

# **Apostilas Curso Mestrado** UFV – 1977 a 1979

# Qualidade da Madeira

Aulas teóricas, práticas, questões e provas

**Celso Foelkel** 1977 – 1979

## CONTEÚDO AULAS TEÓRICAS

- 1. Constituição química da madeira
- 2. Distribuição dos constituintes químicos na parede celular
- 3. Lignina
- 4. Carboidratos da madeira. I Celulose
- 5. Carboidratos da madeira. II Hemiceluloses. III Outros carboidratos
- 6. Extrativos da madeira
- 7. Minerais da madeira

## CONTEÚDO AULAS PRÁTICAS

- 1. Amostragem da madeira para tecnologia de celulose
- 2. Determinação da densidade básica da madeira
- 3. Um método para se determinar a relação entre lenho inicial e lenho tardio em cavacos de madeira
- 4. Processo nítrico-acético para maceração de madeira
- 5. Método para se determinar a proporção volumétrica entre os constituintes anatômicos da madeira
- 6. Método picnométrico para determinação do peso e volume específico de substâncias lenhosas
- 7. Determinação da resistência de fibras individuais
- 8. Lignina insolúvel em ácido na madeira e na celulose
- 9. Preparo da madeira para análises químicas
- 10. Experiências práticas em química da madeira e da celulose
- 11. Preparo da madeira livre de extrativos
- 12. Determinação da umidade da madeira para análises químicas
- 13. Holocelulose na madeira e na celulose não branqueada
- 14. Extrativos da madeira
- 15. Solubilidade da madeira e da celulose em NaOH 1%
- 16. Pentosanas na madeira e na celulose
- 17. Cinzas na madeira e celulose
- 18. Hidrólise ácida da madeira
- 19. Destilação da resina de Pinus

## **QUESTÕES & PROVAS**

CEMIERA	Disciplina .	TEC-330
UEV	Qualidade da madeira	Nº T.2

CONSTITUIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA

Celso Edmundo B. Foelkel

Abril, 1977

#### CONSTITUIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA

#### 1. Generalidades

O conhecimento da natureza química da madeira é de importância pois se relaciona com as exigências da aesma nos processos de produção e branqueamento da celulose. Desta forma, a química da madeira se relaciona com o melhoramen to das propriedades do papel, que é o produto final da utilização da celulose.

A fim de se saber as modificações a fazer nos processos, para otimizá-los, é preciso se conhecer a composição da madeira e as características de seus constituintes.

A parede celular das fibras de madeira consiste de três componentes principais; todos eles polímeros, a sa-ber: celulose, hemiceluloses e lignina.

Na divisão celular, as primeiras membranas formadas são a lamela média e a parede primária, ambas ricas em materiais pécticos. Durante a fase seguinte ocorre o espessamento da parede pela deposição de celulose e hemiceluloses que compõem a parede secundária. A fase que se segue é a deposição da lignina, lignificação, que se inicia nos cantos das células e se esparrama pela lamela média composta e pela parede secundária. Quando a lignificação se completa, a celula morre e o protoplasma residual forma uma camada verrugosa sobre S3.

A lignina na lamela média serve para cimentar as fibras umas às outras. Sua função na árvore é dar rigidez ao caule para que este cresça verticalmente e dar durabilidade à madeira. Obviamente, a celulose que tem alta resistência' à tração também colabora para isso. A função das hemicelulo ses é menos clara.

#### 2. Composição química da madeira

A composição elementar da madeira seca é surpreen - dentemente constante e aproximadamente:

50 %	carbono	
44 %	oxigênio .	
6 %	hidrogênio	
0,1 %	nitrogênio	
0,3 %	cinzas (material inorgâni	co)

Estes elementos se combinam para formar compostos 'químicos bem definidos, o mais importante dos quais é a celulose. Em base seca, as quantidades relativas destes grupos de compostos são as seguintes:

Celulose: 40 - 45 %

Hemiceluloses: 20 - 30 %

Lignina: 18 - 25 % Folhosas

25 - 35 4 Conifera

Extrativos: 3 - 8 %

Estes constituintes químicos podem ser agrupados em três tipos principais:

## A. <u>Substâncias que formam o esqueleto da madeira</u>

São substâncias rígidas, que se constituem em lon - gas cadeias de polissacarídeos:

# B. Substâncias que formam uma matriz que envolve o esqueleto da fibra:

Hemiceluloses Pectina

### c. Substâncias incrustantes

São substâncias que preenchem espaços vazios na parode celular:

#### Lignina Suberina

#### D. <u>Substâncias adicionais</u>

São os chamados extrativos, nome genérico dado a um grande número de compostos, solúveis em água e solventes orgânicos, muitos dos quais são aproveita dos pela indústria.

Podem-se localizar no lúmen, nas paredes celulares' e nas células parenquimatosas.

A celulose e as hemiceluloses são polímeros de açúcares simples, hexoses e/oupentoses. A celulose é constituí da por longas cadeias e é a principal responsável pela resistência do papel. As hemiceluloses são amorfas em sua maior parte, e colaboram indiretamente, como agentes colanetes, para a resistência do papel. A lignina é também um polímero, porém quimicamente muito diferente e mais complexo. Os extrativos possuem baixo peso molecular e são bastante variáveis, sendo usualmente removidos pelas operações de cozimento da madeira para produção de celulose.

Assim, para efeito de fixação de terminologia, ficam aqui definidos os seguintes termos para química da madeira:

Celulose: polissacarídeo linear, de comprimento de cadeia suficiente para ser insolúvel em água e álcali diluído à temperatura ambiente, composto somente de unidades de unidro-glucose unidas por ligação glucosídica  $\beta$ , 1 - 4, e, possuindo estrutura bem organizada.

Hemiceluloses: outros polissacarídeos celulósicos 'da madeira, incluindo as substâncias a eles relacionados como grupos acetil, uronil, etc.

Lignina: polímero aromático da madeira, constituído' de unidades de fenil propano.

Extrativos: compostos de baixo peso molecular, de vários tipos, extraíveis da madeira por água e solventes organicos, à exceção de compostos que por definição pertençam 'às hemiceluloses e lignina.

 $\underline{\text{Holocelulose}}\colon$  é a fração total de carboidratos da madeira.

Existem algumas determinações químicas que conduzem' a frações que recebem nomes especiais:

Alfa-celulose: fração dos compostos celulósicos que é insolúvel em NaOH 17,5% a 20°C.

Beta-celulose: fração dos compostos celulósicos que é solúvel em NaOH 17,5% a 20°C e é reprecipitada quando a soda é neutralizada por ácido.

<u>Gama-celulose</u>: fração que não é reprecipitada quando a soda é neutralizada por ácido .

Não existem equivalentes reais destas frações com c $\underline{e}$  lulose e hemiceluloses.

Existem autores que chamam de  $\beta$  - celulose a fração' celulose a fração que não é reprecipitada quando a soda é neutralizada por ácido.

A fração hemicelulósica é geralmente expressa em termos de pentosanas (incluem unidades de anidro-xilose e anidro-arabinose) e de hexosanas (manômeros de hexoses).

Do exposto acima observa-se que a madeira não é . um material quimicamente homogêneo. Variações na composição quí

mica das árvores são conhecidas há muito tempo, por exemplo, com a altura da árvore, no sentido medula/casca, entre le-nhos inicial e tardio, entre cerne e alburno, etc. A presença de madeira de reação também altera a composição química 'da madeira.

A natureza química da madeira é controlada tanto 'com base genética como por efeito do ambiente onde a árvore cresce. É por isso que se encontram amplas variações na composição química de madeiras da mesma espécie.

A madeira normal de coniferas e folhosas contem u -sualmente 42 $\pm$ 2% de celulose.

O teor de lignina da madeira de folhosas varia en - tre 18 e 25 %. A característica química mais importante das folhosas é o alto teor de uma xilana ácida parcialmente acetilada, que corresponde a 20 a 35 % da madeira. Folhosas con tem também uma pequena proporção (1 a 3%) da glucomanana, uma outra hemicelulose.

O teor de lignina de coniferas varia entre 25 e 35%. Quase 20 % deste tipo de madeira consiste de uma galac toglucomanana parcialmente acetilada. A xilana neste caso 'corresponde somente a 10% da madeira.

Em adição à estes principais componentes polissaca rídicos, a madeira de folhosas e coníferas contem ainda pequena quantidade de material péctico, amido e outras hemiceluloses pouco conhecidas.

O teor de cinzas raramente excede 0,5 %.

A quantidade e natureza dos extrativos varia de es pécie para outra, mas: são sempre mais abundantes no cerne que no alburno.

•		<del></del>
CENIBRA	Disciplina .	TEC-330
UFV	Qualidade da madeira	. No T.3
		. 144 - 2

DISTRIBUIÇÃO DOS CONSTITUINTES QUÍMICOS NA PAREDE CELULAR

Celso Edmundo B. Foelkel

#### DISTRIBUIÇÃO DOS CONSTITUINTES QUÍMICOS NA PAREDE CELULAR

#### 1. GENERALIDADES

Os componentes químicos da parede celular não são  $\underline{u}$  niformemente distribuídos ao longo da parede. Esta informação era conhecida há muito tempo porém até há pouco falta vam dados quantitativos por causa das análises de difícil 'realização.

Sabia-se que todos os tipos de madeira tinham uma composição química elementar aproximadamente semelhante. Sa bia-se também que polissacarideos se formavam primeiro e a lignina ocupava posteriormente espaços vazios na parede celular. O problema que se encontrava era se obter a separa - ção das paredes e camadas de paredes para análise.

Bailey em 1936 foi quem primeiro realizou análises em material separado de paredes celulares de árvores. As camadas analisadas foram M + P (lamela média composta), que foram obtidas por microdissecação em cortes transversais de madeira de "Douglas fir" (Pseudotsuga menziesii).

Os resultados obtidos por Bailey foram:

Não foi detectada celulose mas o foram pectina e hemiceluloses na lamela média (M). A madeira analisada tinha um teor de lignina bruto entre 30 a 40 %.

Hoje existem diversas técnicas para se separar M + P da madeira, para análises, a saber:

<u>Técnica 1</u>: Selecionar regiões de crescimento que só contenham M + P. Técnica 2: No período de crescimento favorável, o câm - bio fica bastante ativo e atinge a 20 ou mais camadas de células de espessura. A remoção ' do câmbio, com apenas a lamela média composta, fornece o material para análise.

Técnica 3: M + P se mostra de cor preta quando o corte da madeira é visto sob luz polarizada. Isso se deve à orientação ao acaso das microfibrilas. A separação destas regiões escuras das regiões brilhantes (S<sub>1</sub> e S<sub>2</sub>) é um método demorado e se denomina técnica de Meier.

Pelo uso das duas primeiras técnicas apenas! temos a composição de M + P jovem, antes do estágio da lignificação. A separação de M + P em conjunto é o máximo que se tem conseguido. É praticamente impossível com as técnicas disponíveis separar-se uma da outra experimental mente.

Trabalhos recentes têm confirmado a grande. concentração de lignina na lamela média composta e que esta concentração diminui nas camadas da parede secundá - ria.

Embora a lamela média não possua celulose por falta de microfibrilas, M+P já a possui, embora em  $p\underline{e}$  quena porcentagem.

Algumas análises mais recentes em M+P tem mostrado a presença de proteinas, xilanas, glucomananas, celulose, amilóide, galactoarabinoses, etc.

A presença de cinzas é também alta em M + P.

QUADRO 1 : Composição química de M + P em madeira de folhosa, exceto lignina

	Teor de	90
	- Cinzas	10
	- Proteina	4
•	- Pectina	44
•	- Xilana	1.4
	- Glucomanana	1
	- Celulose	27

Quadro 2 : Composição química de M + P em madeira de conífera: açúcares fracionados

Teor de	ફ
- Galactose	18
- Glucose	4 4
- Manose	5
- Arabinose	23
- Xilose	10

A análise das camadas da parede secundária foi tam bém por muito tempo tentada sem sucesso. Com a técnica de Meier da luz polarizada tornou-se possível ir-se separando camada por camada conforme apresentado a seguir:

الرائي المحا

*\** 

$$M + P$$
 $M + P + S_1$ 
 $M + P + S_1 + S_2$ 
 $M + P + S_1 + S_2 + S_3$ 

A fim de se saber a composição de cada camada tem-se que subtrair resultados, como por exemplo:

$$\left( \scriptsize M + P + S_1 \right) - \left( \scriptsize M + P \right) = S_1$$

É um método aditivo e com isso se perde precisão.

Meier dedicou-se principalmente ao estudo de traqueidos de lenho tardio de "spruce" (<u>Picea sp</u>). As suas primeiras determinações diziam respeito à relação em es - pessura das diversas camadas, assim obtidas para o tra - queido:

A seguir Mèier determinou a seguinte compos $\underline{i}$  ção para carboidratos nas diferentes camadas em madeira de coniferas:

1	Galactana	•	•	•	•	•	•	•	٠	30	ક	
M + P	Arabinana	•								30	ક્ર	
• •	Celulose	•	•			•	•	•	•	30	용	
•					•							
·	Xilana .	•		•	•	•	•	•		20	કુ	
$s_1$	Glucomana	•	•	•	•		•	•		20	ક્ર	
	Celulose			• ,	•	•	•		•	60	ક્ર	
•		. *										
	Xilana								•	10	ક	
s <sub>2</sub> .	Glucomanar	ıa	•	•	•	•	•	•		30	용	
	Celulose			•						60	ક	

Xilana . . . . . . 50 %

Glucomanana . . . . 20 %

Celulose . . . . . . . . . . . 20 %

Observe-se o baixo teor de celulose que a camada  $S_3$  contem.

Os estudos no sentido de se analisar as composições químicas da parede celular levaram à seguinte indagação: Terão os raios mesma composição química que as fibras e traqueidos?

Harlow foi um dos primeiros a tentar isolar os raios dos traqueídos em coníferas e analisá-los separadamente. A separação é fácil, baseada no fato que as diferenças 'em dimensões são enormes. Uma tela de 300 malhas é suficiente para separar ambos os elementos em material macerado. Estas diminutas células de raio exercem importante papel na qualidade da celulose. Seu teor exagerado é prejudicial à fabricação do papel.

Em geral observou-se que os raios possuem um al to teor de lignina. Em <u>Pinus sylvestris</u> observou-se a seguin te composição para raios e traqueidos:

	Traqueidos	Raios
•		
Celulose	40	31
Lignina	30	40
Galactoglucomanana	18	12
Xilana	12	17

#### 2. DISTRIBUIÇÃO DA LIGNINA

O teor de lignina na madeira está por volta de 30 % para coníferas e 20% para folhosas. A lignina aparece concentra da na lamela média, numa forma compacta, e, numa forma poro -

sa, na parede secundária.

O conhecimento da distribuição da lignina é de importância pois é este composto que a indústria papeleira procura separar, preservando o restante dos polímeros (carboidratos).

As técnicas para estudo da distribuição da lignina na parede celular podem ser divididas em:

### Técnica 1 : Coloração

Existem corantes específicos para a lignina como o floroglucinol + HCl e a safranina.

#### Técnica 2 : Microscópio eletrônico

Pelo uso de um fixador, o  $KMn0_4$ , a lignina é oxidada e o manganês é reduzido a  $Mn0_2$ , o que pode ser observado ao microscópio eletrônico.

#### Técnica 3 : Absorção no ultravioleta

A lignina é o único composto da madeira que tem absorção preferencial na faixa ultravioleta, tendo um pico a 280 nm.

O maior problema do método é que as formas de lignina absorvem luz UV diferentemente. Guaiacil-lignina tem uma absorção em UV quatro vezes maior que Siringil lignina. A técnica não serve para comparações entre coníferas e folhosas, pois indicaria sempre um valor muito pobre em lignina para a madeira de folhosa.

#### <u>Técnica 4</u> : Remoção dos carboidratos

Pela remoção dos carboidratos fica um esqueleto de lignina remanescente que pode ser analisado no microscópio eletrônico. Existem algumas maneiras para se remover os carboidratos. Harlow em 1920 sugeriu ácido sulfúrico concentrado, porém este produto causa um grau severo de dis-

torsão. O desejável é que o produto químico destrua o carboi - drato, não ataque a lignina e não inche o material. Em Madison, USA, no Forest Products Laboratory, foi testado com sucesso o ácido fluorídrico a 80 %, para coníferas. Este ácido infeliz - mente não é bom para folhosas porque dissolve uma parte da lignina.

Outra forma de remoção de carboidratos é a técnica enzimática. Existem microrganismos (fungos) que penetram na madeira, alimentam-se dos carboidratos e deixam o esqueleto da lignina. Um fungo muito popular para isso é o Merilius lacry mans.

#### Técnica 5 : Auto-radiografia

Consiste em se tratar a lignina com trí - tium (H<sup>3+</sup>) e após impressão na placa fotográfica de prata, observar-se ao microscópio eletrônico.

Através destas técnicas foi possível verificar como a lignina se encontra distribuída na parede celular.

As primeiras tentativas de se estimar o teor de lignina na lamela média foram feitas por Ritter e Harlow em 1925. Estes autores afirmavam que 70 % da lignina total da madeira de confera estava localizada em M+P.

Em 1936, Bailey determinou a concentração da lignina 'em M + P como sendo igual a 70 %. Os dois valores são iguais , porém, os significados de ambos são bem diferentes.

Lange em 1947, estudando a concentração da lignina de Picea sp ao longo da parede encontrou 10-20% nas proximidades' do lumen e 60-90% na lamela média, sendo que o maior decréscimo ocorria na parede secundária. Em média a concentração de lignina na parede celular era de 16% e na lamela média de 73%.

Berlyn & Mark determinaram que o volume ocupa do por M + P na maioria das madeiras de conferas correspondia a 12 %.do volume polícido 2002.

Admitindo-se uma madeira com 30 % de lignina o máximo de lignina em peso que poderia ser colocada em M+P seria:

$$\frac{12}{30}$$
 x 0,9 = 36 %

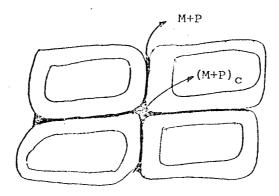
Logo não existe espaço suficiente em M + P pa ra comportar 70 % da lignina da madeira.

Admitindo-se que a concentração da lignina em M + P seja de 70 %, teríamos na mesma, em média, 25,2% da lignina total da madeira.

Concluindo: Menos de 36 % da lignina total da madeira de coniferas se concentra em M + P e em geral , por volta de 25,2 %.

É porém na lamela média que temos a maior con centração de lignina na parede celular.

A lignina que se forma na célula em períodos mais avançados no desenvolvimento da mesma, inicia sua forma ção nos cantos onde diversas células se encontram e depois tem sua distribuição espalhada por toda a parede celular . Nestes cantos a concentração da lignina atinge de 85-100 % .



Esta região onde é máximo o teor de lignina é chamada de (M + P)c. Ela corresponde à verdadeira lamela média, pois não contem carboidrato e não engloba nenhuma parede celular.

Goring em 1970, estudando a distribuição da lig nina em lenhos inicial e tardio de madeira de conífera encontrou:

Lenhos	In	icial			Tardio	
Camadas	(M+P)	(M+P) <sub>C</sub>	S.	(M+P)	(M+P) <sub>C</sub>	S
Concentração de lignina (%)	50	85	23	60	100	22
% de lignina do total	. 16	12	72	10	8	82

Parte da lignina é removida e parte permanece 'na fibra durante o cozimento. Assim é importante se conhecer 'também a distribuição da lignina nas camadas da parede secundária.

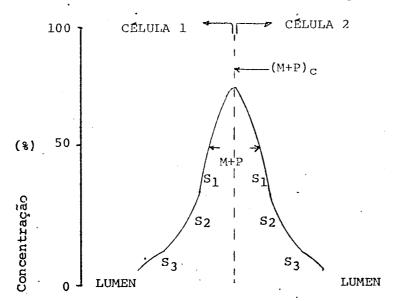
Neste particular existem muitas controvérsias e os resultados são aproximadamente os mesmos para coniferas e folhosas.

Em média se admite o seguinte:

Car	nad	<u>a</u>									Concer	ntração
(M	+ :	P) <sub>C</sub>				•		٠		٠	80	9
M	+	P	•	•			•		•	•	50	90
	S				•			•			25	8
	a)	$s_1$	•						•		40	ક
	b)	$s_2$	•	•			•				15	%
	c)	$s_3$	•		•	٠			•	,	5	ુ

As vezes a concentração da lignina em  $s_3$  é detectada como muito alta. Persiste porém a dúvida que realmente seja lignina os materiais estranhos em  $s_3$ . Talvez se constitua, em extrativos de difícil remoção.

A distribuição relativa da lignina na parede celular quando expressa em gráfico seria da seguinte forma:



#### 3. DISTRIBUIÇÃO DOS CARBOIDRATOS

. Na lamela média verdadeira a celulose ce en -contra ausente. Além dos 14 % de pentosanas e 71 % de lignina, em M + P, já existem também pectina, proteínas, cinzas, algumas hexosanas e uma pequena quantidade de celulose.

A concentração absoluta de lignina na parede' celular decresce de M + P para  $S_3$ , aumentando assim a concentração relativa de carboidratos na mesma direção. Entretanto a distribuição de massa de material carboidrato (holocelulose) nas paredes é relativamente constante.

As concentrações dos diferentes constituintes do grupo dos carboidratos na parede celular são as seguintes:

Camada	Celulose (%)	Hemiceluloses (%)
Р	10	20
sı	35	. 25
$s_2$	55	30
s <sub>3</sub>	. 55	40

#### 4. DISTRIBUIÇÃO DE EXTRATIVOS E MINERAIS

O teor de cinzas da madeira, em geral ao redor de 0,3%, indica a quantidade dos constituintes minerais da mesma, tais como metais e sílica. Tem-se demonstrado que estes se localizam predominantemente na lamela média.

Os extrativos, ou seja, compostos solúveis em água e solventes orgânicos, são concentrados nas células parenquimatosas e nos canais de resina e de goma.

CRNHESA	Disciplina .	TEC -330
CHEEN	Qualidado da madeira	NO T.4

L I G N I N A

Celso Edmundo B. Foelkel

#### LIGNINA

#### 1. INTRODUÇÃO

A lignina é o mais complexo dos constituintes da madeira, ocorrendo em teores de 15 a 35 % na madeira, distribuindo-se na parede celular e na lamela média. Na parede celular ela forma uma matriz com as hemiceluloses, embebendo as microfibrilas de celulose. Na lamela média ela colabora para manter as fibras unidas e dá resistência e rigidez à madeira.

A lignina é um produto do metabolismo da planta, sendo depositado pelo protoplasma da célula lenhosa jovem na parede celular. Quando o processo de lignificação se encerra geralmente ocorre a morte da célula.

A lignina é também um polímero, porém mantem diferenças fundamentais com os carboidratos polímeros da madeira:

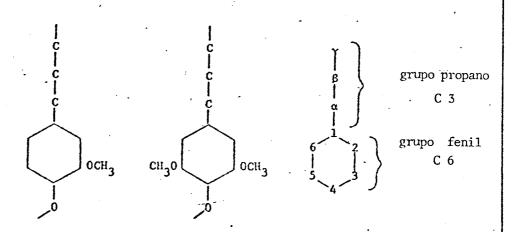
- a. É um composto predominantemente aromático. Além dos taninos que são compostos ocasionais, a lignina é o único polímero aromático ' da madeira.
- b. É um composto amorfo e relativamente instavel quimicamente.
- c. É altamente irregular na sua estrutura e constituição molecular.
- d. É extremamente reativo e sujeito a reações de condensação, o que dificulta o estudo de sua estrutura em razão dos problemas para seu isolamento na forma nativa.

A lignina é provavelmente o composto menos desejável na madeira para celulose. Isso porque ela dá origem a compostos coloridos que escurecem o papel. Por esta razão, quando se separam as fibras das matérias-primas para se obter celulose, deve-se remover ou modificar a lignina. A remoção da lignina infelizmente não é totalmente seletiva. A melhor qualidade obtida com sua maior remoção é acompanhada por uma perda de rendimento em celulose.

Então, o processo de deslignificação deve ser economicamente balanceado.

