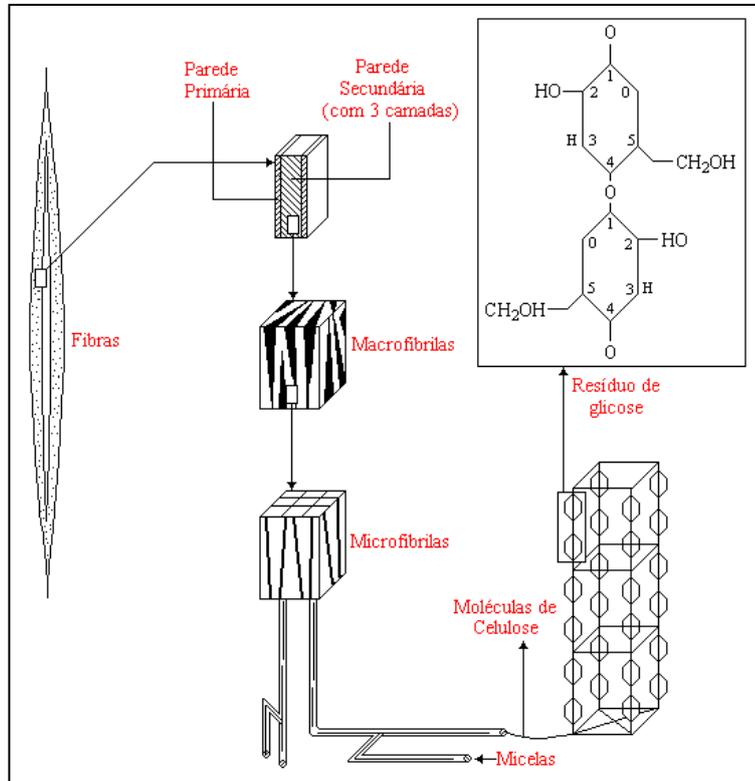


FIGURA 13 – Esquema de formação da estrutura da parede celular de um traqueóide. (Adaptado de IPT. VI,1988).

3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA

3.1. Componentes químicos

Em relação a composição química elementar da madeira, pode-se afirmar que não há diferenças consideráveis, levando-se em conta as madeiras de diversas espécies.

Os principais elementos existentes são o Carbono (C), o Hidrogênio (H), o Oxigênio (O) e o Nitrogênio (N), este em pequenas quantidades.

A análise da composição química elementar da madeira de diversas espécies, coníferas e folhosas, demonstram a seguinte composição percentual, em relação ao peso seco da madeira:

Elemento	Porcentagem
----------	-------------

C	49 - 50
H	6
O	44 - 45
N	0,1 - 1

Além destes elementos encontram-se pequenas quantidades de Cálcio (Ca), Potássio (K), Magnésio (Mg) e outros, constituindo as substâncias minerais existentes na madeira.

3.2 Substâncias macromoleculares

Do ponto de vista da análise dos componentes da madeira, uma distinção precisa ser feita entre os principais componentes macromoleculares constituintes da parede celular:

- * Celulose
- * Polioses (hemiceluloses), e
- * Lignina,

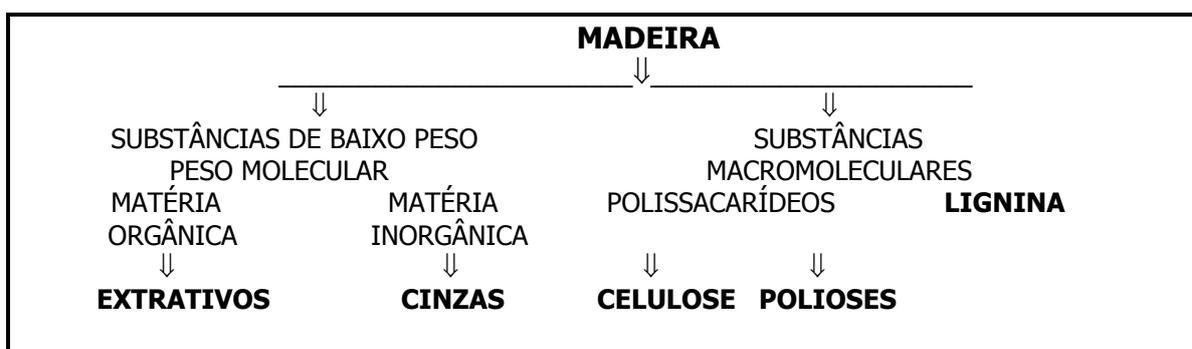
que estão presentes em todas as madeiras, e os componentes minoritários de baixo peso molecular, extrativos e substâncias minerais, os quais são geralmente mais relacionados a madeira de certas espécies, no tipo e quantidade. As proporções e composição química da lignina e polioses diferem em coníferas e folhosas, enquanto que a celulose é um componente uniforme da madeira.

Exemplo:

Composição Média de Madeiras de Coníferas e Folhosas

Constituinte	Coníferas	Folhosas
Celulose	42 ± 2%	45 ± 2%
Polioses	27 ± 2%	30 ± 5%
Lignina	28 ± 2%	20 ± 4%
Extrativos	5 ± 3%	3 ± 2%

O quadro anterior e o esquema a seguir, apresentam uma curta introdução à composição química da madeira:



Em madeiras oriundas de zonas temperadas, as porções dos constituintes alto poliméricos da parede celular, somam cerca de 97~99% do material madeira. Para madeiras tropicais este valor pode decrescer para um valor médio de 90%. A madeira é constituída de cerca de 65 a 75 % de polissacarídeos.

3.2.1 Celulose

É o componente majoritário, perfazendo aproximadamente a metade das madeiras tanto de coníferas, como de folhosas. Pode ser brevemente caracterizada como um polímero linear de alto peso molecular, constituído exclusivamente de β -D-glucose. Devido a suas propriedades químicas e físicas, bem como à sua estrutura supra molecular, preenche sua função como o principal componente da parede celular dos vegetais.

3.2.2. Polioses (hemiceluloses)

Estão em estreita associação com a celulose na parede celular. Cinco açucares neutros, as hexoses : glucoses, manose e galactose; e as pentoses : xilose e arabinose, são os principais constituintes das polioses. Algumas polioses contém adicionalmente ácidos urônicos. As cadeias moleculares são muito mais curtas que a de celulose, podendo existir grupos laterais e ramificações em alguns casos. As folhosas, de maneira geral, contém maior teor de polioses que as coníferas, e a composição é diferenciada.

3.2.3. Lignina

É a terceira substância macromolecular componente da madeira. As moléculas de lignina são formadas completamente diferente dos polissacarídeos, pois são constituídas por um sistema aromático composto de unidades de fenilpropano. Há maior teor de lignina em coníferas do que em folhosas, e existem algumas diferenças estruturais entre a lignina encontrada nas coníferas e nas folhosas.

Do ponto de vista morfológico a lignina é uma substância amorfa localizada na lamela média composta, bem como na parede secundária. Durante o desenvolvimento das células, a lignina é incorporada como o último componente na parede, interpenetrando as fibrilas e assim fortalecendo, enrijecendo as paredes celulares.

3.2.4. Substâncias Poliméricas Secundárias

Estas são encontradas na madeira em pequenas quantidades, como amidos e substâncias pécticas. Proteínas somam pelo menos 1% das células parenquimáticas da madeira, mas são principalmente encontradas nas partes não lenhosas do tronco, como o câmbio e casca interna.

3.2.5. Substâncias de Baixo Peso Molecular

Junto com os componentes da parede celular existem numerosas substâncias que são chamadas de materiais acidentais ou estranhos da madeira. Estes materiais são responsáveis muitas vezes por certas propriedades da madeira como: cheiro, gosto, cor, etc. Embora estes componentes contribuam somente com uma pequena porcentagem da massa da madeira, podem apresentar uma grande influência nas propriedades e na qualidade de processamento das madeiras. Alguns componentes, tais como os íons de certos metais são mesmo essenciais para a árvore viva.

As substâncias de baixo peso molecular pertencem a classes muito diferentes em termos de composição química e portanto há dificuldades em se encontrar um sistema claro e compreensivo de classificação.

Uma classificação simples pode ser feita dividindo-se estas substâncias em material orgânico e inorgânico.

O material orgânico é comumente chamado de extrativos, e a parte inorgânica é sumariamente obtida como cinzas.

No que concerne a análise é mais útil a distinção entre as substâncias na base de suas solubilidades em água e solventes orgânicos.

Os principais grupos químicos que compreendem as substâncias de baixo peso molecular são:

a. Compostos aromáticos (fenólicos) - as substâncias mais importantes deste grupo são os compostos tanínicos que podem ser divididos em : taninos hidrolisáveis e flobafenos condensados, além de outras substâncias como estilbenos, lignanas e flavonóides e seus derivados.

b. Terpenos - englobam um grande grupo de substâncias naturais, quimicamente podem ser derivados do isopreno. Duas ou mais unidades de isopreno constituem os mono - sesqui - di - tri - tetra e politerpenos.

c. Ácidos alifáticos - ácidos graxos saturados e insaturados são encontrados na madeira principalmente na forma dos seus ésteres com glicerol (gordura e óleo) ou com álcoois (ceras). O ácido acético é ligado as polioses como um grupo éster. Ácido di e hidroxí-carboxílico ocorrem principalmente como sais de cálcio.

d. Álcoois - a maioria dos álcoois alifáticos na madeira ocorrem com componentes éster, enquanto que os esteróis aromáticos, pertencentes aos esteróides, são principalmente encontrados como glicosídeos.

e. Substâncias inorgânicas - os componentes minerais das madeiras são predominantemente Ca, K e Mg.

f. Outros componentes - mono e dissacarídeos são encontrados na madeira somente em pequenas quantidades, mas ocorrem em altas porcentagens no câmbio e na casca interna. Pequenas quantidades de amins e eteno são também encontrados na madeira.

4. ANÁLISE QUÍMICA DA MADEIRA

No quadro a seguir são apresentados alguns exemplos de componentes da madeira obtidos através de análises químicas.

1	2	3	4
- Holocelulose	- α celulose	- celulose, mais xilanas, mananas, pentosanas.	- glucose - galactose - arabinose - xilose - rhamnose - ácidos urônicos - acetil
- lignina na madeira (lignina ácida)	- polioses A e B, lignina residual.	- polioses residuais na celulose.	- lignina na madeira
- Extrativos (extração com solventes)	- Lignina na madeira (ácida e ácida solúvel).	- lignina na madeira.	- gorduras, ceras, graxas, taninos, fenóis, terpenos, proteínas, monossacarídeos, ligossacarídeos, substâncias pécticas. - catíons, - aníons.
- cinzas na madeira	-Substâncias solúveis em solventes. - Substâncias solúveis em água. - cinzas na madeira	- Extrativos em éter, álcool, à vapor, em água fria e quente. - cinza na madeira.	

4.1. 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.

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.

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 celulósica, etc. Podem diferenciar no que se refere a precisão requerida e no objetivo especial 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.

Nas etapas intermediárias da análise química da madeira, porções de lignina permanecem com os polissacarídeos isolados e mesmo a celulose e polioses dificilmente podem ser separadas qualitativamente sem degradação e mudanças nas suas propriedades moleculares.

A análise pode ser conduzida de maneiras diversas, por exemplo: determinando-se somente os principais componentes da parede celular, ou seja os polissacarídeos (holocelulose) e lignina, além dos extrativos e cinzas. Ou, análises muito detalhadas que fornecem a determinação de grupos funcionais (como grupos acetil) e dos padrões individuais dos polissacarídeos.

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.

Este objetivo é difícil de ser atingido ou obtido, especialmente se o número de análises individuais aumenta, causando lapsos ou sobrepondo resultados combinados com a adição de erros individuais.

Valores entre 98 e 102% são geralmente aceitáveis.

4.2. Amostragem e preparação da amostra.

O tipo de amostragem e preparação da amostra depende de vários fatores e do objetivo da análise. Devido a este aspecto, enfocaremos os gerais, isto é, que se aplicam de modo geral à análise da madeira.

Se toda a madeira de uma espécie é analisada, é importante selecionar uma amostra representativa desta espécie. Isto requer uma seleção ao acaso de uma ou mais árvores representativas, bem como a seleção de uma porção média e normal do tronco, isto é, sem lenho de reação, bolsas de resina, acúmulo de nós, etc.

Métodos normatizados são definidos principalmente quando relacionados à produção de celulose e papel, mas também para outras aplicações. Atualmente as normas brasileiras (NBR) da ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas já dispõe sobre vários métodos aplicados a determinações da composição química quantitativa da madeira.

De forma geral, para propósito de análise química a madeira precisa ser desintegrada, isto é, moída, para se conseguir uma completa penetração dos reagentes e para se assegurar reações uniformes.

O primeiro passo é a transformação da madeira em cavacos, ou operações semelhantes com serras ou outras que transformem a madeira em partículas pequenas.

Redução posterior pode ser obtida por moagem em equipamentos apropriados como moinhos de martelo, de disco, etc. O aquecimento deve ser evitado, bem como a produção de partículas muito finas.

Como o tamanho das partículas após a moagem normal não é homogêneo, a mesma deverá ser peneirada (classificada) para eliminar o material muito fino, que pode causar problemas de entupimento de filtros muito finos, ou até passar por filtros mais grossos.

Também resultados anormais podem ser obtidos com as frações mais finas.

O material mais grosso deve ser moído novamente. Não há regra geral para o menor tamanho das partículas para uso na análise da madeira, porém uma faixa entre 40 e 80 mesh, ou dimensões entre 0,05 e 0,4 mm são usuais.

A fração selecionada deve representar pelo menos 90~95% da amostra de origem, para se evitar o descarte de partes da madeira que são mais difíceis de serem moídas, como cerne e lenho outonal.

A Figura 14, mostra um esquema de preparação da madeira para análises químicas.



FIGURA 14 – Esquema das etapas de preparação da madeira para análises químicas.

4.3. Determinação da Umidade da Madeira.

Como a madeira é um material higroscópico, o sistema água-madeira (relação) é muito importante em vários campos da tecnologia, física e química da madeira.

Não é comum analisar-se amostras completamente secas, devido a possíveis mudanças na estrutura e composição, que acontecem durante a secagem e a dificuldade de pesagem de amostras sem a absorção de umidade do ambiente. Desta forma as amostras são geralmente pesadas na condição de secas ao ar após acondicionamento em ambiente de temperatura e umidade relativa do ar controladas, sendo a umidade determinada para as amostras separadamente.

Os resultados das análises são usualmente relatadas como consistência do material ou seja PORCENTAGEM ABSOLUTAMENTE SECA (%A.S.). O teor de

água presente será a diferença para 100 e equivale ao teor de umidade calculado em relação a massa úmida da amostra de madeira.

$$\%A.S. = \frac{\text{Peso seco}}{\text{Peso úmido}} \times 100$$

Para análises químicas, três importantes tipos de determinação do teor de umidade na madeira são utilizados:

1. Secagem em estufa ou a vácuo,
2. Titulação com reagente seletivo para água, e
3. Destilação com solvente imiscível em água.

1. Secagem em estufa ou a vácuo

O mais simples, bastante rápido e mais frequentemente método utilizado é a secagem em estufa à $103 \pm 2^{\circ}\text{C}$, até peso constante ser atingido (existem várias normas).

O valor da umidade que é determinado pode contudo, ser falsificado pela volatilização de substâncias como terpenos em coníferas, por exemplo. nestes casos, o método da secagem a vácuo em dessecador com anidrido fosfórico, geralmente fornece resultado mais preciso, mas apresenta a desvantagem de requerer períodos muito longos.

Tempo de secagem mais curto pode ser conseguido usando-se estufa a vácuo e temperaturas de cerca de 60°C , mas também neste caso substâncias voláteis podem escapar.

2. Titulação com reagente seletivo de água

O mais rápido e confiável método é a titulação de acordo com Karl Fisher (1935). A solução KF contém iodo, piridina, dióxido de enxofre e metanol, e reage quase que quantitativamente com a água. A titulação pode ser executada com determinação por ponto final potenciométrico. As substâncias contaminantes podem reduzir o iodo. Há também, muitas modificações, especialmente na composição do reagente.

3. Destilação com solvente imiscível em água

A determinação da umidade por destilação pode ser realizada com solventes como o xileno, tolueno, ou tricloroetano, pela destilação da água contida na amostra. A água vaporizada é condensada e coletada num frasco separador graduado. Para se obter uma quantidade adequada de água, amostras muito grandes são necessárias neste método.

4. Outros - métodos como técnicas de radiação nuclear, ressonância magnética nuclear e moderação de neutrons podem ser utilizados nas determinações da umidade de madeira e polpas celulósicas.

4.4. Extrativos

Os extrativos da madeira são de uma grande gama de compostos químicos embora representem apenas uma pequena parte da madeira.

Os extrativos de uma amostra de madeira podem ser isolados com o propósito de um exame detalhado da estrutura e composição de um ou mais dos seus componentes.

Em geral, na análise da madeira, somente a quantidade é determinada após o isolamento. Por este método, madeira livre de extrativos é obtida, como material para o isolamento e análise dos componentes macromoleculares das paredes celulares.

O isolamento dos extrativos é realizado por extração com solventes neutros e/ou misturas destes, em sucessão. De acordo com as diferentes solubilidades dos extrativos, muitos esquemas e sequências podem ser realizadas:

Exemplos:

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 péctico. Cátions e aníons.	Arabinose Galactose Rafinose Ca, K, Mg, Na, Fe.

Frações voláteis contendo, por exemplo, terpenos, como no caso de coníferas, são isoladas principalmente por destilação a vapor. As extrações com solventes podem ser realizadas com diferentes solventes tais como : éter, acetona, benzeno, etanol, diclorometano, ou misturas destes. Ácidos graxos, ácidos resinosos, ceras, taninos e pigmentos coloridos, são as substâncias mais importantes extraíveis por solventes.

Os principais componentes da fração solúvel em água, consistem em carboidratos, proteínas e sais inorgânicos. A distinção entre os componentes extraíveis, derivados de etapas individuais de extração não é precisa em nenhum caso. Por exemplo, os taninos são principalmente solúveis em água quente, mas também são encontrados em extratos alcoólicos.

A preparação da madeira para análises químicas, geralmente incluem a remoção de extrativos, se o procedimento da extração não interferir com as análises subsequentes. Por exemplo, as cinzas são normalmente determinadas em amostras que não sofreram extração, porque componentes inorgânicos podem ser removidos durante uma etapa de extração com água.

Um procedimento padronizado que é utilizado frequentemente para a preparação da madeira livre de extrativos, é uma extração com álcool-tolueno (1:2) por 4 horas, seguido por extração com álcool 95% por 4 horas em extrator soxlet, e uma extração final com água quente para remover os resíduos dos solventes.

4.5. Material inorgânico

A porção inorgânica da madeira é analisada como cinza por incineração do material orgânico madeira a 600~850°C. A porcentagem de cinzas estão entre 0,2, - 0,5% no caso de madeiras de zonas temperadas, mas frequentemente valores mais altos podem ser encontrados em madeiras tropicais.

