

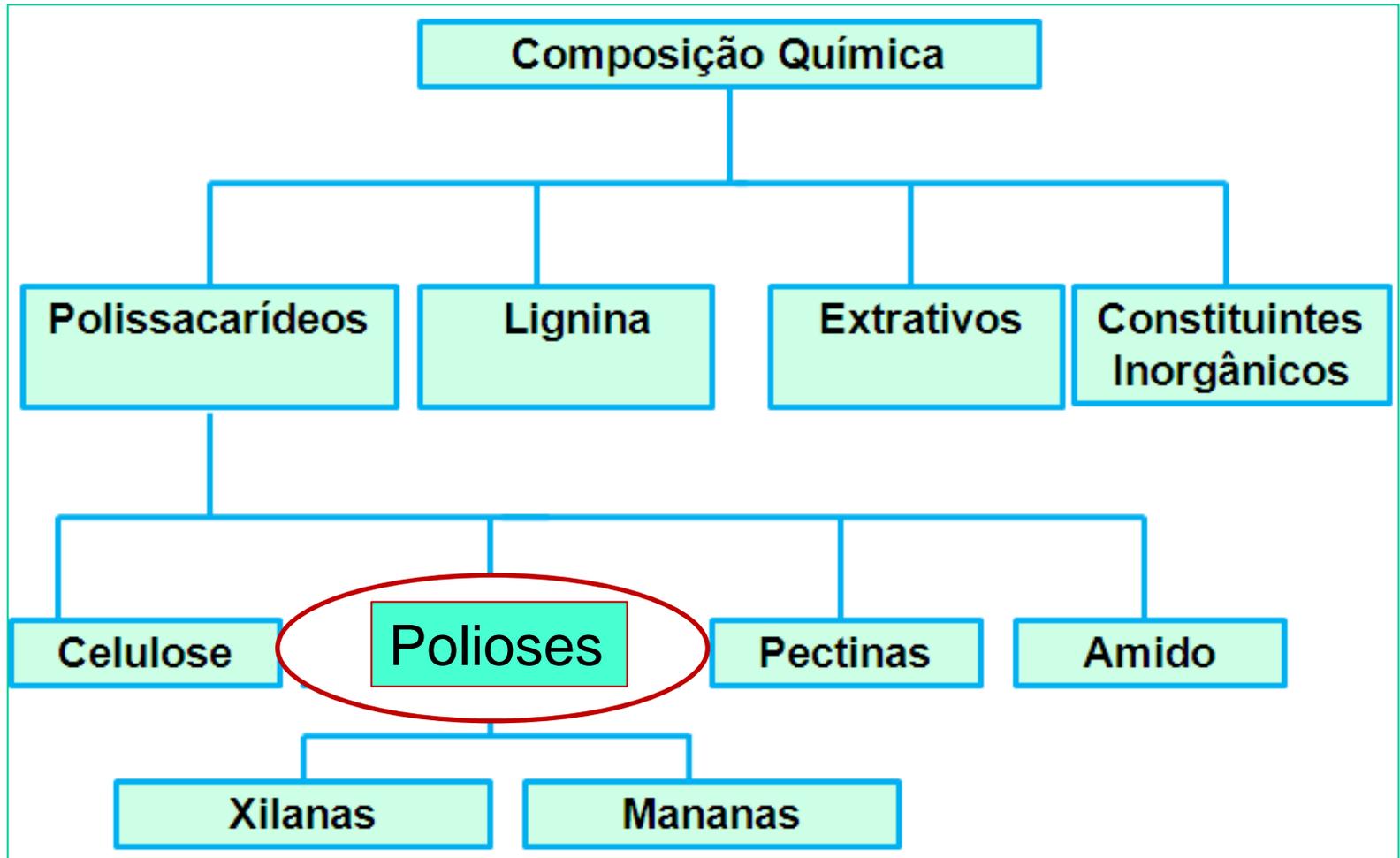
Disciplina
QUÍMICA DA MADEIRA

POLIOSES (Hemiceluloses)

UFPR/DETF

Prof. Dr. Umberto Klock

MADEIRA



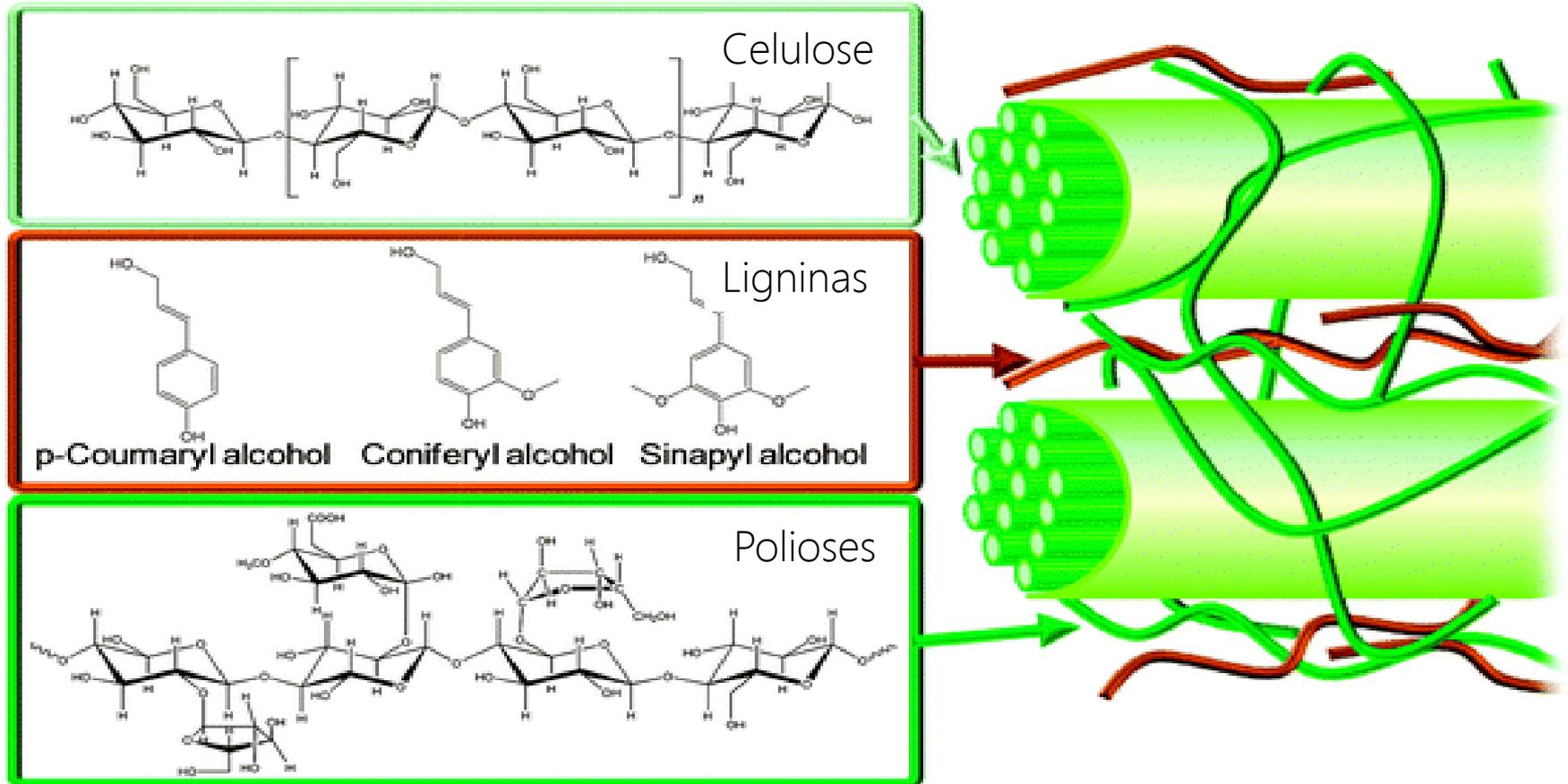
POLIOSES (HEMICELULOSES)