A lignina é um polímero tridimensional de natureza a-

romática, com alto peso molecular, constituído de unidades de fenil - propano, designadas  $C_3$  -  $C_6$ , unidas por ligações C-O-C e C-C, e com diferentes teores de grupos metoxílicos no anel benzênico, dependendo do tipo de madeira.



Até hã vinte e cinco anos atrãs a lignina era um material de qual dade pouco conhecida. Por volta de 1947 observou-se que a lignina era um material bastante complexo e sua estrutura foi elucidada pelo uso de raios infra-vermelho e radiações ultra-violeta.

A lignina está presente em todas as plantas terres tres em alta porcentagem, porém não ocorre nas plantas marítimas. Nas
folhosas ela está presente na proporção média de 17 a 25 %, enquanto
nas coniferas de 28 a 36 %. Em madeiras anormais chega a 41 %. As folho
sas tropicais possuem mais lignina que as folhosas de regiões tempera das. Nas madeiras de folhosas dos trópicos o teor de lignina atinge
30 % em média.

O nome lignina foi proposto por Anselme Payen, sendo derivado do latim lignum = madeira.

No xilema a lignina apresenta importante papel no intrincado transporte interno de água pois ela decresce a penetração da água para dentro e ao longo das paredes celulares. Ela também oferece proteção ao ataque de microrganismos.

Como or precurious abavosam a porude?

20 noch & Boco Rizam and Ringimes?

3) Methor explanação roba a chilabana de legime ra Carla de legime ra C

### 2. O PROCESSO DE LIGNIFICAÇÃO NAS CELULAS

A origem da lignina nas plantas tem sido objeto de inúmeras investigações. No passado as técnicas para se acompanhar a lig nificação e a distribuição da lignina nas paredes celulares era através do uso de corantes específicos. Entretanto estes métodos não conduziam a resultados muito precisos, e recentemente foram desenvolvidos metodos químicos e biofísicos que podem ser melhor usados para dar com precisão a distribuição da lignina na parede celular. Embora mais precisos, estes métodos sofisticados, que envolvem microscopia no ultravioleta e microscopia eletrônica, vieram confirmar as observações mais antigas feitas com a técnica da coloração diferencial. Porém estas técnicas mais novas vieram mostrar muitos novos pontos no processo de lignificação da madeira.

Conforme ja discutido anteriormente, o processo de lignificação passa a ocorrer quando a célula parou de crescer tanto em comprimento e largura como em espessura da parede. WARDROP, 1957, suge riu que o processo de lignificação faria parte de um mecanismo de limitação nas células em diferenciação, pela ação metabólica do protoplasma, governada por hormônios como a auxina.

Importante fenômeno a se observar no processo de lignificação é que a deposição de lignina é seletiva, iniciando-se em (M + P)<sub>C</sub>. Parece que esta deposição seletiva está relacionada com o progressivo afastamento do citoplasma da parede. O citoplasma e a pare de primária estavam intimamente associados durante a expansão em super fície da parede primária. Com o desenvolvimento da parede secundária e les se tornaram mais afastados. Nos cantos das células, onde o afastamento ocorre primeiro, ocorre primeiro a lignificação. Da mesma forma, a lignificação das fibras adjacentes a células vivas de parênquima é atrasada.

Parece existir também uma associação do processo de lignificação com a presença de hemiceluloses na parede celular. Os precursores da lignina, encontrando certas hemiceluloses se unem a elas . Isso ocorreria inicialmente em  $(M+P)_{\mathcal{C}}$  e devois em M+P.

Os primeiros sinais de lignificação so ocorrem após o crescimento em superfície da célula e o início do espessamento secun

dário. Os precursores da lignina são primeiramente observados em (M+P)<sub>C</sub>. Entretanto, a lignificação não ocorre simultaneamente e na mesma posição para todas as células. Pressupõe-se existir individualidade para cada célula na sua lignificação.

O processo de lignificação, embora se inicie cedo é bem atrasado em relação à formação de carboidratos. Quando se completa o espessamento da parede secundária, a lignificação está apenas confina da aos cantos das células. A seguir passa a ocorrer a lignificação dentro da parede secundária.

Existem investigações mostrando que a lignificação ocorre apenas no período de crescimento ativa da árvore.

As seguintes teorias quanto a origem da lignina na parede celular tem sido apresentadas:

- a. A lignina se forma na propria parede celular, por modificação de outros constituintes da parede. Parece evidente atualmente que isso não ocorre e que a teoria era errônea.
- b. Um precursor da lignina e formado no câmbio e se difunde centripeta e centrifugamente e e incorporado nas células em diferenciação no xilema e floema respectivamente (Klason, 1932). Somente as células fisiologicamente aptas transformariam o precursor em lignina.
- c. A lignina ou seu precursor originar-se-ia na propria celula em diferenciação e seria a seguir incorporada à parede celular (Siegel).

A teoria de Klason, desenvolvida posteriormente por Freudenberg, demonstra a presença de coniferina na região cambial de ginospermas e siringina na de angiospermas. Coniferina por ação de ênzimas (glucosidases e peroxidases), seria transformada em álcool coniferil e depois em substâncias próximas à lignina.

Estes precursores da lignina podem ser detectados nas regiões meristemáticas. Estas indicações suportavam a teoria de que os precursores da lignina seriam de origem meristemática.

Entretanto a teoria de Siegel mostra algumas evidên - cias e não pode ser abandonada, merecendo mais estudos. É possível que ambas ocorram simultaneamente.

'Existe também uma relação intima entre o processo de lignificação e fatores ambientais. Por exemplo, a formação de madeira de compressão é uma resposta ao meio adverso e nesta o processo de lignificação é prolongado. Isso suporta a teoria de que a transformação 'de precursores em lignina está sob controle hormonal.

O processo de lignificação é um processo vital, não passivo, que depende não somente do suprimento de um ou mais precursores, mas da natureza das células e das paredes celulares onde os precursores aparecem.

A maior parte dos progressos recentes na química da lignina se deve ao fato de que a sua biossíntese foi elucidada, princi palmente pelo trabalho de pesquisadores como Freudenberg, Adler, Erdtman, Kratzl, Neish e Nord. Freudenberg apresentou toda a evidência de sua teoria quando sintetizou lignina em laboratório.

A biossíntese da lignina pode ser dividida em duas fases: a síntese de um precursor aromático e a polimerização deste até lignina.

Compostos aromáticos são formados na natureza pela transformação ou de ácido acético ou de ácido shiquímico. Para a lignina apenas o último modelo ocorre.

A partir dos açúcares formados pela fotossíntese origina-se o ácido shiquímico, o qual por ação enzimática se transforma ' em álcool coniferil.

O álcool coniferil pode ser polimerizado, mesmo em <u>la</u>boratório, para lignina.

De acordo com a teoria de Freudenberg, existe uma substância no câmbio, coniferina, que é translocada centripetamente até a célula do xilema em desenvolvimento. A coniferina, por ação da p-glu cosidade é hidrolisada para glucose e âlcool coniferil. A peroxidase ' provoca então a polimerização do âlcool coniferil para lignina.

Os álcoois conhecidos pela designação genérica de coniferil podem ser de três tipos: trans I coniferil alcool

trans II sinapil alcool

trans III p-coumaril álcool

trans I coniferil álcool

trans II sinapil álcool
ou
trans II siringil álcool

trans III p- coumaril álcool

A fórmula proposta por Freudenberg para coniferina e siringina seria:

R = H (XXXVIII)

 $R = OCH_3$  (XXXIX)

Coniferina

**S**iringina

#### 3. ESTRUTURA QUÍMICA DA LIGNINA

A determinação da estrutura química da madeira tem sido um problema de difícil solução devido aos problemas de isolar a lignina na forma como ela se encontra no vegetal (protolignina). Os produtos obtidos pelos métodos de isolamento disponíveis costumam apre sentar reações secundárias, não mais mantendo as características originais.

Alguns autores propoem o nome de hololignina ao grupo de substâncias extraídas da madeira como lignina. Esta hololignina seria uma mistura de lignina propriamente dita e hemiligninas.

As hemiligninas são compostos de baixo peso molecular formados por unidades de fenil propano, similares à lignina. Não estão ligados à lignina nem aos polissacarídeos. Seriam extrativos da madeira, alguns dos quais solúveis em álcool-benzeno.

#### 3.1. Métodos de isolamento da lignina

Existem diversos métodos para isolar a lignina porém todos eles causam alterações estruturais em sua molécula.

São os seguintes os procedimentos para se isolar a lignina:

#### a. Isolamento por extração:

a lignina é solubilizada e extraída por solventes especiais, que porém não conseguem extraí-la totalmente. Pode-se aumentar a eficiência de remoção através da moagem da madeira ou do ataque microbiológico da mesma.

Os métodos mais importantes que se utilizam deste procedimento são o método de Braun e o de Bjorkman.

Metodo de Braum (Braum's native lignim) : A lignina é obtida por extração com etanol, quando uma pequena fração da mesma se dissolve.

Método de Bjorkman (milled wood lignin): A madeira é moída em um moinho de bola vibratório e a seguir o pó muito fino é extraído 'com solventes especiais em estágios diversos. A moagem é suave , chegando a tomar quatro semanas. Por este método os constituintes' químicos não se alteram químicamente. A extração é feita inicialmente com água, com tolueno e com dioxano e água (9:1). O material é filtrado, evaporado, dissolvido em ácido acético e precipitado em água. O resíduo deve ter cor branca e se isso não ocorrer' é porque ocorreu alteração na estrutura. Este resíduo contem 2 a 8 % de carboidratos. O terceiro passo é tratar o resíduo que é extraído usando-se DMFA ou DMSO.

O rendimento final em lignina é baixo porém a 1 ignina obtida é mui to próxima à real. Seu peso molecular é de 11000 por este método.

Pew resolveu tratar o pó fino obtido pela moagem com enzimas que destruiriam os carboidratos e preservariam a lignina. O rendimento é maior porém o método não é de muito sucesso.

Métodos de produção de celulose : Utiliza-se os agentes de deslig nificação dos processos comerciais para remover a lignina. São métodos não seletivos porém econômicos. A lignina tem forma nuito alterada.

#### b. Isolamento como residuo:

Os polissacarideos são removidos da madeira livre de extrativos 'deixando como resíduo uma maior parte da lignina livre de extrativos.

Método de Nord: Nord utilizou fungo ("Brown rot") para atacar e destruir os polissacarídeos deixando a lignina. A lignina aqui não é muito modificada, mas tem certas alterações químicas. O rendimento em lignina é alto, atingindo 20 %.

Método de Purves : Utiliza-se de HIO<sub>4</sub> para remover os carboidratos. O resíduo é claro após lavagem com água a quente. Entretanto estes ácidos costumam atacar também a lignina causando desmeto xilação.

A técnica não tem valor por causa desta ação de degradação.

#### c. Isolamento como derivado

A madeira é tratada com produtos químicos que reagem com a ligni na e formam derivados solúveis que podem ser separados dos car boidratos

Em todos os métodos de isolamento da lignina deve-se trabalhar 'com madeira livre de extrativos pois estes podem-se condensar com a lignina e serem removidos juntos com ela no seu processo de isolamento.

#### 3. 2 A estrutura da lignina

Existem diversos métodos para se determinar a estrutura da lignina, entre eles destacando-se:

- a. análise da composição elementar da lignina obtida por diferentes técnicas de isolamento em diferentes vegetais;
- b. determinação dos grupos funcionais característicos;
- c. comparação das reações da lignina e cinética dessas reações com substâncias padrões;
- d. comparação do espectro de absorção da lignina com substâncias padrões;
- degradação da lignina e análise dos produtos obtidos;
- f. sintese de polimeros semelhantes à lignina a partir de precurso res.

Hoje não existem dűvidas que a lignina é composta de  $C_3$  -  $C_6$  grupos, sendo que em sua composição elementar ocorrem apenas carbono, hidrogênio e oxigênio. A composição elementar varia com o método de isolamento e com a espécie vegetal.

Admite-se como resultados médios os seguintes:

Elementos	Coniferas	Folhosas
C	63 - 67 %	59 - 60 %
H .	5 - 6 %	6 - 8 %
0	27 - 32 %	33 - 34 %

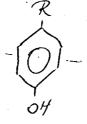
Consequentemente nota-se que a lignina de coniferas e folhosas apresenta estrutura molecular diferente.

A base estrutural da lignina é o grupamento fenil propano porém existem ligados ao anel benzênico um número variável de grupos motoxílicos e hidroxilas.

Os três principais tipos de estruturas fundamentais da lignina são:

guaiacil propano

siringil propano



p - hidroxi benzil ou

p - hidroxi fenil propano

As ligninas presentes nos vegetais apresentam os seguintes radicais:

Coniferas : guaiacil + p-hidroxi benzil

Folhosas : guaiacil + siringil

Monocotiledôneas : guaiacil + siringil + p-hidroxi benzil

A maioria das folhosas contem 2 unidades guaiacil para 3 unidades siringil. É possível separar-se madeiras de coníferas de folhosas pela reação de Maule. Esta consiste em se tratar a madeira com cloro e depois embebê-la em amôniaco.

A madeira que contem apenas guaiacil torna-se marron , enquanto a que contem siringil toma uma cor vermelha profunda.

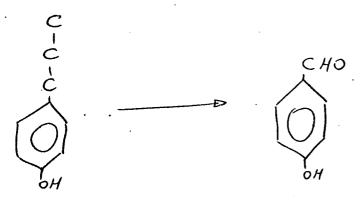
Outra forma de se identificar madeiras de coníferas e de folhosas pela lignina é oxidar a madeira com nitrobenzeno-álcali sob pressão.

A lignina se fragmenta em frações.

$$\begin{array}{c} C \\ C \\ C \\ C \\ CH_3O \\ OCH_3 \\ OH \\ Siringal deido \\ \end{array}$$

A separação pode ser feita gustativamente. Vanilina tem um gosto típico enquanto siringaldeído não tem gosto algum.

Em monocotiledôneas, por ação da oxidação com nitrobenzeno-álcali forma-se p-hidroxi-benzaldeído.



p - hidroxi benzil

p - hidroxi benzaldeido

Resumidamente a estrutura da lignina seria:

1

# 3.3. <u>Grupos funcionais</u>

# 3.3.1 Grupos metoxílicos (OCH<sub>3</sub>)

É o grupo mais característico da lignina, embora ocorra também em hemiceluloses.

De uma maneira geral, a lignina de coniferas apresenta 16 % de OCH<sub>3</sub> (0,95/unidade de fenil propano) e a lignina de folhosas ' 22 % (1,4/unidade de fenil propano).

# 3.3.2 Grupos hidroxilas (OH)

Representam cerca de 10 % do peso da lignina (1,1/unidade de fenil propano). Estes grupos são de natureza fenólica e alcoólica.

#### 3.3.3. Outros

Ocorrem também grupos carboxílicos (COOH) em torno de 0.05/unidade de fenil-propano e grupos carbonilos (CO), entre 0.1 a 0.2/unidade de fenil-propano.

# 3.4 <u>Ligações intermonoméricas e detalhamento de alguns</u> grupos funcionais

As unidades básicas da lignina se unem formando certos grupos característicos.

A primeira questão que surge no estudo dos grupos que compõem a lignina é : Quantas estruturas possuem grupo fenólico livre ? Quantas o possuem combinado ?.



grupo fenólico livre

それのことが、 なりのでは、 東州のの大田県

#### grupo fenólico combinado

 $\mbox{Existem diversas maneiras de se determinar se o gru-po fenólico \'e livre ou combinado.}$ 

# a. <u>Titulação com álcali</u> (potenciométrica)

Este método é falho porque é afetado pelos grupos carboxílicos presentes na estrutura da lignina.

#### b. Tratamento com diazometano

#### c. Oxidação por HIO4 (método de Adler)

A reação é quantitativa, podendo-se determinar ou o metanol ou a ortoquinona (por cromatografia)

Todos os três métodos trazem a conclusões semelhantes: "Dentre as unidades fenólicas 33 % delas possuem grupo OH fenólico li -vre. As unidades restantes são eterificadas. (67 %)."

# 3.4.1 <u>Unidades condensadas com grupo fenólico livre (ligaçõ-</u> es carbono-carbono)

Das unidades que possuem grupo fenólico livre, a metade é condensada em carbono 5, e a outra metade é livre em C5. As ligações carbono-carbono são muito resistentes à degradação química, o que dificulta a quebra de molécula de lignina.

ligação difenil (ocorre em proporção de 12 %)

ligação 9-5
(ocorre em proporção de 4 % )

As unidades livre em C5 são unidas em  $\propto - \propto$  ou em  $\beta - \beta$ .

3.4.2

Unidades condensadas no grupo fenólico (ligações de eter) e legações de eter

As ligações mais comuns são do tipo  $\beta$ - 4 e pprox -alquil

ligação ≪ - alquil

C OCH3.

ligação ≪ -4 aril

3

#### 3.4.3

# Grupos carbonilos

Os grupos carbonilos estão presentes em 20 % das unidades de guaiacil propano. Ocorrem nos carbonos  $\propto$  ,  $\int^3$  ou  $\int$ .

$$H \circ \bigcirc C = C - C \cap H$$

1 8

Esta unidade é a responsável pela maioria das reações de cor da lignina

3 %

1 %

打

3.4.4 Grupos alcoólicos

3.4.5 Grupos. 

✓ - OR

Para esta unidade podemos ter um grupo fenólico 1ivre ou combinado e um oxigênio no carbono ≪ livre (hidroxila) ou com binado (éter).

Temos assim as seguintes alternativas para a estrutura:

I : grupo fenólico livre

(5%): grupo ≪ -OH (livre)

II : grupo fenólico combinado

(15%): grupo  $\propto$  -OH (livre)

III : grupo fenólico livre

(10%): grupo ∞ -OC (combinado)

IV : grupo fenólico combinado
(13%): grupo ≪ -OC (combinado)

A reatividade durante os processos de produção de celulose decresce de I para IV.

#### 3.4.6 Fenil coumaran

$$C = C - C H_2 O H$$

$$H C$$

$$H C$$

$$Alcool dihidrodiconiferil ou ou fenil coumaran$$

## 3.4.7

## Pinoresinol

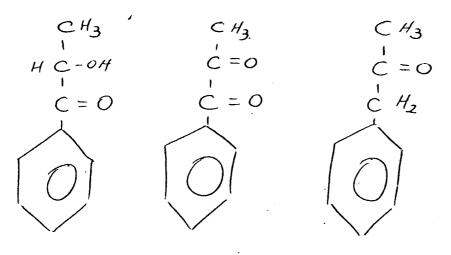
É uma estrutura muito bem ligada que ocorre na molécula de lignina.

$$H_{2}C$$
 $CH_{3}$ 
 $HC$ 
 $CH_{2}$ 
 $CH_{3}$ 
 $CH_{3}O$ 

pinoresino1

3.4.8 Aril-glicerol \( \beta\)-aril \( \text{\text{eter ou guaiacil glicerol } \beta\)-coniferil \( \text{\text{\text{eter}}} \)

Quando se trata esta estrutura com HC1 promove-se desidratação e quebra na ligação de éter. A reação continua e formam-se o que se chama de cetonas de Hibbert.



## PROPRIEDADES DA LIGNINA

A lignina, conforme se encontra na madeira, é uma substância sem cor e amorfa. Seu espectro no ultra-violeta mostra um pico de absorção a 280 nm. O peso molecular da lignina é indeterminado.

O peso molecular de ácido lignosulfônicos produzidos pelo processo sulfito tem variado de 260 a 50 milhões. A lignina de Bjorkman tem peso molecular de apenas 11000.

Alguns autores consideram que existe apenas uma molécula de lignina dentro da árvore, visto que ela é um polímero desordena do, tridimensional, que forma uma rede contínua na árvore.

A lignina é hidrofóbica, mas como ela possui muitos grupos OH ela não é totalmente fóbica à água.

Existem inúmeras evidências de que a lignina ocorra na madeira unida a carboidratos, especialmente hemiceluloses. Há correntes de investigadores que porêm afirmam que o fenômeno não passa de simples incrustação.

A lignina mostra reações coloridas com certas substân cias, o que facilita a sua identificação e o estudo de sua distribuição. Os principais corantes da lignina são o floroglucinol + HCl (dá cor ver melha em presença de lignina) e a safranina verde rápida (de verde torna vermelha na presença de lignina).

#### 5. DETERMINAÇÃO DA LIGNINA

O método mais tradicional, embora não o mais exato , é o método de Klason. A madeira é tratada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72 % durante duas horas. A seguir dilui-se e faz-se a ebulição durante algumas horas. O resíduo, de uma cor escura, é pesado como lignina. O processo é correto para coniferas mas para folhosas, existem entre 10 a 15 % da lignina que é solúvel no ácido. Logo, o método não dá resultados corretos, especialmente para eucaliptos.

A concentração do ácido é muito importante. Concentrações altas, maiores que 80 % condensam a lignina enquanto concentrações menores que 65 % não hidrolisam os carboidratos.

Outro método, mais preciso, mas de difícil realização, é o método desenvolvido no Forest Products Laboratory, que é recomendado para madeiras de folhosas. Consiste na dissolução completa da madeira em brometo de acetila. A seguir mede-se a absorbância a 280 nm e determina-se a concentração de lignina comparando-se com padrões.

#### 6. <u>REAÇÕES DA LIGNINA</u>

A reatividade da lignina tem sido intensivamente estudada por dois motivos: elucidar sua estrutura química e descobrir as suas reações nos processos de cozimento e branqueamento.

As principais reações que ocorrem durante os processos ácidos são: sulfonação, hidrólise ácida e condensação em meio ácido. Para os processos alcalinos ocorrem preferencialmente mercaptação, condensação alcalina e hidrólise alcalina. Tanto nos processos ácidos como alcalinos ocorrem reações que conduzem a compostos coloridos. Estas reações são de interesse para os processos de branqueamento. Reações que ocor

rem durante o branqueamento são: halogenação e oxidação.

## 6.1 <u>Sulfonação</u>

Ao se tratar a madeira com soluções ácidas de bissul-fito e sulfito, ocorre uma combinação entre a lignina e estes ions con duzindo à formação de lignossulfonato, o qual toma a forma de ácido 'lignossulfónico em meio ácido.

$$C \qquad COH \qquad H_2COH \\ CH_2 \qquad HCHSO_3 \qquad CHSO_3 \qquad CHSO_3 \qquad CHSO_3 \qquad CHSO_3 \qquad OCH_3 \qquad OCH_3 \qquad OH$$

No caso de se ter um licor bissulfito de sódio, have - ria a formação de lignossulfonato de sódio.

Normalmente a sulfonação ocorre no carbono pprox . Os compostos formados são solúveis no licor de cozimento.

Em condições drásticas de reação, durante a sulfona - ção ocorrem quebras de ligações de éter e de ligações carbono-carbono ' na molécula de lignina.

#### 6.2 Hidrólise ácida

A lignina é relativamente resistente à hidrólise ácida. A hidrólise entretanto não causa nos derivados suficiente hidrofilicidade para que estes sejam solubilizados.

A hidrólise da lignina pode ser efetuada por outros 'solventes além da água. Hidrólise com álcoois recebe a denominação de alcoólise, com etanol, etanólise, com ácido, acidólise, por sulfito ou bissulfito, sulfitólise, etc.

#### 3. Condensação

Os grupos estruturais que compõem a molécula da lignina são bastante sujeitos a reações de condensação. A condensação pode o correr tanto em meios alcalino como ácido. A condensação ácida é muito mais prejudicial nos processos ácidos que a condensação alcalina nos processos alcalinos. A condensação pode ser do tipo auto-condensação , quando unidades da própria lignina se condensam, ou pode ser uma condensação da lignina com outros compostos fenólicos, p.e., extrativos (taninos, polifenois, etc.).

A auto-condensação em meio ácido ocorre entre os monômeros de fenil-propano em condições de moderada a alta acidez, especial mente no início do cozimento sulfito, quando os ácidos lignossulfônicos formados causam alta acidez.

Este tipo de hidrólise ocorre também durante a préhidrólise da madeira com água a quente a pH próximo a 3. Também ocorre na fabricação de pasta termo-mecânica.