Os principais componentes das cinzas da madeira são : K, Ca e Mg, e são obtidos na inceneração na forma de óxidos.

Erros na determinação das cinzas, podem derivar de algumas perdas de metais cloro alcalinos e sais de amônia bem como oxidação insuficiente de carbonatos de metais alcalinos terrosos.

Maior reprodutibilidade e valores superiores do conteúdo de cinzas resultam da chamada determinação de cinza sulfato. Neste método os sais inorgânicos são convertidos a sulfatos não-voláteis pela adição de H₂SO₄ (50%) durante a incineração.

4.6 Métodos de deslignificação

(Preparação da Holocelulose)

O termo **holocelulose** é usado para designar o produto obtido após a remoção da lignina da madeira.

Uma deslignificação ideal deveria resultar na remoção total da lignina sem ataque químico dos polissacarídeos. porém não há procedimento de deslignificação que satisfaça este requerimento.

Três critérios importantes podem ser definidos para a holocelulose :

- * baixo conteúdo de lignina residual,
- * mínima perda de polissacarídeos, e
- * mínima degradação oxidativa e hidrolítica da celulose.

Dois métodos comuns são aplicados na preparação de holocelulose em escala laboratorial:

- Cloração alternando extrações com soluções alcoólicas quentes de bases orgânicas.
- Deslignificação com solução acidificada de cloreto de sódio.

Uma porcentagem de lignina residual geralmente permanece na holocelulose. Porções desta lignina residual são alteradas durante a deslignificação, tornando-se solúvel durante a determinação da lignina residual insolúvel em ácido por hidrólise ácida da holocelulose. Esta lignina solúvel em ácido pode causar erros de até 9% na análise somativa da madeira.

Assim, somente se ambas forem determinadas a análise somativa chegará próximo a 100%.

4.7. Isolamento e determinação da celulose

Há três principais tipos de métodos para isolamento e ou, determinação da celulose:

- a) Separação da principal fração de polioses e lignina residual da holocelulose.
- b) Isolamento direto da celulose da madeira, incluindo processos de purificação.
- c) Determinação do conteúdo de celulose pela hidrólise total da madeira, holocelulose ou alfa-celulose com subsequente determinação dos açúcares resultantes.

Em qualquer método de isolamento, a celulose não pode ser obtida em estado puro, mas somente como uma preparação mais ou menos bruta, a qual é geralmente chamada *alfa-celulose*, este termo foi dado por Cross e Bevan (1912) para a celulose de madeira que é insolúvel numa solução concentrada de NaOH. A porção que é solúvel no meio alcalino, mas precipitável na solução neutralizada é chamada de *beta-celulose*. *Gama-celulose* é o nome da porção que permanece solúvel mesmo na solução neutralizada.

a. Separação da holocelulose - método mais comum, é feita extração sob nitrogênio em 2 etapas com 5 e 24% de hidróxido de potássio, o que resulta em celulose contendo ainda considerável % de polioses e lignina residual, com tratamentos repetidos podem ser reduzidos, simultaneamente o grau de polimerização e a quantidade de celulose decrescem.

b. No isolamento direto da celulose da madeira, trata-se a madeira com ácido nítrico em etanol, com pré-aplicação de hidróxido de potássio a 25%, o

tempo é reduzido a 1 hora. A celulose resultante é relativamente pura mas degrada por efeito hidrolítico.

c. Os métodos de determinação sem isolamento, por hidrólise e subsequente determinação de açúcares pode ser aplicado à madeira, bem como à holocelulose ou alfa-celulose. Um procedimento geral é a hidrólise com ácidos concentrados e etapas subsequentes com diluição da solução (hidrólise secundária). O H_2SO_4 é frequentemente utilizado, começando com 72% de concentração na 1ª etapa.

4.8 Isolamento e determinação de polioses

As polioses diferem da celulose analiticamente pela sua solubilidade em álcali. Algumas polioses são mesmo solúveis em água (ex., arabinogalactanas).

Assim, a distinção entre polioses solúveis em água (ex., taninos, material péctico) é algumas vezes difícil se a madeira é pré-tratada com água. Uma parte das polioses solúveis em álcali podem adicionalmente tornar-se solúveis durante extração com água quente.

Durante a análise geral da madeira, a maioria das polioses são extraídas da holocelulose com soluções alcalinas aquosas de diferentes concentrações.

Um procedimento padrão para isolamento e determinação é a extração com 5% e 24% de KOH sucessivamente. As soluções alcalinas de polioses são neutralizadas com ácido acético e tratada com excesso de etanol. A fração que precipita é chamada **Poliose A** (do extrato de 5% de KOH, e **Poliose B** (do extrato de 24% KOH). Após determinação das cinzas, a soma das duas frações representa a maior parte das polioses, sem se ter a quantidade exata da amostra. Isto é causado pela perda de pentosanas durante a deslignificação e pelas polioses residuais remanescentes na alfa-celulose e pelo fato de que nem toda a porção das polioses dissolvidas precipitam da solução alcoólica.

Um valor característico, especialmente para polpas celulósicas é o chamado conteúdo de **pentosanas**, que estima a quantidade total de pentosanas sem a determinação dos açúcares componentes individuais. O princípio do método é a conversão das pentosanas em furfural com ácido clorídrico ou brômico.

Tratando-se a madeira ou polpa, com NaOH a 1% a quente, algumas polioses solúveis são extraídas juntamente com celulose degradada. Este valor indica o grau de deterioração por fungos ou outras reações de degradação durante a polpação ou branqueamento de polpas.

4.9. Isolamento e determinação da lignina

Devido as propriedades resultantes da estrutura molecular da lignina e de sua localização dentro da parede celular, seu isolamento de uma forma inalterada e exata não foram possíveis até agora.

Todos os métodos de isolamento tem a desvantagem de alterar a estrutura nativa da lignina ou liberar somente partes relativamente não alteradas.

De modo geral, os métodos de isolamento da lignina podem ser divididos em dois grandes grupos:

- métodos que produzem lignina como resíduo, e
- métodos pelos quais a lignina é dissolvida sem reagir com o solvente utilizado para a extração ou formando derivados solúveis.

Os extrativos devem ser previamente removidos para se evitar a formação da condensação de produtos com a lignina durante os procedimentos de isolamento. Também, qualquer ácido ou solvente como álcool, acetona, etc., devem ser totalmente removidos da amostra de madeira.

No primeiro grupo de métodos de isolamento da lignina, obtém-se as chamadas **ligninas ácidas**, pela aplicação de ácido sulfúrico ou clorídrico, ou mistura de ambos, ou ainda outros ácidos mineiras.

No caso do H_2SO_4 , concentrações entre 68 e 78% (principalmente 72%) são utilizadas no primeiro estágio da hidrólise, seguido por etapas com diluição da concentração para se obter hidrólise completa dos polissacarídeos.

As ligninas ácidas obtidas com HCl super concentrado são menos concentradas que a obtida com H_2SO_4 .

As ligninas obtidas por hidrólise ácida não são utilizadas para determinação da sua estrutura, porque a estrutura e propriedades são alteradas predominantemente por reações de condensação, e contém também consideráveis quantidades de S (enxofre) e Cl (cloro), são porém aplicadas na estimativa do conteúdo de lignina na madeira.

Entre o grupo de métodos que dissolvem a lignina, o mais importante método para se obter lignina relativamente não alterada é o MWL (milled wood lignin), lignina de madeira triturada, onde a madeira é triturada, classificada, e tratada com dioxano aquoso.

Modificação do método tem sido tentada com tratamentos enzimáticos, com celulasas, seguidos por extração com o dioxano aquoso, produzindo ligninas enzimáticas.

A determinação do conteúdo de lignina é importante para análise da madeira, bem como para a caracterização de polpas celulósicas.

Os métodos quantitativos podem ser divididos em :

- diretos \Rightarrow lignina como resíduo.
- indiretos \Rightarrow conteúdo calculado após a determinação dos polissacarídeos.
 - \Rightarrow métodos espectrofotométricos.
 - \Rightarrow reações da lignina com agentes oxidantes.

O método direto mais firmemente estabelecido é a determinação de acordo com Klason, **lignina de Klason** . Onde a hidrólise é realizada tratando-se amostras de madeira livre de extrativos, ou polpa não branqueada com H_2SO_4 a 72% e uma etapa final com H_2SO_4 a 3% sob condições definidas.

Os métodos indiretos são utilizados principalmente para determinação da lignina residual em polpas celulósicas, onde os resultados são expressos em termos de grau de deslignificação, grau de cozimento, dureza, branqueabilidade, etc.

São métodos geralmente restritos à polpas com rendimentos inferiores a 70%.

Os dois principais métodos são:

- Número de Permanganato (nº Kappa) - oxidação da lignina residual com permanganato de sódio, em solução acidificada.

- Número ROE - reações de oxidação e substituição causadas pelo consumo de cloro gasoso.

A Figura 15 ilustra algumas etapas de análise química da madeira e polpa celulósica;

Preparação de amostras
Moinho de facas



Determinação do
número kappa
(lignina na polpa
celulósica)



Análises químicas - filtragem



FIGURA 15 – Etapas de análises químicas da madeira e polpa celulósica (Fotos KLOCK e MARIN, 2005).

5. REAÇÕES QUÍMICAS DA MADEIRA

5.1. Ação de substâncias químicas

A madeira é consideravelmente resistente a ação de solventes e de substâncias químicas. Não se conhece qualquer solvente capaz de dissolver a madeira sem que ocorra um ataque químico. Em parte tal característica é decorrente da complexa estrutura química da madeira: a aplicação de um solvente ou a reação com uma substância química que pode ter efeito em alguns dos componentes químicos da madeira pode não ter qualquer ação sobre os demais constituintes. A diferença de comportamento da lignina e dos polissacarídeos evidencia esta característica, permitindo até a sua separação.

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.

A quantidade de substância extraída pela água aumenta significativamente com a elevação da temperatura. Tal fato decorre do aumento de acidez causada pela hidrólise dos grupos acetila formando ácido acético. O pH do extrato chega a 3,5 ~ 4,5. Então praticamente ocorre uma extração com ácido fraco e aparecem produtos de hidrólise tanto de polissacarídeos como de lignina. Ao contrário do que ocorre com a água fria, a quantidade de substâncias extraídas com água quente aumenta com o aumento do tempo de extração.

Exemplo: em um experimento com uma amostra de *Pinus banksiana* "jack pine" obteve-se os seguintes resultados:

- * - em água fria apresentou 1% de extrativos; após 72 horas apenas pequena quantidade adicional foi dissolvida;
- * - em água quente, após 3 horas obteve-se 3% de extrativos, sendo que após 200 horas, obteve-se cerca de 28% de material dissolvido.

Como há dissolução tanto de carboidratos como de lignina, a fração solubilizada, constitui a chamada "madeira solúvel".

À temperaturas mais elevadas (150 ~ 175°C) ocorre aumento da solubilidade em função do tempo aumenta consideravelmente e cerca de 20 a 30% da madeira é dissolvida em poucas horas.

O efeito da água ou de ácidos diluídos à temperaturas de 150 ~ 170°C constitui a pré-hidrólise, e é utilizado como primeiro passo na produção de polpa, principalmente de folhosas.

A ação de solventes neutros, não aumenta sensivelmente até 100°C. Mas a 150 ~ 170°C ocorre reação entre a lignina e álcoois e uma parte considerável de lignina é dissolvida.

2. Ação de ácidos

A madeira tem uma considerável resistência à ação de ácidos diluídos à temperatura ordinária. Desta forma tanques de madeira podem ser utilizados para conter soluções aquosas diluídas de ácidos minerais.

Ácidos mais concentrados (H₂SO₄ a 60% ou HCl a 37%) podem atacar rapidamente a madeira.

À temperaturas elevadas (+ de 100°C) mesmo ácidos minerais diluídos (H₂SO₄ e HCl a 3%) ocasionam hidrólise de grande parte das polioses. A celulose é atacada mais lentamente por causa de sua estrutura cristalina. A hidrólise para obtenção de açúcares ou obtenção de lignina pode ser feita com ácidos mais concentrados (H₂SO₄ a 72%, HCl a 40%, H₃PO₄ a 85%).

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

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.

À temperaturas mais elevadas (100 ~ 180°C) uma quantidade maior de substâncias é dissolvida.

Na produção de polpa pelo processo soda, a madeira é submetida a uma solução de soda a 4%, a qual remove a maior parte da lignina e uma considerável fração de polioses.

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 HSO₃⁻ são efetivos agentes deslignificantes.

5. 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.

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.

Estes agentes não dissolvem somente a lignina, mas também parte dos carboidratos, com formação de grupos carbonílicos e carboxílicos.

Quando soluções diluídas de agentes oxidantes fortes são usados, as reações são mais suaves.

O peróxido de hidrogênio pode ser usado no branqueamento.

A ação do ácido periódico é diferente dos demais agentes oxidantes, pois dissolve os polissacarídeos deixando como resíduo a lignina (periodato de lignina).

A oxidação da lignina com nitrobenzeno e óxido de cobre, em soluções alcalinas, permite obter vanilina a partir de coníferas e vanilina e siringialdeído a partir de folhosas.

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).

Pode ser usado como líquido também, a mistura etanol-água (1:1) e o dioxano. A hidrogenação da madeira produz uma mistura complexa de compostos. As quantidades destes compostos dependem da espécie e quantidade do catalisador, da temperatura e de outros fatores. A hidrogenação da lignina, acima de 250°C, leva a obtenção de compostos contendo uma cadeia de três átomos de carbono, ligada à uma cadeia cíclica de seis carbonos.

A madeira pode ser totalmente liquefeita na presença do catalisador Raney/níquel, originando uma solução amarelo-pálida transparente.

8. Formação de Esteres e Éteres

a. Nitração

A madeira reage com o ácido nítrico para formar nitratos, tanto com a lignina, como com os carboidratos.

A madeira nitrada 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. 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.

O método com soluções alcoólicas é usado para determinações quantitativas da celulose, aquecendo a madeira moída com mistura de ácido nítrico e metanol sob refluxo.

b. Esterificação

Além da formação de esteres 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. 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.

10. Resistência ao tempo

Madeiras expostas ao tempo sem uma camada protetora, escurecem, tornam-se ásperas. O efeito das intempéries limita-se a superfície. Na ausência de deterioração por agentes destruidores e erosão da madeira pela exposição ao tempo é muito lenta (0,0025 polegadas/ano); geralmente resulta da oxidação da celulose e lignina. Esta erosão aumenta em atmosferas poluídas (dióxido de enxofre).

Trata-se da degradação física e química da madeira quando exposta aos elementos naturais e em alguns casos a chuva ácida.

A deterioração física provoca:

- 1.Mudanças de cor,
- 2.Aspereza superficial,
- 3.Rachaduras, e
- 4.Fissuras.

Já a deterioração química é um fenômeno superficial sendo :

1. Sequência de reações de radicais livres.
2. Quebra da estrutura da lignina.
3. Mudanças de cor.

Os fatores que afetam a madeira quando exposta no ambiente:

Luz solar:

1. Raios Ultra violeta
2. Luz visível

Umidade:

1. Chuva
2. Orvalho
3. Vapor d'água

Calor:

1. Velocidade das reações.

E chuva ácida provocada pela alta concentração de Dióxido de enxofre (SO₂).

11. Biodegradação da madeira

A degradação da madeira é causada por numerosos fungos que podem crescer na madeira e liberar enzimas e/ou ácidos que geralmente atacam a fração carboidrato por hidrólise e, a uma extensão menor causam a oxidação da lignina.

O crescimento de fungos é mais favorável onde oxigênio atmosférico é pleno em temperaturas entre 20 e 40 graus centígrados, e em madeira que é moderadamente ácida e que se encontra com teor de umidade entre 20 e 100%. Uma das melhores maneiras de "preservar" a madeira (em toras) é de manter seus espaços vazios cheios d'água, a madeira seca a um teor de umidade abaixo de 20% é também relativamente resistente ao ataque por fungos.

As espécies de madeira variam grandemente na sua resistência à degradação, embora somente o cerne da madeira que apresenta resistência significativa. Esta é atribuída a materiais (frequentemente fenólicos) que são encontrados na fração de extrativos da madeira e são tóxicos a fungos e mofo.

A Figura 16 mostra madeira verde de *Pinus* spp estocada no campo por cerca de três semanas com a presença de fungos.



FIGURA 16 – Topo de tora verde de *Pinus* spp estocada ar livre com a presença de fungos de bolor e início de biodegradação (Foto MARIN, 2005).

6. CELULOSE

A celulose é o composto orgânico mais comum na natureza. Ela constitui entre 40 e 50% de quase todas as plantas. Há estimativas de que cerca de 50 bilhões de toneladas deste composto químico são produzidas por ano. A celulose está presente também em bactérias e algas, mas em pequenas proporções. A celulose está localizada principalmente na parede secundária das células vegetais.

O estudo da química da celulose iniciou em 1838 com Payen, que mostrou por análise elementar que o tecido de plantas contém um componente majoritário com 44,4% de carbono; 6,2% de hidrogênio e 49,3% de oxigênio, o que é equivalente a uma fórmula empírica de $C_6H_{10}O_5$ e um peso molecular de 162. Desde que, a análise do peso molecular da celulose indicava pesos muito maiores que 162, era evidente que a celulose era, ou um alto polímero (molécula constituída por um grande número de unidades repetidas relativamente simples conectadas por ligações químicas), ou um agregado de moléculas simples unidas por forças de associação secundárias. Evidências conseguidas após 1930, provaram que a celulose é um polímero composto por um grande número de unidades repetidas. Posteriormente foi provado que estas unidades derivam-se da condensação da D-glucose, (um açúcar simples - monossacarídeo hexose $C_6H_{12}O_6$). As formas de representação da molécula de glucose são apresentadas na Figura 17.

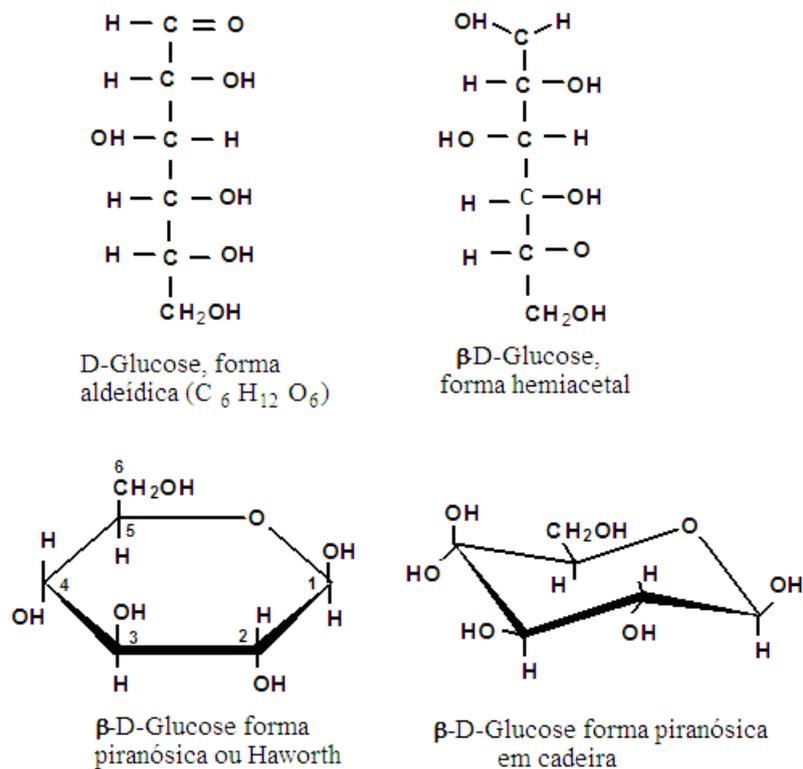


FIGURA 17 - Formas de representação gráfica da molécula de β -d-glucose.