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

POLIOSES (HEMICELULOSES)

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

Modelo da constituição da madeira



COMPOSIÇÃO GERAL DA MADEIRA (%)

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

Composição dos Componentes Principais

- **Polioses (Hemiceluloses):**

Xilanas

- ✓ Xiloses
- ✓ Arabinoses
- ✓ Grupos acetila
- ✓ Grupos de ácidos urônicos

Mananas

- ✓ Glucoses
- ✓ Manoses
- ✓ Grupos acetila

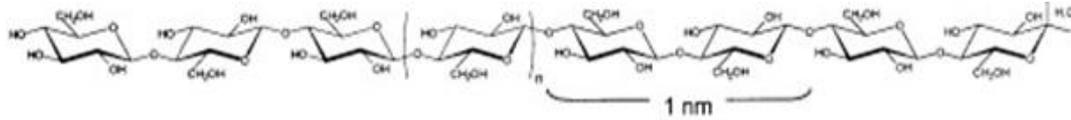
Exemplos Composição das Xilanas Folhosas

Componente	<i>Eucalyptus globulus</i>	<i>Eucalyptus urograndis</i>	<i>Eucalyptus grandis</i>	<i>Betula pendula</i>	<i>Acacia mangium</i>
Xilose (%)	13,0	10,0	11,4	20,2	9,7
Galactose (%)	1,1	1,0	1,0	0,5	0,5
Ramnose(%)	0,2	0,2	0,3	0,7	0,3
Acetila(%)	3,1	2,1	2,6	4,2	1,9
Urônicos(%)	4,2	4,1	4,3	4,1	2,8
Total(%)	21,6	17,4	19,6	29,7	15,2

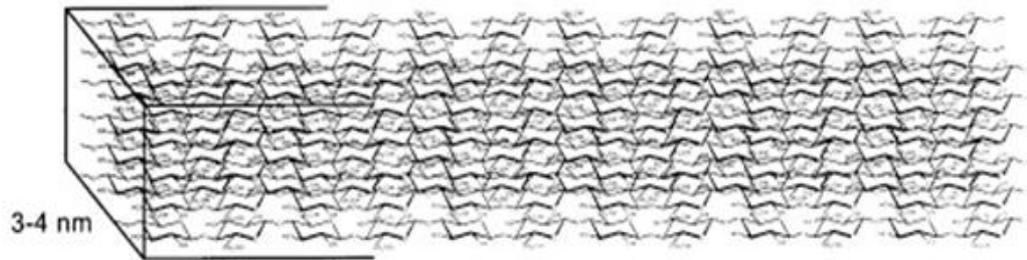
CAMADAS DA PAREDE CELULAR

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

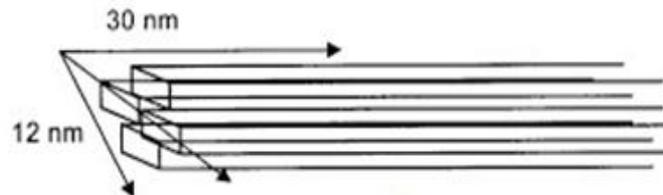
ARRANJO DAS POLIOSES NAS FIBRILAS CELULÓSICAS



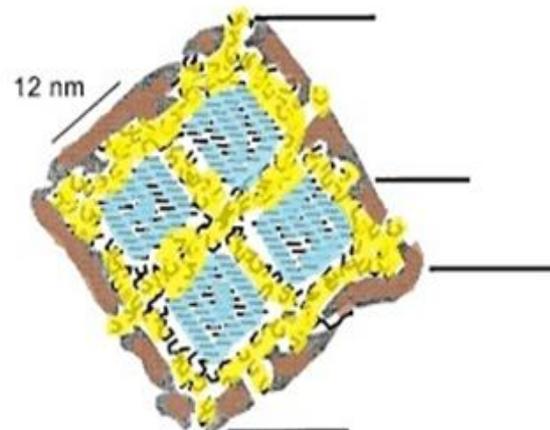
Molécula de celulose, com a indicação da unidade básica “celobiose”.



Arranjo da celulose na fibrila elementar (36 moléculas).