Existe alguma dificuldade em se distinguir os monôme - ros condensados da protolignina e os formados por reações de condensa - ção. As principais condensações ocorrem através de ligações  $\beta$  -5.

Na condensação da lignina com outros compostos fenólicos ocorre a formação de compostos que muitas vezes são insolúveis no licor de cozimento sulfito. Os extrativos fenólicos sujeitos a se condensar com a lignina podem-se encontrar no cerne ou na casca. Tem-se de monstrado que o processo sulfito é muito susceptível a este tipo de reação indesejável.

# 4. Mercaptação

A lignina reage com  $H_2S$  e com HS (ion hidrossulfeto) e forma compostos de lignina contendo enxôfre, chamados tioligninas. Es tas contem de 7 a 17 % de S, ou de 0,4 a 1 S por unidade de fenil-propa no. Do enxôfre das tioligninas , 50 a 75 % está ligado ao carbono  $\ll$ .

Esta reação de formação de mercaptanas é chamada de mercaptação.

 $\mbox{Mercaptanas s$\tilde{a}$o tamb{\'{e}}$m formadas quando o ion hidros-sulfeto reage com certos grupos da mol{\'{e}}cula de lignina.$ 

$$\begin{array}{c}
C \\
SH \\
C \\
C \\
SH \\
OCH_3 \\
OH \\
mercaptana$$

O composto CH<sub>3</sub>-S-CH<sub>3</sub> é conhecido por dimetil-mercaptana e é responsável por parte do odor desagradável liberado das fábricas que utilizam o processo kraft.

A lignina isolada dos licores negro kraft contem 1 a 3 % de enxôfre ou 0,07 a 0,2 S por unidade de fenil propano. Ela contem também um baixo teor de grupos metoxílicos, maior quantidade de grupos fenólicos livres e de grupos carboxílicos e um menor peso molecular que o da protolignina.

#### 5. <u>Hidrólise alcalina</u>

Tratando-se a lignina com soluções alcalinas a tempera turas elevadas ocorre a quebra das ligações de êter no carbono 4 do anel benzênico. A reação é de hidrólise e é facilitada pela presença de fons hidrossulfeto. A hidrólise desta ligação de êter provoca a forma ção de grupos fenólicos livres e é sabido que os manômeros que os con tem são mais solúveis.

#### Halogenação

A lignina, através de seus grupos aromáticos é facil-mente atacada por halogênios, principalmente pelo cloro. A cloração da lignina, formando cloro-ligno-compostos solúveis é a principal reação de halogenação. Esta reação é a base teórica da maioria das sequências' de branqueamento que possuem um estágio de cloração ácida.

Os tipos de reações de halogenação que ocorrem são substituição, adição e oxidação.

## Substituição

## Adição

# <u>Oxidação</u>

$$CH_{3}$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{3}$$

$$OH$$

$$OH$$

$$OH$$

$$CH_{3}$$

$$OH$$

$$OH$$

# 7. <u>Nitração</u>

シング 大 かんけん 一会 一年 田田の 単年をはる田野

A nitração também ocorre no núcleo benzênico, origi - nando nitroligninas solúveis em água.

#### 8. Oxidação

Do ponto de vista prático, a lignina é oxidada prin - cipalmente pelos seguintes compostos e íons: hipoclorito, ácido hipocloroso, cloro, clorito, ácido cloroso, dióxido de cloro, peróxido, per - manganato e periodato. Destes apenas os dois últimos não são usados no branqueamento da celulose, mas em determinações e isolamento da lignina.

Em geral os agentes de oxidação da lignina também degradam carboidratos e isso precisa ser levado em consideração na esco-lha dos agentes de branqueamento. Em mesmas condições os carboidratos 'são pouco afetados por dióxido de cloro, clorito e peróxidos; ligeira-mente mais atacados por hipoclorito e permanganato e são bastante degradados por ácido hipocloroso e periodato.

#### 9. Reações conduzindo a compostos coloridos

A lignina na madeira é clara, com uma coloração bege' claro. Devido a sua reatividade e tendência a formar grupos cromóforos, a lignina é responsável por grande parte da cor desenvolvida nas celulo ses.

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

- a. na amarelecimento da pasta mecânica e papel jornal;
- b. no avermelhamento da celulose sulfito quando armazenada;
- no escurecimento de rejeitos armazenados;
- d. no escurecimento de pastas ricas em taninos (reações de condensação com a lignina);
- e. no escurecimento das celuloses "queimadas", obtidas em condições anormais de cozimento;
- f. na cor mais escura de celuloses sulfito base amônia, em relação a outras bases:
- g. na cor escura de celuloses alcalinas, principalmente kraft;
- no amarelecimento da celulose durante a cloração ácida e subse quente escurecimento na extração alcalina;

Os principais grupos cromoforos resultantes de reaç $\tilde{\rm o}$  - es da lignina são:

$$C - C - C$$

quinonas

$$CH_{30} = C - C = 0$$

$$CH_{3} = 0$$

$$CH_{3} = 0$$

quinonas condensadas

guaiacil-propenaldeido

CENIBRA	<u>Disciplina</u>	TEC	330
UFV	Qualidade da madeira .	. No	T.5

CARBOIDRATOS DA MADEIRA

I. CELULOSE

Celso Edmundo B. Foelkel

#### CARBOIDRATOS DA MADEIRA

#### 1. CARBOIDRATOS

Carboidratos são poli-hidroxi-aldeídos ou poli-hidroxi-cetonas ou seus produtos de condensação que após hidrosilise conduzem à formação de poli-hidroxi-aldeídos e poli-hidroxi-cetonas.

O termo carboidrato originalmente indica compostos com a fórmula  $C_{\chi}(H_2O)_{\gamma}$ , hidratos de carbono. Desde que foi proposta esta denominação, o significado se alterou ligei ramente. Muitos dos carboidratos não mostram esta fórmula empírica; em nenhuma o oxigênio está presente na orma de água como se pederia pensar devido o nome hidratos de carbono. Por outro lado existem compostos, como o ácido acético,  $CH_3COOH$ , que também tem a fórmula  $C_{\chi}(H_2O)_{\gamma}$ , e não são carboidratos.

Existem duas classes de carboidratos:

- A) Monossacarideos: que são poli-hidroxi-aldeidos ou poli-hidroxi-cetonas simples, monômeros.
- B) Oligossacarideos e polissacarideos: que são produtos de condensação de dois ou mais monossacarideos.
- D)-Glucose é o mais comum poli-hidroxi-aldeído e D-frutose é a mais comum poli-hidroxi-cetona. Uma vez que os carboidratos tem sempre o nome terminado em ose, os mo nossacarídeos aldeídicos são chamados aldoses e os cetônicos, cetoses.

TEC 330 N° T.5

W.O. O.			
HC=O	HC=0	CH <sub>2</sub> OF	
носн	псон	C=0	HC=O
нсон	носн	поси	нсон
носн	нфон	нсон	исон
носн	нсон	нсон	нсон
ČII <sub>2</sub> OH L-glucose	CII.OH	CII <sub>2</sub> OH p-fructose	CH <sub>2</sub> OH D-ribose
•	HC=0	HC=0	HC=0
IIC=O	нсон	носн	HCNH <sub>2</sub>
$\operatorname{CII}_2$	носн	носн	носи
ИĊОН	посн	ноон	нсон
ИĊОН	исон	ноон	нсон
CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> OH

Existe uma grande variedade de monossacarideos. Esta variabilidade é função de:

# a) Número de carbonos:

trioses, tetroses, pentoses, hexoses, etc.

Hexoses e pentoses são mais comuns, porém existem monossacarideos com oito ou mais carbonos.

# b) Grupos funcionais ligados aos carbonos

Existem outros grupos além das hidroxilas, que se podem ligar aos carbonos da molécula dos monossacarídeos.

#### Erc.:

2 - deoxiribose

2 - amino - 2 - deoxiglucose.

#### c) Isomeria

Conforme se sabe, em cada carbono assimétrico de um monossacarídeo podem ocorrer duas configurações. Assim existem 2<sup>n</sup> possíveis isômeros óticos para um número n de carbonos assimétricos. Nas hexoses apenas os carbonos 1 e 6 não são assimétricos. Carbono assimétricos de carbonos d

Neste caso, para seis carbonos, existem 2<sup>4</sup> = 16 possíveis isômeros óticos. D-glucose e D-galactose são dois dos possíveis isômeros.

A letra  $\underline{D}$  refere-se à assimetria do carbono mais distante do grupo carbonil. Ela indica que o grupo OH se encontra do lado direito do carbono.

Esta letra D maiúscula não deve ser confundida com a letra d que é algumas vezes usada em lugar do sinal (+) para indicar que o composto tem rotação para a direita.

L-glucose, a forma enantiomórfica de D-glucose, é ou tra das 16 possíveis aldo-hexoses.

# 1.1 - Formas cíclicas dos monossacarideos

A estrutura aldeídica ou cetônica dos monossacarídeos, quando acíclica, responde por uma série de propriedades dos mesmos, mas não por todas. Isso pode ser expli-

TEC 330 N° T.5

cado porque os monossacarídeos podem adquirir a forma cíclica.

Uma das características fundamentais que a forma cíclica traz é a mutarotação. Mutarotação diz respeito à alteração da rotação da luz polarizada por uma solução de uma dada substância até atingir um valor constante. Estas observações de que os monossacarideos possuem mutarotação podem ser explicadas pelas estruturas cíclicas hemiacetal e acetal dos monossacarideos.

$$\begin{bmatrix} CH & + HOR - \\ - CH \\ R \cdot O \end{bmatrix}$$

hemiaceta1

$$\begin{array}{c|c}
OH \\
CH \\
R-O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH + H_2O \\
R-O
\end{array}$$

aceta1

Observe-se que na formação de hemiacetal não ocorre perda de água, enquanto para a formação de acetal isso ocorre.

Para os monossacarídeos em solução aquosa o grupo car bonil reage com um grupo hidroxila da mesma molécula. Quan do o grupo carbonil da glucose reage intramolecularmente com um grupo OH, em anel heterocíclico é formado e também o grupo carbonil se torna assimétrico. As duas configurações deste e dos outros carbonos assimétricos são indicadas escrevendo o grupo hidroxila ou do lado direito ou do lado esquerdo dos carbonos quando a cadeia de carbonos é desenhada na forma de uma linha reta (fórmula de Fisher)

Esta forma linear, com a grande ligação do oxigênio, é pouco realística para compostos cíclicos. Os grupos OH que se colocavam à direita do carbono na forma linear, passam— a se colocar do lado de baixo do carbono nas fórmulas dobradas de Haworth. Mesmo as fórmulas de Haworth não são—realísticas, pois elas não mostram a conformação do anel.

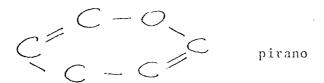
Para se distinguir as duas configurações do novo carbono assimétrico, o de número 1, as letras  $\alpha$  e  $\beta$  são usadas:

 $\underline{\alpha}$  - para o grupo OH do lado direito na fórmula linear e para baixo na fórmula de Haworth.

 $\underline{\beta}$  - OH do lado esquerdo na fórmula linear e para cima na fórmula de Haworth.

TEC 330 N° T.5

Uma vez que o anel formado lembra o composto heterocíclico pirano, o termo piranose é usado.



Uma questão que poderia ser levantada seria: qualquer grupo OH pode reagir com o grupo carbonil? A resposta seria: apenas os grupos OH que originam anéis com seis membros (piranoses) ou cinco membros (furanoses).

Existem três formas principais de glucose: D-glucose acíclica e duas formas de D-glucose cíclicas (α - D-gluco piranose e β - D-glucopiranose). Se qualquer uma destas formas é dissolvida em água, imediatamente passa a ocorrer a transformação desta nas outras duas até se obter um equilíbrio das três formas. Toma um certo tempo estas alterações. Apenas uma pequena porção (cerca de 1%) da D-glucose dissolvida existe na forma acíclica. Isso explica por que a glucose reage apenas ligeiramente com respeito a reações típicas de aldeidos. Quando estas moléculas aldeídicas reagem, a solução tende a se estabilizar formando mais moléculas aldeídicas e a reação típica para aldeído continua.

Esta formação e equilíbrio da mistura de estóreo isômeros explica a mutarotação dos monossacarídeos.

 $\alpha$  - D-glucopiranose pura tem uma rotação específica de 113º enquanto  $\beta$  - D-glucopiranose tem 19º. Quando  $\alpha$ -D-glucopiranose é dissolvida em água, a rotação específica desce a 52º. Neste ponto estabelece-se um equilíbrio entre

 $\alpha$ -D-glucopiranose,  $\beta$ -D-glucopiranose e a forma aldeídica.

α-D-glucopiranose e β-D-glucopiranose diferem-se somente na configuração do carbono assimétrico 1. Compostos com diversos carbonos assimétricos mas que diferem na configuração apenas de um deles são chamados epímeros.

D-glucose e D-galactose são epimeros.

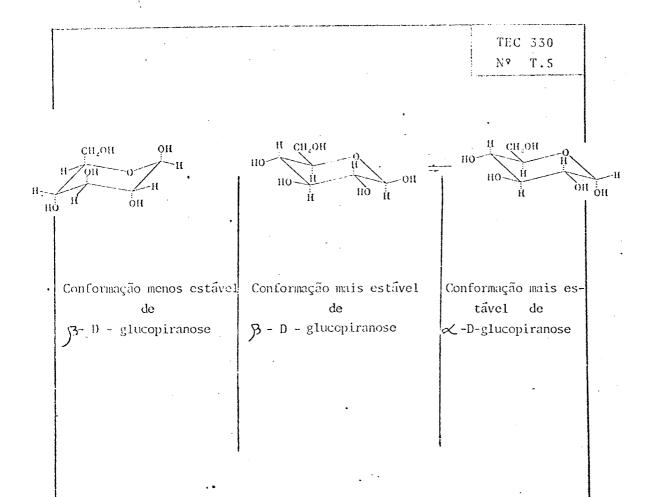
α-D-glucopiranose e β-D-glucopiranose são epímeros de um tipo especial, pois eles se encontram em equilíbtio. Por isso eles são chamados <u>anômeros</u> e o grupo hidroxila derivado do grupo carbonil é chamado grupo hidroxila anomérico.

# 1.2 - Conformações dos monossacarideos

Em 1950, Barton & Hassel propuseram a fórmula conformacional que pode ser do tipo cadeira e bote para os monossacarideos.

A conformação mais estável é aquela em que a maioria dos grupos OH estão na posição equatorial, ou seja, aproximadamente no mesmo plano que os átomos do anel. As conformações com os grupos OH em posições axiais, isto é, num plano perpendicular ao dos átomos de carbono, são menos estáveis.

D-glucose é um carboidrato bastante estável, pois todos os seus OH estão na posição equatorial. Isso lhe confere máxima estabilidade. É por isso que ela é o açúcar mais comum na natureza.



No caso da  $\beta$ -D-glucopiranose, existe a conformação em que todos os grupos OH então na posição equatorial. Ele é por isso mais estável que  $\alpha$ -D-glucopiranose. Por esta razão no equilibrio em mistura existe mais  $\beta$ -D-glucopiranose (63%) que  $\alpha$ -D-glucopiranose (36%).

Pela grande estabilidade da glucose é que a maior par te dos carboidratos comuns na natureza são resultados da condensação de unidades de glucose.

A diferença entre  $\alpha$  e  $\beta$ -D-glucopiranose  $\vec{e}$  feita pela disposição axial e equatorial respectivamente.

Numa comparação entre as fórmulas de Fisher, Haworth e conformacional tem-se para o grupo OH do carbono 1:

FORMULA	α <b>-</b> D	β-D
Fisher	direita	esquerda
Havorth	abaixo do plano do anel	acima
Conformacional	axial	equatorial

## 1.3 - Oligo e polissacarideos

Duas moléculas de monossacarídeos podem-se condensar envolvendo dois grupos OH. Pelo menos um destes OH é um grupo hidroxila anomérico. A ligação formada é chamada ligação glucosídica (ligação de acetal). Ela é característica de todos os membros desta classe de carboido, tos.

Por hidrólise com ácido diluído a ligação glucosídica pode ser quebrada formando-se monossacarídeos.

Pela ligação de duas unidades de D-glucose forma-se um dissacarideo. A ligação pode ser  $\alpha$  (1  $\rightarrow$  4) ou  $\beta$  (1  $\rightarrow$  4)

$$CH_{Q}OH$$
 $OH$ 
 $OH$ 

$$CH_2OH$$
 $OH$ 
 $OH$ 

TEC 330

Dā-se o nome de celobiose ao dissacarideo constituído de duas unidades de D-glucose unidas por ligação  $\beta$  (1  $\rightarrow$  4).

Os polissacarideos por serem lineares possuem duas extremidades: uma extremidade redutora e outra não redutora. Uma clas extremidades é xuclulora poque fica em equilibrio ou com uma aldose un como que xedus o CH20H CH20H CH20H CH20H

OH

extremidade não redutora

extremidade redutora

Os produtos de condensação que contêm apenas uns pou cos monossacarideos são chamados oligossacarideos (di, tri, tetrassacarideos, etc). Polissacarideos contêm muitas unidades de monossacarideos, em alguns casos, mais que mil unidades.

A grande variedade de oligo e polissacarídeos na natureza pode ser explicadas pelos diferentes tipos e núme ros de monossacarídeos unidos por diferentes ligações. A ligação glucosídica pode ser  $\alpha$  ou  $\beta$  e pode conectar diferentes carbonos: a ligação  $\alpha$ -glucosídica são análogas aos grupos  $\alpha$  - OH e as ligações  $\beta$ -glucosídica são análogas aos grupos  $\beta$  - OH.

As ligações glucosídicas unem o carbono anomérico de um dos monossacarídeos com qualquer carbono do segundo mo nossacarídeo.

A celulose consiste de unidades de D-glucose unidas glucosidicamente por ligação  $\beta$  (1  $\rightarrow$  4).

Amilose  $\tilde{e}$  um componente do amido e que consiste de unidades de D-glucose unidas glucosidicamente por ligação  $\alpha$  (1  $\rightarrow$  4).

A hidrólise controlada da celulose produz celobiose e da amilose produz maltose. Ambas são dissacarídeos.

TEC 330 N° T.5

A diferença entre a celulose e a amilose é apenas a ligação glucosídica, que é β para a celulose e α para a amilose. Esta diferença estrutural pequena faz com que amilose os compostos sejam bastante diferentes quanto a suas propriedades. A celulose é insolúvel em água e não digerível pelo homem. É o carboidrato mais abundante da natureza. O amido não tem estrutura resistente, é facilmente digerível e alguns tipos de amido são solúveis em água.

A celulose tem uma disposição linear de suas molécuculas. Isso permite a formação de pontes de hidrogênio en tre os grupos hidroxilas de cadeias vizinhas, o que confere resistência e cristalinidade parcial à estrutura.

O amido, devido a disposição espiralizada de sua cadeia não tem a habilidade de ter suas cadeias unidas lateralmente. Consequentemente o amido não tem resi tência, e é mais solúvel em água, pois os grupos OH podem interreagir com moléculas de água.

A amilopectina é o segundo componente do amido e é também constituído de unidades de glucose. A maioria é li gada por ligações glucosídicas  $\alpha$  -  $(1 \rightarrow 4)$ , mas existem também glucoses unidas por  $\alpha$  -  $(1 \rightarrow 6)$ . Como resultado a amilopectina é ramificada.

# 1.4 - Classificação dos carhoidratos

#### A. Monossacarideos

Trioses:

gliceraldeido

Tetroses:

eritrose

Pentoses:

ribose

Hexoses:

Aldohexoses: glucose

Cetohexoses: frutose

Hexoscaminas: 2-glucosamina

Acidos hexurônicos: ácido glucurônico

TEC 330 Nº T.5

## B. Oligassacarídeos

Dissacarideos: sucrose, maltose.

Trissacarideos: rafinose

Tetrassacarídeos

etc.

## C. Polissacarideos

Homopolissacarídeos: celulose, amido, pectina Heteropolissacarídeos: hemiceluloses, muscilagens, e gomas vegetais, mucopolissacarídeos.

Existem também numerosos produtos da condensação de carboidratos com fenois, esterois e outros compostos que possuem grupo OH .

# 2. CELULOSE

# 2.1 - Introdução

A exceção provavelmente do composto orgânico β (1 → 3) glucan que ocorre nas algas marinhas, a celulose é o mais abundante composto químico de nosso planeta. Xilana e lignina ocupam a segunda e terceira posições respectivamente. A celulose é encontrada em todas as plantas do reino vegetal e existe mesmo em certos animais. Em qualquer que se ja o organismo vivo que a possua, a celulose sempre se encontra na forma de microfibrilas. Nas fibras do algodão en contra-se a mais pura celulose (99,8% de pureza), mas usualmente a celulose encontra-se acompanhada nas plantas ter restres de lignina e hemiceluloses. A forma como a celulose se apresenta quimicamente é também sempre constante, em bora a natureza e o arranjo das microfibrilas varie ligeiramente.

Nos vegetais superiores a celulose aparece na forma de fibras ao lado de outros componentes. As fibras são importantes matérias-primas das indústrias téxtil e celulósico-papeleira. Elas são produzidas em quantidades enormes em nosso planeta e pelas características de alta resistência

TEC 330 N° T.5.

à tração e por sua insolubilidade em álcali e água, não resta dúvidas que as fibras de celulose merecem plenamente o lugar que ocupam na indústria papeleira.

A colulose é um carboidrato, ou melhor, um polissacarídeo. Quando analisada cuidadosamente, a <u>celulose padrão</u> purificada de algodão mostra a seguinte composição elementar:

> 44,44% de carbono 6,22% de hidrogênio 49,34% de oxigênio.

Isso corresponde à formula minima  $C_6H_{10}O_5$ . Entretanto, a celulose é um polimero constituído de inúmeras unidades de  $C_6H_{10}O_5$ , representando-se  $\left(C_6H_{10}O_5\right)_n$ , onde n, conhecido por grau de polimerização atinge valores próximos e às vezes superiores a 10.000. Como o peso molecular da unidade de anidroglucose é 162, o peso molecular da celulose nativa chega a 1.620.000. Em geral, nos estudos de isolamento de celulose não se obtêm valores tão altos. A faixa comum de variação do grau de polimerização é de 1.000 a 5.000.

A madeira é a principal e mais abundante fonte de celulose sob a forma de fibras. A celulose quimicamente pura da madeira possui natureza química semelhante à da celulose padrão do algodão.

A celulose pode ser definida como um polissacarídeo que se apresenta como um polímero de cadeia linear com com primento suficiente para ser insolúvel em água, solventes orgânicos neutros, ácidos e álcalis diluídos, todos à temperatura ambiente, consistindo única e exclusivamente de unidades de  $\beta$ -D-anidro-glucose ( $\beta$ -D-anidroglucopiranose), unidades por ligação  $\beta$  ( $1 \div 4$ ), e possuindo uma estrutura organizada e cristalina.

Como todos os polímeros naturais, a celulose é polimo lecular, ou seja, contém moléculas de tamanhos diferentes. Ela é também uma macromolécula de considerável comprimento. Para a madeira é muito difícil isolar-se a celulose pura sem despolimerização concomitante. A madeira é lignificada intensamente o que evita a extração direta da celulose por um solvente. Pode-se por exemplo, obter-se holocelulose por deslignificação com clorito ou dióxido de cloro e a seguir remover as hemiceluloses por ação alcalina. O residuo seria celulose, porém esta se mostra intensamente degradada, primeiro por ação do clorito ou dióxido de cloro e depois pelo álcali.

Uma das formas de não se degradar a celulose da madei ra é tratá-la com ácido nítrico fumegante, produzindo-se ni trato de celulose que não é degradado. Este nitrato de celulose é usado para determinações de peso molecular.

A celulose é solúvel em certos ácidos fortes, como ácido sulfúrico 72%, ácido clorídrico 44% e ácido ortofosfórico 85%. Entretanto, ocorre severa degradação principal mente nos dois primeiros casos. As ligações glucosídicas

são quebradas por hidrólise por ação destes ácidos fortes.