A designação D refere-se a posição do grupo OH à direita do átomo C assimétrico mais distante do grupo aldeído. (*Dextrogiro*), quando acontece o contrário, isto é, o grupo OH encontra-se à esquerda do carbono 5, designa-se como L (*Levogiro*).

Um carbono (C) assimétrico apresenta átomos ou grupos diferentes em cada uma de suas quatro valências, no caso carbono 5.

Os seis átomos de carbono na cadeia são numerados por convenção, começando pelo carbono aldeído (1). Em soluções aquosas a glucose aparece principalmente em formas de anéis fechados do que na forma aldeídica de cadeia aberta. A forma de anel de maior interesse para nós, é a beta-D (**β -D**) forma hemiacetal.

A forma molecular β refere-se a posição do grupo OH (ou grupo de ligação oxigênio) no carbono 1. Quando o grupo está no lado oposto da cadeia do anel hemiacetal (C₁ - O - C₅), o açúcar é chamado β , e quando do mesmo lado, alpha α .

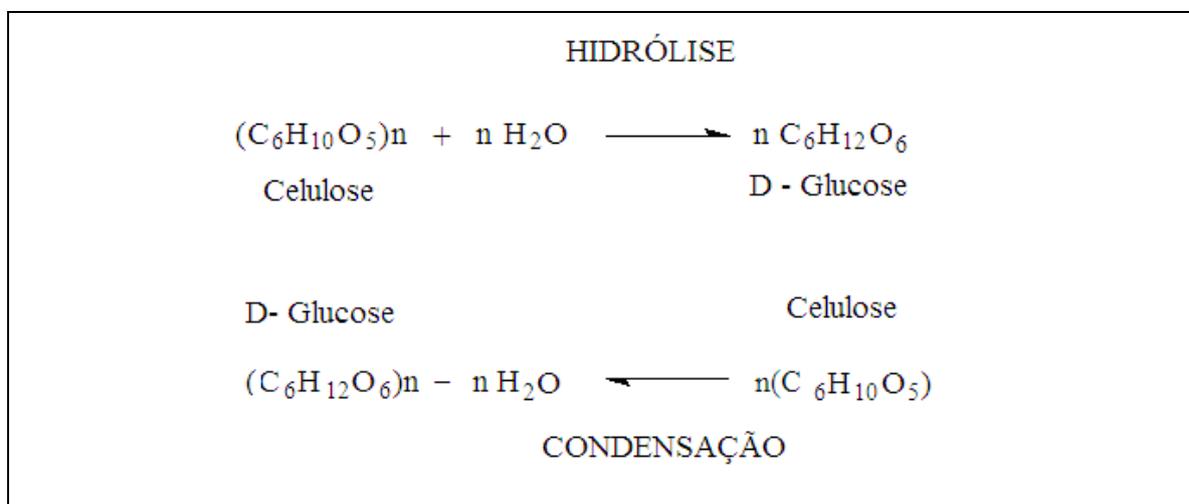
As formas de glucose aldeídica e hemiacetal contém o mesmo número e tipo de átomos mas um rearranjo ocorreu entre os carbonos 1 e 5.

A conformação piranose em cadeira é atualmente aceita como a descrição mais acurada da molécula de glucose. A figura 16, na página 66, apresenta a dimensão espacial de uma molécula de glucose.

O polímero celulose "puro" pode ser hidrolisado à D-glucose, podendo ser considerado como um polímero de **anidrogucose**, significando o prefixo

anidro, que a água é perdida da unidade de glucose durante sua condensação em celulose.

Reações de Hidrólise e Condensação da D-Glucose e Celulose.



O n refere-se ao número de unidades anidrogucose repetidas numa molécula de celulose e é comumente designada como Grau de Polimerização - GP.

O peso molecular da celulose portanto é, igual para todos os propósitos práticos a $162 \times GP$.

Pelo fato da estrutura piranósica da D-Glucose envolver os 5 grupos hidroxilas, apenas os grupos 1 e 4 permanecem disponíveis para a formação das pontes entre as unidades de glucose, desta forma provou-se que as ligações são do tipo 1,4 - β glucosídica.

A ligação 1,4 - β distingue a celulose da fração linear do amido que é um polímero 1,4 - α -D-anidrogucose. A ligação beta resulta numa rotação de 180 graus do plano de unidades alternadas de glucose resultando numa cadeia molecular balanceada que torna possível um molécula de cadeia linear capaz de se orientar em estruturas fibrosas e cristalinas de alta resistência à tensão, ao contrário das moléculas de amilose que assumem formas espirais e não formam fibras sob condições normais.

A celulose possui uma extremidade redutora no carbono 1, e outra não redutora no carbono 4, e reconhece-se que no seu estado natural e não degradado a celulose só contém monómeros D-glucose.

6.1. Conceito

Celulose é um polissacarídeo que se apresenta como um polímero de cadeia linear com comprimento suficiente para ser insolúvel em solventes orgânicos, água, ácidos e álcalis diluídos, à temperatura ambiente, consistindo única e exclusivamente de unidades de β - D - anidroglicopiranosose, que se ligam entre si através dos carbonos 1- 4 , possuindo uma estrutura organizada e parcialmente cristalina. As fórmulas de representação da celulose são apresentadas nas Figuras 18 e 19.

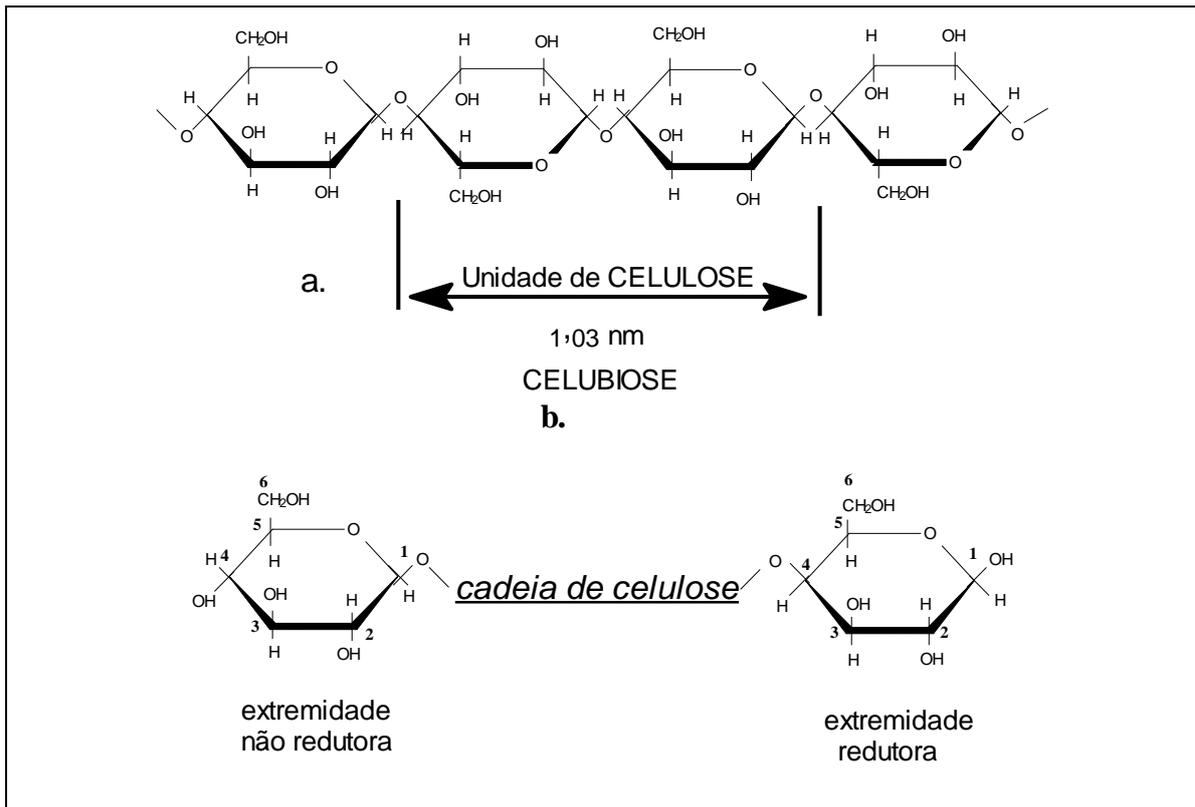


FIGURA 18 - Fórmula da celulose;
 A. Parte central da cadeia molecular,
 B. Grupos terminais redutores e não redutores.

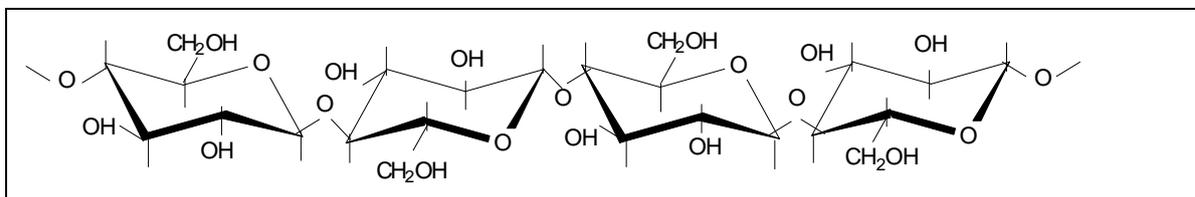


FIGURA 19 - Fórmula estereo química da celulose

6.2 Fontes de celulose

- Algas marinhas, exemplo: valônia que possui longas microfibrilas.
- Pêlos 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.
- 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).

f. Celulose artificial, exemplo: rayon, viscose, etc.

A forma mais pura de celulose 99,8% pode ser obtida do algodão (98%) por desengorduramento com solvente orgânico e extração com solução a quente de hidróxido de sódio a 1%. O quadro a seguir exemplifica o conteúdo médio de celulose em várias plantas.

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

6.3. Estrutura da celulose

Moléculas de celulose são completamente lineares e tem forte tendência para formar pontes de hidrogênio inter e intramoleculares. Feixes de moléculas de celulose se agregam na forma de microfibrilas na qual regiões altamente ordenadas (cristalinas 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.

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.

A massa molecular varia muito (de 50.000 a 2.500.000) dependendo da origem da amostra. O comprimento da cadeia é expresso em termos de grau de polimerização GP (em inglês DP - Degree of Polimerization), dado pela expressão:

$$GP = \text{massa molecular da celulose} / \text{massa molecular de uma unidade glucosídica}$$

Como a massa da molécula de glucose é 162, então $162 \times GP$ leva a massa molecular da celulose.

A fibra de celulose consiste em uma mistura de moléculas de celulose de tamanhos diferentes. Portanto, quando se fala de grau de polimerização ou massa molecular para uma certa amostra, refere-se ao valor médio.

O grau de polimerização da celulose varia de 1.000 a 15.000 (massa molecular de 162.000 a 2.430.000). A origem e a degradação da amostra, bem como o método empregado para a determinação do G.P., têm influência marcante sobre o valor obtido.

A Figura 20 abaixo exemplifica o grau de polimerização da celulose presente em tipos de fibras.

Grau de Polimerização da Celulose de várias origens	
Tipo de Celulose	Grau de Polimerização
Celulose nativa (celulose I)	3.500---12.000
Linter de algodão purificado	1.000---3.000
Polpas de madeiras comerciais	600---1.500
Celulose regenerada (celulose II)	200---600

FIGURA 20 – Exemplos do grau de polimerização médio da celulose em materiais fibrosos.

Os grupos hidroxilas (OH), são responsáveis pelo comportamento físico e químico da celulose, sendo capazes de formar dois tipos de pontes de hidrogênio, em função do seu posicionamento na unidade glicosídica. Existem pontes de hidrogênio entre grupos OH de unidades glicosídicas adjacentes da mesma molécula de celulose, que são ligações INTRAMOLECULARES, responsáveis por uma certa rigidez das cadeias unitárias. Também ocorrem ligações entre grupos OH de moléculas adjacentes de celulose, constituindo as chamadas ligações INTERMOLECULARES, estas ligações são responsáveis pela formação das estruturas supra-moleculares e são apresentadas. A Figura 21 ilustra a interação entre as moléculas de celulose formando microfibrilas.

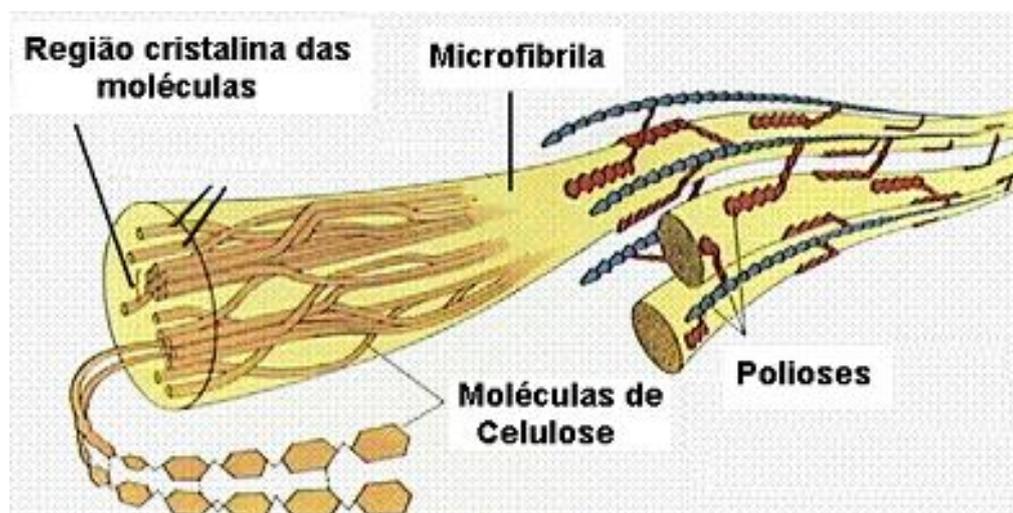
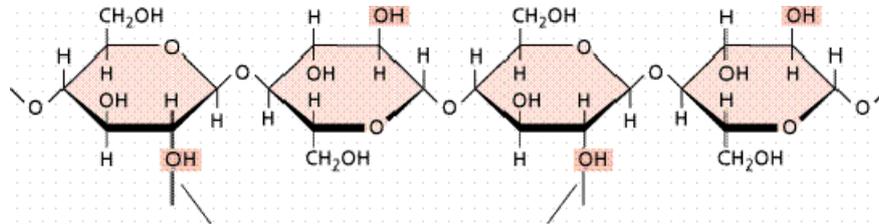


FIGURA 21 – Ilustração esquemática da interação das moléculas de celulose.

Os feixes de cadeias moleculares são unidas por pontes de hidrogênio (forças de Van der Waals) intermoleculares. A Figura 22 mostra os locais de formação das pontes de hidrogênio nas moléculas.



Posições onde ocorrem a formação de pontes de hidrogênio intermoleculares

FIGURA 22 – Ilustração esquemática das posições onde podem se formar pontes de Hidrogênio nas moléculas de celulose.

Assim o arranjo é compacto, e as regiões cristalinas, consequência do grande número de ligações, resultam da forte interação entre as moléculas de celulose.

As estruturas primárias formadas pelas pontes de hidrogênio, são as fibrilas, que formam por sua vez as camadas da parede celular.

As pontes de hidrogênio não ocorrem somente com hidroxilas da cadeia celulósica, mas também com as hidroxilas da água.

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 ~ 600 Ansgtrons de celulose cristalina, a estrutura apresenta regiões amorfas. A Figura 23 ilustra esquematicamente as regiões cristalinas e amorfas da microfibrila e as regiões cristalinas após hidrólise ácida.

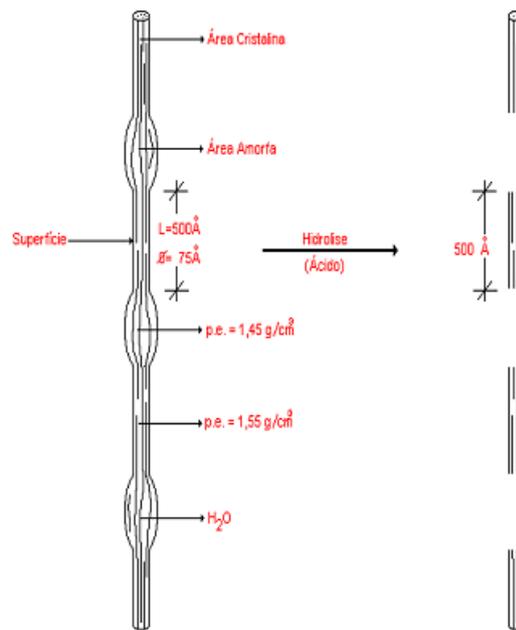


FIGURA 23 – Esquema das regiões cristalinas e amorfas na microfibrila cellulósica.

Apesar da existência de inúmeras hidroxilas em sua cadeia a celulose cristalina é de difícil dissolução. Termodinamicamente, para que a dissolução ocorresse espontaneamente, a variação de energia livre de Gibbs (ΔF) deveria ser negativa para o processo, isto é:

$$\Delta F = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0 \quad (T = \text{temperatura}).$$

Para solventes de baixa massa molecular a entalpia (ΔH) é positiva e de elevada grandeza, o que significa que uma grande quantidade de energia deveria ser posta no sistema para sobrepujar as forças de atração existentes entre as moléculas de celulose; já a entropia (ΔS) é positiva mas de pequena magnitude.

Isto ocorre porque o ganho de entropia das moléculas de celulose, na transição de um estado mais ou menos ordenado para um estado desordenado em solução, é pequeno por serem as cadeias celulósicas bastante rígidas, não podendo assumir muitas configurações como uma macromolécula flexível.

Os grupos funcionais na molécula de celulose tem um efeito apreciável, que explica suas propriedades físicas e químicas:

Como um poliálcool, ela pode oxidar-se com a formação de grupos -CHO, -C=O e -CO₂H. A acidez observada na celulose é devida, não aos grupos presentes em sua molécula, mas resulta da presença acentuada dos grupos hidroxílicos.

A Figura 24 ilustra a formação dos grupos de moléculas de celulose de forma didática para fins de entendimento.