Cristalitos de celulose

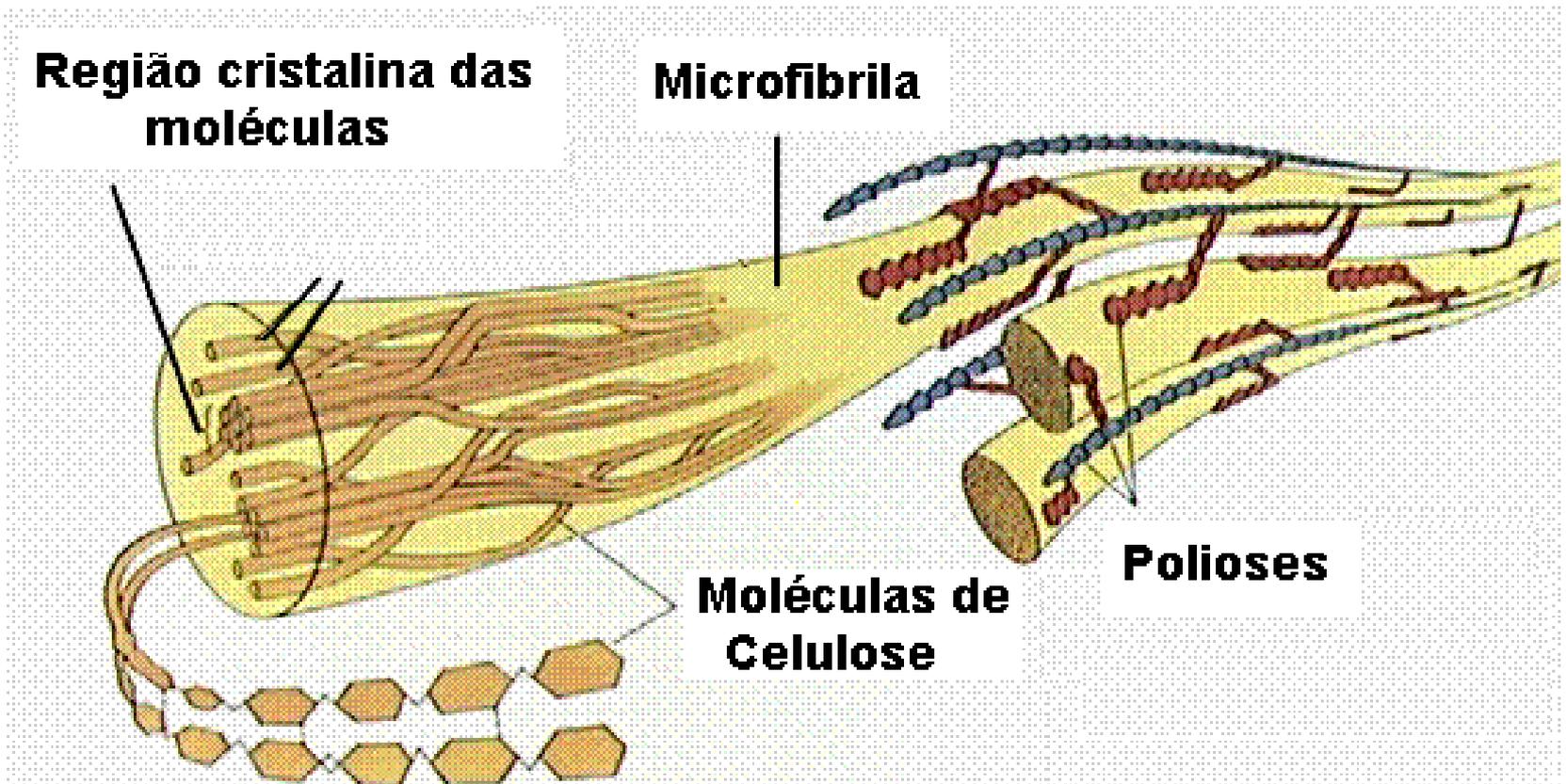


Corte transversal de uma microfibrila, mostrando feixes de celulose embebidas em uma matriz de polioses e lignina.

POLIOSES (HEMICELULOSES)

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

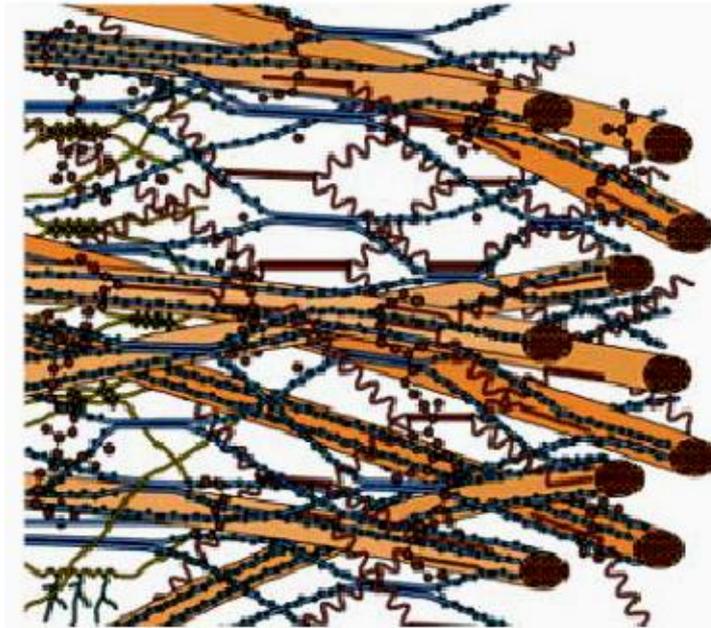
POLIOSES (HEMICELULOSES)