Alcali também degrada celulose embora não tão drasticamente. Em temperaturas baixas e na presença de oxigênio; as ligações glucosídicas são quebradas por uma reação em cadeia envolvendo radicais livres. A altas temperaturas o álcali sozinho ataca as ligações glucosídicas. Soluções al calinas fracas à temperatura ambiente são capazes de remover as unidades de glucose uma a uma, a partir da extremidade redutora da celulose. Esta reação é denominada "descascamento" (peeling off).

## 2.2 - Relações celulose-glucose

Por hidrólise ácida completa a celulose produz unicamente glucose.

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{\text{acido}} n C_6H_{12}O_6$$

celulose glucose

Entretanto, se a hidrólise é incompleta, uma grande série de outros carboidratos pode ser isolada. No início da hidrólise ácida, em condições suaves, se a celulose for secada sem lavagem, ela começa a perder sua resistência à tração. As fibras ficam friáveis e quando secas se esfarelam. Este material parcialmente hidrolisado é denominado lidrocelulose e nada mais é que uma mistura de polissacarídeos com grau de polimerização médio bem menor que o da fibra original.

Os dois oligossacarídeos mais simples originados pela hidrólise da celulose são a celobiose e celotriose (duas e três unidades de anidroglucose respectivamente).

## 2.3 - Estrutura da celulose

Até 1925 a celulose tinha sua estrutura pouco conhecida. Entretanto, por esta época, dois pesquisadores Haworth e Hirst, muito contribuiram para o conhecimento de sua estrutura, merecendo mesmo um prêmio Nobel pela coloboração sobre o assunto.

A celulose quando hidrolisada produz somente glucose A ligação glucosídica  $\vec{e}$  do tipo  $\beta$  (1  $\rightarrow$  4). A cadeia molecular  $\vec{e}$  do tipo linear.

Algumas observações confirmam esta teoria:

- a) Estudos da degradação da celulose permitem o isola mento de compostos cristalinos correspondentes a celobiose, celotriose, celotetrose e celopentose.
- b) Estudos da cinética de reação da celulose mostram que a degradação consiste em rupturas ao acaso de ligações na cadeia linear de moléculas.
- c) A hidrólise de trimetil celulose (celulose metilada) produz trimetil 2 - 3 - 6 glucose e tetrametil 2- 3-4 - 6 glucose, que corresponde a moléculas de uma das extremidades da cadeia.

A metilação da celulose é obtida tratando-se a celulose por iodeto de metila ou dimetil sulfúxido.

CH<sub>3</sub>I.

iodeto de metila

CH3 50

DMSO

O grupo CH<sub>3</sub> se liga aos grupos OH livres nos carbonos 2, 3 e 6. Cem isso é fácil se determinar o tamanho da molécula de celulose. A celulose metilada é denominada trimetil celulose. Quando se produz a hidrólise da trimetil celulose a extremidade não redutora dá origem a um açücar específico tetrametil 2-3-4-6 glucose e a extremidade redutora origina trimetil 2-3-6 glucose.

tetrametil 2-3-4-6 glucose

trimetil 2-3-6 glucose

À hidrólise ácida da metil celulose produz aproximadamente 99,98 a 99% de trimetil 2-3-6 glucose e 0,02 a 1% de tetrametil 2-3-4-6 glucose. Isso mostra que em praticamente toda a molécula os grupos OH livres estão nos carbonos de posição 2, 3 e 6, enquanto as posições 1, 4 e 5 são bloqueadas. Para o manômero terminal não redutor o grupo OH do carbono 4 também é livre.

Através da técnica da metilação seguida de hidrólise provou-se que:

- a ligação era 1 → 4;
- a cadeia era linear e não tinha ramificações.
- d) O aperfeiçoamento nas técnicas para estudar macromoléculas em solução (viscosidade, pressão osmótica, ultra
  centrifugação, etc) fornecem informações que são similares
  às obtidas a partir dos estudos com raios X.
- e) Estudos sobre a oxidação da molécula de celulose por periodato ou ácido periódico (HIO4) permitem detectar o número de moléculas de celulose numa mistura.
- O fon IO4 tem forte ação oxidante e quebra a molécula de glucose entre os carbonos que possuem hidroxilas livres

$$-C = 0$$

$$-C = 0$$

$$-C = 0$$
iodato

No caso da celulose:

$$CH_{2}OH$$

TEC 330.

Desta forma observa-se que uma molécula de celulose por oxidação com periodato conduz à formação de 3 moléculas de ácido fórmico e uma molécula de formaldeído, os quais são determinados facilmente quantitativamente.

Alguns autores como Kuhn admitem que a unidade repetitiva da celulose não é a anidroglucose e sim a celobiose

$$\begin{array}{c|c}
CH_2OH & CH_2OH \\
OH & OH \\
OH & OH
\end{array}$$
celobiose

Durante muito tempo admitiu-se também que a celulose possuia em sua estrutura outros monossacarideos além da glu cose. A razão era que outros açúcares se cristalizavam sobre a molécula de celulosé e eram difíceis de serem removidos.

#### 2.4 - Grupos funcionais

Os principais grupos funcionais da celulose são:

## 2.4.1 - Grupos hidroxílicos alcoólicos

A celulose apresenta grupos OH alcoólicos livres nos carbonos 2, 3 e 6. No carbono 6 ocorre álcool primário e nos carbonos 2 e 3, álcoois secundários.

Estes grupos Oli são responsáveis pela atração eletros tática através de pontes de hidrogênio, que contribui para unir uma molécula à outra, dando natureza cristalina à celulose.

Na molécula de celulose, na extremidade não redutora ocorre um outro grupo OH alcoólico secundário no carbono

TEC 330

da posição 4.

## 2.4.2 - Grupos hemiacetálicos

Em uma molécula de celulose ocorre um grupo hemiacetálico localizado no carbono 1 da unidade de anidro glucose da extremidade redutora.

## 2.4.3 - Grupos terminais

A molécula de celulose possui duas extremidades, uma redutora e outra não redutora. Estas unidades de anidroglu cose das extremidades da cadeia recebem o nome de grupos terminais. O grupo ou extremidade redutora, pelo fato de conter um grupo hemiacetálico se comporta como um aldeido.

# 2.4.4 - Grupos carboxílicos

A celulose impura apresenta natureza ácida. Acredita--se que na planta pode haver a oxidação parcial da celulo-se em ácidos poliglucurônicos e estes posteriormente, por descarboxilação, produziriam xilana.

$$(C_6H_{10}O_5)_{72}$$
  $\xrightarrow{\text{oxidação}}$   $(C_5H_7O_4COOH)_{72}$ 

acido poliglucurônico

descarboxilação

(C5 H8 O4)-72

xilana

A celulose pura não deve conter grupos carboxílicos, embora na prática, as celuloses das plantas na forma impura, os contenha.

#### 2.5 - Isolamento da celulose

A celulose é um polímero com ligações muito fortes na madeira. Se o material que se vai estudar é constituído de fibras de algodão o isolamento é fácil, pois a fibra do algodão é quase 99% celulose. Na madeira este isolamento é difícil porque apenas 42% é celulose, sendo aproximadamente 60% restante lignina e hemiceluloses.

Os métodos de isolar a celulose se baseiam na obtenção de holocelulose por dissolução da lignina e posterior eliminação das hemiceluloses por extração em álcali.

# 2.5.1 - Determinação da holocelulose pelo uso de cloro/monoetanolamina.

A lignina é modificada pela ação do cloro e depois os

cloroligno-compostos formados são solubilizados pela monoctanolamina em solução alcoólica.

 $NH_2CH_2$  -  $CH_2OH$  (monoetanolamina)

O método é simples porque a lignina dá cor vermelha com a monoetanolamina.

# 2.5.2 - <u>Determinação da holocelulose pelo método do</u> NaC2O<sub>2</sub> ou C2O<sub>2</sub>

Tanto clorito de sódio como dióxido de cloro destroem a lignina bastante seletivamente. Entretanto, embora não removam celulose, estes dois compostos quebram certas ligações da celulose, o que não é desejável na determinação do peso molecular da mesma.

# 2.5.3 - <u>Determinação da holocelulose pelo uso de áci</u>do peracético

O ácido peracético solubiliza a lignina embora cause uma degradação da celulose.

## 2.5.4 - <u>Nitração da celulose</u>

A transformação da celulose em nitrato de celulose que possui cadeias rígidas e resistentes, causa pequena degradação. O reagente usado é uma mistura de HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. O ácido ortofosfórico e o pentóxido de fósforo causam o inchamento da celulose e o HNO<sub>3</sub> causa nitração da celulose e degrada a lignina.

$$\begin{array}{c|c} CH_2ONO_2 \\ \hline \\ ONO_2 \\ \hline \\ ONO_2 \\ \hline \end{array}$$

A lignina degradada é removida por extração.

# 2.6 - Solventes da celulose

A celulose é um polímero, que devido sua natureza polar e parcialmente cristalina, é insolúvel nos solventes usuais. Mesmo os solventes específicos costumam degradá--la. A dissolução da celulose pode ser conseguida de duas formas:

- a) solubilização em um solvente específico;
- b) transformação da celulose em um derivado (nitrato, acetato, xantato, etc) que é a seguir dissolvido em solven te apropriado. O nitrato de celulose é solúvel em acetona, o acetato de celulose em clorofórmio ou acetona e o xantato de celulose em hidróxido de sódio.

Os principais solventes da celulose são:

# 2.6.1 - Solventes ácidos

A celulose é solúvel em ácidos minerais fortes como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72%, HCL 44% e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85%.

# 2.6.2 - Solventes básicos

Os álcalis inorgânicos atuam sobre a celulose mais como agentes de inchamento que de solubilização. Celuloses comerciais quando tratadas como NaOII 17,5%, sob condições

padronizadas, tem uma parte do material solubilizado, e o resíduo é denominado  $\alpha$ -celulose. Esta porção da celulose é constituída de cadeias de maior grau de polimerização . A fração solúvel é constituída de  $\beta$  e  $\gamma$ -celulose. Neutralizando-se o meio, a  $\beta$ -celulose se precipita e a  $\gamma$ -celulose permanece em solução.

Relativamente a bases inorgânicas que sejam solven tes específicos para a celulose tem-se o hidróxido de cu-pramônio, conhecido como reagente de Schweizer, cupram, cuam ou cuoxan.

$$Cu(NH_3)_4$$
  $(OH)_2$  ..... cuoxan

O cuoxan forma uma solução e um soluto instável, pois a celulose é degradada na presença de oxigênio. Isso o torna impróprio para trabalhos científicos.

O mais importante solvente da celulose é uma base orgânica de nome etilenodiamina cúprica, cuproetilenodiamina, hidróxido de etilenodiamina cúprica, cuen, cuprien ou CED.

$$|Cu|(NH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2)_2|(OH)_2 \dots CED$$

Como vantagens a CED dá uma solução mais estável, onde a celulose é estável em atmosfera de oxigênio por algumas horas.

O maior problema da Cuen e do Cuoxan é que ambos dão uma cor profunda e não se pode usá-los para determinações colorimétricas.

São ainda solventes básicos da celulose: hidróxido de tetrametilamônio, hidróxido de dimetil-dietil amônio, hidróxido de trimetil - butilamônio, o hidróxido de dimetil-dibenzilamônio e hidróxido de trietileno diamina cádmio-cadoxen.

#### 2.6.3 - Solventes salinos

A celulose é solúvel a quente em soluções concentradas de ZnCl<sub>2</sub>, CaI<sub>2</sub>, SrI<sub>2</sub>, NaCSN, Ca(CSN)<sub>2</sub>.

#### 2.7 - Peso molecular da celulose

As propriedades da celulose são dependentes do seu grau de polimerização e consequentemente do seu pero molecular.

Como o peso molecular de cada unidade de anidro-gluco se é 162, o peso molecular da celulose mantém a seguinte relação com o grau de polimerização:

$$\overline{PM} = 162 \overline{DP}$$

Na determinação do peso molecular médio de uma mistura de inúmeras cadeias de celulose podem-se distinguir duas formas de se fazê-lo:

- a) peso molecular aritmético
- b) peso molecular ponderal.

O peso molecular aritmético é obtido pela média aritmética dos  $\underline{n}$  pesos moleculares das cadeias que foram determinadas:

$$\overline{PM}_{a} = \frac{\sum (n_{i} M_{i})}{\sum n_{i}}$$

O peso molecular ponderal é determinado pela média ponderal dos pesos moleculares de diversas cadeias com comprimentos diferentes.

$$\overline{PM}_{p} = \frac{\mathcal{E}(n_{i} M_{i})}{\mathcal{E}(n_{i} M_{i})} = \frac{\mathcal{E}(p_{i} M_{i})}{\mathcal{E}(p_{i} M_{i})}$$

Como se sabe, é bastante difícil se determinar o peso molecular exato da celulose da madeira, devido às dificuldades em se isolá-la. Entretanto, existem métodos químicos, físicos, físico-químicos e microscópios para se determiná--lo.

O peso molecular ponderal é mais importante e preciso pois cada molécula é levada em conta com base em seu peso molecular. Desta forma cadeias curtas pesam pouco e cadeias muito compridas pesam mais na média. Como regra - geral  $\overline{PM}_p > \overline{PM}_a$ 

Para se determinar  $\overline{\text{PM}}_a$  existem os seguintes métodos:

- a) determinação dos grupos terminais não redutores
- b) determinação dos produtos originados da degradação da molécula de celulose
- c) determinação do comprimento da cadeia ao microscópio eletrônico (1 unidade de anidro-glucose tem 5,15 % de comprimento)
- d) determinação da pressão osmótica.

Pelo uso de osmômetros especiais determina-se a pressão osmótica que pedende do número de moléculas.

porém:

T = pressão osmótica

$$n = \frac{P}{PM} = \frac{\text{(Peso)}}{\text{(Peso molecular)}}$$

Logo:

$$\overline{PM} = \frac{RT}{T \times \frac{N}{P}} = \frac{RT}{C}$$

onde:

人間を担信するのではなって、実際のでは、自己ない。

. Por outro lado, para se determinar  $\overline{PM}_{p_i}$  existem os seguintes métodos principais:

## a) Método da sedimentação - difusão

Este método foi desenvolvido por Svedberg para proteínas, porém ele pode ser usado para celulose, embora sem resultados muito bons, pois ele não dá o verdadeiro  $\overline{\rm FM}_{\rm D}$ .

O peso-molecular é determinado pela equação de Svedberg

onde:

V = volume específico parcial

d = densidade

S = constante de sedimentação

D = constante de difusão

A sedimentação é determinada na centrífuga e a difusão em difusômetros. Quando se trabalha com proteínas, es tas moléculas se sedimentam bem, pois lembram pequenos glóbulos em qua forma. Porém, a celulose é um polímero linear e estas cadeias longas se floculam e fica difícil a sedimentação.

# b) Método do equilibrio de sedimentação

É o método preferido em pesquisa para se determinar  $\overline{PM}_p$ . O método foi desenvolvido por Van Holde & Baldwin que procuraram determinar o peso molecular com base no equilíbrio de sedimentação entre dois pontos.

# c) Método da dispersão da luz

Debye baseou-se no efeito Tyndall para estabelecer este método. A dispersão da luz por polímeros em solução é proporcional ao quadrado de seu comprimento. O maior problema do método é a necessidade de se ter uma solução perfeitamente límpida. Se por exemplo, a solução contém alguns vestígios de parede celular não dissolvida, os resultados são afetados enormemente. É por isso que a técnica não é comum.

## d) Metodo da viscosidade

É o método mais usual para celuloses comerciais. Pela fórmula de Mark - Houwink:

onde:

[] = viscosidade intrínseca

. K = constante

PM = peso molecular

a = expoente variavel conforme o solvente.

A celulose nativa é única e tem apenas um peso molec $\underline{u}$  lar. Para ela  $\overline{PM}_a = \overline{PM}_p$ .

Entretanto, para polpas comerciais, onde se tem cadeias degradadas distribuídas ao acaso, tem-se:

$$\overline{PM}_p = \pm 2 \overline{PM}_a$$

O grau de polimerização da celulose é variável com o material de origem:

Na parede secundária o DP tem um valor aproximadamente duas vezes maior que para aquele da parede primária.

## 2.8 - Cristalinidade da celulose

Tem-se provado por inúmeras formas que a celulose, de vido a sua forma linear e ligação do tipo  $\beta$  (1 + 4), tem suas cadeias ordenadas em certas regiões devido a ligações

cruzadas entre elas. Este ordenamento confere cristalinida de à celulose o que pode ser facilmente detectado por análise de raios X. Por outro lado, quanto mais cristalina a celulose, maior a sua densidade. A densidade da celulose cristalina é 1,59 e da amorfa aproximadamente 6% menos.

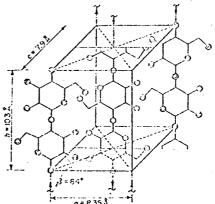
A porcentagem de cristalinidade é variável. A celulose do algodão é 70% cristalina, a da madeira 50% e a celulose regenerada do rayon, 40%.

O conhecimento detalhado das regiões cristalinas da celulose foi realizado com o auxílió do raio X. A menor es trutura, embora hipotética, que manteria cristalinidade se ria a célula unitária.

A célula unitária da celulose natural teria as seguintes dimensões no sistema monoclínico:

$$a = 8,3 \text{ Å}$$
 $b = 10,3 \text{ Å}$ 
 $c = 7,9 \text{ Å}$ 
 $\beta = 84^{\circ}$ 

As cadeias celulósicas são arranjadas paralelas ao e<u>i</u> xo b e se mantêm unidas por pontes de hidrogênio.



Existem diversas formas polimórficas das quais a celu lose regenerada é a mais importante. Esta celulose é também denominada celulose II. A celulose II é uma forma de celulose artificial, que é obtida pela regeneração da celulose ou a partir de compostos celulósicos modificados (celulose alcalina, etc) ou a partir de soluções de celulose em solventes específicos. Um exemplo típico é a regenera-

ção da celulose a partir do xantato de celulose.

A celulose II mostra ao raio X uma célula unitária no sistema monoclínico com:

$$a = 8,1 \text{ Å}$$
 $b = 10,3 \text{ Å}$ 
 $c = 9,1 \text{ Å}$ 
 $\beta = 62^{\circ}$ 

Aquecendo-se a celulose II em glicerol ou álcali ela se converte em uma nova forma cristalina que se parece com a celulose I, mas a célula unitária pertence ao sistema ortorrômbico: é a celulose IV, onde:

a = 8,1 Å  
b = 10,3 Å  
c = 7,9 Å  

$$\beta = 90^{\circ}$$

Esta celulose IV tem densidade 1,62, maior que a densidade das celuloses I e II que é 1,59 e maior que a densidade da celulose das regiões amorfas, que é de 1,50.

Outro tipo de celulose, embora de pouca importância, é a celulose III, que é originada da decomposição da amônia-celulose. A célula unitária da celulose III dispõe-se no sistema monoclínico com:

a = 8,6 
$$\mathring{A}$$
  
b = 10,3  $\mathring{A}$   
c = 8,6  $\mathring{A}$   
 $\mathring{B}$  = 60  $\mathring{A}$ 

## 2.9 - Oxidação da celulose

Para sorte dos fabricantes de celulose e papel a celulose é bastante resistente à oxidação, especialmente quela que poderia ser causada pelos agentes do branqueamen to, que visam remover pequenas quantidades de impurezas, p.c., lignina. Entretanto, se o oxidante é usado em excesso, podem ocorrer efeitos de deterioração na celulose. Estes oxidantes costumam afetar o grupamento aldeídico hemiacetal) terminal da cadeia celulósica. Por oxidação es te grupo funcional é transformado em um grupo carboxílico. Os vários grupos OH alcoólicos da molécula podem também ser oxidados isoladamente ou simultaneamente. Este ataque pode conduzir a grupos carbonil (cetônicos ou aldeidicos). Se a oxidação continua, pode-se formar grupos carboxílicos nos carbonos 2, 3 e também no carbono 6. Deve-se levar em conta que numa macromolécula como a da celulose, muitas des tas oxidações podem ocorrer. O composto complexo originado é denominado oxi-celulose ou celulose oxidada.

Quando a oxidação ocorre em meio ácido pode ocorrer simultaneamente uma hidrólise parcial.

A formação de grupos aldeídicos, cetônicos e carboxílicos na celulose provoca um aumento considerável no número de cobre, ou seja, um aumento na redução da solução de Fehling.

# 2.10 - Mercerização da celulose

O termo mercerização diz respeito ao tratamento alcalino da celulose. Foi uma técnica proposta por John Mercer em 1844. Mercer observou que o álcali forma uma série de derivados com a celulose e mesmo quando o álcali é lavado, a celulose mostra-se alterada quimicamente.

Este tratamento alcalino causa grande inchamento da celulose. Se a celulose alcalina for esticada rapidamente evitando-se assim o inchamento, ela torna-se resistente à tração e adquire um aspecto lustroso. A celulose alcalina constitui-se no primeiro estágio da produção de viscose para rayon e celofane.

Conforme a concentração da solução de NaOII que reage

com a celulose forma-se:

celulose alcalina I celulose alcalina II

Para a celulose alcalina I necessita-se de pelo menos NaOH entre 8 e 12% e para a celulose alcalina II, NaOH de concentração maior que 21%. A reação também depende da temperatura e do tipo de celulose em uso.

Celulore I

Celulore I

Celulore I

Celulore NaoH 214

Celulore alcaeira

I

Celulore

Celulore

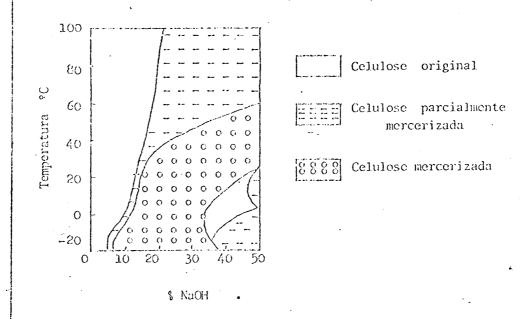
alcaeira

Celulore

alcaeira

A indústria de viscose/rayon usa celulose alcalina I e outras indústrias de derivados de celulose costumam usar a celulose alcalina II.

Quanto mais cristalina a celulose mais concentrada de ve ser a solução de NaOH para penetração e mercerização.



Efeitos da concentração de solução de NaOH sobre a ce lulose padrão de algodão.

#### 2.11 - <u>Inchamento</u> da celulose

Em razão da presença muito grande de grupos OH na mo lécula de celulose esta possui polaridade e atrai água de soluções aquosas. Daí dizer-se que a celulose é um materi al higroscópico.

Esta receptividade da celulose e da madeira por água é da maior importância para inúmeros aspectos da fabricação de celulose e papel.

Quando a fibra celulósica adsorve água ela apresenta um aumento de dimensões, principalmente no seu diâmetro. Esta variação dimensional é chamada inchamento ("Swelling")

Além da água existem outros agentes de inchamento como metanol, etanol, anilina, nitrobenzeno, benzaldeído, etc.

O inchamento geralmente ocorre devido a penetração destes reagentes entre as microfibrilas das regiões amorfas da celulose. Entretanto, a água pode penetrar também entre as microfibrilas das regiões cristalinas, embora se ja mais difícil esta penetração pela compactação das regiões cristalinas. Este último tipo de penetração causa o chamado inchamento intra-cristalino.

# 2.12 - Reatividade da celulose

Uma vez que a estrutura das fibras celulósicas naturais é bastante heterogênea, é lógico se supor que existem regiões de variável accessibilidade aos reagentes. O incha mento, principalmente o inchamento intra-cristalino, aumenta a accessibilidade. Desde que se mantenha a estrutura cristalina da celulose, todas as reações das nicrofibrilas se iniciam na superfície e continuam para o interior das mesmas. Existem casos em que não ocorrem reações das microfibrilas, conduzindo a reatividade insatisfatória. A varia ção na reatividade das celuloses comerciais é muito grande. Para produção de derivados da celulose, alta reatividade é importantíssima.