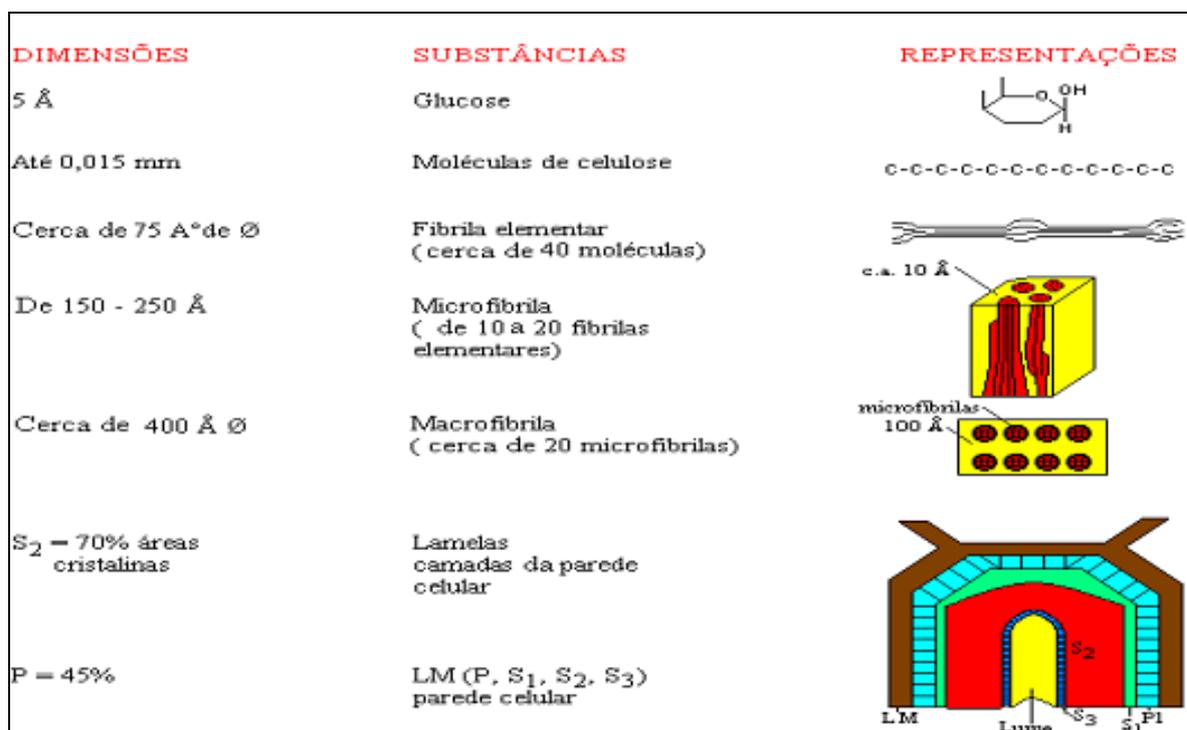


FIGURA 24 – Ilustração didática da formação dos grupos de moléculas celulósicas.

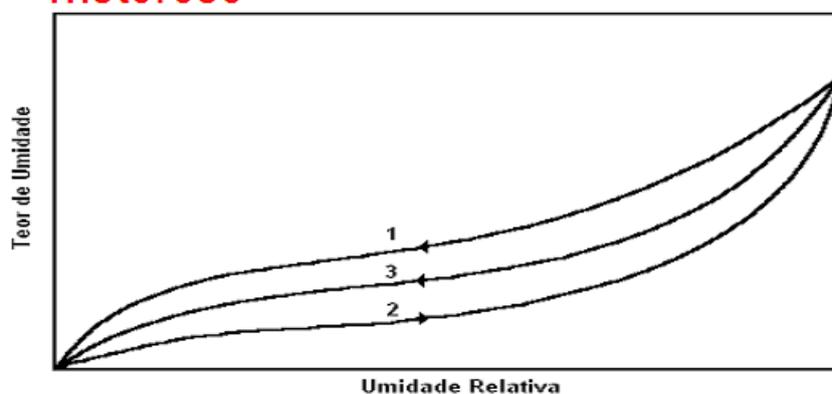
6.4 Histerese

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**.

A explicação para o fenômeno da Histerese baseia-se na interconversão da ponte de hidrogênio de celulose-água e celulose-celulose. Durante a desorção, muitas pontes de hidrogênio entre a celulose e a água são convertidas em pontes de celulose-celulose, as quais somente podem ser desfeitas pela absorção de água à pressão de vapor elevada. A Figura 25, apresenta as isotermas de absorção e desorção para a madeira e o algodão.

O fenômeno da Histerese também é observado com outros líquidos polares além da água.

Histerese



Adsorção do tipo SIGMÓIDE, é sempre polimolecular. Toda formação de soluções sólidas (adsorção de vapor de água em celulose e madeira) segue este tipo. Neste caso, a adsorção de superfícies existentes é baixa em comparação à adsorção que ocorre dentro das substâncias sólidas (parede celular).

FIGURA 25 – Histerese, curvas de desorção e adsorção do tipo sigmóide, típica da celulose e madeira.

6.5. Reações Químicas da Celulose

1. Aspectos gerais

As reações da celulose com compostos inorgânicos são governadas, em grande parte, pela sua constituição molecular e estrutura física.

Além da capacidade de sofrer hidrólise que equivale a ruptura nas ligações hemiacetálicas entre as unidades de anidroglicose, a celulose reage através dos grupos alcoólicos e grupos hemiacetálicos (grupo terminal redutor).

O grupos alcoólicos podem sofrer, principalmente, reações de adição, substituição e oxidação.

Os grupos redutores geralmente reagem através de redução e oxidação.

Como ressaltado anteriormente, cada macromolécula é formada de unidades de anidroglicose contendo cada uma 3 grupos OH (um álcool primário e dois álcoois secundários). Conseqüentemente, a reatividade da celulose está em função da acessibilidade dos grupos OH para reagirem e/ou possibilidade do reagente penetrar através das microfibrilas. Se o reagente penetra unicamente na região amorfa da estrutura, a reação aumenta mas o produto final será desuniforme porque não ocorrerão reações nas regiões cristalinas.

As experiências têm mostrado que geralmente o grupo hidroxílico do carbono 6 (primário) é o mais reativo de todos.

2. Reatividade da Celulose

Uma vez que a estrutura das fibras celulósicas naturais é bastante heterogênea, é lógico se supor que existem regiões de variável acessibilidade aos reagentes químicos. Desde que se mantenha a estrutura cristalina da celulose, todas as reações das microfibrilas se iniciam na superfície e continuam para o interior das mesmas. Existem dois casos em que não ocorrem reações das microfibrilas, conduzindo a reatividade insatisfatória.

O inchamento da celulose, principalmente o intra-cristalino, aumenta a acessibilidade dos reagentes e como conseqüência a reatividade. Por essa razão em geral, utiliza-se de soluções cáusticas para a indução desse fenômeno.

Os pré-tratamentos para inchamento da celulose são práticas usuais na indústria de derivados de celulose, pois isso aumenta a reatividade da celulose.

O inchamento, principalmente o intra-molecular, expõe as superfícies das fibrilas aos reagentes e assim cada fibrila reage ao longo de seu comprimento.

3. Principais reações da celulose

As reações mais importantes a serem destacadas para a celulose correspondem a:

- * - reações das ligações glucosídicas (degradação da celulose).
- * - reações de adição.

* - reações de substituição.

3.1. Reações das ligações glucosídicas

Como reação das ligações glucosídicas entende-se o rompimento das mesmas entre os monômeros de glucose. Esse rompimento dependendo das condições pode se estender por toda a cadeia de celulose, daí porque a reação ser muitas vezes denominada de degradação da celulose.

Em geral o rompimento das ligações glucosídicas levam ao rompimento de moléculas com menor grau de polimerização, o que afeta diversas propriedades da cadeia molecular da celulose (viscosidade, peso molecular, resistência, etc.).

Em alguns casos a degradação da celulose é desejada como por exemplo nos estudos sobre sua estrutura física e química, bem como nos processos de obtenção de açúcares à partir da madeira. Mas em verdade, na maioria das aplicações industriais da celulose, a degradação é indesejável para evitar-se por exemplo a diminuição de sua resistência física.

Há diversos tipos de reações de rompimento da ligação glucosídica, podendo ocorrer pela ação mecânica. Alguns exemplos são dado a seguir.

3.1.1. Degradação hidrolítica

Este tipo de reação refere-se à cisão da ligação acetal da cadeia de celulose pela ação de um ácido ou base.

Em geral a hidrólise leva a um aumento no poder de redução da mistura da reação devido ao aumento do número de grupos redutores.

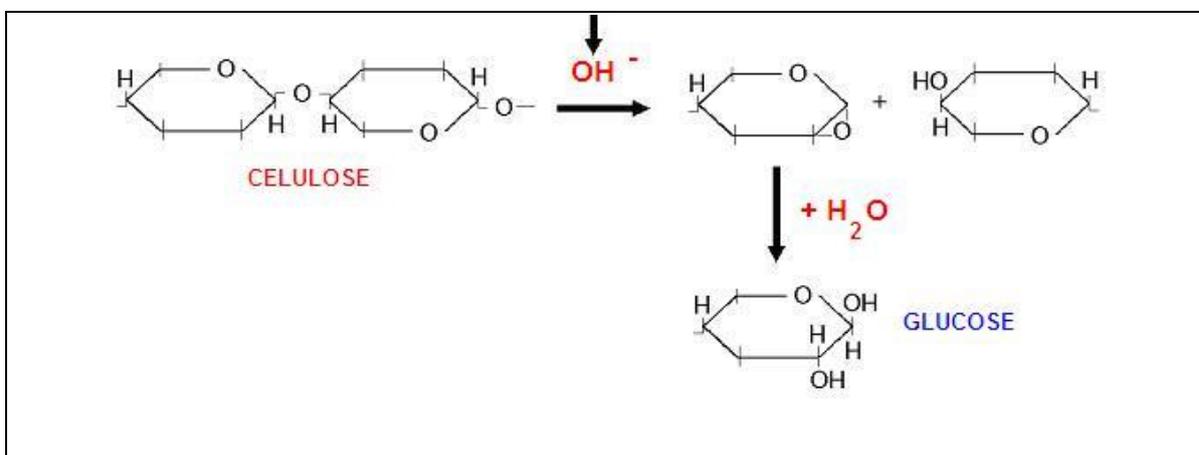


FIGURA 26 - Hidrólise alcalina da celulose.

O nível de degradação hidrolítica evidentemente está na dependência de uma série de fatores como: origem da celulose, concentração do agente químico de degradação, temperatura, etc.

A degradação hidrolítica pode ser homogênea ou heterogênea, dependendo se a celulose é, respectivamente, solúvel ou não no meio de reação. Por exemplo em ácido fosfórico concentrado, o qual é um solvente da celulose, ocorre degradação homogênea enquanto que em ácido sulfúrico ou clorídrico

concentrado ocorre degradação heterogênea pelo fato da celulose não ser solúvel nesses ácidos. A hidrólise alcalina da celulose está representada na Figura 26.

A hidrólise heterogênea da celulose é mais importante industrialmente do que a homogênea. Esta ocorre principalmente, na manufatura de acetato da celulose, enquanto aquela ocorre tanto em processos de cozimento e branqueamento de materiais lignocelulósicos como nos processos de fabricação de derivados de celulose.

A hidrólise homogênea gera como produto final D-glucose. O procedimento tradicional para se chegar até ela consiste no tratamento da celulose com ácido sulfúrico de concentração elevada (51 a 75%) ou ácido fosfórico concentrado (80 a 86%).

Na hidrólise heterogênea a celulose mantém sua estrutura fibrosa. Primeiramente, tem-se o ataque e a solubilização da celulose das regiões amorfas, mais acessíveis à penetração do reagente. Em seguida, a velocidade de hidrólise diminui, correspondendo à degradação da celulose das regiões cristalinas ou ordenadas. A fração mais facilmente hidrolizável representa, geralmente, ao redor de 10 a 12% em peso da amostra de celulose.

3.1.2. Degradação por compostos oxidantes

A celulose é facilmente oxidada, sendo os grupos hidroxilas e aldeídicos os pontos mais suscetíveis ao ataque. A maioria dos processos de oxidação ocorrem ao acaso e levam, principalmente, à introdução de grupos carbonilas e carboxilas em várias posições das glicoses da cadeia de celulose. As ligações glucosídicas ativadas pelos grupos introduzidos na cadeia de celulose podem sofrer degradação em meio ácido ou alcalino. Portanto, a degradação oxidativa consiste de uma oxidação seguida de degradação hidrolítica.

A reação de oxidação, também denominada oxixelulose, pode conter quantidade, natureza e distribuição variada de grupos oxidados, dependendo do tipo de agente oxidante usado e das condições de reações empregadas. Alguns oxidantes têm ação específica, atacando e formando apenas determinados grupos. Dentre esses oxidantes de ação específica, encontra-se o hipoiodito, o clorito e o periodato. Os dois primeiros, sob condições cuidadosamente estabelecidas, oxidam apenas os grupos aldeídicos para grupos carboxílicos (Figura 27) e, o último, oxida os grupos hidroxilas dos carbonos 2 e 3, para grupos aldeídicos (Figura 28).



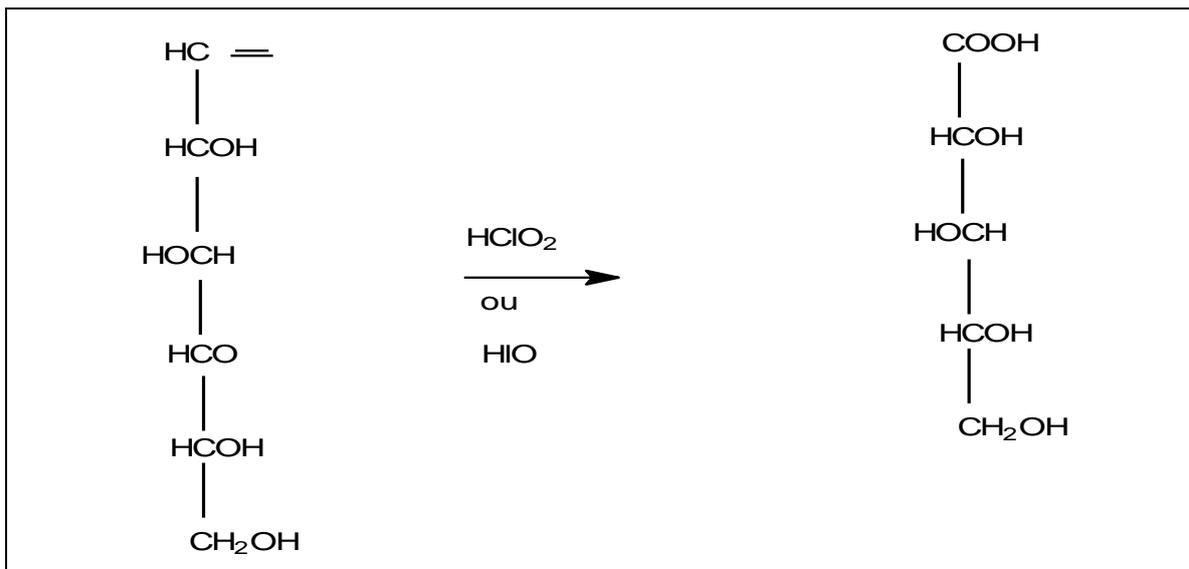


FIGURA 27 – Reação de oxidação da celulose com hipiodito e/ou hipoclorito.

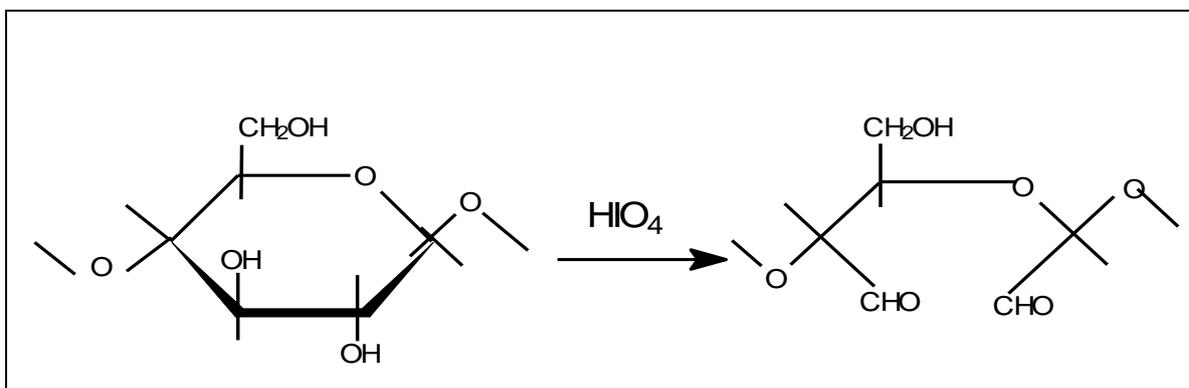


FIGURA 28 - Reação de oxidação da celulose com periodato.

Dentre os agentes não específicos, encontra-se o cloro-hipoclorito e o ácido crômico, que tanto oxidam os grupos aldeídicos terminais, como os grupos hidroxilas, para carbonilas e carboxilas (Figura 29).

No sistema cloro-hipoclorito, dependendo do pH, tem-se a predominância ou totalidade de cloro (em pH baixo) ou de íons hipoclorito (em pH alto). O ácido hipocloroso, presente em toda faixa de pH, embora predomine entre pH 3 e 6, é provavelmente, o oxidante ativo do sistema. No tratamento com cloro-hipoclorito, a velocidade da reação de oxidação da celulose e a natureza dos grupos oxidados dependem do pH da solução, sendo que a velocidade máxima da reação ocorre em pH 7.

O dióxido de cloro, ao contrário dos outros oxidantes, possui pouca reatividade com relação à celulose, fato importante no seu uso como agente alvejante não degradante.

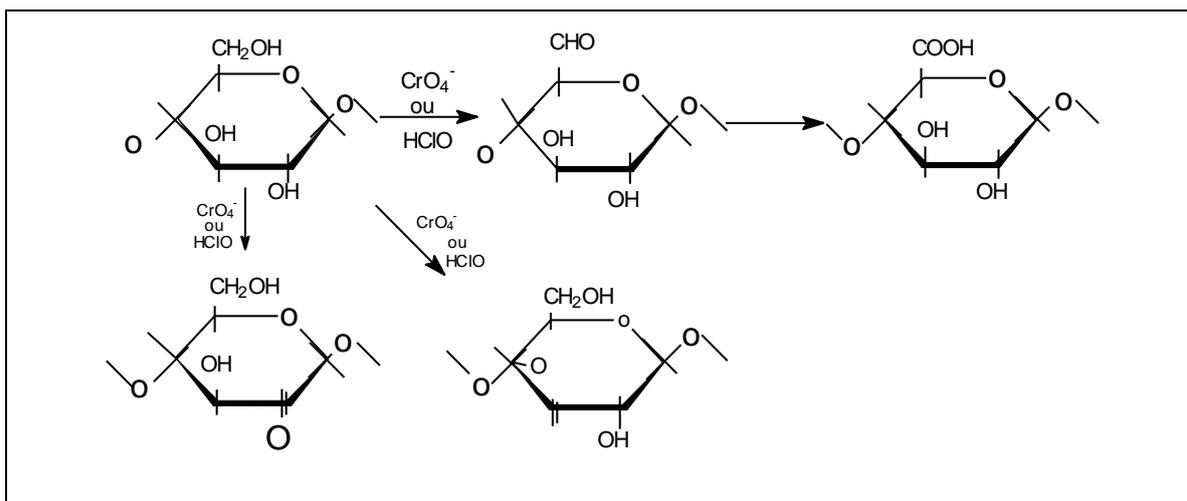


FIGURA 29 - Reação de oxidação da celulose com hipoclorito e ácido crômico.