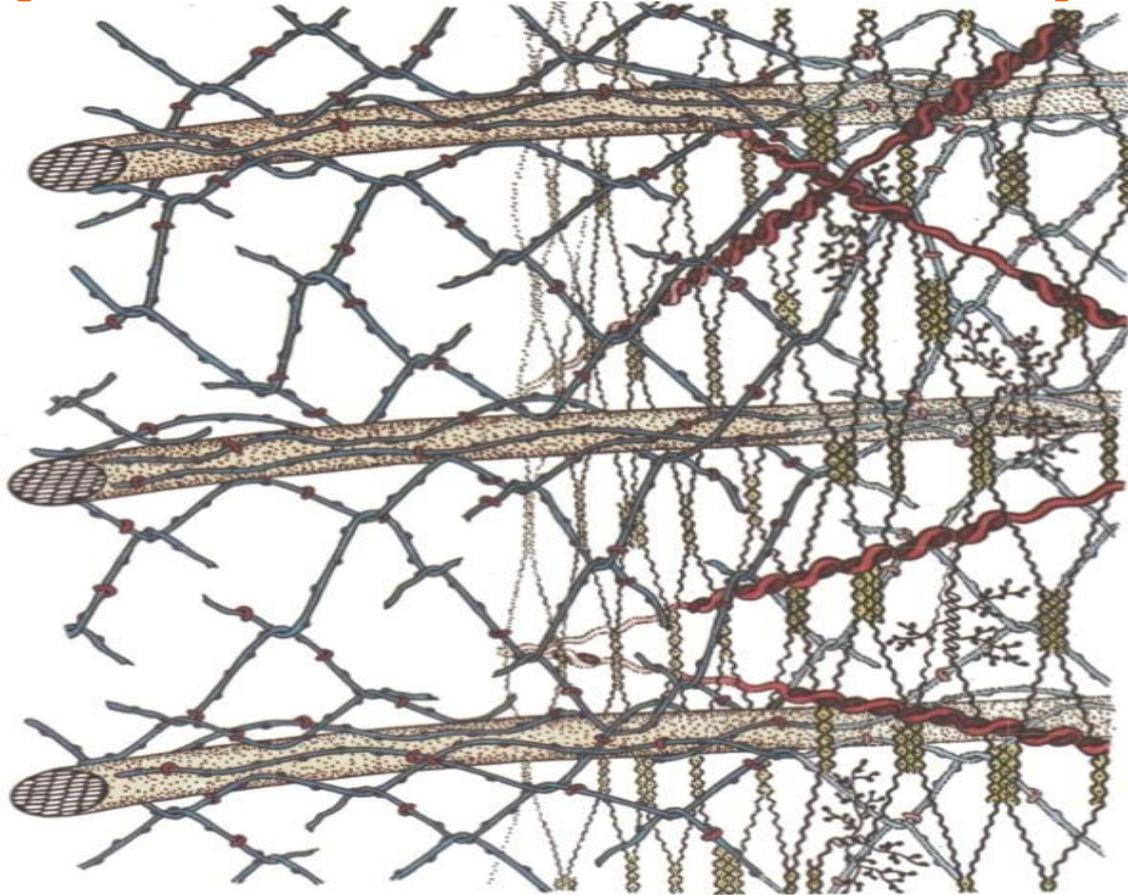
POLIOSES (HEMICELULOSES)

- O termo *polioeses* refere-se a uma mistura de polímeros, polissacarídeos de baixa massa molecular, os quais estão intimamente associados com a celulose nos tecidos das plantas.

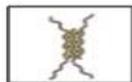
Parede tipo II



POLIOSES (HEMICELULOSES)