Muitas vezes a baixa reatividade é explicada pela cor nificação da celulose, que é um fenêmeno causado por secagem anormal da celulose. Pode-se aumentar a reatividade usando-se agentes de inchamento e soluções causticas são as

TEC 330.

mais comuns. Os pré-tratamentos para inchamento da celulose são práticas usuais na indústria de derivados de celulose, pois isso aumenta a reatividade da celulose. O incha
mento, principalmente o intra-molecular, expõe as superfícies das fibrilas aos reagentes e assim cada fibrila reage ao longo de seu comprimento. Num estágio intermediário
de reação, a fibrila conterá regiões que sofreram reação
total, parcial ou nula e isso facilita a continuação da re
ação.

## 2.13 - Derivados da celulose

Até recentemente a indústria de conversão da madeira, celulose e papel e a indústria téxtil do algodão e linho se baseavam no uso da celulose não modificada. Hoje, através de tecnologias especiais, tem-se modificado a forma da celulose natural e obtido produtos com características específicas para certos fins, de grande aceitação.

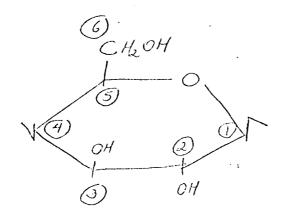
A celulose embora seja um composto estável possui grupos capazes de reagir quimicamente. Além disso, a celulose é sensível à hidrólise, que consiste na ruptura das ligações acetálicas entre as unidades de anidro-glucose. Desta forma, aumentam as disponibilidades de grupos hemiacetálicos reativos (grupo terminal redutor).

Os grupos alcoólicos da celulose sofrem principalmente reações de adição, substituição e oxidação. Os grup s redutores geralmente reagem por redução e oxidação.

Em cada unidade de anidroglucose existem três grupos. OH nas posições 2, 3 e 6. A reatividade da celulose está em função da accessibilidade dos grupos OH. Para que haja reação é necessário o contato do reagente com a celulose. Para que isso ocorra, o reagente deve penetrar através das microfibrilas. Nas regiões amorfas ocorrem maiores possibilidades de contato, porém se somente ocorrer reação nas regiões amorfas, o produto final será pouco uniforme.

Dos grupos OH presentes admite-se que o grupo OH do carbono 6 é o mais reativo.





Basicamente, a celulose é hidrofílica. Entretanto, pode-se transformá-la em mais hidrofílica ou hidrofóbica, dependendo dos grupos do reagente que se unem a ela.

Como existem três possibilidades de reações com os grupos CH, pode ocorrer muita desuniformidade no produto final. Antigamente acreditava-se que a celulose nunca era totalmente substituída nas três posições de cada unidade de anidro-glucose.

Podemos definir as seguintes situações nas reações de substituição nos grupos OH:

- nenhuma substituição: So

- uma substituição:  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $S_6$ 

- duas substituições: S2,3; S2,6; S3,6

- três substituições: S<sub>2,3,6</sub>

Seja S = grau de substituição. As possibilidades de ocorrerem substituições são as seguintes:

- nenhuma substituição:  $(1 - \frac{s}{3})^3$ 

- uma substituição:  $(1 - \frac{s}{3})$   $(1 - \frac{s}{3})$   $(\frac{s}{3})$ 

$$=\frac{s}{3}(1-\frac{2s}{3}+\frac{s^2}{9})$$

- duas substituições:  $(\frac{s}{3})$   $(\frac{s}{3})$   $(1 - \frac{s}{3})$ 

$$=\frac{s^2}{9}(1-\frac{s}{3})$$

- três substituições:  $(\frac{s}{3})^3$ 

Desde que se assuma igual reatividade para os três grupos OH, ou seja:

$$S_2 = S_3 = S_6$$
  
 $S_{2,3} = S_{2,6} = S_{3,6}$ 

e assumindo-se S = 1 (isso significa que cada unidade de anidro-glucose tem em média um OH substituído), fica:

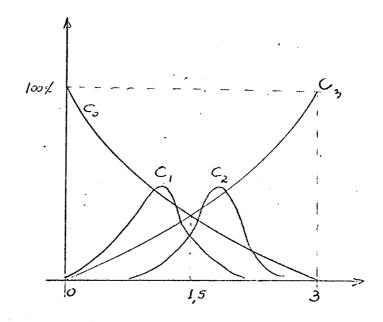
$$\frac{s}{3} = \frac{1}{3}$$

 $C_0$  (nenhum OH substitutedo) =  $(1 - \frac{1}{3})^3 = 29,7\%$ 

 $C_1$  (uma substituição) =  $\frac{1}{3}$  x  $\frac{4}{9}$  = 44,1%

 $C_2$  (duas substituições) =  $\frac{1}{3}$  x  $\frac{2}{3}$  = 22,6%

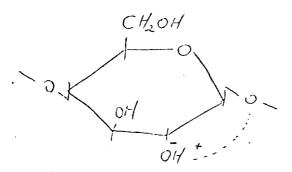
 $C_3$  (três substituições) =  $(\frac{1}{3})^3$  = 3,7%



Quando S = 1,5 temos  $C_0 = C_3 \in C_1 = C_2$ .

A indústria de celulose precisa conhecer muito bem as probabilidades de substituição para se obter produtos finais uniformes.

Como todos os OH da celulose são equatoriais, cles são estáveis e pouco reativos. As reatividades dos OH de pendem da ionização dos mesmos.



O OH do carbono 2 é o mais acídico e o do carbono 3 é o menos. O carbono 2 tem OH mais ácido por causa da sua proximidade com o oxigênio da ligação glucosídica. Devido ao oxigênio, próximo aos elétrons sé movimentam facilmente. Por causa disso, a reatividade do OH do carbono 2 é aumentada e o do carbono 3 é diminuída. Por outro lado o OH do carbono. 6 é mais reativo por causa de sua disponibilidade espacial.

Exemplos de substituição: nitração da celulose

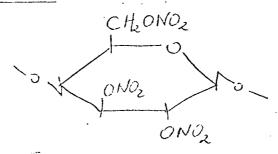
## a) Mono-nitratos

$$CH_2ONO_2$$
 $CH_2OH$ 
 $CH_2OH$ 
 $CH_2OH$ 
 $OH$ 
 $ONO_2$ 

nitro-6-celulose nitro-3 celulose nitro-2-celulose

b) 
$$\frac{\text{Di-nitratos}}{\text{CH}_2\text{ONO}_2}$$
  $\frac{\text{CH}_2\text{ONO}_2}{\text{ONO}_2}$   $\frac{\text{CH}_2\text{ONO}_2}{\text{ONO}_2}$   $\frac{\text{ONO}_2}{\text{ONO}_2}$   $\frac{\text{ONO}_2}{\text{ONO}_2}$   $\frac{\text{ONO}_2}{\text{ONO}_2}$   $\frac{\text{ONO}_2}{\text{ONO}_2}$   $\frac{\text{ONO}_2}{\text{ONO}_2}$   $\frac{\text{ONO}_2}{\text{ONO}_2}$ 

## c) tri-nitrato



## 2.13.1 - Reações de adição da celulose

A celulose como possui os grupos OH equatoriais é pou co reativa. Para a obtenção de derivados é necessário se aumentar a reatividade da mesma. A forma de se obter isso é através de reações de adição, cujos compostos são mais reativos que a celulose pura e produzem derivados mais uniformes.

As principais características dos compostos de adição da celulose são:

- a) somente existem em equilibrio com o reagente e se decompõem quando o excesso de reagente é removido ou diluído;
- b) o processo ocorre paralelamente ao inchamento da celulose;
- c) o arranjo das regiões cristalinas da celulose é modificado;
- d) os reagentes são adsorvidos pela celulose em proporções aproximadamente estequiométricas.

Os principais compostos de adição da celulose são:

celuloses alcalinas celuloses ácidas amino-celuloses celuloses salinas

As celuloses alcalinas e ácidas são as mais importantes.

## Celuloses alcalinas

celulose alcalina I

neutralização

Ą

celulose hidratada

120

R, 0 -- H -- O -- H -- OR2 desidratação

R,O--H-- OR2

celulose regenerada

ou

celulose alcalina II

## Celuloses ácidas

$$R_1O - - H - O - R_2 + H_3O^{\dagger} - R_1O - H - O - H - OR$$

celulose ácida

celulose hidratada

 $H_2O$ 

celulose regenerada + (II) H<sub>2</sub>O

As coluloses ácidas são conseguidas pela reação da celulose com ácido nítrico, perclórico, sulfúrico, clorídrico e ortofosfórico.

# 2.13.2 - Tipos de derivados de celulose

Existem os seguintes tipos de derivados de celulose: ésteres, éteres e xantatos.

# 2.13.2.1 - Esteres

A celulose, sendo um poliálcool, pode reagir com ácidos minerais e orgânicos, originando ésteres minerais e orgânicos.

Os principais ácidos minerais que produzem ésteres de celulose são: sulfúrico, ortofosfórico e nítrico. Estes és teres não apresentam saponificação quando em presença de soluções alcalinas.

Os principais ésteres minerais são os nitratos de celulose.

# A) Nitratos de celulose (Nitro-celulose) - Ce2-O-NO2

Obtém-se nitração da celulose pela reação da mes ma com uma mistura de ácido nítrico, ácido sulfúrico e água na seguinte proporção: 22%, 66%, 12%. Diminuindo-se o teor de IINO3, diminue-se o grau de substituição.

A reação pode ser representada por:

ou

$$\left[ C_{6} H_{7} O_{2} (OH)_{3} \right]_{n} + 3 n 1/NO_{3} =$$

$$\left[ C_{6} H_{7} O_{2} (ONO_{2})_{3} \right]_{n}$$

$$+ 3 n H_{2} O$$

O principal dos produtos formados é a trinitro celulose que possui três NO<sub>2</sub> por unidade de anidro-glucose. Este grau de substituição daria 14,14% de nitrogênio na trinitro celulose. Na prática obtém-se 13,2 a 13,9.

O uso dos nitratos de celulose dependem do grau de polimerização e do grau de substituição.

O trinitro celulose é um excelente explosivo, não causando fumaças quando explode.

Di-nitro celulose é usado em laquês e filmes fotográficos. No caso de filmes fotográficos estes passaram a ser feitos com acetato de celulose devido à inflamabilidade da dinitro celulose.

#### ·B) Acetatos de celulose

Os acetatos de celulose ganharam grande aceitação pois não são inflamáveis. Seus filmes são por isso conhecidos como filmes de segurança.

· A acetilação da celulose é obtida pela reação da ce-

TEC 330 .

lulose com anidrido acético na presença de ácido sulfúrico que atua como catalisador.

$$Cel - \left[ O - C = O \right] 3 + 3 CH_3 COOH$$

A acetilação completa conduz ao triacetato de celulose, o qual porém, não é muito usado, pois é pouco solúvel e seus solventes principais são: ácido acético, diclorometano e clorofórmio.

Diacetato de celulose é o mais importante ester orgânico da celulose, sendo largamente utilizado na indústria téxtil e fotográfica.

# 2.13.2.2 - Éteres

Os derivados da celulose do tipo éter podem ser solúveis ou não em água, dependendo da extensão com que os grupos OH foram eterificados. Os derivados que contenham até no máximo 1,5 grupos etoxílicos são ainda solúveis em água.

Os éteres são formados tratando-se a celulose com NaOll e então introduzindo a celulose alcalina na presença de um grupo alquila ou arila:

**(**-j

Os éteres competem com os ésteres para muitas aplicações, sendo superiores em muitos casos como para plásticos, revestimentos, materiais para embrulho, etc.

Os mais importantes éteres são: metil-celulose e car boxi-metil-celulose.

## A) Metil-celulose

O grau de substituição mais usual é 1,5. O produto é soluvel em água fria. O NaCl aparece como impureza e usa-se lavar com água quente para removê-lo.

# B) Carboxi-metil-celulose (CMC)

Da mesma forma que para a metil-celulose, o sódio per manece como impureza na forma de NaCl ou de acetato de s $\overline{o}$  dio e precisa ser removido.

A carboxi-metil-celulose como quase todos os outros derivados solúveis da celulose, aumenta a viscosidade de soluções. Assim sendo, ela é particularmente usada na indústria alimentícia, para dar maciez e estabilidade a sor vetes e molhos, e na indústria cosmética e farmacêutica. Ela é usada também em alguns laxantes e remédios para emagrecimento.

## 2.13.2.3 - Xantatos

A xantação da celulose é realizada pelo tratamento da celulose alcalina com dissulfeto de carbono.

Cel-04 + CS2 - NaOH

Cel-0-0 SNa

xantato de celulose ou ditiocarbonato de celulose

O xantato de celulose é usado na produção de rayon, celofane, etc.

Para a fabricação de rayon ou celofane a celulose da madeira ou do algodão é imersa em solução de NaOH 18% e a seguir tratada com solução de CS2, após remoção do excesso de álcali. Forma-se o xantato de celulose, de uma cor laranja profundo, o qual é a seguir dissolvido em NaOH, formando um líquido xaroposo denominado viscose. A viscose é forçada por um orifício para um banho de ácido sul fúrico, o que provoca a regeneração da celulose, agora in solúvel.

Rayon é o nome genérico dado aos fios assim formados.

Celofane é também celulose regenerada que é produzida de forma similar, somente que transformada em folha ao invés de fio.

earionit :

CENIBRA	. <u>Disciplina</u>	TEC - 330
UFV	Qualidade da madeira	NÇ T.6

CARBOIDRATOS DA MADEIRA

II. HEMICELULOSES

III. OUTROS CARBOIDRATOS

Celso Edmundo B. Foelkel

#### CARBOIDHATOS DA MADEIRA

#### II. HEMICELULOSES

#### 1. INTRODUÇÃO

Hemiceluloses são carboidratos de pesos moleculares relativamente baixos e que ocorrem nos tecidos vegetais justamente com a celulose. Elas são isoladas do material original ou deslignificado por ação da água ou de soluções alcalinas como NaOH ou KOH.

Após ter-se definido em capítulo anterior celulose como sendo um polímero constituído unica e exclusivamente de unidades de anidro glucose ligadas pela ligação glucosídica  $\beta(1\rightarrow4)$ , pode-se considerar as hemiceluloses como sendo os outros polissacarídeos da parede celular,  $\tilde{a}$  exeção do amido e substâncias pécticas. Elas são constituídas de outros monossacarídeos além da glucose e os mais comuns são: D-xilose, D-manose, D-galactose, L-arabinose, acido 4-0-metil-glucurônico, acido D-glucurônico, L-ramnose e L-fucose, além de vários açucares neutros metilados.

D-manose

Ramnose

D-xilose

n-galactose

Arabinose

acido glucurônico

Muitas hemiceluloses possuem numerosas cadeias laterais, ramificações curtas, embora outras sejam essencialmente lineares. Um exemplo de hemicelulose altamente ramificada é a arabinogalactana.

As hemiceluloses possuem peso molecular 'bem inferior ao da celulose (10000 a 25000), sendo que raramente possuem mais que 150 a 200 unidades de monossacaride - os na cadeia central. São portanto macromoléculas bem pequenas em relação à celulose.

Existe uma inter-relação muito grande na parede celular entre celulose, hemiceluloses e lignina, pois estas substâncias encontram-se entremeadas e ligadas fraca - mente umas às outras por pontes de hidrogênio.

Embora relacionadas, as hemiceluloses de coniferas e folhosas não são as mesmas, sendo os polissacarideos das coniferas mais complexos, tanto quanto ao número de hemiceluloses presentes como quanto a sua estrutura.

Dentre as hemiceluloses, arabinogalactana ocorre em pequenas quantidades, 1 a 3 %, em todas as espécies. Glucomanana ocorre em pequenas quantidades, 2 a 5 % em folhosas. Acetato de galactoglucomanana aparece em grandes quantidades em coníferas, cerca de 15 a 20 %. Outra hemicelu lose importante, 4-0 metilglucurono-arabinoxilana, aparece em quantidade equivalente a 10 % em coníferas. Por outro lado, as folhosas mostram o acetato de 4-0-metilglucuronoxilana em grandes quantidades, 20 - 35 %. As xilanas são consequentemente, depois da celulose, os mais importantes carboidatos da madeira. A natureza exata do composto não celulósico (1-3) glucan que aparece nas folhosas em quantidades pequenas, 0 - 3 %, é ainda motivo de controvérsias.

As hemiceluloses são polímeros geralmente' amorfos, constituídos de uma cadeia central de unidades repetitivas mais as cadeias laterais. Conforme as unidades repe

titivas do (s) monossacarídeo (s) das cadeias central e  $l\underline{a}$  terais  $\tilde{e}$  que se denomina a hemicelulose.

As hemiceluloses, devido as inúmeras possibilidades de combinações dos monossacarideos, são numerosas e variam em estrutura. Existem por exemplo, variações 'entre o teor e o tipo de hemiceluloses em madeira de tensão e de compressão e em madeira normal. Existem evidências que as hemiceluloses encontram-se concentradas mais nas camadas mais externas, para fora e para dentro, das paredes celulares.

Raios e células de parênquima geralmente possuem maior teor de hemiceluloses que as paredes das fi-bras.

Descrições detalhadas da constituição das principais hemiceluloses são recentes e passaram a ocorrer depois que foram introduzidos os modernos métodos de separação cromatográfica de carboidratos e os métodos de estudos de estrutura como metilação, oxidação com periodato, hidrólise parcial com análise dos oligossacarídeos formados etc.

Entretanto, antigamente o termo hemicelulose era designativo de carbóidratos que eram degradados em hidrólise ácida mais facilmente que a celulose, A hemicelulose era considerada também facilmente extraível da madeira com alcali. Mais recentemente notou-se que estas caracterís ticas são reais mas não absolutas. Existem hemiceluloses que são mais resistentes ao álcali e ao ácido que a própria celulose, Não existe portanto uma distinção abrupta hemicelulose e celulose que permita a separação de ambas por métodos empíricos. Com a evidência da heterogeneidade ' da hemicelulose, o termo plural, hemiceluloses, passou a ser adotado, Hoje conhecem-se diversas hemiceluloses que reagem diferentemente nos processos de produção, branqueamento purificação da polpa. Importante porém é se frisar que n a madeira podem existir outros polissacarídeos que não são

considerados hemiceluloses: gomas, muscilagem, substâncias 'pécticas e amido.

#### 2. LOCALIZAÇÃO DAS HEMICELULOSES

Como as hemiceluloses são abundantes na madeira é importante conhecer sua localização na mesma. Normalmente a celulose constitui-se em 50 a 60 % dos carboidratos de todas as células da madeira, à exceção das células de parênquima de folhosas que chegam a possuir 80 % de aceta to de 4-0-metilglucurono xilana.

Nas células parenquimatosas o teor de xi-lanas é tão alto que as xilanas chegam mesmo a mostrar cristalinidade. Sabe-se que as hemiceluloses ocorrem ao longo de toda a parede celular, desde M + P até  $S_3$ . Entretanto, o teor delas é maior justamente em  $S_1$  e  $S_3$  e menor em  $S_2$ . As xilanas são dominantes em  $S_3$ .

Tem-se evidenciado que durante os cozimentos químicos as hemiceluloses mudam de localização na parede celular e tornam-se mais intimamente associadas com a celulo se. Isso ocorre para as xilanas no processo kraft e para as glucomananas em alguns dos processos sulfito.

As hemiceluloses "in situ" são quase que totalmente amorfas mas podem sofrer modificações químicas no cozimento ou isolamento, o que as torna mais cristalinas.

#### 3. ISOLAMENTO DAS HEMICELULOSES

As hemiceluloses são isoladas da madeira 'ou da polpa por tratamentos alcalinos. Excepcionalmente, arabinogalactanas podem ser removidas facilmente por agua fria ou quente. Nestes casos, as hemiceluloses aparecem mais como extrativos.

No caso de madeira de folhosas, pode-se remo ver grande quantidade de hemiceluloses sem deslignificação 'prévia, isso porque a lignina de folhosas se localiza predominantemente na lamela média. Como a lignina de coniferas se encontra melhor distribuída ao longo da parede, é necessário a deslignificação para se melhor isolar as hemiceluloses. Sa be-se que hemiceluloses e lignina se mantem unidos por ligações fracas.

A deslignificação da madeira conduz à holoce lulose, que é a mistura dos seus carboidratos celulósicos . A extração alcalina da holocelulose remove a maior parte das hemiceluloses. As xilanas são facilmente removíveis por álca li fraco enquanto as glucomananas precisam de soluções alcalinas mais fortes. Alguns componentes, principalmente parte das glucomananas são extraíveis somente quando se adiciona borato ao álcali, visto que isso favorece a formação de um complexo que é removido mais facilmente.

Entretanto, os métodos de obtenção de holoce lulose e a extração alcalina produzem alterações inevitáveis nas hemiceluloses.

O isolamento de hemiceluloses que contenham grupos acetil pode ser realizado com sucesso pelo inchamento e extração da holocelulose com dimetil sulfóxido. Esta técnica preserva mais os radicais acetílicos.

No extratos, as hemiceluloses podem ser isoladas por neutralização e precipitação com álcool. Para pur<u>i</u> ficação posterior usam-se técnicas de fracionamento dos carboidratos. Os monossacarídeos separados podem ser determinados cromatograficamente. Outras técnicas como as anteriormen te citadas de metilação, oxidação com periodato, etc, podem ser utilizadas,

Um fluxograma simplificado da individualização da madeira em seus componentes é o seguinte:

#### 4. ESTRUTURA DAS HEMICELULOSES

As hemiceluloses homopolímeros (hipotéti - cos) eram classificadas como glucanas, mananas, galactanas, xilanas e arabinanas. Por hidrólise completa produziriam D-glucose, D-manose, D-galactose, D-xilose e L-arabinose.

Conforme se teriam pentoses ou hexoses ao final da hidrólise, denominavam-se as hemiceluloses de pentosanas e hexosanas respectivamente.

As hemiceluloses da madeira contem mais de uma unidade monomérica em sua molécula, logo os homopolíme - ros não ocorrem para as hemiceluloses. A combinação de diferentes monômeros nas cadeias central e laterais das hemiceluloses é que originou as denominações mais comuns hoje para 'as hemiceluloses, como: arabinogalactana, glucuronoxilana, glucomanana, galactoglucomanana, etc.

Embora ainda exista muita coisa a ser feita para se elucidar a estrutura das hemiceluloses, as investigações recentes tem dado uma idéia relativamente clara de suas composições. Tem-se comprovado que glucose, xilose, manose, arabinose e galactose são os monômeros dominantes. Aparecem também em grandes quantidades o ácido glucurônico e os grupos metoxílicos e acetílicos.

As denominações mais modernas para as hemiceluloses levam em conta os monômeros presentes e as ligações entre eles.

Tem-se observado que coníferas possuem me nor teor de hemiceluloses que folhosas: coníferas = 25 a 30% e folhosas = 30 a 40%.

Em uma comparação qualitativa das hemicel $\underline{\underline{u}}$ loses de coniferas e folhosas tem-se:

Hemicelulose	Teor	
	folhosas	Coniferas
Acetato de 4 - 0 - metil glucuronoxilana	alto	nulo ou pequeno
4 - 0 - metilglucurono - arabinoxilana	traços	mēdio
Acetato de glucomanana	baixo	alto
Galactoglucomanana	traços ou nulo	baixo
Arabinogalactana	traços ou nulo	traços a médio
Outros polímeros con- tendo galactose	traços	traços ou nulos
Outros polímeros não hemicelulósicos		
- pectinas	muito baixo	muito baixo
- amido	traços	traços
- glucan	pequeno	traços ou nulo

#### 5. HEMICELULOSES DE FOLHOSAS

### 5.1 - Acetato de 4-0-metil-glucuronoxilana

Esta hemicelulose é a principal hemicelulose das madeiras de folhosas, podendo ser facilmente isolada por solução aquosa de KOH, com rendimento de 80 a 90 %. Hi - dróxido de sódio também a remove embora menos seletivamente.

Graças à alta estabilidade deste carboidrato em álcali, ele é obtido normalmente pouco degradado. Entretanto alguma pectina o acompanha, contaminando o material. Os 10 a 20 % restantes são de difícil extração, provavelmente devido às difículdades de se difundir através da parede celular.

Para se isolar esta xilana sem degradação costuma-se usar portanto a extração da madeira com KOH e também a obtenção de holocelulose, seguida por extração com dimetil sulfóxido. O rendimento neste caso é de 50 %. A xilana extraída pelo DMSO é precipitada por água ou álcool.