3.1.3. Degradação por microorganismos

A degradação biológica da celulose consiste em uma hidrólise enzimática catalisada pela celulase, a qual é uma enzima que ocorre amplamente em fungos e bactérias.

A degradação enzimática é bastante semelhante à degradação hidrolítica. Porém, no primeiro caso, ao contrário do que ocorre no segundo, o ataque é localizado, devido às moléculas de enzima serem grandes e, portanto, não poderem se difundir prontamente na celulose. Isso também contribui para o fato de que, na degradação microbiológica, embora haja perda de resistência da celulose, conforme a degradação se dá, esta não é acompanhada por uma grande diminuição do peso e do grau de polimerização da celulose.

3.2. Reações de adição

Os componentes químicos que proporcionam a ocorrência de reação de adição com a celulose, em geral, são agentes de inchamento. Por esta razão tais compostos, além de compostos de adição, são também chamados de compostos de inchamento.

A reação de adição se inicia pela quebra das pontes de hidrogênio, entre as cadeias adjacentes de celulose, no decorrer do fenômeno de inchamento, devido à entrada do agente.

Em tal estrutura intumescida, um reagente químico pode penetrar e propagar-se livremente, chegando a formar derivados de celulose relativamente homogêneos.

Na formação de compostos de adição é necessária uma concentração mínima do agente intumescedor. Esta concentração depende do tipo de reagente, da temperatura em que a reação ocorre e da estrutura física da amostra de celulose.

Os compostos de adição são importantes como intermediários para a produção de outros derivados da celulose (ex.: éteres, xantatos, etc.). Isto porque compostos de adição são mais reativos que a celulose propriamente dita e produzem derivados mais uniformes.

Os compostos de adição de celulose podem ser divididos em quatro grupos principais: **celulose alcalinas, celulose ácidas, amino-celuloses e celuloses salinas.**

Destas, as mais importantes são as **celuloses alcalinas** ou **álcali-celuloses** e portanto, somente elas serão destacadas à seguir:

3.2.1 Reação de adição da celulose com bases para a obtenção de celulose alcalinas

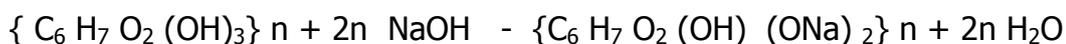
É a reação de adição mais importante do ponto de vista industrial e é utilizada para duas finalidades:

1 - Aumentar o brilho e resistência à tração das fibras de algodão (para a indústria têxtil) através do processo denominado Mercerização (descoberto por John Mercer em 1844).

2 - Estágio intermediário da produção de outros derivados da celulose. Entre eles se destaca a produção de xantatos de celulose, matéria-prima para obtenção de "viscose", "rayon" e papel celofane.

A principal celulose alcalina é obtida pelo tratamento com hidróxido de sódio. Dependendo da temperatura e concentração de NaOH são obtidos uma série de diferentes produtos. Para a mercerização se emprega temperatura ambiente e solução de NaOH a 12-18%.

A título de ilustração seguem algumas reações de adição entre a celulose e o NaOH:



No caso das celuloses alcalinas, deve-se destacar que aquelas obtidas à partir de compostos de adição em que a ação deste em termos de inchamento e reação é tal, que praticamente provoca o rompimento entre as pontes de hidrogênio entre as cadeias. Tal fenômeno leva a dissolução da celulose e os compostos que o provocam são considerados como solventes da celulose.

As bases de amônio e de cobre entre as *inorgânicas* são, talvez, os melhores solventes para a celulose e os mais importantes do ponto de vista comercial e para o uso em laboratório. Entre elas destaca-se o *hidróxido de tetramincobre* (II) $Cu (NH_3)_4 (OH)_2$ conhecido como *reagente de Schweizer, cuam, cupram e cuoxan*.

Entre as bases *orgânicas* há uma série delas que atuam efetivamente como solventes para a celulose. A mais importante é a seguinte: *hidróxido de bis-(etilenodiamina) cobre II* ou *hidróxido de etilenodiamina cúprica* $\text{Cu(en)}_2 (\text{OH})_2$ ou *hidróxido de cuproetilenodiamina* ou *cuen, cuene, cuprien* ou *CED*.

São ainda solventes básicos da celulose:

$(\text{CH}_3)_4 \text{NOH}$ - *hidróxido de tetrametilamônio*

$(\text{CH}_3)_2 \text{N} (\text{C}_2 \text{N}_5)_2 \text{OH}$ - *hidróxido de dimetil-dietilamônio*

$(\text{CH}_3)_3 \text{N} (\text{C}_4 \text{H}_9) \text{OH}$ - *hidróxido de trimetil-butilamônio*

$(\text{CH}_3)_2 \text{N} (\text{C}_7 \text{H}_7)_2 \text{OH}$ - *hidróxido de dimetil-dibenzilamônio*

É importante preparar compostos de celulose altamente reativos, isto é, com grupos OH acessíveis, mesmo em um meio pouco propício a favorecer o intumescimento. Para tal, trata-se a celulose primeiramente com um bom agente intumescedor (por exemplo, hidróxido de sódio) e depois substituir-se, sucessivamente, as moléculas deste pelas de um composto orgânico, o qual serve para manter o retículo cristalino da celulose expandido, porém não apresenta interação com os seus grupos hidroxilas. Os compostos resultantes desta substituição são denominados de "inclusão", porque o agente orgânico, que por si próprio seria incapaz de intumescer o retículo da celulose, está de fato "incluído" nele.

Os compostos de inclusão, como a celulose assim preparada é chamada, por serem altamente reativos, são utilizados na preparação de derivados de celulose. Possuem a vantagem do agente incluso não competir com o reagente pelos grupos hidroxilas da celulose.

3.3. Reações de substituição da celulose

As reações de substituição ocorrem nos grupos hidroxilas da celulose. Uma vez cindidas as pontes de hidrogênio entre as cadeias de celulose e conseguindo o intumescimento *intracristalino* (reações de adição), os grupos hidroxilas são capazes de reagir como qualquer grupo hidroxila alifático. Consequentemente, podem ser esterificados, de acordo com métodos já tradicionais.

3.3.1. Esterificação da celulose

A esterificação é conduzida, normalmente, em meio fortemente ácido. Nesta reação forma-se uma molécula de água por molécula de éster, o qual, mesmo em presença de pequena quantidade de água, tende a hidrolisar, formando os componentes primitivos (álcool e ácido). Portanto, durante a esterificação deve-se garantir a remoção da água formada, o que é conseguido, geralmente, pela aplicação de quantidade adicional de um ácido com declarado poder desidratante.

Na reação de esterificação, a celulose pode reagir com ácidos minerais e orgânicos produzindo respectivamente *ésteres inorgânicos* e *ésteres orgânicos*.

3.3.1.1. Ésteres inorgânicos

Os principais ácidos minerais que produzem ésteres da celulose são: sulfúrico, ortofosfórico e nítrico,

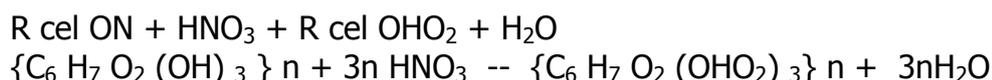
Estes ácidos formam com a celulose compostos cristalinos e podem dissolvê-la se a concentração for adequada.

Os ésteres inorgânicos mais importantes são os *nitratos*, obtidos por nitração da celulose.

A nitração da celulose, é conseguida tratando-se a mesma com uma determinada *mistura nitrante*, sob condições padronizadas e rigorosamente controladas.

Industrialmente, a mistura para nitração total possui a seguinte composição: 22% HNO₃, 66% H₂SO₄ e 12% H₂O. Quando se deseja uma nitração parcial se emprega a mistura: 21% HNO₃, 61% H₂SO₄ e 18% H₂O.

A reação de nitração pode ser representada por uma das equações abaixo:



A quantidade teórica de nitrogênio na trinitrocelulose é 14,14%, porém difícil de ser conseguido. É normal se encontrar teores de N oscilando entre 13,2 e 13,9% quando se faz a nitração total empregando-se a mistura HN O₃ / H₃ PO₄/ P₂ O₅.

O uso final dos nitratos de celulose são determinados pelas suas propriedades físicas e mecânicas, que em última análise dependem do grau de polimerização e do grau de substituição (GS) * do produto.

Tipos comerciais de nitratos de celulose.

GS	GP	Solventes	Aplicações
2,4 - 2,8	2000	acetona	Explosivos
2,0 - 2,3	500	ésteres	Filmes
1,9 - 2,3	200	ésteres ou etanol, ou éter + etanol	Laquês
1,0 - 2,0	500	etanol	Plásticos

* GS é expresso como o número médio de grupos hidroxílicos substituíveis em cada unidade de anidroglicose.

3.3.1.2. Ésteres orgânicos

Podem ser obtidos a partir de ácidos orgânicos, anidridos de ácidos e cloretos de ácidos.

Os principais ésteres orgânicos são os formatos (metanatos), acetatos (etanatos), butiratos (butanatos) e estearatos (octadecanatos) da celulose.

Destes, os mais importantes são os acetatos de celulose, obtidos por acetilação da celulose. Na prática, a acetilação é conseguida tratando-se a celulose como anidrido acético na presença de ácido sulfúrico que age como catalizador.

Uma das equações que explica o fenômeno é dada a seguir:



Uma vantagem dos acetatos sobre os nitratos de celulose reside no fato daqueles serem pouco inflamáveis.

Suas principais aplicações são mostradas a seguir:

Tipos comerciais de acetatos de celulose

GS	Solventes	Aplicações
1,8 - 1,9	Água + propanol + clorofórmio	Industrial textil
2,2 - 2,3	Acetona	Laquês e plásticos
2,3 - 2,4	Acetona	Rayon
2,5 - 2,6	Acetona	Chapas de raios X
2,8 - 3,0	Cloreto de metileno	Tecidos

3.3.2. Esterificação da Celulose

Formam-se éteres quando a celulose original em presença de álcalis ou a celulose alcalina é tratada com haletos ou sulfatos de alquila ou arila, além de outros compostos orgânicos específicos.

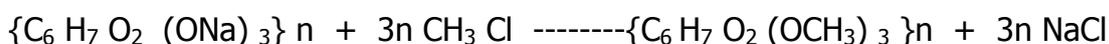
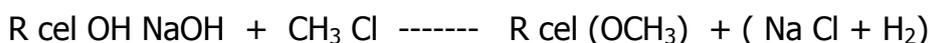
Os principais agentes de esterificação e respectivos produtos são mostrados na tabela a seguir:

Principais agentes de esterificação da celulose.

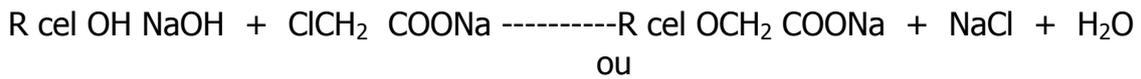
Agentes	Produtos	D.S.
Cloreto de metilo ou Sulfato normal de metilo	Metil celulose (MC)	0,1 a 2,8
Cloreto de etilo ou Sulfato normal de etilo	Etilcelulose (EC)	0,5 a 2,9
Ácido monocloroacético ou seu sal de sódio	Carboximetil-celulose (CMC)	0,05 a 2,8
Óxido de etileno	Hidroxietil-celulose (HEC)	-
Acrilonitrilo	Cianoetil-celulose (CEC)	-

Destes, os mais importantes são *metil-celulose* e *carboximetil-celulose*

A preparação do MC pode ser esquematizado como segue:



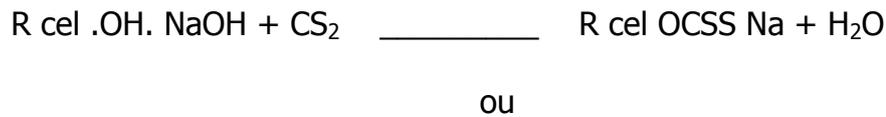
Para a CMC, temos:



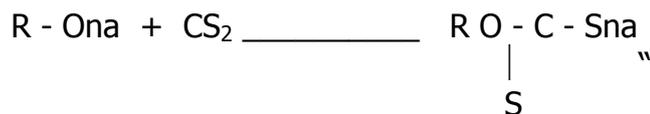
3.3.3. Xantação da Celulose

A xantanação da celulose é conseguida tratando-se a celulose alcalina com dissulfeto de carbono.

A reação que ocorre pode ser representada:



ou simplesmente



O xantato de celulose, quando dissolvido em álcali diluído, dá uma solução alaranjada viscosa. Esta solução, a qual é chamada de viscose, pode sofrer extrusão em um banho ácido, dando origem a fibras ou filmes de celulose regenerada, conhecidos como rayon e celofane, respectivamente.

7. POLIOSES (HEMICELULOSES)

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 como ilustra esquematicamente a Figura 31. Enquanto a celulose, como substância química, contém exclusivamente a D-glucose como unidade fundamental, as polioSES são polímeros, em cuja composição podem aparecer, condensados em proporções variadas, as seguintes unidades de açúcar: xilose, manose, glucose, arabinose, galactose, ácido galactourônico, ácido glucourônico e ácido metilglucourônico.

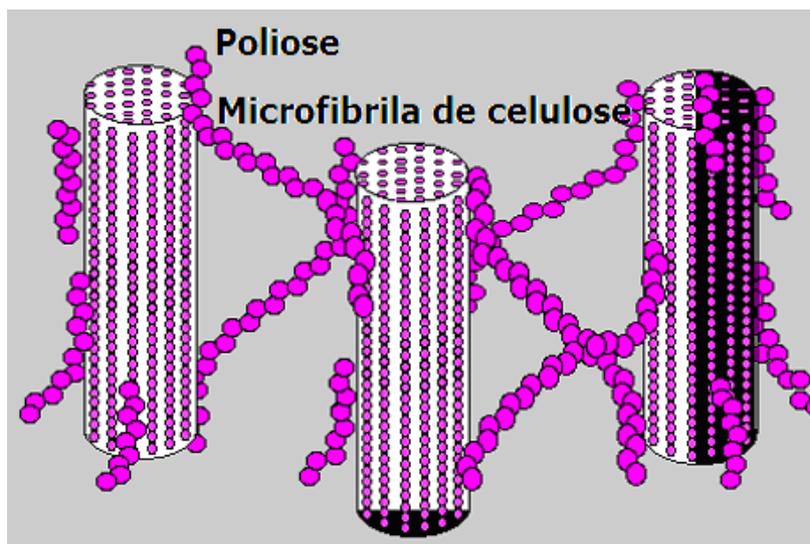


FIGURA 31 – Ligações Polioses (Hemiceluloses) com Celulose (microfibrilas).

7.1 Conceito:

Polioses são polissacarídeos presentes na madeira em menor grau de polimerização que a celulose, seu peso molecular varia entre 25.000 a 35.000. Estão associadas à celulose e à lignina nos tecidos vegetais.

Enquanto que a celulose é formada pela repetição da mesma unidade monomérica, nas polioses aparecem várias unidades de açúcares diferentes, de 5 ou 6 átomos de carbono, as fórmulas dos principais açúcares componentes das polioses são apresentadas na Figura 32.

Deve-se sempre lembrar que o termo polioses não designa um composto químico definido, mas sim uma classe de componentes poliméricos presentes em vegetais fibrosos, possuindo cada componente propriedades peculiares. Como no caso da celulose e da lignina, o teor e a proporção dos diferentes componentes encontrados nas polioses de madeira variam grandemente com a espécie e, provavelmente, também de árvore para árvore.

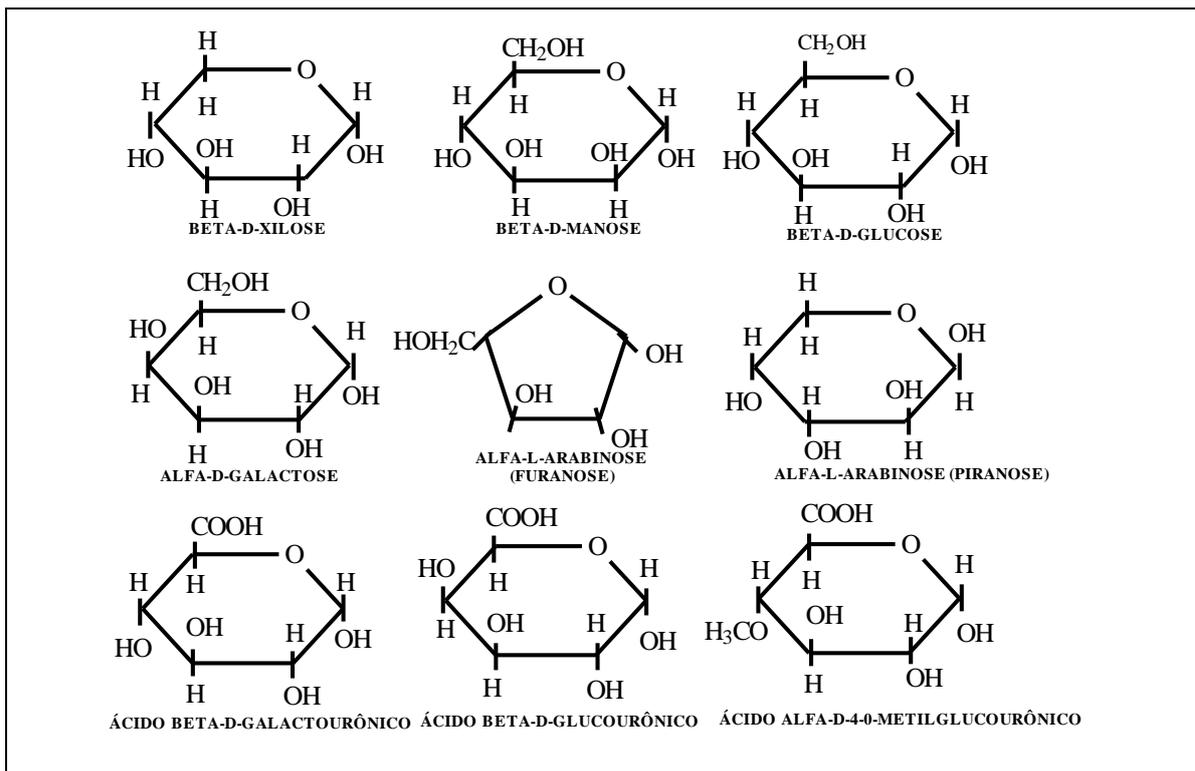


FIGURA 32 - Fórmulas dos açúcares componentes das polioses.

7.2. Tipos de Polioses:

As polioses são polímeros, nos quais participam pelo menos dois tipos de unidades de açúcar. Assim as polioses isoladas da madeira são misturas complexas de polissacarídeos, sendo os mais importantes: glucouranoxilanas, arabinoglucouranoxilanas, galactoglucomananas, glucomananas, e arabinogalactanas.