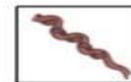
Xyloglucan



PGA junction
zone

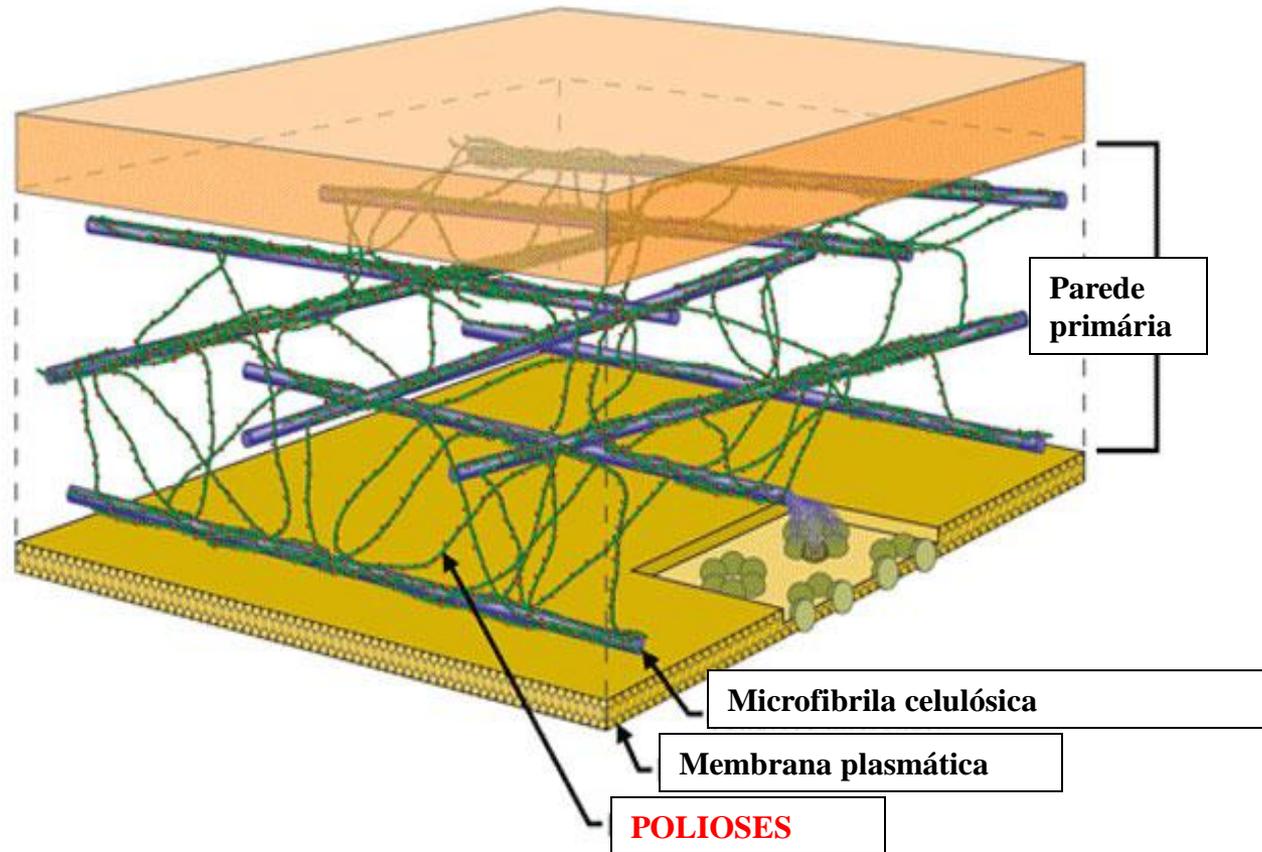


RG-I with
arabinogalactan
side chains



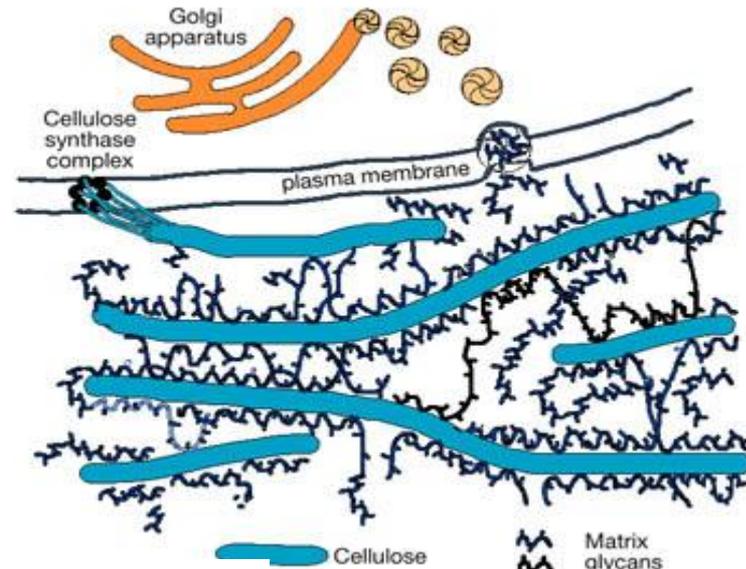
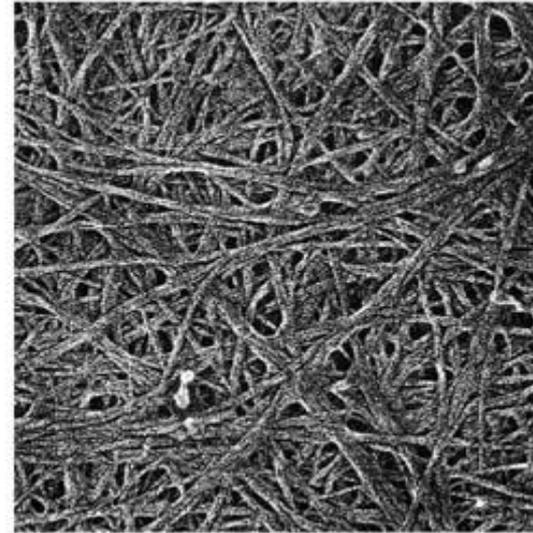
Extensin

Modelo da Arquitetura da parede primária



Formação das Polioses

A matriz de polioses (hemiceluloses e pectinas) que são sintetizadas no aparelho de Golgi e secretadas na parede celular por vesículas se associam a celulose recém formada no complexo Roseta.



POLIOSES (HEMICELULOSES)

- **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**

Função das Polioses (Hemiceluloses)

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

POLIOSES (HEMICELULOSES)

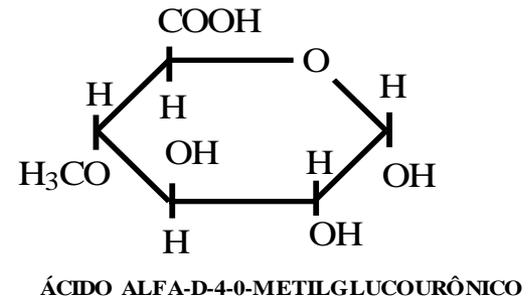
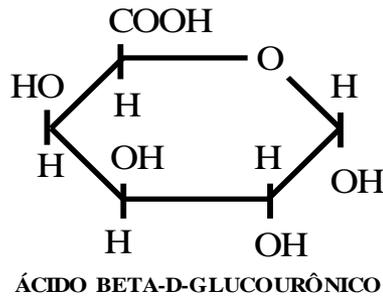
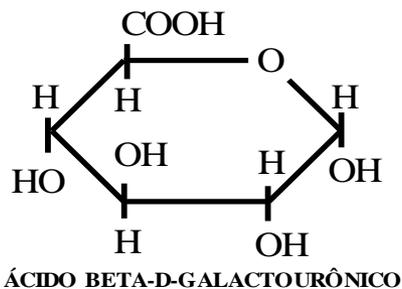
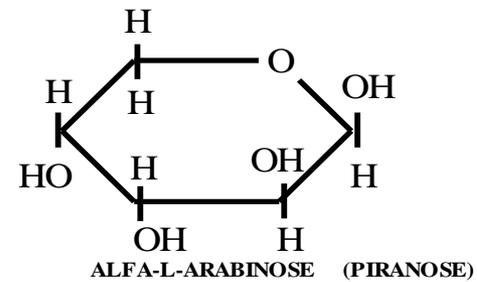
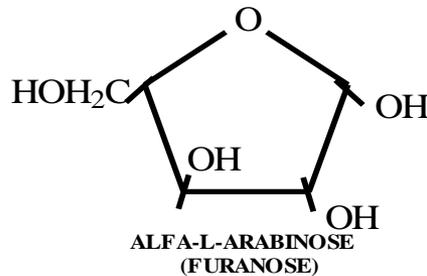
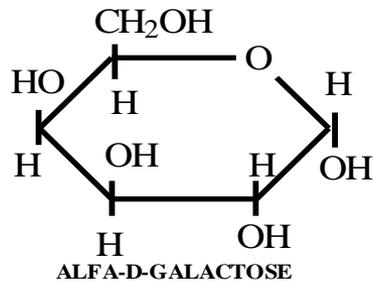
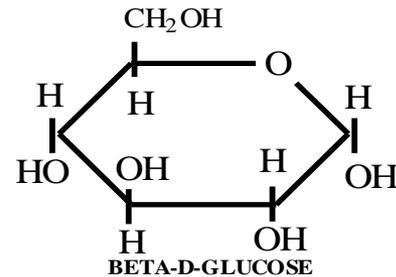
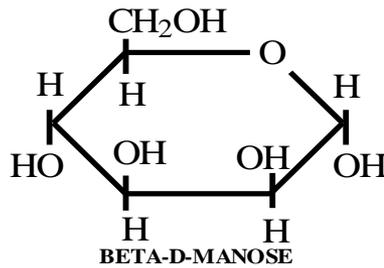
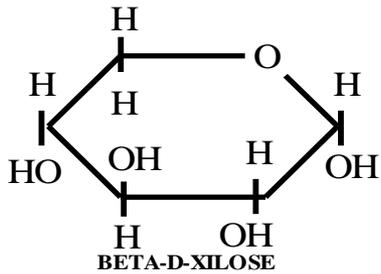
1. Conceito:

✓ **Polioses são polissacarídeos presentes na madeira em menor grau de polimerização que a celulose (150 ~ 200), 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 :**

POLIOSES (HEMICELULOSES)



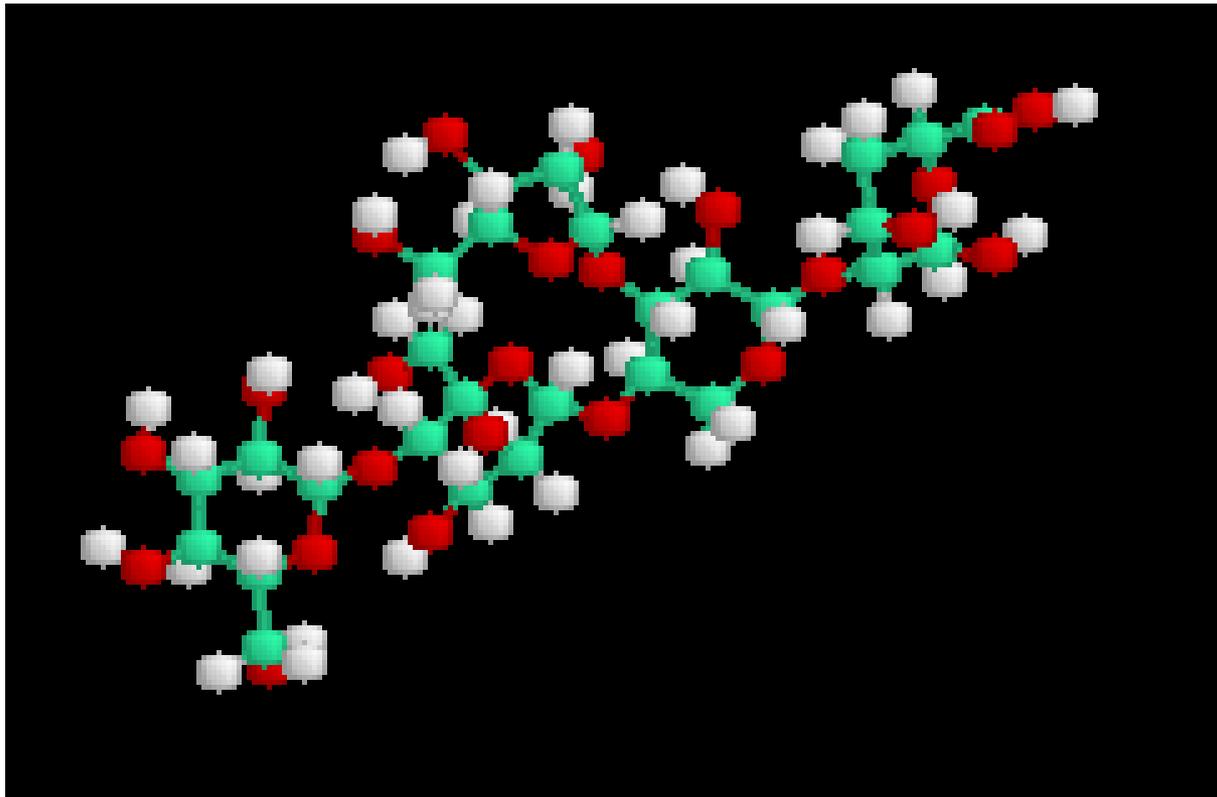
POLIOSES (HEMICELULOSES)

- **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.**

POLIOSES (HEMICELULOSES)

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

POLIOSES (HEMICELULOSES)



POLIOSES (HEMICELULOSES)

- **Quatro grupos bem definidos de polioeses 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.**

POLIOSES (HEMICELULOSES)

- **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 - 1 , 4 glucosídicas. Sua estrutura contém ainda unidades de galactose dispostas lateralmente à cadeia do polímero**

POLIOSES (HEMICELULOSES)

- **c. Glucomananas - são formadas por unidades de manose e glucose, sendo juntamente com as galactoglucomananas as principais poliozes 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.**

POLIOSES (HEMICELULOSES)

- **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.**

POLIOSES (HEMICELULOSES)

- **e. Arabinogalactanas - estão presentes em pequenas porcentagens. São polioses extracelulares, 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.**