0 polissacarídeo consiste de uma cadeia 'de unidades de D-D-anidro-xilopiranose unidas por ligação D (1 → 4). Algumas destas unidades possuem no carbono 2 uma ramificação lateral constituída de unidades de ácido 4-0 metil- ∝-D-glucurônico. As cadeias laterais são provavelmente curtas.

A espinha central da xilana é parcialmente acetilada, principalmente no carbono 3.

Por hidrólise ácida total obtem-se xilose e ácido glucurônico. Por hidrólise parcial obtem-se xilobio-se, xilotriose e ácido alobiurônico

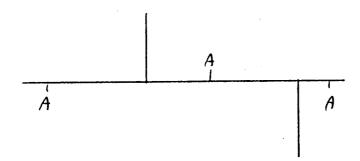
2-0 (4-0 metil-glucuronil) D-xilose ou acido

A estrutura desta xilana foi detectada graças às técnicas de metilação, hidrólise parcial e oxidação 'com periodato.

As cadeias ácidas laterais foram determina das por hidrólise. Descobriu-se que existem l cadeia ácida por cada 6 a 10 unidades de xilose. Mais usual é se encon -trar l ácido/10 xiloses.

O radical carboxílico entretanto não ocorre na madeira de uma forma livre ou como um sal. Ele se une
a grupos OH alcoolico formando esteres Esteres são formados com
a lignina, celulose ou com a propria cadeia central da xilana.

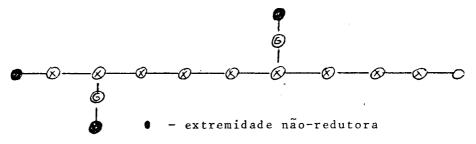
Por ramificações ácidas entende-se apenas as cadeias de ácido 4-0-metil-glucurônico e não os grupos acetil.



A hidrólise parcial indica que as cadeias' ácidas se distribuem ao acaso ao longo da cadeia.

A cadeia central possui uma extremidade '
não-redutora da mesma forma que as ramificações. Apenas exis
te uma extremidade redutora por molécula. Para se saber quan
tas ramificações a molécula possui basta saber quantas extre
midades não redutoras existem e se descontar uma, correspondente à cadeia central. O número de extremidades redutoras
ou não redutoras é determinada pela oxidação com periodato .
A extremidade redutora forma glicerol e a não redutora forma
etileno-glico e por periodatação.

CH<sub>3</sub>OH
CH<sub>3</sub>OH
CH<sub>3</sub>OH
CH<sub>3</sub>OH
etileno-glicol
CH<sub>3</sub>OH
glicerol



- Ø anidro xilose
- G ácido glucurônico
- 0 extremidade redutora

A maior dificuldade é se saber quão longas são as cadeias ácidas. Só se pode estimar pela viscosidade 'de soluções da xilana. Cadeias ramificadas e curtas mostram baixa viscosidade. Como a viscosidade de uma solução contendo xilana com ramificações é apenas ligeiramente inferior à de uma xilana sem ramificações, conclui-se que as ramificações são curtas.

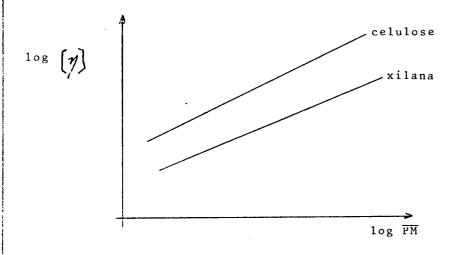
0 grau de polimerização aritmético da xil $\underline{a}$  na nativa é de 150 a 200, enquanto os valores do grau de polimerização ponderal é ligeiramente maior.

$$\frac{PM_p}{PM_a} = 1,05 - 1,2$$

Existe a mesma relação que para a celulose, entre o peso molecular e a viscosidade intrínseca

$$\left( \gamma \right) = K\overline{PM}^{a}$$

onde a = 0,7 para a xilana



Os acetatos de 4-0-metilglucuronoxilanas 'são parcialmente cristalinos, podendo ser obtidos na forma' de cristais simples. A xilana nativa acetilada é provavel-mente amorfa, mas a xilana extraída mostra cristalinidade.

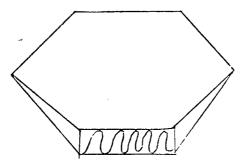
A célula unitária da xilana é difirente da quela da celulose:

$$a = c = 9,16 \text{ Å}$$

$$b = 14, 84 \text{ Å}$$

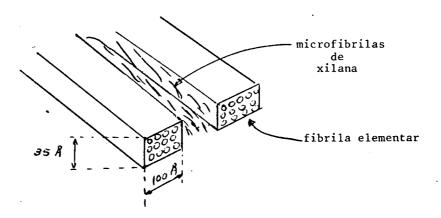
B = 609

Esta xilana mostra uma importante particularidade que  $\tilde{\mathbf{e}}$  o fato de ser possível a obtenção de diminutos cristais hexagonais com 500 Å de comprimento e 100 Å de espessura.



A xilana corre dobrada ac longo do cristal. Yundt foi o primeiro pesquisador a obter cristais de xilana usando a técnica da auto-hidrólise para quebrar a molécula.

Fengel acredita que a xilana acetilada ocorre na parede celular formando microfibrilas que se orientam na mesma direção das moléculas de celulose. Estas microfibrilas seriam amorfas. Na extração da xilana com álcali '
destroem-se os grupos acetil e formam-se cristais.

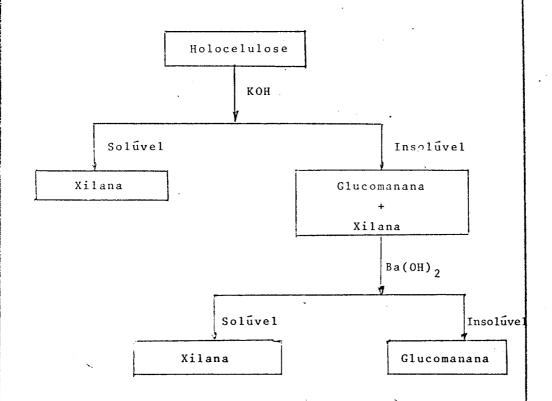


٠.

A xilana acetilada nativa é parcialmente 'solúvel em água mas o produto desacetilado pelo álcali não o é.

#### 5.2 Glucomanana

Depois que se remove a xilana por extração com KOH, permanecem na madeira um residual de xilana e a glu comanana, misturadas com a cel·ulose. A glucomanana pode ser separada com hidróxido de bário que solubiliza a xilana e remove e forma um complexo insolúvel com a glucomanana.



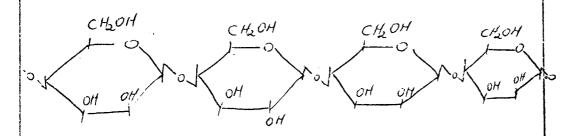
A glucomanana consiste de unidades de  $\beta$ -D-anidro glucopiranose e  $\beta$ -D-anidro-manopiranose distribuídas ao acaso. A ligação é provavelmente  $\beta$  (1  $\longrightarrow$  4).

A relação entre anidroglucose e anidro manose é usualmente 1:2, mas em <u>Betula</u> parece ser 1:1.

Não se sabe se as glucomananas de folhosas são ramificadas ou não, muito menos se conhecem as proprieda des moleculares da glucomanana nativa.

As uniões entre manoses (ligações manosídicas) são facilmente hidrolisaveis em meio ácido, logo a glucomanana é pouco estável nestas condições. Ela é também facilmente degradada por álcali.

->4-8-D-Marp-1 - 4 B.D. clup 1 - 4 B.D. Marp 1



Glucomanana

#### 5.3

#### Galactana

Esta hemicelulose foi recentemente isolada em madeira de tensão de folhosas. A constituição deste polissacarideo é ainda duvidosa, mas sabe-se que ele deve conter unidades de ácidos glucurônico e galacturônico ligados a uma cadeia de anidro-galactose ligadas por  $\beta$  (1->/) e

## 6. HEMICELULOSES DE CONÍFERAS

# 6.1 4-0-Metil-Glucuronoarabino-xilana

As madeiras de coníferas quando tratadas 'com alcali permanecem praticamente inalteradas provavelmente por causa da maior concentração de lignina ao longo da parede secundária. Para o isolamento das hemiceluloses é preciso antes se eliminar a lignina. Usualmente se usa o processo do clorito ou do dióxido de cloro para isso.

A holocelulose quando extraída com KOH, tem duas hemiceluloses removidas: uma arabinoxilana ácida e uma galactoglucomanana.

A galactoglucomanana forma um complexo insolúvel com Ba (OH)<sub>2</sub> e pode ser separada da mistura. A xilana entretanto fica ainda misturada com hexosanas e esta separação é difícil.

A cadeia central desta hemicelulose e a na tureza e a ligação das cadeias laterais acidas são semelhantes aquelas da xilana de folhosas. Entretanto existem também unidades de L - anidro arabinofuranose ligadas ao carbono' 3 da anidroxilose, provavelmente distribuídas ao acaso ao longo da cadeia. As xilanas de coníferas são mais acidas que as de folhosas, com um acido glucurônico por cada 5 a 6 unidades de anidro xilose. As arabinoses ocorrem numa proporção

de uma em cada 7 a 8 unidades de anidro-xilose.

Nesta hemicelulose não ocorrem grupos acetil.

0 grau de polimerização exato deste políme ro no estado nativo não é conhecido, mas está ao redor de 150 a 200. Em virtude de seu anel tipo furanose e da liga - ção ∠ (1→3) a cadeia lateral de arabinose é facilmente removida por ácidos.

Pelo alto teor de ácido glucurônico e de  $\underline{u}$  nidades de arabinose, esta xilana  $\tilde{e}$  parcialmente sol $\tilde{u}$ vel em água.

#### 6.2 Acetato de galactoglucomanana

As hemiceluloses predominantes nas madei - ras de coníferas são as galactoglucomananas. Consistem de polissacarídeos intimamente relacionados e que contem diversas unidades de anidro galactose.

As galactoglucomananas foram descobertas  $\underline{a}$  penas ha vinte anos atras, por Hamiltou e Jones, trabalhando isoladamente e usando técnicas diferentes.

Hamilton e colaboradores utilizaram celulo se sulfito para suas experiências. O material novo que eles individualizaram, chamaram-no de glucomanana. Entretanto, e-les notaram que este resíduo mostrava unidades de galactose, concluindo portanto que o nome glucomanana era impróprio.

As hexosanas extraídas com KOH a partir de holocelulose de coníferas, são, juntamente com a xilana, par cialmente solúveis em água. A maior porcentagem consiste de galactoglucomanana que contem unidades de anidro galactose, anidro glucose e anidro manose na relação 1:1:3. Se a holoce lulose residual for extraída com NaOH contendo borato, obtem-se por extração uma galactoglucomanana solúvel no álcali que é composta de anidros galactose, glucose e manose na relação 0,1:1:3. Esta hemicelulose é também denominada 'glucomanana'. Ela aparece principalmente nas polpas. Estes dois tipos de galactoglucomananas são os mais comuns, mas não os únicos.

O esqueleto central consiste de unidades 'de \$\mathcal{B}\$-D-anidro-glucopiranose e \$\mathcal{B}\$-D-anidro-manopiranose unidos por ligação \$\mathcal{D}\$ (1-4) . Estas unidades devem ser distribuídas ao acaso. Algumas anidro-glucoses e anidro-manoses 'possuem cadeias laterais de unidades de anidro-galactopirano nose diretamente ligadas no carbono 6.

A natureza triheteropolimérica do composto é demonstrada por isolamento, após hidrólise parcial, de uma série de oligossacarídeos constituídos de glucose e manose e alguns oligômeros contendo galactose e manose.

Na sua forma nativa as galactoglucomananas são parcialmente acetiladas. Os grupos acetil se ligam aos carbonos 2 ou 3 da anidro-manose ou anidro-glucose.

A molécula da galactoglucomanana é ligeira mente ramificada e contem pelo menos 150 unidades de hoxoses. Entretnato as ramificações são longas, embora sejam poucas (2 a 3 por molécula). O grau de polimerização é maior que 150, mas o peso molecular é desconhecido. Sabe-se apenas que a viscosidade de soluções suas é menor que a viscosidade de soluções de xilanas ou celulose.

A galactoglucomanana desacetilada e removida por álcali pode ser induzida à cristalização, formando 'também cristais simples.

As cadeias laterais de galactose são faci<u>l</u> mente removidas por hidrólise ácida. Em meio alcalino estas hemiceluloses sofrem reação de degradação que se inicia no grupo terminal redutor.

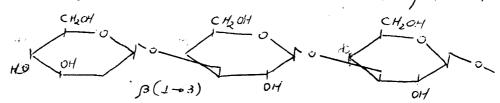
#### 6.3 Arabinogalactana

Esta hemicelulose ocorre em pequeno teor nas madeiras de coníferas e folhosas, à exceção das do gênero Larix, onde por extração com água fria se remove apreciá vel quantidade da mesma. Muitos Larix contem mais que 10 e a té 25 % de arabinogalactana em sua madeira. Esta hemicelulose é quase que exclusiva do cerne de Larix.

A forma de se isolar arabinogalactona

simples: com água fria se extrai a hemicelulose quase pura. Na verdade existem duas arabinogalactanas, uma chamada arabinogalactana "A" com peso molecular > 100000 e outra "B", com peso molecular de 11.000. São facilmente separáveis por centrifugação. A estrutura química destas hemiceluloses é com plicada, mas não existem diferenças estruturais entre "A" e "B". A única diferença entre elas é a dimensão e a quantidade relativa de ambas. "B" é geramente mais usual.

A relação molar entre galactose e arabinose é normalmente 6:1. A cadeia básica é constituída de unida des de  $\beta$ -D-galactopiranose anidro, ligadas por  $\beta$  (1 $\longrightarrow$ 3).



A cadeia central é altamente ramificada no carbono 6. Estas cadeias laterais podem ser de diversos ti-pos tipos, contendo L-arabinofuranose, 3 -D-galactose, e ácido glucurônico.

Como resultado desta cadeia altamente rami ficada, a viscosidade de soluções aquosas de arabino-galacta na é baixíssima.

Arabinogalactana é hemicelulose extra celular, ou seja, localiza-se fora da parede celular. Ela é sintetizada pelas células dos raios do alburno que estão se transformando em cerne, um pouco antes destas células morrerem. Assim, ela se localiza no lúmen dos traqueídos do cerne. Esta é uma razão porque ela é facilmente removida pela água. Por extensão poder-se-ia dizer que a arabinogalatana constitui-se em um extrativo da madeira, embora seja um composto fundamental e não acidental.

As arabinogalactanas são extremamente sen

síveis à hidrólise ácida. Elas sofrem hidrólise na própria madeira. Como se sabe, as xilanas e a galactoglucomananas são acetiladas. Por oxidação estes grupos acetil se despreen dem e formam ácido acético. É por esta razão que o pH de cer tas madeiras é tão baixo quanto 3 a 4. Devido a isso as arabinogalactanas sofrem hidrólise ácida continuamente, perdendo arabinoses.

Arabinogalactanas são sub-produtos da in - dústria de conversão da madeira. As fábricas de celulose que usam Larix extraem-nas dos cavacos por lavagem com agua em contra-corrente e depois recuperam as hemiceluloses. O seu principal uso é na indústria gráfica para abaixar as tensões superficiais de soluções aquosas.

## 6.4 β -D (1→4) galactana

Ocorre em pequenas quantidades na madeira normal de coníferas, mas seu teor chega a 10 % em madeiras de compressão. Ela consiste de unidades de anidro galactose, mas é possível que também se liguem a estas, unidades de ácidos urônicos, principalmente no carbono 6.

A cadeia central consiste de unidades de  $\beta$ -D-galactopiranose anidra ligadas por  $\beta$  (1-24).

Esta galactana é assim diferente daquela de madeira de tensão

#### 7. . REATIVIDADE DAS HEMICELULOSES

Como as hemiceluloses são estruturalmente relacionadas com a celulose, suas reações são muito seme — lhantes. As hemiceluloses possuem reações de adição nos grupos OH (metilação, nitração, etc). Nestes grupos OH podem — se obter ligações de éter ou de éster. Por oxidação destes grupos OH podem—se obter grupos carbonil que são facilmente degradados por álcali, mesmo a frio. Se a oxidação for mais severa, formam—se grupos carboxílicos que são mais estáveis.

Em altas temperaturas e em condições alca $\overline{}$  linas as ligações glucosídicas são quebradas em uma reação 'em cadeia que se assemelha à reação de descascamento da cel $\underline{u}$  lose.

Em meio acido a reação dominante  $\tilde{e}$  a degra dação hidrolítica das ligações glucosídicas.

Existem porem diferenças nas reações da ce lulose e hemiceluloses e estas são importantes na fabricação de celuloses soluveis ou para dissolução. Para as celuloses soluveis é importante a remoção seletiva das hemiceluloses ' deixando como resíduo uma celulose relativamente para e não muito degradada, chamada alfa-celulose. Estas diferenças de reatividade são mais devido a causas físicas que químicas. As hemiceluloses são praticamente amorfas, logo os reagentes alcançam muito mais facilmente as moléculas de hemiceluloses que as regiões cristalinas da celulose. As reações de oxidação e degradação afetam portanto mais rapidamente as hemiceluloses. Entretanto existem indicações que as xilanas e ga lacto-glucomananas podem-se tornar cristalinas após perde rem alguns de seus constituintes moleculares. Isso pode ocor rer durante o cozimento, quando as xilanas (processo kraft ) ou galacto glucomananas (processo sulfito ácido) se reprecitam de volta à superficie das fibras em uma forma mais cris talina. Nestes casos a desacetilação deve ser a principal ra

zão para que a estrutura tome uma forma cristalina.

Existem certas diferenças nas reações de substituição das hemiceluloses em comparação com a celulose. Igualmente, estas diferenças são mais físicas que químicas. Pequenas quantidades de hemiceluloses costumam ajudar o in — chamento das fibras e por isso permitem melhor accessibilida de de toda a parede da fibra aos reagentes químicos. Quantidades excessivas de hemiceluloses provocam cornificação na secagem da polpa, o que faz decrescer a reatividade. As hemiceluloses são consideradas como impurezas prejudiciais à xantação da celulose. As xilanas por exemplo só possuem dois grupos OH alcoólicos por morômero. Em geral é muito difícil a substituição em ambos, o que causa produtos inferiores.

Na nitração e acetilação das hemiceluloses ocorrem problemas como coloração e nebulização. A purifica ção da celulose evita estas ocorrências indesejáveis.

As hemiceluloses são bastante accessíveis' à água, inchando-se facilmente. As polpas ricas em hemicelu-loses possuem maior tendência em reter água e inchar. Isso facilita o refino da massa para produção de papel. Além disso as hemiceluloses, atuando como um lubrificante e como um adesivo, aumentam as ligações entre fibras, aumentando a resistência do papel.

#### 8. PROPRIEDADES DAS HEMICELULOSES

As hemiceluloses se diferenciam dos extrativos porque são insolúveis em solventes orgânicos neutros e a maior parte é insolúvel em água. Entretanto arabinogalacta na é solúvel em água fria e é uma hemicelulose, enquanto o a mido é um extrativo solúvel apenas em água quente.

As hemiceluloses são estruturalmente semelhantes à celulose e suas reações são similares. As maiores diferenças entre ambas quanto à reatividade são de ordem física, devido ao fato de serem quase que totalmente amorfas .

Tanto celulose como hemiceluloses são hi - drolisáveis em ácido embora as hemiceluloses o sejam mais rapidamente. Igualmente sofrem degradação em meio alcalino . Assim não é possível uma separação exata entre celulose e hemiceluloses usando estes artifícios.

Por hidrólise as hemiceluloses produzem monossacarídeos correspondentes as unidades monoméricas que as constituem. As pentosanas por hidrólise acida produzem pentoses, que por desidratação, formam furfural.

#### 9. IMPORTÂNCIA PRÁTICA

As hemiceluloses são importantes na fabricação de celulose, pois a sua preservação além de ser desejã vel na fabricação do papel, aumenta o rendimento em produção de celulose. A preservação das hemiceluloses nos cozimentos químicos é a melhor forma de se aumentar rendimento.

Na fabricação do papel as hemiceluloses colaboram no aumento das resistências que dependem da ligação entre fibras.

Por outro lado, as hemiceluloses são indesejaveis na produção de derivados de celulose, pois prejudicam as operações de fabricação e a qualidade do produto fi nal.

Algumas hemiceluloses como as arabinogalactanas podem vir a se constituir em sub-produtos da fabrica - ção da celulose.

#### CARBOIDRATOS DA MADEIRA

T

#### III. OUTROS CARBOIDRATOS

Além da celulose e hemiceluloses, a madeira contem outros polissacarídeos como pectina e amido.

A pectina é mais abundante na casca que na madeira, onde se forma somente nos estágios iniciais do desenvolvimento celular. A hidrólise da pectina usualmente 'fornece ácido galacturônico e menores quantidades de arabino se e galactose. Pectina consiste de unidades de ácido  $\propto$  - D-galacturônico unidas por ligação  $\propto$  (1  $\rightarrow$  4). A molécula possui alto peso molecular e às vezes também possui  $\angle$  -arabinose e D-galactose. A sua estrutura geral é ainda desconhecida.

O amido é o principal polissacarideo de reserva da madeira. Ele consiste de dois componentes, amilose e amilopectina, ambos com alto peso molecular, especialmente a amilopectina que tem peso molecular maior que o da celulose. A amilose é composta de unidades de  $\propto$ -D-anidro-glucopiranose unidas por ligação  $\propto$  (1  $\rightarrow$  4).

A amilopectina também consiste de unidades de  $\propto$ -D-anidro-glucopiranose, unidas por ligação  $\propto$  (1  $\longrightarrow$  4), mas que possui inúmeras ramificações nos carbonos.

 $\hbox{ Em geral a proporção entre amilose e amilo} \\ \hbox{pectina \'e de 1:2.}$ 

TEC-330

By supplied a second of the second

0

EXTRATIVOS DA MADEIRA

Celso Edmundo B. Foelkel

#### EXTRATIVOS DA MADEIRA

#### 1. <u>INTRODUÇÃO</u>

Além de seus componentes fundamentais, que ocorrem em todas as madeiras em sua composição estrutural, a madeira também possui um grande número de outros compostos acidentais, com baixo ou médio peso molecular. Estes compostos extraíveis da madeira por solventes orgânicos ou água e exis tem alguns que são volatilizados por vapor. A extração com água ou com álcali diluído remove também compostos que são relacionados as hemiceluloses ou lignina, não se constituindo neste caso no que está aqui se denominando extrativos Dentre os mais importantes extrativos estão os terpenos os <u>acidos resinosos</u>, ambos constituídos de unidades de <u>iso-</u> preno, os polifenois, como flavonois, antocianinas, quinonas, estilbenos, lignanas e taninos; tropolôneos; glucosídeos, açucares, acidos graxos e minerais. A maior parte destes extrativos localizam-se no cerne.

Fisiologicamente os extrativos da madeira podem ser classificados como:

- a. materiais de reserva: ácidos graxos, gorduras, óleos
- b. materiais de proteção: terpenos, ácidos resinosos, fenois, ceras.
- c. hormônios vegetais: fitosterol, sitosterol.

Estes extrativos são considerados constituintes da madeira, mas que não fazem parte da parede celular.

Muitas espécies lenhosas apresentam extrativos típicos a ponto de serem identificados por sua presença. Alguns extrativos são úteis ã produção de celulose pois fornenecem sub-produtos valiosos, entretanto outros são indesejáveis pois causam problemas de corrosão, incrustação, sujeira

na celulose e atrapalham o branqueamento da massa.

Uma pequena parte dos extrativos, como da pectina' e parte do amido e de certos sais inorgânicos, não são extraí veis por água ou solventes orgânicos neutros devido às dificuldades na remoção.

A madeira de forma geral contem de l a 10 % de extrativos base madeira seca, mas geralmente este teor é pouco levado em conta pelos fabricantes de celulose, a não ser que os extrativos causem problemas. Muitas vezes entretanto quantidades diminutas de um dado extrativo trazem problemas seríssimos na fabricação de celulose, chegando a contra-indicar o uso de uma da espécie para tal fim, dependendo isso geralmente do processo.