Quatro grupos bem definidos de polioses ocorrem em todas as plantas:

a. **Glucouranoxilanas** - encontradas nas madeiras de folhosas, onde é o componente poliósico majoritário, cujo teor dependendo da espécie, varia de 20 a 35 % de sua massa seca.

São polímeros da xilose, associados na natureza com ácido poliglucourônico, do qual podem ser obtidas por descarboxilação.

São polissacarídeos de esqueleto linear, as unidades de xilose são conectadas entre si pelos carbonos 1 e 4, através de ligações beta. O grau médio de polimerização para as folhosas esta entre 100 e 200, dependendo da espécie e do modo de isolamento. Representação gráfica na figura 20, página 68.

b. **Galactoglucomananas** - podem ocorrer em proporções de até ~20% na madeira de coníferas. Esses polímeros constituídos por unidades de manose e glucose se distribuem linearmente ao longo da cadeia por ligações β - 1, 4 glucosídicas. Sua estrutura contém ainda unidades de galactose dispostas lateralmente à cadeia do polímero, segmento representado na figura 21, página 68.

c. **Glucomananas** - são formadas por unidades de manose e glucose, sendo juntamente com as galactoglucomananas as principais poliose que ocorrem em madeira de coníferas, a proporção de manose para glucose é de 3:1.

Conforme o teor de galactose, podem ser divididos em 2 frações: com alto teor e baixo teor, sendo esta última conhecida como glucomanana.

A Figura 33 ilustra uma poliose do grupo Glucomananas.

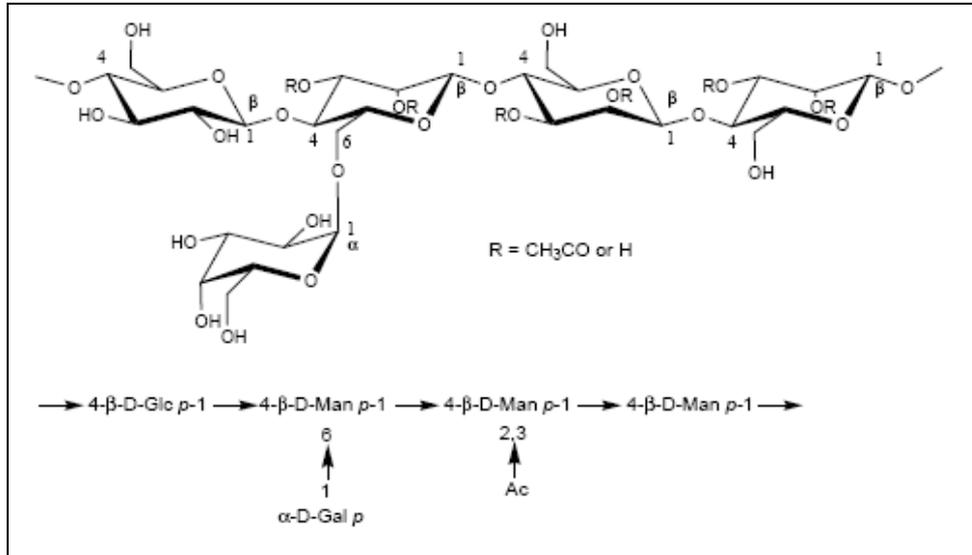


FIGURA 33 – Glucomanana.

d. **Arabinoglucouranoxilanas** - estão presentes nas madeiras de coníferas em porcentagens que variam de 5 a 10 %. São dentre todos os polissacarídeos presentes na madeira, o mais difícil de ser isolado puro e quantitativamente.

e. **Arabinogalactanas** - estão presentes em pequenas porcentagens. São poliose extra celulares, localizam-se fora da parede celular. São sintetizadas pelas células do raio do alburno que posteriormente se transforma em cerne, um pouco antes destas morrerem. Assim elas se localizam no lume dos traqueóides do cerne. Essa é uma das razões porque é tão facilmente extraída pela água.

Além destes, há ainda outros polissacarídeos que ocorrem em pequena quantidade, que podem ser importantes para a árvore viva, porém com menor importância quando as aplicações tecnológicas são consideradas.

Quantidade relativa das polioses em coníferas e folhosas

Polioses	Folhosas	Coníferas
Glucouranoxilana	muito grande (20 a 35%)	pequena (-)
Arabinoglucouranoxilana	traços (-)	pequena a média (5~12%)
Glucomananas	pequena (2~5%)	grande (18~25%)
Galactoglucomanana	muito pequena (1%)	pequena a média (8~20%)
Arabinogalactana	pequena (1~3%)	muito pequena (~1%)

7.3. Diferenças entre Celulose e Polioses:

CELULOSE	POLIOSES
- Constituída por uma única unidade monomérica glucosídica.	- constituída por várias unidades ligadas entre si, pentoses e hexoses.
- Grau de polimerização elevado	- grau de polimerização baixo
- Forma fibras	- não forma fibras
- Possui regiões cristalinas e amorfas em sua estrutura.	- só possui regiões amorfas.
- É lentamente atacada por ácidos	- sofre ataque mais rápido por ácido.
- É insolúvel em álcali	- é solúvel.

7.4. Reatividade das Polioses

Embora a celulose e as polioses apresentem reações semelhantes, há diferenças entre suas reatividades, que são devidas a diferenças em acessibilidade.

Por não possuir regiões cristalinas, as polioses são atingidas mais facilmente por produtos químicos. Entretanto, devido a perda de alguns substituintes da cadeia, as polioses podem sofrer cristalização induzida pela formação de pontes de hidrogênio, a partir de hidroxilas de cadeias adjacentes, dificultando desta forma, a atuação de um produto químico com o qual esteja em contato.

7.5. Importância das polioses

As polioses são responsáveis por diversas propriedades importantes das pastas celulósicas. Devido à ausência de cristalinidade, sua baixa massa molecular e sua configuração irregular e ramificada, as polioses absorvem água facilmente. Este fato contribui para: o intumescimento, a mobilidade interna e o aumento de flexibilidade das fibras, a redução do tempo e da energia requeridos no refino de pastas celulósicas, e o aumento da área específica ou de ligação das fibras.

Outra influência das polioses nas propriedades das fibras de pastas celulósicas pode ser observada na secagem. As polioses, sendo amorfas e adesivas por natureza, tendem, na secagem, a perder sua elasticidade, elas endurecem, isto é, tornam-se inacessíveis à água e aos agentes comuns de intumescimento, estendendo esta característica às fibras, que se tornam menos

susceptíveis ao intumescimento e refino, quando secas. A plasticidade e a grande área superficial, decorrentes da presença de polioses na superfície e no interior da fibra, levam a um aumento do contato fibra-fibra durante a formação da folha de papel e sua secagem.

Quantidades extremamente altas de polioses, por outro lado, podem resultar em um decréscimo das propriedades de resistência à tração e ao estouro, não devido ao efeito de ligação, mas possivelmente devido à diminuição da resistência da fibra individual, em decorrência do decréscimo do grau médio de polimerização do sistema.

A presença de polioses é indesejável na fabricação de derivados de celulose, pois as velocidades de reação diferem, também a solubilidade dos derivados correspondentes, normalmente com formação de gel, de turvação e dificuldades de filtração dos derivados de celulose.

8. LIGNINA DA MADEIRA

8.1 Introdução

A lignina é o terceiro componente fundamental em importância da madeira, ocorrendo entre 15 e 35% de seu peso.

A lignina foi originalmente descoberta por Anselme Payen em 1838 após tratamento da madeira com ácido sulfúrico concentrado. O nome lignina vem do latim "lignum" que significa madeira. Em 1897, Peter Klason estudou a composição de lignosulfonatos, provenientes da polpação sulfito da madeira, e lançou a idéia de que a lignina é quimicamente relacionada com o álcool coniferílico. Em 1907, ele propôs que a lignina era uma substância macromolecular, e 10 anos mais tarde, que as unidades de álcool coniferílico eram unidos por ligação éter.

As ligninas são a fração não-carboidrato da madeira livre de extrativos, extremamente complexas e difíceis de caracterizar. Ela compreende de 20 a 40% do peso da madeira, não ocorre sozinha na natureza e é impossível de ser removida quantitativamente da estrutura da madeira sem considerável degradação. A lignina é basicamente um polímero aromático constituído de um sistema heterogêneo e ramificado sem nenhuma unidade repetidora definida. O sistema é totalmente amorfo e ligado quimicamente as polioses.

A lignina ocorre na maioria das plantas mas sua composição não é idêntica em todas elas. De fato, as ligninas de madeiras de fibras longas (coníferas), madeiras de fibras curtas (folhosas) e gramíneas possuem estruturas básicas muito diferentes entre elas.

Portanto, as ligninas podem ser consideradas como uma classe de materiais relacionados, sendo conveniente identificá-las em termos da espécie de origem e com referência ao método de isolamento utilizado. As ligninas de madeira de fibras longas são comparativamente mais uniformes de espécie para espécie e têm sido estudadas mais exaustivamente.

A concentração da lignina é alta na lamela média e baixa na parede secundária. Por causa da sua espessura, pelo menos 70% da lignina das coníferas é, entretanto, localizada na parede secundária. A parede secundária das madeiras de compressão das coníferas pode apresentar concentração de

lignina entre 55 e 88%. Os valores são bastante similares para madeiras de folhosas. Quando o processo de lignificação é completado, geralmente coincide com a morte da célula formando o que se denomina tecido de resistência. Daí concluir-se que a lignina é um produto final do metabolismo da planta.

É bem aceito o fato da lignina ter sua origem a partir da polimerização dehidrogenativa (iniciada por enzimas) dos seguintes precursores primários: álcool trans-coniferílico, álcool trans-sinapílico e álcool para-trans-cumárico, diferenciando-as nos três grandes grupos de plantas, as fórmulas estão representadas na Figura 34.

O termo protolignina ou lignina "*in situ*" refere-se à lignina associada ao tecido da planta, uma vez que para separar a lignina da sua associação natural na parede celular há, pelo menos, ruptura das ligações lignina-polissacarídeos e uma redução no peso molecular.

Deve-se ser criterioso ao usar o termo lignina para referir-se a preparação de ligninas isoladas, uma vez que sempre ocorre, durante o isolamento, mudanças químicas em extensões variadas.

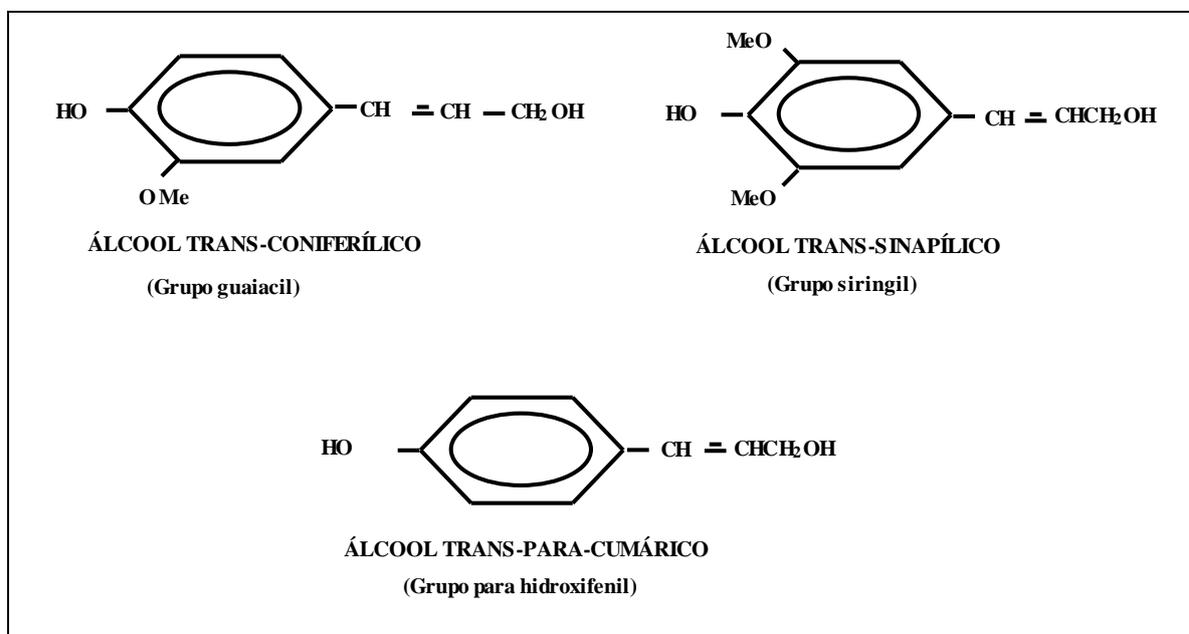


FIGURA 34- Precursores primários das ligninas

Em contraste com a celulose, que é formada por todas as plantas, a formação da lignina só ocorre em plantas vasculares que desenvolvem tecidos especializados em funções tais como transporte de soluções aquosas e suporte mecânico. As plantas primitivas tais como fungos e algas não possuem lignina aparentemente porque os seus aglomerados de células não diferenciadas não requerem a ação protetora e de suporte que é oferecida pela lignina. Além de proteger os elementos vasculares, a lignina funciona como um elemento de suporte para toda a árvore. A lignina é um componente estrutural que dá a madeira propriedades de elasticidade e resistência bastante únicas. A lignificação ocorre como uma consequência não somente do desenvolvimento do sistema de condução de água mas também como uma necessidade da árvore para suportar

sua copa a muitos metros de altura. Esta necessidade é atingida pelo reforço das fibras celulósicas - de alta resistência à tensão com um material capaz de absorver forças de compressão, a lignina. Adicionalmente ao já conhecido papel da lignina como um agente selante e de reforço estrutural, a lignificação tem também sido considerada como um mecanismo de descarga dos lixos metabólicos.

8.2 Conceito

Ligninas são constituintes da parede celular, de natureza polimérica e tridimensional, extremamente complexas, formadas pela polimerização desidrogenativa, catalisada por enzimas, via radical livre, dos precursores do ácido cinâmico. É constituída de unidades de fenil-propano unidas por ligações C-O-C e C-C e com diferentes teores de grupos alcóolicos e metoxílicos dependendo da madeira.

8.3 Estrutura química

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.

Durante o período de 1926 a 1932 Freudenberg publicou um grande número de hipóteses estruturais para a lignina. Elas foram fundamentadas principalmente na composição elementar de preparações de lignina e em várias reações. A unidade fundamental da lignina parecia conter um núcleo de guaiacil substituído com um cadeia lateral de 3 carbonos oxigenado. Adicionalmente ao oxigênio do grupo metoxílico, havia dois outros átomos de oxigênio, um dos quais pertencia a um grupo hidroxila enquanto o segundo era aparentemente um oxigênio éter. Freudenberg estava na verdade procurando por uma simples arquitetura, similar aquelas encontradas anteriormente em outras macromoléculas naturais, com umas poucas unidades básicas similares, unidas umas as outras por condensações contínuas.

Em 1940 chegou-se à conclusão de que a lignina era constituída de unidades de fenil-propano. Entretanto, por muito tempo o conceito de uma estrutura fenilpropanóide não foi aceito por muitos cientistas que não estavam convencidos de que a lignina em seu estado nativo era um material aromático. Finalmente, o problema foi resolvido por Lange em 1954 que aplicou microscopia ultravioleta em vários comprimentos de onda diretamente em finas camadas de madeira, obtendo espectros típicos de compostos aromáticos.

8.3.1 Composição elementar

É fato comprovado que na composição química elementar da lignina ocorrem única e exclusivamente carbono, hidrogênio e oxigênio. A composição elementar percentual varia principalmente se a lignina for obtida de coníferas ou de folhosas e com o método de isolamento da mesma.

Elementos	Coníferas (%)	Folhosas (%)
C	63 - 67	59 - 60
H	5 - 6	6 - 8
O	27 - 32	33 - 34

O alto teor de carbono é uma indicação da natureza aromática da lignina.

A análise elementar e determinação da lignina Bjorkman a partir da madeira de abeto Norueguês sugerem a seguinte fórmula elementar baseada no C₉ (fenilpropano):



Considerando-se que o material de origem, álcool coníferilico, tem 2 átomos de oxigênio, o excesso de oxigênio pode ser escrito como pertencendo à moléculas de água adicionadas durante a polimerização.

8.3.2 Base estrutural

A base estrutural da lignina é o fenil-propano, tendo ligado ao anel benzenico um número variável de grupos hidroxílicos e metoxílicos. Esses grupos fazem com que o fenil-propano tome a forma de radicais químicos bem definidos. Assim é que na lignina que ocorre nas madeiras das gimnospermas predominam radicais de **guaiacil-propano** (metoxi-3-hidroxi-4-fenil-propano) e nas angiospermas além do guaiacil-propano, predominam radicais de **siringil-propano** (dimetoxi-3-5-hidroxi-4-fenil-propano).

8.3.3 Grupos funcionais

a. Grupos metoxílicos (OCH₃)

É o grupo funcional mais característico da lignina, e apesar de aparecer também nas polioses, cerca de 90% dos grupos metoxílicos da madeira são da lignina.

De maneira geral, a lignina das coníferas apresenta em torno de 16% de OCH₃ (0,95/unidade de fenil-propano) e das folhosas cerca de 22% (1,40/unidade de fenil-propano).

b. Grupos hidroxílicos (OH)

Os grupos hidroxílicos que ocorrem na lignina representam cerca de 10% de seu peso (1,1/unidade de fenil-propano) tanto para coníferas como para folhosas. Estes grupos em geral são de natureza fenólica ou alcoólica (álcoois primários, secundários e terciários)

c. Outros grupos funcionais

Na lignina ocorrem outros grupos funcionais entre os quais se destacam os grupos carboxílicos (COOH) em torno de 0,05/unidade de fenil-propano e grupos carbonilos (CO), 0,1 a 0,2/unidade de fenil propano.

A Figura 35 ilustra genericamente a molécula de lignina.