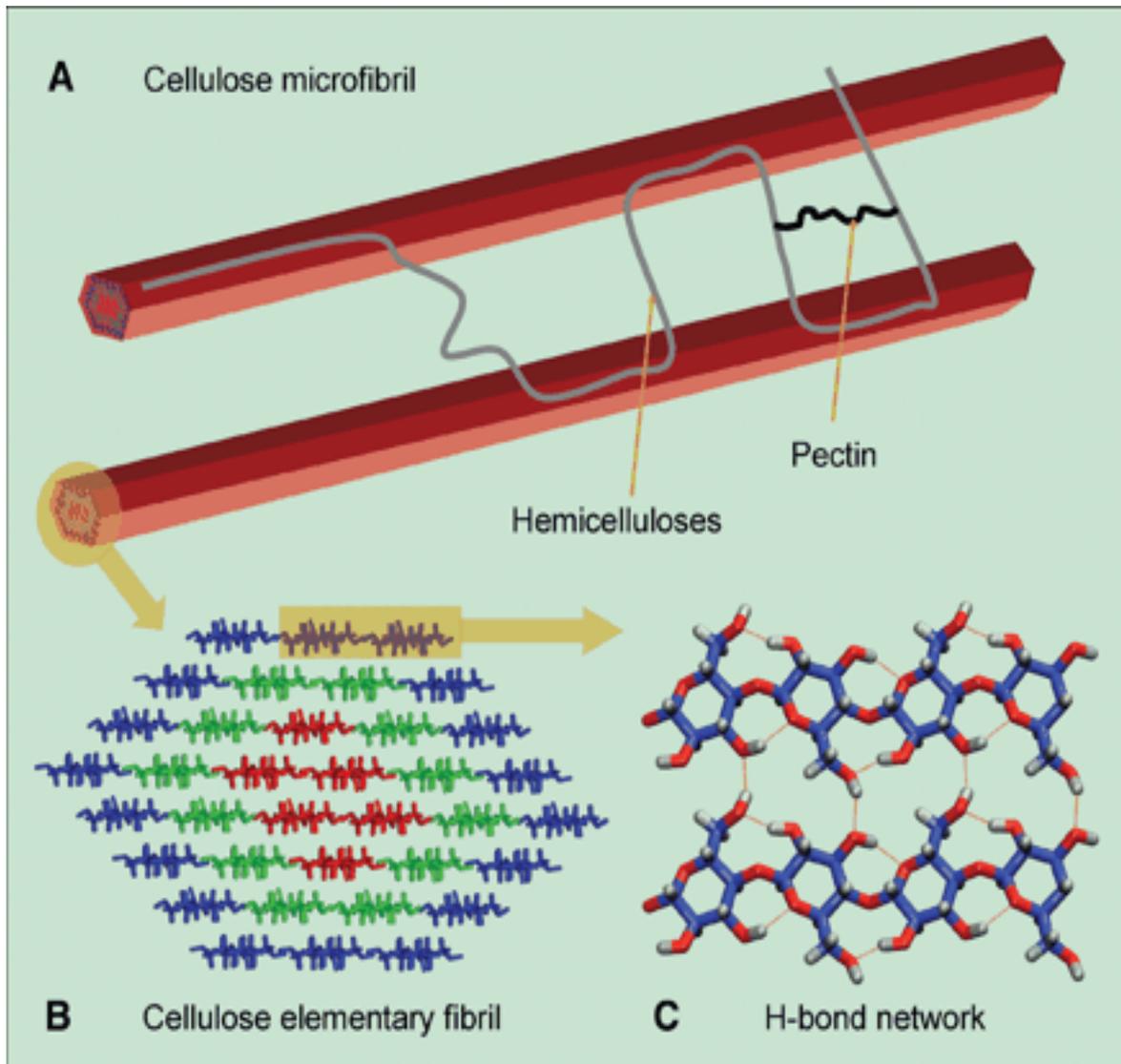
POLIOSES (HEMICELULOSES)

Quantidade relativa das polioses em coníferas e folhosas

Polioses (tipos)	Folhosas	Coníferas
<ul style="list-style-type: none">• Glucouranoxilana• Arabinoglucouranoxilana• Glucomananas• Galactoglucomanana• Arabinogalactana	<p>muito grande (20 a 35%) traços (-) pequena (2~5%) muito pequena (1%) pequena (1~3%)</p>	<p>pequena (-) pequena a média (5~10%) grande (18~25%) pequena a média (8~20%) muito pequena (~1%)</p>

POLIOSES (HEMICELULOSES)

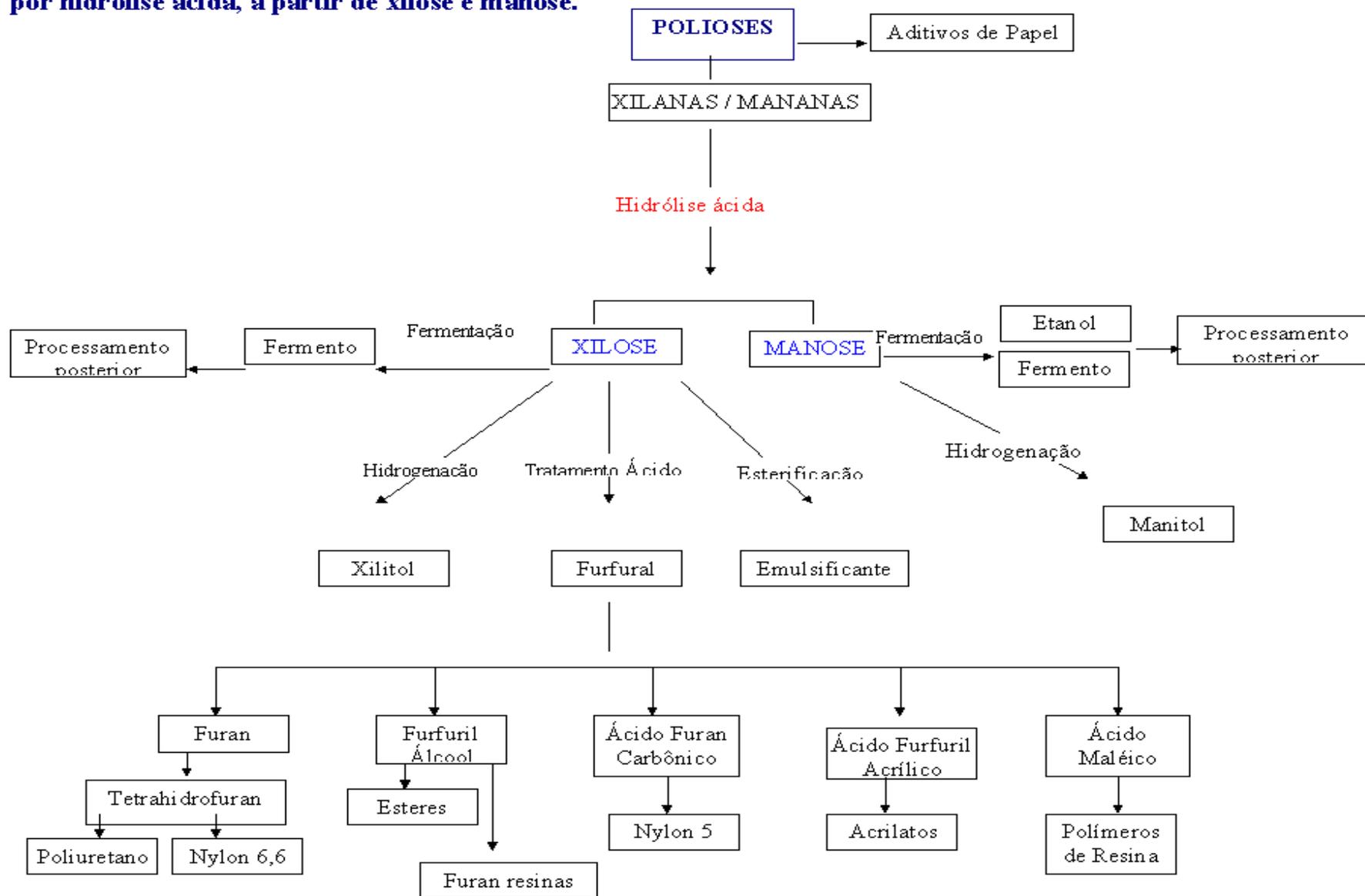
CELULOSE	POLIOSES
<ul style="list-style-type: none">- Constituída por uma única unidade monomérica glucosídica.	<ul style="list-style-type: none">- Constituída por várias unidades ligadas entre si, pentoses e hexoses.
<ul style="list-style-type: none">- Grau de polimerização elevado	<ul style="list-style-type: none">- Grau de polimerização baixo
<ul style="list-style-type: none">- Forma fibras	<ul style="list-style-type: none">- Não forma fibras
<ul style="list-style-type: none">- Possui regiões cristalinas e amorfas em sua estrutura.	<ul style="list-style-type: none">- Só possui regiões amorfas.
<ul style="list-style-type: none">- É lentamente atacada por ácidos	<ul style="list-style-type: none">- Sofre ataque mais rápido por ácido.
<ul style="list-style-type: none">- É insolúvel em álcali	<ul style="list-style-type: none">- É solúvel.