As coniferas geralmente possuem 4 a 10 % de extrativos e as folhosas 1 a 4 %.

Existem numerosas técnicas de extração destes componentes da madeira, sendo as mais comuns os usos das seguin
tes substâncias extratoras: agua fria e quente, alcool etili
co, éter etilico, acetona, diclorometano, mistura de alcool
e benzeno na proporção 1:2, etc.

A utilização de ácidos ou álcalis não é recomendada devido à degradação que causa nos extrativos e nos carboi dratos, removendo-os e mascarando os resultados.

## 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 ár
vore. Os locais de formação e posterior deslocamento para um
local definitivo na madeira dependem da função do extrativo.
Se o entrativo consiste uma a destada de rease ve, aco teor
utinge um valor máximo pouco antes de se iniciar a estação 1

desfavoravel e passa pelo seu minimo ao final desta estação.

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

Ésteres e ácidos graxos, principais substâncias de reserva são formados conforme o seguinte esquema:

Carboidratos

Acidos graxos pouco saturados (piruyato, acetoacetato)

Ácidos graxos saturados (ácido esteárico, etc)

Acidos graxos não saturados de alto peso molecular (oleico, linoleico, etc)

Ésteres graxos, gorduras, óleos (trioleína, etc) Os componentes neutros como os ácidos resinosos são resultados de condensação de unidades do isopreno, formando estruturas de mono, sesqui e diterpenos principalmente.

Os terpenos e os ácidos resinosos possuem função 'de proteção e são produzidos pelas células epiteliais parên quimatosas, que circundam o canal de resina nas madeiras de coníferas. Canais resina são extremamente comuns em espécies de <u>Pinus</u>, principalmente em <u>Pinus elliottii</u>.

As células epiteliais produzem a resina e por extrusão esta resina é lançada no canal de resina contribuindo para se gerar uma pressão osmótica que causa o fluxo da resina. As resinas se encaminham para as partes feridas das árvores com a finalidade de criar uma barreira à penetração dos agentes estranhos, principalmente microrganismos.

Os terpenos causam na resina uma diminuição da vis cosidade para que ela flua até a ferida e quando a resina al cança a ferida e entra em contato com o ar, os terpenos se volatilizam. Sobre a ferida fica então uma resina viscosa rica em ácidos resinosos, que é chamada oleoresina ou simplesmente resina.

Quando ocorre a transformação do alburno para cerne na madeira de conífera, as células perdem a vitalidade e
o teor de umidade do cerne passa a cair. Para evitar um ressecamento e trincamento deste região a arvore passa a encher
este cerne de acidos resinosos que passam a ocupar os vazios
deixados. Nas folhosas, ocorre um fenômeno semelhante que é
a obstrução de vasos por intrusão de tiloses formadas pelas
células parênquimatosas adjacentes. Neste caso, porém as substâncias não são acidos resinosos, mas sim gorduras e oleos.

A função dos ácidos resinosos no caso é mais de proteção física. Entretanto, os cernes de muitas árvores mostram excepcional resistência ao ataque de microrganismos devido à presença de extrativos do tipo polifenois. A remoção dos polífenois da madeira para análise é difícil, recomendam

十十十二年十十十十三日 · 八十十二日

do-se extração com acetona para se obter relativo sucesso

Outros polifenóis de importância são os taninos , que na maioria das espécies se formam e localizam na casca e que podem também se migrar para o interior da madeira.

Algumas espécies como o quebracho e o carvalho che gam a ter 2 a 20 % de taninos na madeira, o que auxilia na defesa contra ataques de insetos e fungos. Outras espécies, como a acácia negra possuem elevado teor de tanino (aproxima damente 20 %) na casca.

Alguns extrativos são altamente importantes no metabolismo da árvore enquanto outros, que compõem uma grande parte, não apresentam nenhuma função aparente.

# 3. LOCALIZAÇÃO DOS EXTRATIVOS

A distribuição dos extrativos na madeira é variá - vel. As resorvas alimentícias se localizam has células do parênquima. Terpenos e ácidos resinosos são encontrados nos carenais de resina e nas células epiteliais secretoras. No cerne encontra-se ampla gama de polifenois. Extrativos solúveis em agua como açucares, são encontrados no alburno. O cerne de folhosas é rico em polifenois e em extrativos gordurosos que formam as tiloses.

Os raios de coniferas chegam a conter 20 % de seu peso como extrativos. Estes extrativos são bastante indesejá veis no processo sulfito ácido, já que a resina é insolúvel' em licores ácidos. O resultado do uso de madeiras com resinas no processo sulfito é o aparecimento de depósitos de "pi che" no equipamento e na própria massa.

Os constituintes minerais se localizam predominantemente na lamela média e na parede primária das fibras, embora ocorram também na parede secundária.

# 4. CLASSIFICAÇÃO DOS EXTRATIVOS

Os extrativos podem ser classificados em:

## 4.1 Acidos volateis

Estes materiais geralmente são tóxicos a fungos e existem ou livres ou na forma de esteres. O exemplo mais comum é o ácido acético que resulta da hidrólise dos grupos acetil das hemiceluloses quando a madeira é aquecida com a gua ou vapor. Algumas espécies também produzem ácido fórmico e butírico. A pirólise da madeira produz apreciáveis quantidades de ácido acético, metanol e carvão.

## 4.2 <u>Oleos volateis</u>

Este complexo grupo de extrativos é de grande valor econômico pois seus componentes são fontes de terebintina, óleo de pinho e outros produtos químicos. Estes óleos são comumente denominados óleos essenciais e são removidos e separados por destilação fracionada.

Nesta classe incluem-se hidrocarbonetos, álcoois, ácidos, cetonas e lactonas. Nas coníferas ocorrem hidrocarbonetos cíclicos de fórmula geral (C5H8)<sub>n</sub> e denominados terpenos. A base estrutural dos terpenos é o isopreno.

$$CH_3$$
 $CH_2 = C - CH = CH_2$  Isopreno

Durante o metabolismo deste amplo grupo de substân cias a pedra básica é o pirofosfato de isopentenil:

#### Os terpenos podem-se classificar em:

- a. Monoterpenos: 10 átomos de carbono
- b. Sesquiterpenos: 15 átomos de carbono
- c. Diterpenos: 20 átomos de carbono
- d. Triterpenos: 30 atomos de carbono
- e. Tetraterpenos: 40 atomos de carbono
- f. Materiais poliméricos: grande número de átomos de car bono

Como exemplos destes terpenos temos:

Monoterpenos: são os terpenos das árvores de coníferas e folhosas.Um dos mais clássicos é o limoneno.

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{4}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{4}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{4}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{4}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{4}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{4}$$

limoneno

Sesquiterpenos: aparecem em plantas arbustivas e em árvores mas sua estrutura é muito complicada.

<u>Diterpenos</u>: constituem importante grupo dos extrativos de coniferas.

Triterpenos: Esteroides

Tetraterpernos: Carotenoides

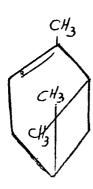
Materiais poliméricos: borracha

Terpenos e ácidos resinosos constituem uma substân cia viscosa que exuda da árvore quando esta é ferida, que é a oleoresina. Algumas coníferas possuem canais de resina abundantes enquanto outras não possuem resina. Folhosas são muito pobres em resinas, e mesmo assim a resina não aparece em canais de resina mas em células parênquimatosas.

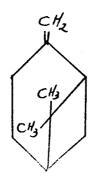
Nas coníferas obtem-se até 25 % de resina na made<u>i</u> ra e do total de resina 60 % se localiza nas células do raio e 40 % nos canais de resina.

As coníferas possuem terpenos em grande quantidade daí o cheiro agradável que exala das suas madeiras.

Existem os seguintes principais terpenos na madeira;



∠ -pineno



B-pineno

$$CH_3$$
 $OCOCH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

acetato de bornila

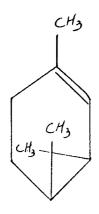
$$CH_3$$
 $CH_2$ 

felandreno

∆3 careno

cânfora

terpineno



$$\Delta_4$$
 careno

∝ - terpineo1

silvestreno

Mirov, botânico e químico, autor do livro "The genus Pinus", classificou diversas espécies do genero <u>Pinus</u> 'com base nos extrativos, principalmente terpenos. É possível se estender esta classificação a grande número de coniferas, criando-se uma quimiotaxonomia.

Pinus por exemplo são ricos em pinenos, os quais chegam a atingir 80 % dos extrativos em algumas espécies. En tretanto outras espécies são ricas em limoneno,  $\Delta$  3-careno , felandreno, etc.

Terebintina é basicamente uma mistura de ∠ e β-pinenos e é obtida por 4 tipos de métodos:

- a. destilação fracionada da oleoresina exudada de feridas 'de arvores vivas de Pinus (terebintina da resina)
- b. extração por solventes de cavacos obtidos de cepas ve lhas de pináceas (terebintina da madeira), seguinda de purificação e separação da terebintina, óleo de pinho e outros terpenos.
- c. destilação destrutiva de cavacos de madeira de <u>Pinus</u> paproduzir terebintina, óleo de pinho, piche, dipenteno e carvão.
- d. recuperação de gases volatizados no cozimento kraft de coniferas por condensação dos gases de alívio do diges tor, seguida por desodorização do líquido (terebintina ' sulfato).

As proporções de 🗸 e eta.pinenos variam de acordo com o método de isolamento e com a espécie de madeira.

No Brasil existem poucas unidades de produção de terebintina e a maioria dos novos projetos se baseia na destilação da resina dos <u>Pínus</u>, principalmente do <u>Pinus</u> <u>elliot</u>-tii.

Em países como os Estados Unidos, onde a maioria 'da celulose química é produzida de <u>Pinus</u>, a terebintina é o<u>b</u>

tida quase que exclusivamente pela condensação dos gases de alívio do digestor. Em geral obtem-se de l a 30 litros de terebintina por tonelada de celulose produzida, dependendo ' da espécie e idade da madeira e das condições de cozimento.

Ressalte-se que ocorrem ainda na terebintina, os seguintes compostos: limoneno, felandreno, \( \text{\Delta} \) 3-careno, canfeno, hidrocarbonetos acíclicos (n-heptano e n-undecano) e terpenos oxidados.

Os pinenos da terebintina são convertidos a óleo de pinho sintético e usados para produtos farmacêuticos, cosméticos e de desinfeção. Outros usos da terebintina são : diluição de tintas e vernizes, manufatura de resinas sintéticas e fabricação de produtos de limpeza e polimento.

A terebintina apresenta-se na forma de um líquido' incolor, límpido, de cheiro característico especial. Não é miscível em água, mas o é no álcool etílico, éter etílico, benzeno e éter do petróleo.

Pela ação do ar e da luz oxida-se lentamente, to - mando cor amarela.

Suas principais características são:

- densidade a 159C . . . . . . . 0,85 a 0,88
- ponto de ebulição . . . . . . . 155 a 1759C
- indice de refração a 159C . . . . 1,468 a 1,474
- Índice de bromo . . . . . . . . . 205 a 210
- ponto de fulgor . . . . . . . . . . . 32 a 429C
- acidez .º......... quase nula

本十十十二十十十十八八年

P-Cimeno é encontrado no condensado de gases de a lívio do digestor de cozimentos sulfito de <u>Picca</u> e <u>Tsaga</u>. O material não é muito valioso comercialmente, mas tem proprie dades solventes.

Oleo de pinho (terpineol) é recuperado durante a destilação fracionada de óleos voláteis ou pela destilação 'destrutiva da madeira nos processos de produção de terebintina da madeira. A terebintina passa a destilar a temperatura' ligeiramente inferior a 170°C e o óleo de pinho na faixa 185 a 215°C. O óleo de pinho consiste principalmente de alcóois' e éteres de terpenos, terpenos puros como limoneno, e cetona. Seu principal uso é como anti-espumante e como agente de dispersão e umedecimento.

Dipenteno é um produto que destila entre a terebin tina e o óleo de pinho.

Oleo de breu é obtido pela destilação destrutiva'

# 4.3 Acidos resinosos

....

Os ácidos resinosos representam aproximadamente '60 % da resina dos <u>Pinus</u> daí sua grande importância. Ocorrem na propurção de 1 a 25 % na madeira de <u>Pinus</u>, principalmente no cerne.

Constituem-se de misturas de diterpenos oxidados que sofrerem também isomerização e alteração no grau de saturação.

O ácido resinoso mais importante é o ácido abiético, porque se constitui no mais abundante constituinte do breu. Os breus obtidos da destilação da resina ou da purificação do tall-oil são constituídos de 40 a 90 % de ácidos resinosos. Existem também nos breus, ácidos graxos e uma fração neutra que é constituída principalmente de ésteres de resinas e ácidos graxos e de esteróis. Esta fração neutra é significantemente diferente nos breus de resina e de "tall-oil".

O breu é o resíduo da destilação da resina. Ele possui inúmeras utilizações como vernizes, resinas, sabões, agentes emulsificantes e cola de breu para papel. A cola de breu nada mais é que um sal sódico do breu. Durante a destilação da resina, remove-se uma fração volátil que é principalmente a terebintina e sobra um produto não volátil que é o breu.

O breu pode ser obtido de:

a. residuo da destilação da resina

50

- b. residuo da destilação do extrato obtido de cavacos de Pinus
- c. purificação do "tall-oil" (sabão em forma de uma nata no licor negro concentrado do processo kraft).

A parte acida da resina dos Pinus contem em media:

ácido	levopimárico	•					•	•	30-35 %
ācido	neo-abiético		•						15-20 %
	abiético	•	•	•	•	•	•	•	
ācido	pimárico				•	•		•	16 %

Após a destilação para se separar a terebintina, resulta o breu que contem a seguinte composição em seus acidos resinosos:

ãcido	levopimárico	•	•	•	•	•	•	•	•	tr	aço	s
	neo-abiético											
ãcido	abietico	•	•		•			•	•	30	-40	Z
ácido	pimárico	•		•	•		•	•	•	16	7	
ācido	dehidro e tet	ra	hi	dr	0	аЪ	ié	t i	co		•	.restante

As condições alcalinas do processo kraft convertem<sup>1</sup> os ácides graxos e resinesos em sais sódicos que flutuam na superfíc e do licos negro quando este é congentivado a 25 a 35 4 de sólidos. Esta nata é removida do topo do licor negro, la

vado com água quente e dissolvida e fluidificada com ácido 'sulfúrico para formar "tall-oil". O "tall-oil" consiste de 40 a 50 % de ácidos graxos, 40 a 50 % de ácidos resinosos e 10 % de não-saponificáveis. O rendimento em "tall-oil" é de 15 a 100 kg/tonelada de celulose. O material assim separado deve ser fracionado a vácuo, obtendo-se frações de ácidos graxos e ácidos resinosos com 98 a 99 % de pureza.

O breu é um resíduo sólido, translúcido, quebradiço, de cor amarelo claro, em diversas tonalidades para o escuro, conforme o método de obtenção. Amolece pelo calor a
partir de 70°C. É insolúvel na água, porém solúvel em álcool
etílico, formando um líquido que é usado como verniz. Sua
densidade é de 1,050 a 1,085. Com soluções de soda cáustica'
ou potassa cáustica, o breu forma sabões solúveis em água
que constituem-se em produtos para a indústría do papel.

Do ponto de vista econômico, ressalta-se que o Bra sil depende quase que integralmente de importação do breu e terebintina, obtendo-os principalmente de Portugal Estados Unidos. Lamentavelmente para o Brasil, não se tinha até ha alguns anos atras possibilidades de se produzir breu, porque a pricipal conifera brasileira, a Araucaria angusti folia não possui ácidos resinosos apropriados. Hoje a situa ção é bem melhor. Segundo o Instituto Brasileiro de Desenvol vimento Florestal, existiam em 1971 aproximadamente 150 000 ha plantados com Pinus no Brasil, dos quais 80 % são P.elliottii, P. caribaea e P. oocarpa que produzem resina quantidades econômicas. Dessas plantações, a partir de 1980, passar-se-á a ter em média 10 milhões de árvores por ano com a idade de 14 a 15 anos, idade considerada ideal para resina gem. Um pinheiro adulto fornece aproximadamente 4 kg de res<u>i</u> na por árvore por ano, a qual destilada produz 78 % de 🛮 breu e 16 % de terebintina.

Assim sendo, o Brasil, ao final da próxima década, terá capacidade de produzir mais de um quarto de milhão de toneladas de resina bruta por ano.

Isso virá a colaborar para:

- autossuficiência e exportação de breu e terebintina
- surgimento de indústrias de derivados de breu e terebintina

Dentre os ácidos resinosos os mais importantes são o abiético e o pimárico.

#### 4.4 Acidos graxos

Os acidos graxos são substâncias de reserva da arvore e os rincipais são oleico, linoleico, palmitico e esteá-rico.

A maior parte dos ácidos graxos se encontram formando ésteres com o glicerol. Os ácidos graxos são usados na manufatura de agentes secantes de tintas, para sabões, etc.

#### 4.5 Taninos

Constituem um grupo grande e complexo de materiais'

polifenolicos que são utilizados na curtição de couros ani - mais. São compostos de alto peso molecular, monômeros ou polímeros, difíceis de serem isolados e que são solúveis em al coois, mas insolúveis em éter e benzeno. São oxidados em condições alcalinas e instáveis na presença de luz.

Os taninos condensados constituem o grup, mais abundante.

Taninos são encontrados principalmente na casca , mas também na madeira de certas espécies. Acácia negra (Acacia mollissima) possui alto teor de taninos na casca e o quebracho no cerne da madeira.

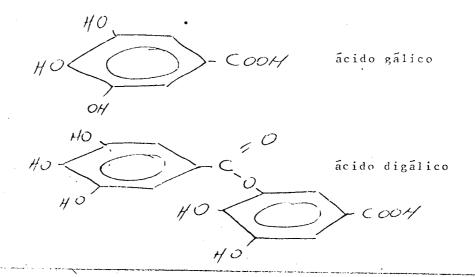
Os taninos são indesejaveis na produção de celu $1\underline{o}$  se porque consomem reagentes e podem contribuir na cor da ce lulose, causando problemas no branqueamento.

Existem três tipos de taninos:

- a. Galotaninos
- b. Elagitaninos
- c. Taninos condensados

#### 4.5.1 Galotaninos

São esteres do ácido gálico e digálico:



Existem também ésteres de açúcares:

Os galotaninos ocorrem na casca de árvores, sendo comuns em eucalipto.

#### 4.5.2 Elagitaninos

São derivados do acido difênico que ocorre em fo - lhosas, como no caso do eucalipto.

A estrutura é muito propícia a certos rearranjamentos de estrutura, e toda vez que se procura isolar o ácido 'difenico obtem-se ácido elágico, que é uma forma desidratada do ácido difenico.

#### 4.5.3 Taninos condensados

São os taninos mais comuns e os mais desejados para a indústria de curtição de couros.

As principais especies que possuem destes taninos  $\tilde{sao}$ :

													teo	r i	máximo
	madeira de	quebracho	•	٠,		•	•	•		•	•	•	•	25	%
-	casca de ao	cacia		•				•						40	%
-	madeira de	carvalho							•		•		•	15	%
-	madeira de	Eucalyptus	a	ist	ri	ng	en	15		•			•	50	%
-	casca e "h	nemlock".			•							•		10	%

A condensação de taninos simples se dá em condicões ácidas. Quanto mais velha a madeira maior  $\tilde{e}$  a sua acidez, logo maior  $\tilde{e}$  o teor de taninos condensados para uma mesma especie.

Os mais importantes taninos condensados s $\tilde{\text{ao}}$ : cate - quin e cianidino.

O catequin provem da condensação de unidades de antocianinas:

## 4.6 Polifenois

Existem outros polifenois extrativos da madeira além dos taninos. São numerosos e geralmente responsáveis pela cor e durabilidade do cerne da madeira. Os polifenois incluem: flavonois, antocianinas, estilbenos, quinonas e ligna nas.

Importantes polifenóis do ponto de vista celulósico são: pinosilvin, pinocembrin e pinobanksin. Estes polifenóis ocorrem no cerne de todos os <u>Pinus</u> em maior ou menor '
teor. Pinosilvin é o mais abundante e causa um bloqueio na
reação da lignina durante o cozimento pelo processo sulfito'
ácido. Embora Erdtman tenha descoberto o pinosilvin em quantidades médias de apenas 1 % no cerne de <u>Pinus</u>, este extrativo se condensa com a lignina em meio ácido e prejudica o
cozimento ácido.

pinosilvin

Outros polifenois presentes em <u>Pinus</u> são: crisin e pinostrobin

<u>Pseudotsuga (douglas-fir)</u> possui um extrativo mu<u>i</u> to estudado, que ẽ o taxifolin que também evita que esta madeira seja usada pelo processo sulfito ãcido.

As ligninas são polifenois constituídos da condensação de unidades de fenil propano. São por isso muito semelhantes à lignina. O esqueleto básico das lignanas é o 3,7 dibenzil butano.

Os possíveis manômeros das lignanas são: guaiacil' ou siringil propano, catcitil propano e veratnil propano

As lignanas ocorrem em pequenas quantidades nas madeiras; 0,01 a 1 %, podendo ocorrer também na cagca, frutos e folhas.

## 4.7 <u>Tropolôneos</u>

São compostos cíclicos com anéis constituídos de 7 átomos de carbono. Foram descobertos por Erdtman no Foret Products Laboratory. Os mais comuns são: thujaplicin, thujaplici nol e dolabrin. Ocorrem na madeira de certas coniferas como a Thuja plicata, dando resistência e proteção contra microrga nismos. Quando a madeira que os contenha é usada para produção de celulose ocorrem sérios problemas de corrosão.

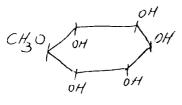
#### 4.8 Esteroides

São compostos complexos com anéis de 5 a 6 mem - bros formando um importante classe de compostos medicinais. A essa classe pertencem hormônios vegetais e alguns alcalóides. O esteróide mais comum é o 3 - sitosterol que aparece ou na forma livre ou ligado a um açucar formando um glucosídeo.

# 4.9 Alcoois polihidroxilados

Nesta classe incluem-se o glicerol, álcoois deriva dos de açúcares e o ciclotol

glicerol



ciclotol

4.10 Açúcares

Pequenas quantidades de carboidratos extraíveis 'por água fria ou quente estão presentes na madeira. Os mais comuns são: sucrose, glucose, arabinose, galactose e amido.

CENIERA	Disciplina	•	TEC -330
(,3,7%)	Qualidade du maderea		12 P. 16

MINERAIS DA MADEIRA

Celso Edmundo B. Foelkel

#### MINERAIS DA MADEIRA

O teor de minerais da madeira, usualmente expresso como teor de cinzas, corresponde em geral a menos que 1 % ba se madeira absolutamente seca. Muitos destes minerais se encontram presentes em combinação com compostos orgânicos e os complexos formados desempenham funções fisiológicas. Os principais minerais encontrados são cálcio, magnésio, fósforo e silício. Em algumas espécies, e principalmente na casca, o teor de cinzas é elevado. O silício, na forma de sílica , SiO2, por exemplo, as vezes é abundante em algumas matérias-primas fibrosas, especialmente em resíduos agrícolas como pa lhas e bagaço de cana. Entretanto, a variedade de outros elementos minerais na madeira é alta, se bem que a maioria ocor ra apenas em quantidades desprezíveis. A análise espectrofotométrica de madeira de Pinus tem revelado traços de mais de 25 elementos minerais.

A casca quase sempre possui mais minerais que a madeira, enquanto o alburno possui ligeiramente mais cinzas' que o cerne.

Os principais sais que existem na madeira são carbonatos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, os quais constituem mais de 80 % das cinzas. É por isso que a determinação de cinzas é feita em temperatura inferior a 600°C, a fim de se evitar perdas dos carbonatos por ignição. Os metais ocorrem na madeira como oxalatos ou formando sais com os grupos carboxílicos dos carboidratos oxidados. Os fosfatos estão presentes na forma de éster e tem papel ativo no metabolismo, logo concentram-se nas zonas meristemáticas. A sílica ou ocorre combinada aos carboidratos formando ésteres ou se deposita como cristais.