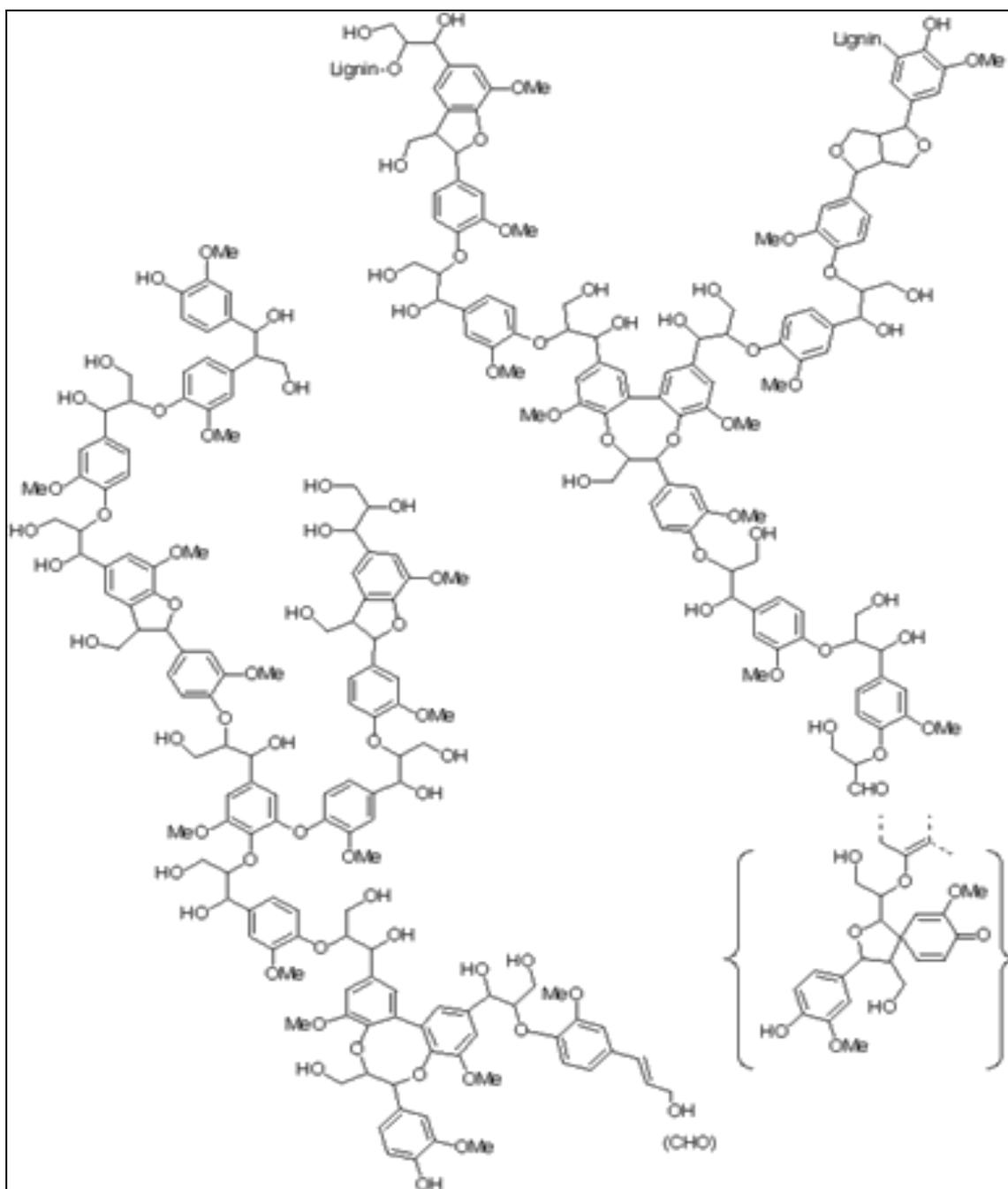


FIGURA 35 – Molécula de lignina, simulação da estrutura e das possíveis ligações.

8.4. Propriedades da lignina

8.4.1. Massa molecular

As massa moleculares dos derivados solúveis de lignina situam-se numa faixa bastante ampla. Na literatura há desde valores inferiores a 10^3 até valores acima de 10^6 , tanto para lignosulfonatos como para ligninas alcalinas. de um certo modo a molécula de lignina pode ser reduzida a um tamanho suficientemente pequeno, para ser considerado um composto químico que exhibe comportamento dos compostos solúveis ou suficientemente grande, para ter o comportamento de um alto polímero ou de um colóide.

A maioria dos estudos de massa molecular foi efetuada para lignina de coníferas, porém resultados obtidos com lignina de folhosas indicam que estas possuem uma massa molecular média menor. Porém, tanto para coníferas como para folhosas observa-se uma grande dispersão nos valores das massas moleculares das ligninas em solução. Uma explicação possível para esta dispersão é o conceito de que a lignina, na madeira, existe como um retículo formado por cadeias lineares curtas, cruzadas de maneira aleatória para dar uma estrutura tridimensional infinita.

A maioria dos valores de massa molecular para ligninas isoladas está na faixa de 1.000 a 1.200, dependendo da intensidade da degradação química e/ou da condensação ocorrida durante o isolamento. Considerando a massa molecular do fenilpropano (unidade formadora) como 184, o grau de polimerização das ligninas isoladas encontra-se na faixa de 5 a 60.

8.4.2. Comportamento coloidal

Alguns derivados de lignina são colóides industriais de baixo preço, sendo utilizados como dispersantes, adesivos, extensores e agentes geleificantes. O peso molecular dos derivados de lignina é um fator importante no seu desempenho como agente dispersante.

8.4.3. Transição vítrea

A temperatura de fusão cristalina é a temperatura na qual um polímero cristalino se funde, enquanto que a temperatura de transição vítrea é a temperatura na qual um polímero amorfo começa a amolecer. Abaixo da temperatura o polímero apresenta as características de um vidro (rigidez, etc.).

A lignina sendo um polímero amorfo possui um ponto de transição vítrea (ou de amolecimento), que varia consideravelmente conforme a origem e o método utilizado para o seu isolamento, geralmente variando entre as temperaturas de $135 \sim 190^\circ\text{C}$, sendo influenciada pela umidade.

Uma das causas da variação é a massa molecular, quanto maior for esta, mais alta é a temperatura de amolecimento. A água também possui um efeito significativo na temperatura de amolecimento da lignina, esta decresce com o aumento do teor de umidade.

Quando um material polimérico amolece, frequentemente torna-se pegajoso e apresenta-se como um adesivo, tal fato é devido ao aumento da área de contato aliada à interdifusão das cadeias poliméricas, causadas pelo aumento do movimento molecular que se estabelece acima do ponto de transição vítrea. Deste modo é de se esperar que o comportamento adesivo da lignina varie com a temperatura.

As propriedades termoplásticas da lignina desempenham uma função importante, tanto na fabricação de papel e papelão não branqueados, como na de chapas de fibras de madeira.

8.5 Funções da lignina na planta

Considerando-se a estrutura da lignina pode-se relacionar como suas principais funções nas plantas as seguintes:

- aumentar a rigidez da parede celular,
- unir as células umas as outras,
- reduzir a permeabilidade da parede celular à água, e
- proteger a madeira contra microorganismos (sendo essencialmente fenólica, a lignina age como um fungicida).

A Figura 36 ilustra em corte transversal a parede secundária de uma célula tipicamente lignificada, que são efetivamente a prova de água, bloqueando a difusão desta e de nutrientes dissolvidos para dentro da célula, sendo esta uma das razões para que as células com paredes lignificadas estejam mortas na maturidade.

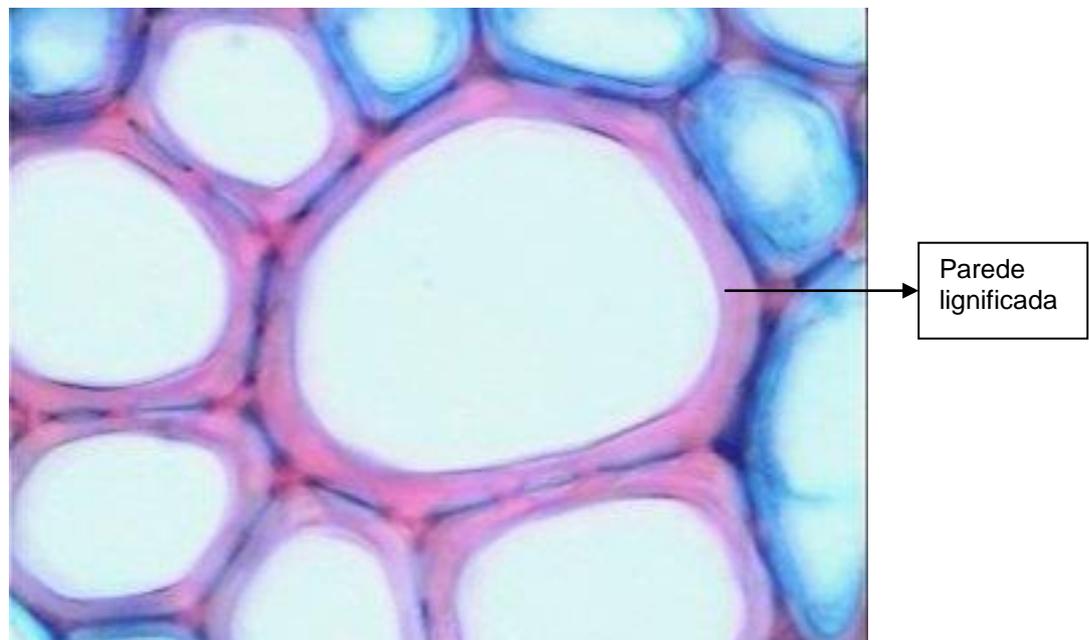


FIGURA 36 – Corte transversal de xilema onde observa-se parede celular lignificada.

8.6 Principais reações químicas da lignina

As reações químicas da lignina tem sido estudadas a fim de elucidar sua estrutura química e explicar os fenômenos que ocorrem no cozimento da madeira para a produção de celulose, branqueamento da celulose, etc.

a. Sulfonação

Quando a madeira ou a própria lignina é tratada com sulfitos ou bissulfitos metálicos e ácido sulfuroso são formados produtos denominados ácidos lignossulfônicos ou lignosulfonatos, os quais ficam na solução permanecendo os polissacarídeos insolúveis,

Na prática a sulfonação da lignina é um fenômeno comum durante os cozimentos sulfito ácido e bissulfito para a produção de celulose.

b. Hidrólise ácida

A lignina é bastante resistente à hidrólise ácida, porém quando aquecida em meio ácido sob condições específicas, pode ocorrer hidrólise, principalmente nas ligações éter.

Uma condição específica para a hidrólise da lignina é a presença de outros agentes químicos. Como exemplo tem-se a fragmentação da lignina na reação de sulfonação em meio ácido. O ácido sozinho pode causar hidrólise da lignina, mas normalmente não é suficiente para dissolvê-la.

c. Hidrólise alcalina

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

A hidrólise alcalina ocorre principalmente durante os cozimentos soda de obtenção de celulose industrial. O processo soda usado para a produção de celulose utiliza solução de NaOH e temperaturas de cerca de 160°C.

d. Condensação e mercaptação

Condensação é a reação que os componentes hidrolizados da lignina podem sofrer entre si ou com outros componentes químicos. Pode levar a formação de compostos de elevado peso molecular e reverter a hidrólise e solubilização da lignina. Em alguns casos os produtos da condensação podem apresentar peso molecular superior ao da lignina original.

Mercaptação vem a ser o resultado da reação de certos grupos da lignina com os íons hidrossulfeto ou sulfeto. O nome mercaptação vem do fato de que entre os produtos da reação ocorrem mercaptanas. Esta reação é bastante importante sob o aspecto da ocorrência de reações de condensação.

A grande reatividade dos íons hidrossulfeto principalmente com relação a grupos que podem promover a condensação da lignina, torna estes íons, quando presentes reais inibidores da condensação, o que facilita a hidrólise alcalina. por

esta razão é que surgiram os processos sulfato (Kraft), que são modificações do processo soda, nos quais parte do hidróxido de sódio é substituído por sulfeto de sódio.

Devido a presença dos íons HS e S² são formados diversos produtos de odor desagradável entre os quais se destaca o sulfeto de dimetilo (dimetilmercaptano) provenientes da reação do sulfeto com os grupos metoxílicos.

e. Halogenação

Do ponto de vista prático a reação mais importante é a cloração. A cloração da lignina seguida de extração alcalina é utilizada comercialmente como processo de produção de celulose a partir de palhas, bagaço de cana-de-açúcar, etc.

Por outro lado dentro da indústria de celulose e papel a cloração é largamente empregada como um dos estágios de branqueamento.

Os produtos da cloração recebem o nome genérico de cloroligninas ou lignina clorada, cujos compostos dependendo de suas estruturas e pesos moleculares são solúveis em água ou soluções alcalinas. Assim, através de cloração cuidadosa a lignina pode ser removida das pastas celulósicas químicas sem afetar significativamente a celulose e polioses.

f. Oxidação

Uma série de agentes oxidantes atuam sobre a lignina e o emprego dos mesmos é sobretudo importante nos processos de produção de celulose. Os principais são os seguintes: hipocloritos de sódio e cálcio, clorito de sódio, dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio e sódio. De uma maneira geral são empregados como agentes de branqueamento da celulose.

g. Reações conduzindo a compostos coloridos

A lignina na madeira é incolor ou de coloração bege claro. Devido a sua reatividade e tendência a formar grupos cromóforos, a lignina é responsável por grande parte da cor desenvolvida nas celuloses.

As reações que conduzem a cor devido a grupos cromóforos na lignina podem ser observados nas seguintes situações:

- no amarelecimento da pasta mecânica e papel jornal;
- no avermelhamento da celulose sulfito quando armazenada;
- no escurecimento de pastas ricas em taninos (reações de condensação com a lignina);
- no escurecimento de rejeitos armazenados;
- no escurecimento de celuloses “queimadas”, obtidas em condições anormais de cozimento;
- na cor mais escura de celuloses sulfito base amônia, em relação a outras bases;
- na cor escura de celuloses alcalinas, principalmente Kraft;

- no amarelecimento da celulose durante a cloração ácida e subsequente escurecimento na extração alcalina e
- no amarelecimento de celulose branqueadas com o tempo ou por ação do calor.

9. COMPONENTES ACIDENTAIS DA MADEIRA

9.1. Definições

É conveniente diferenciar os componentes da parede celular, que são polissacarídeos e lignina, dos componentes acidentais. Os componentes acidentais são substâncias consideradas como não integrantes da parte estrutural da parede celular ou lamela média. A maioria dos componentes acidentais, são facilmente solúveis em solventes orgânicos neutros ou água, esses são chamados extrativos. Alguns outros tais como proteínas materiais inorgânicos e ácidos e sais orgânicos são parcialmente insolúveis nos solventes usados para remover os extrativos. Pode-se portanto dividir os componentes acidentais da madeira em duas classes. A primeira classe engloba materiais conhecidos como extrativos por serem extraíveis em água, em solventes orgânicos neutros, ou volatilizados a vapor. A segunda classe engloba materiais normalmente não extraíveis nos agentes mencionados.

Os extrativos são frequentemente responsáveis por determinadas características da madeira como: cor, cheiro, resistência natural ao apodrecimento, gosto e propriedades abrasivas. Sua composição e quantidade relativa dependem de diversos fatores, como espécie, idade e região de procedência, etc. Aproximadamente de 3 - 10% da madeira seca é constituída de extrativos sendo que, geralmente para as madeiras de coníferas esse teor fica na faixa de 5 - 8% e para as folhosas de regiões temperadas na faixa de 2 - 4%, podendo chegar a valores superiores a 10% na madeira de espécies de regiões tropicais. A Tabela a seguir exemplifica teores de extrativos obtido para amostras de madeira de folhosas.

TIPO DE EXTRAÇÃO *	JEQUITIBÁ ¹	CARVALHO ²	SERINGUEIRA ³	OITICICA ⁴
Solubilidade em H ₂ O Fria (%)	2,31	3,85	1,52	4,52
Solubilidade em H ₂ O Quente (%)	3,91	5,71	2,22	7,34
Solubilidade em Etanol Benzeno (%)	3,21	4,10	1,35	7,15
Extrativos Totais (%)	5,16	7,13	2,78	11,24
Cinzas (%)	0,67	0,28	1,21	0,77

* Teores médios obtidos de acordo com as normas ABNT, no Laboratório de Química da Madeira da UFPR.

1. *Cariniana* sp. - Jequitibá
2. *Quercus* sp. - Carvalho (Oak, Encino, Roble)
3. *Hevea* sp. - Seringueira
4. *Clarisa racemosa* - Oiticica-amarela, Tatajuba ou Guariúba.

9.2 . Extrativos da madeira

Os extrativos compõem uma extraordinária diversidade de compostos. As proporções exibem ampla variação e alguns desses componentes são encontrados em quantidade significativas em somente algumas espécies ou gêneros. Assim determinadas madeiras podem ser caracterizadas pela natureza e quantidade de seus extrativos. Os extrativos ocorrem na casca, folhas e acículas, flores , frutos e sementes e quase sempre as quantidades nessas partes da árvore são proporcionalmente maiores que na madeira. A Figura 37 ilustra a classificação dos extrativos nos grupos de substâncias químicas mais comuns encontrados na madeira. A pesquisa sobre os extrativos da madeira tem tido sua motivação na descoberta e na caracterização de novas estruturas químicas-orgânicas, classificação taxonômica de espécies, processos de crescimento da árvore, obtenção de novos produtos e sub produtos de valor comercial, e a determinação dos problemas quando de alguns usos da madeira.

Os extrativos podem ser classificados em:

- * materiais voláteis com vapor d'água
- * solúveis em éter-etílico
- * solúveis em álcool-etílico
- * solúveis em água.



FIGURA 37 – Classificação dos componentes acidentais da madeira (de acordo com FENGEL & WEGENER, 1984).

Os extrativos podem também ser classificados pela forma de sua extração, em:

- * **materiais voláteis com vapor d'água;**
- * **solúveis em solventes orgânicos, e**
- * **solúveis em água.**

Ressalta-se que o tipo de solvente utilizado também afeta a quantidade e qualidade do extrato; entre os principais solventes estão o etanol, a acetona, o diclorometano e o éter.

Considerando-se a composição química, em geral, os extrativos podem ser divididos em três grupos:

- **Terpenos e terpenóides**
- **Compostos alifáticos(principalmente graxas e ceras)**
- **Compostos fenólicos**

9.2.1. Extrativos voláteis com vapor d'água

Os componentes voláteis da madeira estão presentes em quantidades significativas nas gimnospermas mas são negligenciáveis nas angiospermas. A exudação de muitas coníferas é quase sempre ricas em materiais voláteis. O teor de componentes ou óleos voláteis não são usualmente incluídos nos resultados de análise da composição química da madeira.

A natureza dos componentes voláteis está baseada nos seguintes compostos: terpenos, álcoois, ésteres, aldeídos, cetonas, ácidos orgânicos, hidrocarbonetos alifáticos e fenóis. Os componentes voláteis são normalmente separados em óleos voláteis ou essenciais e terebintina ou turpentina.

9.2.2. Extrativos solúveis em solventes orgânicos

Os extrativos que são solúveis em solventes orgânicos incluem, ácidos graxos e seus ésteres, substâncias insaponificáveis, materiais coloridos, etc. Os solventes mais comumente usados são o éter, éter etílico, acetona, tetracloreto de carbono, etanol, benzeno etanol-benzeno e tolueno. Os ácidos graxos e ácidos resinosos ocorrem na maior parte dos extrativos da maioria das coníferas e muitas das folhosas

Ácidos graxos - são ácidos monocarboxílicos alifáticos, os mais abundantes na madeira contém de 16 a 24 átomos de carbono e aparecem tanto na forma livre como na esterificada. Exemplos: ácido láurico, mirístico, palmítico, oleico. (nomes comuns)

Ácidos resinosos - são ácidos monocarboxílicos de estrutura baseada no felandreno alquilado. são característicos e importantes constituintes das coníferas. Os ácidos resinosos compõem basicamente a fração fixa denominada de breu, obtida da destilação da goma resina de *Pinus*, e de grande importância industrial

para a fabricação de cola, vernizes etc. Os ácidos que ocorrem nas espécies de *Pinus* são principalmente da série do ácido abiético ou da série do ácido pimárico.