- Modelo simplificado mostrando:
- A INTERAÇÃO entre a celulose e polioses
- **(B)** Modelo de fibrila elementar de 36 cadeias.
- **(C)** Pontes de hidrogênio intra e intermolecular.

• Fonte: Himmel et all, 2007

Esquema de obtenção de produtos derivados das Poliooses por hidrólise ácida, a partir de xilose e manose.



POLIOSES (HEMICELULOSES)

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.**

POLIOSES (HEMICELULOSES)

5. Importância das polioses

As polioses são responsáveis por diversas propriedades importantes das pastas celulósicas. Devido a ausência de cristalinidade, sua baixa massa molecular e sua configuração irregular e ramificada, as polioses absorvem água facilmente.

Este fato contribui para o: entumescimento, a mobilidade interna e o aumento de flexibilidade das fibras, a redução do tempo e da energia requeridos na refinação de pastas celulósicas e o aumento da área específica ou de ligação das fibras.

POLIOSES (HEMICELULOSES)

- **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 e endurecem, pois aumenta o contato fibra-fibra no tecido da madeira, não deixando a água retornar quando a madeira sai da estufa ou entra em contato com uma umidade relativamente maior que a da madeira.**
- **Essa propriedade também atua na formação da folha de papel e sua secagem.**

POLIOSES (HEMICELULOSES)

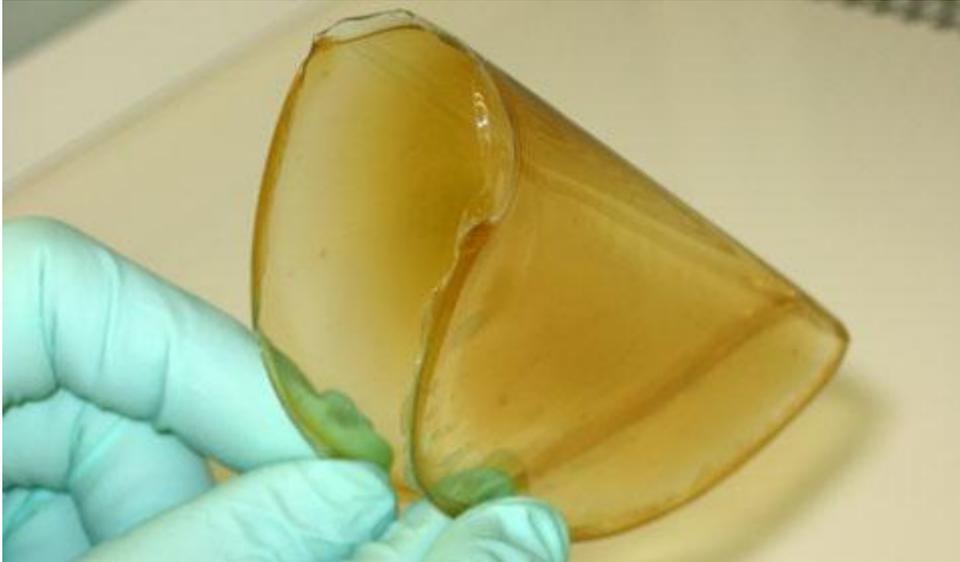
- **Quantidades extremamente altas de polioeses podem resultar em um decréscimo das propriedades de resistência a tração, não devido ao efeito de ligação, mas possivelmente devido a diminuição da resistência da fibra individual, em decorrência do decréscimo do grau médio de polimerização do sistema.**
- **A presença de polioeses é indesejável na fabricação de derivados de celulose, pois devido as diferenças na velocidade das reações, na solubilidade dos derivados correspondentes de turvação e dificuldades de filtração dos derivados de celulose, onde normalmente ocorre formação de gel.**

POLIOSES (HEMICELULOSES)

Biorefinaria

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

Interesse e Utilização



Filme flexível contendo galactoglucomananas – funcionam como ótimas barreiras para o oxigênio



Polioses extraídas de –
Liriodendron tulipifera **POPLAR**

(Shilin Cao et alli, 2012)

Interesse e Utilização



Pasta de xilanas de carvalho, potencial para produção de gel e membranas de interesse na indústria farmacêutica e na medicina.