9.2.3. Extrativos solúveis em água

Os materiais solúveis em água incluem sais, açúcares simples, polissacarídeos, e algumas substâncias fenólicas. Alguns desses materiais solúveis em água são mais ou menos solúveis em muitos solventes orgânicos. Conseqüentemente, os extratos solúveis em solventes orgânicos podem conter uma considerável fração que é também solúvel em água. Açúcares livres ocorrem no lenho de muitas espécies arbóreas, glucose, frutose e arabinose, parecem ser os açúcares mais amplamente distribuídos. Alguns polissacarídeos são encontrados em pequenas quantidades no extrato aquoso da madeira, são similares ou idênticos aos da fração polioses da madeira. Parte desses polissacarídeos compreendem substâncias pécticas, que na verdade são polissacarídeos complexos contendo uma grande proporção de unidades de ácido anidrogactourônico. O amido normalmente encontrado no alburno de folhosas também faz parte dos polissacarídeos extraíveis em água.

9.2.4. Terpenos e terpenóides

Em determinadas fases de desenvolvimento as plantas podem conter quantidades apreciáveis de compostos voláteis ou de óleos essenciais que são responsáveis pelo seu cheiro característico; estas substâncias voláteis, juntamente com as secreções da madeira - oleoresina, pertencem ao grupo dos terpenos.

Os terpenos podem ser considerados como produtos da condensação de duas ou mais moléculas de isopropeno (C_5H_8 , 2-metilbutadieno), resultando em dímeros e outros oligómeros com a fórmula elementar $(C_{10}H_{16})_n$. Os terpenos são divididos em monoterpenos $C_{10}H_{16}$ ($n=1$), sesquiterpenos $C_{15}H_{24}$ ($n=1,5$), diterpenos $C_{20}H_{32}$ ($n=2$), triterpenos $C_{30}H_{48}$ ($n=3$), tetraterpenos $C_{40}H_{64}$ ($n=4$) e politerpenos ($n>4$). Os terpenóides incluem os poliprenos que contêm grupos característicos de vários tipos, como hidroxilos, carbonilos, carboxilos e ésteres. Na tabela abaixo é mostrada a classificação dos terpenos junto com alguns exemplos:

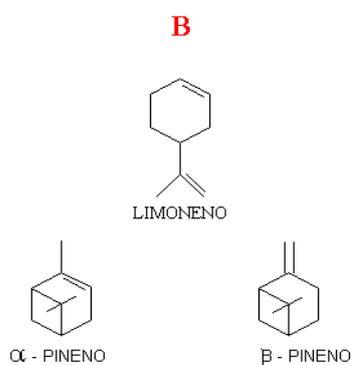
NOME	UNIDADES ISOPROPENO	EXEMPLOS
Monoterpenos	2	α e β pinenos, limoneno e borneol
Sesquiterpenos	3	Cadineno, cedreno
Diterpenos	4	Ácidos pimárico e abiético
Triterpenos	6	Abienol, ácido pinifólico, β -epimanol

A Figura 38, apresenta como exemplo, a estrutura básica de vários terpenos e os monoterpenos constituintes da terebintina, extraída de árvores da família das pináceas.

A oleoresina presente nos canais resiníferos de certas coníferas, especialmente a do *Pinus*, é secretada como um líquido viscoso quando é feito um

A

NOME	NÚMEROS DE 5C-UNIDADES	ESTRUTURA
ISOPRENO (UNIDADE BÁSICA)	1 x 5C	
MONOTERPENOS	2 x 5C	
SESQUITERPENOS	3 x 5C	
DITERPENOS	4 x 5C	
TRITERPENOS	6 x 5C	



A. ESTRUTURA BÁSICA DOS TERPENOS
 B. MONOTERPENOS DA TEREINTINA. (IPT. V.I., 1988).

FIGURA 38 – **A** – Estrutura básica dos terpenos. **B** – Monoterpenos da terebintina. (IPT. VI., 1988).

corte na árvore. A oleoresina de *Pinus* spp. contém cerca de 25% de composto conhecido como terebintina ou turpentina que se constitui principalmente de monoterpenos, entre os que se destacam o α -pineno e β -pineno, assim como o limoneno. O resíduo não volátil é formado principalmente de ácidos resinosos, conhecido como breu.

Os diterpenos e seus derivados, que estão presentes na resina de madeiras de coníferas, podem ser agrupadas em estruturas de tipo acíclico, monocíclico, dicíclico e tricíclico. Muitos destes compostos são polisaturados, podendo assim polimerizar facilmente para formar produtos solúveis que podem originar problemas na polpação da madeira e na fabricação de papel.

Os ácidos resinosos presentes na oleoresina da madeira de coníferas são derivados de diterpenos tricíclicos, que podem ser classificados em dois tipos: pimárico e abiético.

Os triterpenoides são encontrados na resina do parênquima da madeira de folhosas, e estão muito relacionados com os esteróides, que também são encontrados na madeira de coníferas. Os esteróides são substâncias alcoólicas que se caracterizam por possuir uma cadeia lateral de oito ou mais átomos de carbono

em C-17, e um hidroxilo em C-3; apresentam-se geralmente na forma livre, como ésteres ou como glicosídeos. Os compostos com duplas uniões são conhecidos como estenóis, e os que estão completamente hidrogenados, como estanóis.

9.2.5 Compostos alifáticos (graxas e ceras)

Na resina do parênquima existe uma grande variedade de compostos alifáticos, entre eles uma pequena quantidade de alcanos e álcoois, destacando-se entre estes últimos o araquinol, o behenol e o lignocerol. Os compostos deste tipo são muito lipofílicos e estáveis.

Os ésteres mais importantes são as graxas - ésteres de glicerol - normalmente presentes como triglicerídios. Os ésteres de outros álcoois, que geralmente são alifáticos ou de natureza terpenóide - como os esteróides - conhecidos como ceras, são os componentes majoritários da resina do parênquima tanto em madeiras de folhosas como de coníferas. Além das graxas e ceras, também existem ácidos graxos, que podem ser saturados ou insaturados; estes últimos, especialmente os do tipo polisaturados e conjugados, são bastante instáveis e participam em reações de adição ou se oxidam rapidamente, como por exemplo os ácidos linoleico e oleico. Atualmente mais de vinte ácidos graxos foram identificados, geralmente saturados assim como insaturados.

9.2.6. Compostos fenólicos

Os extrativos também contém um grande número de compostos fenólicos, alguns deles, resíduos e subprodutos da biossíntese da lignina, sendo portanto compostos heterogêneos. Os compostos fenólicos são divididos nos seguintes grupos:

As substâncias fenólicas são encontradas em quantidades pequenas no xilema e se concentram principalmente no cerne da madeira embora possam estar presentes também no alburno. Apresentam propriedades fungicidas, protegendo a madeira contra a biodegradação.

A maior parte dessas substâncias são álcoois (vanilil, coniferil), aldeídos (vanilina, siringaldeído), cetonas (aceto-vanilina) e ácidos (vanílico, siríngico), os quais ocorrem livres ou são produzidos com hidrólise da madeira. Em algumas madeiras a quantidade é pequena e em outras a maior porção dos extrativos consiste de substâncias fenólicas. Os teores são geralmente maiores na casca e folhas do que na madeira propriamente dita.

a) Taninos

São materiais poli-fenólicos complexos. Ocorrem na maioria das cascas e em algumas madeiras, mas em somente poucas espécies em quantidade suficiente para exploração econômica, têm maior produção em plantas lenhosas do grupo das Angiospermas e (com menor frequência) das Gimnospermas; são responsáveis pela defesa contra microorganismos patogênicos.

Não são facilmente extraíveis em água fria e normalmente a extração é conduzida em água quente. Podem incluir em sua composição alguns açúcares livres e polissacarídeos, e alguns sais inorgânicos que são chamados coletivamente de não-taninos. Na prática os extrativos de taninos são preparados e usados no curtimento de couros.

b) Taninos hidrolisáveis

São um grupo de substâncias que quando hidrolizadas produzem principalmente açúcares - normalmente glucose - e ácidos gálico e elágico. Os taninos deste tipo não são muito comuns na madeira, são preferencialmente produzidos por plantas herbáceas restritas a algumas poucas famílias de dicotiledôneas.

c) Esteróides

São compostos complexos que possuem anéis de 5 a 6 átomos de carbono. Formam uma importante classe de compostos medicinais, a qual pertencem os hormônios, certas saponinas e alguns alcalóides. O esteróide mais comum na madeira é o β -sitosterol que aparece na forma livre ou ligado a um açúcar, formando um glicosídeo.

d) Insaponificáveis

Englobam os componentes que dificilmente ou não, sofrem saponificação, ou seja, que não são transformados em sabões solúveis em água, quando tratados com soluções de álcali. Entre os insaponificáveis incluem-se os esteróides, alguns terpenos mais complexos, álcoois graxos de peso molecular elevado e hidro-carbonetos. Em geral são solúveis em éter, acetona e em álcool.

e) Compostos aromáticos

Os compostos aromáticos mais comuns são as lignanas e os flavonóides.

Lignanas são formadas pela condensação de duas unidades de fenil-propano (C₆C₃), como a conidrina, matairesinol, pinioresinol e siringaresinol.

Flavonóides são grupos de substâncias que contém em suas estruturas o esqueleto de carbono C₆C₃C₆ e seus polímeros são denominados taninos condensados. Os compostos representativos dos flavonóides monoméricos são a crisina (5,7 - di-hidroxi-flavona) e a taxifolina (di-hidroquercitina). Em geral o termo flavonóide tem sido utilizado para designar um amplo grupo de substâncias entre as quais são encontrados calconas, flavonas, antocianidinas, flavanas e materiais relacionados).

9.3 Formação e função dos extrativos

Todos os compostos formados na madeira originam-se da fotossíntese. Os extrativos são resultados de modificações sofridas pelos carboidratos no processo fisiológico da árvore. Os locais de formação e posterior deslocamento para um local definitivo na madeira dependem da função do extrativo. Se o extrativo consiste numa substância de reserva, seu teor atinge um valor máximo pouco antes de se iniciar a estação desfavorável e passa pelo seu mínimo ao final desta estação.

Os alimentos de reserva da planta se localizam nas células de parênquima, principalmente do raio, onde podem-se deslocar no sentido radial para atender as necessidades de células com deficiência em nutrientes e em energia.

Os terpenos e os ácidos resinosos possuem função de proteção e são produzidos pelas células epiteliais, que circundam o canal de resina nas madeiras de coníferas. Canais de resinas são extremamente comuns em espécies de *Pinus*, principalmente em *Pinus elliottii*.

As células epiteliais produzem a resina e por extrusão é lançada no canal de resina contribuindo para se gerar uma pressão osmótica que causa o fluxo da mesma. As resinas se encaminham para as partes feridas das árvores com a finalidade de criar uma barreira à penetração dos agentes estranhos, principalmente microrganismos. A Figura 39 ilustra canais de resina na madeira de *Pinus* spp.

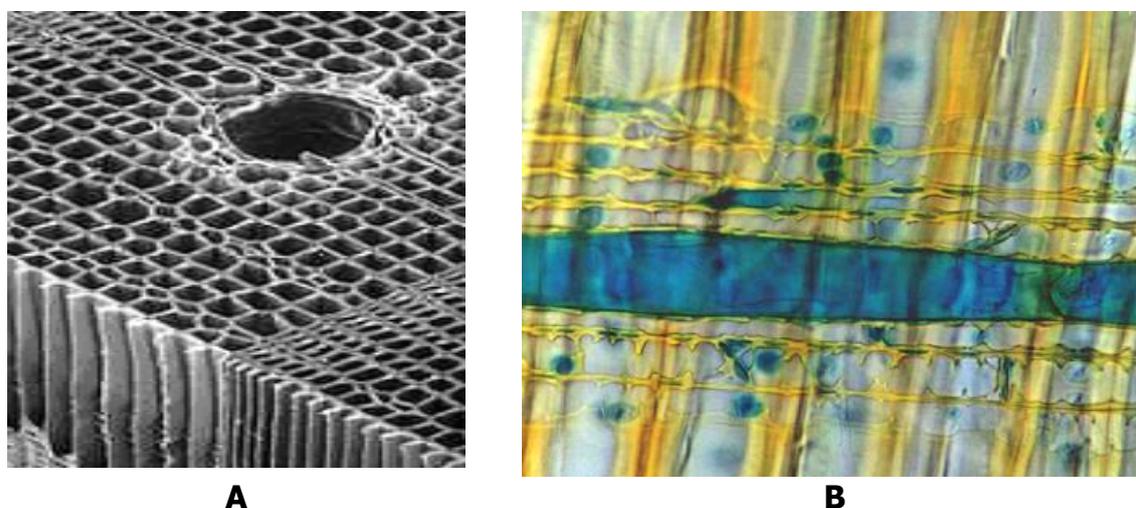


FIGURA 39 – Canais de resina em *Pinus* spp. A – Canal axial e B- Canal em raio.

Os monoterpenos causam na resina uma diminuição da viscosidade para que ela flua até a ferida, quando a alcança e entra em contato com o ar, os monoterpenos se volatilizam. Sobre a ferida permanece uma resina viscosa rica em ácidos resinosos (diterpenos), que é chamada oleoresina ou simplesmente resina.

Quando ocorre a transformação do alborno para cerne na madeira de coníferas, as células perdem a vitalidade e o teor de umidade do cerne passa a cair. Para evitar um ressecamento e trincamento desta região, a árvore preenche o cerne de ácidos resinosos que passam a ocupar os espaços vazios deixados. Nas

folhosas, ocorre um fenômeno semelhante que é a obstrução de vasos por intrusão de tiloses formadas pelas células de parênquima adjacentes. Neste caso, porém, as substâncias não são ácidos resinosos, mas sim gorduras e óleos.

A função dos ácidos resinosos, no caso, é mais de proteção física. Entretanto, os cerne de muitas árvores, mostram excepcional resistência ao ataque de microrganismos devido a presença de extrativos do tipo polifenóis. A remoção dos polifenóis da madeira para análise é difícil, recomendando-se extração com acetona para se obter relativo sucesso. Na maioria das espécies são formados e se localizam na casca, podendo migrar para o interior da madeira.

Algumas espécies como quebracho e o carvalho chegam a apresentar de 2 a 20% de taninos na madeira, o que auxilia na defesa contra ataque de insetos e fungos. Outras espécies como a acácia negra possui elevado teor de tanino (aproximadamente 20%) na casca.

Alguns extrativos são importantes no metabolismo da árvore enquanto outros não apresentam nenhuma função aparente.

9.4 Localização dos extrativos

9.4.1 Extrativos da madeira de coníferas

Canais de resina

Muitas madeiras de gimnosperma contêm canais resiníferos, tanto na direção axial como radial. As resinas que são geradas pelas células epiteliais, que delimitam os canais intercelulares (canais de resinas) são também conhecidas como oleoresinas. A oleoresina dos canais resiníferos do alburno estão freqüentemente sob alta pressão e podem ser exudadas rapidamente em pontos de injúrias no tronco da árvore. O diâmetro dos canais resiníferos em espécies do gênero *Abies*, *Larix* e *Picea* é de 30-100 μm , enquanto que canais mais largos são encontrados nas espécies do gênero *Pinus* (10-160 μm), alcançando 300 μm ocasionalmente.

Cerca de 50% da oleoresina de algumas coníferas se constitui de ácidos resinosos, 20 - 30% são monoterpenos voláteis, e o restante, terpenóides e ésteres de ácidos graxos. A oleoresina de pinho contém maior porcentagem de ácidos resinosos (70 - 80%).

Resina em células de parênquima

Mais de 95% das células de parênquima, em gimnospermas, estão associadas com o raio da madeira (parênquima radial). No alburno, essas células mantêm suas funções vitais até que este seja transformado em cerne. A atividade respiratória das células vivas do parênquima implica em consumo de oxigênio e liberação de CO_2 .

A resina nas células de parênquima é composta principalmente de ésteres de ácidos graxos (gorduras e ceras) e esteróides. Quando a madeira é cozida para fabricação de polpa celulósica, estas substâncias permanecem encapsuladas dentro das células de parênquima, enquanto que a oleoresina se

torna dispersa no licor. Isto é particularmente verdadeiro no caso das células do parênquima de abeto, que possuem pontuações diminutas e paredes celulares rígidas. Células de parênquima de pinho possuem pontuações maiores e liberam suas resinas mais prontamente. O conteúdo de resinas de polpas produzidas por processo sulfito ácido, de abeto, pode ser reduzido através do fracionamento das fibras. A situação é diferente no caso de polpa de pinho nas quais o conteúdo de células de parênquima é mais baixo.

As células dos raios das madeiras de gimnospermas chegam a conter 20% de seu peso como extrativos.

Extrativos do cerne

Com a morte da maioria das células de parênquima, inicia-se a formação do cerne, e muitas mudanças químicas ocorrem. Como consequência, grandes quantidades de extrativos são geradas, os quais penetram através do cerne incluindo os traqueídeos. Nesse período a síntese de substâncias fenólicas específicas, com características fungicidas e o conteúdo de extrativos, pode elevar-se de 4 para 12-14%, nas espécies do gênero *Pinus*. A maioria dos polifenóis estão localizados no cerne.

9.4.2 Extrativos de madeiras de folhosas

As resinas de madeiras de folhosas estão localizadas nas células de parênquima do raio que estão conectados com os vasos. São constituídas geralmente por gorduras, ceras e esteróides. A acessibilidade das substâncias de impregnação depende das dimensões dos poros bem como da estabilidade mecânica das células do parênquima do raio. Variações consideráveis ocorrem entre diferentes espécies. Por exemplo, a acessibilidade da resina na bétula é mais baixa do que no álamo. O cerne das folhosas é rico em polifenóis e em extrativos gordurosos que formam as tiloses.

10. COMPOSTOS INORGÂNICOS E SUBSTÂNCIAS PECTICAS

Um número de constituintes minerais são necessários para o crescimento das plantas. Tais constituintes retirados do solo, são encontrados na madeira. A composição do material encontrado na madeira, dependem das condições ambientais sob as quais a árvore cresce e da localização do mineral na planta.

Os constituintes minerais compreendem principalmente potássio e cálcio, que constituem até o 50% dos cátions na cinza da madeira; também são encontrados magnésio, manganês, sódio, fósforo e cloro, assim como sílica no caso de florestas tropicais. Os anions mais comuns são os carbonatos, fosfatos, silicatos e sulfatos.

Relativamente pouco material mineral é extraível da madeira com água ou outro solvente neutro, mas a maioria deles são extraíveis com ácido clorídrico diluído.

Em geral madeiras crescendo naturalmente em zonas temperadas contém de 0,2 a 0,9% e quase sempre menos de 0,5% de cinzas, enquanto que madeiras de zonas tropicais podem conter até 5% de cinzas.

As substâncias pécticas são essencialmente polímeros de ácido galactourônico não extraíveis em solventes orgânicos neutros.