Sílica é uma impureza que deve ser controlada na fabricação de rayon e celofane.

Cálcio, magnésio, ferro e manganês são removidos 'durante o cozimento, porem os reagentes químicos de cozimen-

to e branqueamento introduzem sais na celulose, daí o teor entre 0,1 e 0,3 % de cinzas na polpa. Tratamento da celulose com solução diluída de ácido ou com SO2 remove alguns dos sais contaminantes.

Os sais da madeira podem em algumas situações forma rem incrustações em equipamentos e tubulações. É comum também problemas advindos com sais, não da composição da madeira, mas de contaminação da madeira quando explorada ou transportada.

Por técnicas sofisticadas de micro-incineração temse mostrado que os constituintes minerais se localizam predo minantemente na lamela média e parede primária. Células de pa rênquima às vezes possuem sais na forma de cristais.

CIPRIENCE	Disciplina	TEC 330
CLERA	Qualidade da madeira	N5 h1

AMOSTRAGEM DA MADEIRA PARA TECNOLOGIA DE CELULOSE

Celso Edmundo B. Foelkel

## 1. INTRODUÇÃO

Em qualquer teste a se realizar com madeira para produção de celulose e papel, é fundamental que se realize uma amostragem dentro das mínimas exigências para se ter um material representativo.

Frente à variabilidade da madeira entre árvores e dentro da mesma árvore, é preciso se conhecer este fato para evitar tirar amostras que não representem a árvore ou o povoamento.

E prática relativamente usual se amostrar árvo res ao nível do DAP (diâmetro a altura do peito) para se estudar qualidade da madeira. Entretanto o DAP em geral é justamente o ponto onde grande parte das propriedades da madeira passa por um máximo ou um mínimo. Em tecnologia de celulose, onde as informações colhidas são base para extensos e dispendiosos programas de implantações e modificações, é preciso se trabalhar com valores médios das árvores. Isso é necessário para não se basear extensos programas em valo res super ou sub-estimados e lamentar o engano anos mais tarde.

A metodologia de amostragem apresentada neste tra balho é aquela utilizada pelo autor em seus trabalhos de tecnologia de celulose. É um procedimento simples porém re lativamente representativo de uma situação média. Infelizmente não se torna prático a amostragem de inúmeras árvo res e de muita madeira por dificuldades diversas (manuseio, pessoal, equipamentos, local para armazenamento, etc.)

O amostrador deve aproveitar a oportunidade da realização da amostragem para colher o maior número possível de informações disponíveis. É isso que procuramos descrever a seguir.

# 2. METODOS DE AMOSTRAGEM

# 2.1 Amostragem em árvores

Existem dois tipos principais de amostragem de

#### A) - Não destrutivo

Neste caso deve-se procurar preservar a árvore frente às características desejáveis que ela apresenta (porta-sementes, árvore matriz, etc).

A amostra que se consegue neste caso é muito pequena e nela podem ser realizados apenas alguns poucos tes tes como densidade, dimensões das fibras, teor de le nhos inicial e tardio e análises químicas.

O aparelho mais empregado para isso é a sonda de Pressler ou trado.

#### B) - Destrutivos

Neste caso a árvore precisa ser abatida. É um método utilizado quando não há obrigatoriedade de preservação da árvore. A quantidade de madeira obtida é bem maior e atende às necessidades de um laboratório de testes.

Quando a árvore é derrubada ela deve a seguir ser seccionada em discos a diversas alturas ou toretes . Estes se constituirão no material a ser ensaiado.

# 2.2. Amostragem em pátio de madeira

Quando se for proceder à amostragem em ma deira armazenada no pátio é fundamental se conhecer o histórico desta madeira (espécie, procedência, tem po de armazenamento, etc), sem o que o trabalho per de o seu valor.

Quando esta madeira for armazenada na for ma de toras é mais fácil o conhecimento deste histórico porque as firmas organizadas costumam ter um acompanhamento de todas as pilhas de madeira.

No caso de armazenamento de cavacos, onde toda a madeira se transforma em fragmentos bem mistu rados e iguais, êste particular torna mais difícil de ser precisado. Entretanto são os cavacos o protu

to inicial da fabricação da celulose, ou seja, são eles a matéria-prima que alimenta o digestor.

É por isso que sugerimos que, de qualquer que seja a forma original da madeira amostrada (toras, toretes, discos), ela deve ser transformada em cava cos se obter as amostras que serão ensaiadas. Se porém a amostragem da madeira visa a testes para produção de pasta mecânica de rebolo, a amostragem deve ser feita nas toras.

# 2.3 Fluxograma geral da amostragem

Em resumo a amostragem de madeira para celulose consta de:

Obtenção de toras, toretes ou discos no campo ou pátio

Picamento
mecânico ou manual

Homogeneização

Quarteamento

Obtenção de subamostras representativas

Preparo das sub-amostras para testes específicos

Em todas as fases do preparo da amostra não se pode dar um sentido unidirecional e subjetivo. Tem-se sempre que casualizar para evitar erros de experimentação.

# 2.4 <u>Método de Foelkel para amostragem de árvores no cam-</u> po

É a seguinte a metodologia que temos adota do com relativos sucesso, para obter amostras de madeira de povoamentos artificiais.

- a) Sortear um talhão da espécie a ser analisada que apresente um desenvolvimento médio da mesma na região.
- b) Delimitar ao acaso no povoamento, tantas parcelas de aproximadamente 100 árvores cada, quantas forem as repetições do tratamento astatístico.
- c) Em cada uma destas parcelas, medir o diâmetro (DAP) de todas as árvores e determinar média aritmética  $(\bar{x})$  e erro padrão da média  $(s\bar{x})$ .
- d) Com base nestes valores, voltar à parcela e nu merar todas as árvores de boa forma florestal que tenham diâmetro à altura do peito na faixa.

$$\overline{DAP} = \bar{x} \pm 0.25 \ s\bar{x}$$

- e) Sortear cinco destas árvores para cada parcela, sendo que a madeira de cada uma destas parcelas se constituirá na repetição do tratamento estatístico. Em geral trabalha-se com 2 a 5 repetições/tratamento.
- f) Abater as cinco árvores sorteadas na parcela. Desgalhar as mesmas.
- g) Seccionar a árvore, obtendo toretes de 30 cm de comprimento nas seguintes alturas:

- base
- DAP
- 25 % da altura comercial
- 50 % da altura comercial
- 75 % da altura comercial
- 100 % da altura comercial

Por altura comercial para celulose entendese a altura da árvore até um diâmetro mínimo de 6 - 7 cm.

- h) Descascar os toretes quando isso se fizer neces sário.
- i) Picar os toretes em picador industrial ou trans formá-los em discos e picar manualmente.
- j) Coletar uma sub-amostra representativa dos cava cos, em quancidade sufficiente para as análises a serem realizadas.
- Secar ao ar os cavacos para evitar o apodrecimento dos mesmos.
- m) Identificar e armazenar.

Paralelamente a esta operação de obtenção da amostra, o técnico deve aproveitar para obter outros dados valiosos que serão importantissi - mos na avaliação da espécie ou do material em estudo.

São as seguintes as informações que podem ser colhidas durante a amostragem:

- a) Perfeita identificação da espécie no campo, prin cipalmente das árvores amostradas.
- b) Descrição da floresta quanto aos seguintes itens:
  - localização geográfica
  - meio ambiente

- altitude
- solo
- topografia
- clima
- qualidade do "stand"
- tipo de floresta (natural ou artificial)
- idade
- data e grau de cortes anteriores
- presença de sinais de infestação por doenças e/ou pragas.
- taxa de crescimento, expressa pelo incremento médio anual (estério/ha/ano).
- c) Determinação de características da madeira no momento do corte. Neste caso o mais importante ftem a ser determinado é o teor de umidade.
   Colher discos e armazenar em sacos plásticos.
- d) Determinar características da árvore como:
  - fator de forma
  - fator de casca
  - altura comercial

# 3. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE DA MADEIRA

Em tecnologia de celulose a umidade é referida ao peso úmido da amostra. A secagem se faz em es tufa a 105  $\pm$  30 C até peso constante.

Por outro lado, o porcento absolutamente seco é expresso como

P seco x 100

# 4. DETERMINAÇÃO DO FATOR DE FORMA (FF)

por fator de forma de uma árvore entende-se a relação porcentual entre o volume real da árvore abatida e o volume cilindrico calculado com base no  $\overline{\rm DAP}$  e na altura comercial.

O volume cilíndrico é calculado pela expressão

$$V_{c} = \frac{\pi \overline{DAP}^{2}}{4} \times \overline{H}$$

O volume real da árvore abatida pode ser calculado por deslocamento de volume ou fórmulas. O méto do mais exato é o que estima o volume do tronco através do deslocamento da água contida num tanque. Entretanto, devido as dificulades que oferece, não é utilizado na prática.

O meio mais usual e prático de estimar o volume é pelo uso da fórmula de Smalian que tem a seguinte expressão:

$$\nabla r = \frac{1}{2} (A + a) \overline{H}$$

$$\overline{H}$$

$$\nabla r = \frac{\overline{H}}{8} \times (D^2 + d^2) \overline{H}$$

# 5. DETERMINAÇÃO DO FATOR DE CASCA (FC)

O fator de casca é expresso pela relação:

$$\overline{FC}$$
 =  $\frac{\text{Volume real sem casca}}{\text{Volume real com casca}} \times 100$ 

A determinação da porcentagem de casca ba seia-se simplesmente na determinação do volume real com casca e volume real sem casca da árvore, pela fórmula se Smalian.

# 6. DETERMINAÇÃO DO VOLUME REAL DE MADEIRA DA ÁRVORE

O volume real é dado pela expressão:

$$\frac{\pi \overline{DAP}^2}{\text{y real} = ---- } = \frac{\pi \overline{DAP}^2}{4}$$

# 7. DETERMINAÇÃO APROXIMADA DO INCREMENTO MEDIO ANUAL

::

O incremento médio anual pode ser determinada na própria parcela de amostragem desde que se co nheçam:

- Área da parcela
- DAP médio ( determinado )
- Altura média (usar aparelho dendrométrico ou então usar a altura média das cinco árvores abati das, embora seja de menor precisão)
  - Fator de forma (determinado)
  - Fator de casca (determinado)
  - Idade do povoamento
  - Número de árvores por unidade de área.

#### 8. EXPERIÊNCIA PRÁTICA

## Experiência nº 1

Colher amostra de madeira de <u>Cupressus lusitanica</u> confo<u>r</u> me o método apresentado.

Apresentar relatório.

Descrever o procedimento, apresentar cálculos e conclusões.

## Experiência nº 2

Verificação da variabilidade da densidade básica e teor de umidade da madeira de <u>Cupressus lusitanica</u> em função da altura da árvore.

Apresentar relatório.

Discutir os resultados.

# Experiência nº 3

Calcular o volume sólido das árvores de <u>Cupressus</u> lusi tanica amostrados. Calcular o número de árvores necessárias para compor 1 m<sup>3</sup> sólido e 1 estéreo. Relatar e apresentar os cálculos.

CENIERA	<u>Disciplina</u> .	TEC 330
UFV	Qualidade da madeira	179 P.2

DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE BÁSICA DA MADEIRA

Celso Edmundo B. Foelkel

DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE BÁSICA DA MADEIRA

#### 1. INTRODUÇÃO

A densidade da madeira é uma característica com plexa influenciada por diversos fatores tais como espessura da parede celular, relação entre lenhos inicial e tardio, teores dos constituintes anatômicos, teor de extrativos, dentre outros fatores. É uma propriedade fácil de ser determinada e que mantem relação com inúmeras das utilizações da madeira, inclusive celulose e papel.

A forma mais usual de se expressar a densidade da madeira é a densidade básica.

Define-se densidade básica como a relação entre o peso absolutamente seco da madeira e o seu volume saturado em água (volume "verde", significa o volume da árvore recém abatida)

$$D_b = \frac{P \text{ a.s}}{Volume \text{ verde}}$$

Por peso absolutamente seco entende-se o peso após estabilização de qualquer material fibroso seco em estufa a  $1059 \pm 39C$ .

As unidades mais comuns para expressar a densidade básica são  $g/cm^3$ ,  $kg/m^3$  e  $ton/m^3$ .

A madeira é um material que apresenta variabilidade dimensional conforme o seu teor de umidade. O volume saturado é o maior volume que a madeira apresenta. O volume da madeira aumenta com a introdução de água até se atingir o ponto de saturação das fibras. A partir des te ponto, toda água que é introduzida na madeira passa a ocorrer na forma livre, ocupando espaços vazios como lumen, interior de vasos, etc, e o volume da madeira não se altera mais.

#### 2. MÉTODO DO MÁXIMO TEOR DE UMIDADE

A densidade básica é obtida por este método através a utilização da seguinte equação

$$Db = \frac{1}{\frac{P \text{ sat}}{P \text{ as}} - 0.346}$$

onde

P sat = peso da amostra de madeira no seu máximo teor de umidade.

P as = peso absolutamente seco da mesma amostra de madeira.

O método só é aplicável para amostras de made<u>i</u> ra com pequenas dimensões.

#### 3. MÉTODO DA BALANÇA HIDROSTÁTICA

Este método é particularmente recomendável para discos, mas pode ser utilizado também para cavacos. Ele se baseia no uso de uma balança hidrostática para se determinar o volume verde da amostra de madeira.

A expressão matemática do método é:

$$Db = \frac{P \text{ as}}{P \text{ sat } - P \text{ imerso}}$$

onde

P imerso = peso da amostra de madeira imersa em água.

#### 4. MÉTODO DA PROVETA

É um método simples, para rotinas industriais, onde se determina o volume saturado da madeira por deslocamento de água em uma proveta.

#### 5. EXPERIÊNCIAS PRÁTICAS

#### Experiência nº 1

Determinação da densidade básica de discos de madeira de Eucalyptus urophylla (7 anos). Eucalyptus paniculata (7 anos) e Eucalyptus grandis (1 ano) pelo método da balança hidrostática.

Relatar a experiência e apresentar conclusões. Determinar paralelamente o teor de umidade dos discos saturados.

#### Experiência nº 2

Determinação da densidade básica de cavacos de madeira de <u>Eucalyptus urophylla</u> (7 anos) pelos métodos da proveta e do máximo teor de umidade.

Relatar a experiência e apresentar conclusões. Determinar paralelamente o teor máximo de umidade dos cavacos.

#### Experiência nº 3

Verificação da influência do tamanho da amostra de cavacos na determinação da densidade básica de <u>Eucalyptus</u> <u>urophylla</u>.

Relatar a experiência e apresentar conclusões. Determinar em paralelo o teor de umidade dos cavacos na máxima sat $\underline{u}$  ração.

## Experiência nº 4

Estabelecimento das relações entre volume sólido, volume de vazios, volume aparente e fator de compactação dos cavacos de madeira saturada de <u>Eucalyptus urophylla</u>.

Relatar a experiência e apresentar relatório com conclusões.

# Experiência nº 5

Determinar a densidade de cavacos de <u>Eucalyptus</u> expressa como kg a.s. por metro cúbico de cavacos.

CENIBRA	Disciplina	TEC 330
UFV	Qualidade da maleira	NO P.3

UM MÉTODO PARA SE DETERMINAR A RELAÇÃO ENTRE LENHO INICIAL E LENHO TARDIO EM CAVACOS DE MADEIRA

Celso Edmundo B. Foelkel

# UM MÉTODO PARA SE DETERMINAR A RELAÇÃO ENTRE LENHO INICIAL E LENHO TARDIO EM CAVACOS DE MADEIRA

O objetivo desse artigo é descrever um procedimento simples para se determinar as relações volumé trica e gravimétrica entre os lenhos inicial e tardio em cavacos de coníferas. É comum em laboratórios que se dedicam ao estudo de matérias primas fibrosas para a indústria de celulose e papel, o recebimento da madeira para análises, já transformada em cavacos. Muitas vêzes, em razão da não retirada de discos nas árvores amostradas, os quais pos sibilitariam a determinação dessas relações pelos métodos clássicos(1), esse importante parâmetro para a explicação das propriedades da celulose resultante não é determinado.

Uma importante característica do méto do proposto é sua simplicidade e facilidade de execução . Acredita-se ainda que sua precisão é muito boa, tudo dependendo da amostragem que se realizar sobre o lote total de cavacos disponíveis. Para sua perfeita aplicação exige -se que a madeira em questão possua os lenhos inicial e tardio bem definidos e que sua separação seja possível mediante técnicas especiais. Outra exigência é o conhecimento e a viabilidade de se determinar a densidade de pequenas amostras de madeira, preferencialmente pelo método máximo teor de umidade (2). O método se baseia num simples balanço de material entre os dois lenhos que compõem a madeira.

A seguinte metodologia é recomendada para a determinação da relação entre os dois lenhos:

- Retirar ao acaso duas amostras representativas de cava cos sobre o lote total disponível. O tamanho da amos tra dependerá da precisão e da rapidez desejadas.
- 2. Determinar a densidade básica da madeira em estudo em uma das amostras.
- 3. Na amostra restante, servicuidadosamer ,com uma lâmina afiada, os dois lenhos.

4. Determinar a densidade básica média de cada um dos lenhos.

#### 5. Seja:

 $d_m$  = densidade básica média da madeira em estudo.

d, = densidade básica média do lenho inicial.

 $d_{+}$  = densidade básica média do lenho tardio.

V<sub>m</sub> = volume total de madeira.

V; = volume de lenho inicial.

 $V_{+}$  = volume de lenho tardio.

m<sub>m</sub> = massa total de madeira.

m; = massa de lenho inicial.

 $m_{\perp}$  = massa de lenho tardio.

#### 6. Sabe-se que:

$$v_m = v_i + v_t$$

е

$$m_{m} = m_{i} + m_{t}$$

#### 7. Por outro lado:

$$m_m = v_m \cdot d_m$$

$$m_{i} = v_{i} \cdot d_{i}$$

$$m_t = v_t \cdot d_t$$

8. Logo:

$$V_{m} \cdot d_{m} = V_{i} \cdot d_{i} + V_{t} \cdot d_{t}$$

9. Admita-se  $V_m = 100$ 

$$100 = v_i + v_t$$

$$v_i = 100 - v_t$$

10. Substituindo-se em 8.:

100 
$$d_{m} = (100 - V_{t}) d_{i} + V_{t} . d_{t}$$

$$v_{t} = \frac{100(d_{m} - d_{i})}{d_{t} - d_{i}}$$

onde:

 $d_{m}$ ,  $d_{i}$  e  $d_{t}$  são conhecidos.

11. Calculado V<sub>t</sub>, determina-se V<sub>i</sub>:

$$v_i = 100 - v_t$$

- 12. Os resultados encontrados para  $V_t$  e  $V_i$  expressam diretamente as porcentagens dos lenhos tardio e inicial em termos volumétricos.
- 13. A relação gravimétrica entre lenhos é facilmente determinada lembrando-se que:

$$m_m = v_m \cdot d_m$$

$$m_i = V_i \cdot d_i$$

$$m_t = v_t \cdot d_t$$

#### Portanto:

Porcentagem de lenho inicial ( por peso ) 
$$= \frac{v_i \cdot d_i}{v_m \cdot d_m} \times 100$$

Porcentagem de lenho tardío 
$$(\text{ por peso }) = \frac{V_{\text{t}} \cdot d_{\text{t}}}{V_{\text{m}} \cdot d_{\text{m}}} \times 100$$

#### BIBLIOGRAFIA

- 1. Miller, S.R. e Malac, B.F. <u>Journal</u> of <u>Forestry</u> <u>54</u> (11) : 756-758 (1956)

## EXPERIÊNCIA PRATICA

# Experiência nº 1

Determinar os teores de lenhos inicial e tardio em disco de madeira de <u>Pinus elliottii</u>. Calcular pelo método das medições de diâmetros e pelo metodo baseado na de<u>n</u> sidade básica.

Apresentar relatório.

# Experiência nº 2

Determinar os teores de cerne e alburno(em peso e volume) en Eucalyptus paniculata. Utilizar os métodos das medições de diâmetros, das pesagens e das densidades básicas.

Apresentar relatório.

CENIBRA	<u>Disciplina</u> .	TEC 330
UFV	Qualidade da madeira	№ P.4

PROCESSO NÍTRICO-ACÉTICO PARA MACERAÇÃO DE MADEIRA

Celso Edmundo B. Foelkel

Março, 1977

PROCESSO NÍTRICO-ACÉTICO PARA MACERAÇÃO DE MADEIRA

por: Luiz E.G. Barrichelo Celso E.B. Foelkel

#### 1. INTRODUÇÃO

Nos vegetais existem ligações químicas entre a lignina e os polissacarídeos e que são responsáveis pela manutenção da estrutura vegetal. Estas ligações são de natureza ainda mal definida, sendo aparentemente de qua tro tipos: éter, éster, hemiacetal e acetal. No estudo das características anatômicas das madeiras, muitas vezes há a necessidade de se isolar os elementos componentes para seu estudo e desta maneira se ter uma noção exa ta das suas formas e dimensões. Este processo de separa ção dos componentes anatômicos da madeira denomina-se ma ceração.

. Embora se acredite que a natureza das ligações dos elementos lenhosos entre si seja mais complexa que a simples impregnação da lamela média pela lignina, os seus solventes são capazes de dissolver a substância in tercelular e promover a separação destes elementos.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

Praticamente todos os processos de remoção da lignina podem ser divididos em dois grupos:

- a) solventes orgânicos específicos: álcoois, fenois, dioxano, di metilsulfóxido, etc.
- b) soluções aquosas ácidas ou básicas: NaOH, NaOH + Na $_2$ S, Cl $_2$ , HNO $_3$ , Clo $_2$ , etc.

Os compostos do primeiro grupo são empregados em estudos específicos de laboratórios quando se deseja alterar o mínimo possível a estrutura da lignina. Já aqueles do segundo grupo se caracterizam por reações drásticas com a lignina alterando sua estrutura.

Inúmeras soluções macerantes tem sido preconizadas e geralmente a escolha de uma mais apropriada de pende do tipo de estudo que se realiza. Cada mótodo em si apresenta vantagens e limitações. A maior parte dos processos são de aplicação rápida e necessitam aquecimento. Há normalmente a liberação de gases tóxicos o que exige a utilização de capela com exaustor.

Alguns métodos bastante usuais são apresentados a seguir (1,2,3).

- a) Método de Spearin & Isanberg, utiliza solução de clorito de sódio e ácido acético a 90°C, por cerca de 1 hora. É um método bastante utilizado.
- b) Método de Jurbergs: a solução macerante constitui-se de ácido nítrico a 17 %.
- c) Método de Nicholls & Dadswell: usa ácido acético glacial e peróxido de hidrogênio como solução mace rante. O tempo de maceração é usualmente 2 horas quando a madeira é tratada em banho-maria à temperatura de ebulição.
- d) Método de Hejnowicz: utiliza ácido acético glacial e peridrol (solução de peróxido de hidrogênio a 30%).
- e) Método de Jeffrey: consiste em se tratar a madeira à temperatura ambiente durante 24 horas com solu ção de ácido crômico a 10 %. O método é usado para madeiras muito moles cujos elementos podem ser prejudicados por ebulição em ácido nítrico, ou quando se deseja estudar elementos menos resistentes do parênquima, raio e floema.
- f) <u>Mátodo de Schultre</u>: baseda-se no uso de uma mistura de ácido nítrico concentrado com cristais de elo rato de potássio. É un mátodo drástico o rápido.

g) - Método de Harlow: a maceração é obtida com tratamen tos sucessivos à ebulição com água de cloro e solução aquosa de sulfito de sódio a 3 %.

## 3. MÉTODO PROPOSTO

Dentre os solventes da lignina, o ácido acético é considerado como um dos mais suaves e eficazes (4), principalmente quando se trata de materiais não sos ou de madeiras tenras. Por outro lado, a ação do áci do nítrico é bem mais drástica, provocando hidrólise, ni tração e oxidação da lignina (4). A utilização dois ácidos em misturas adequadas foi considerada pelos autores deste trabalho como uma técnica bastante promissora para a maceração de madeiras. Durante realizados para a verificação deste método foram das diferentes misturas de ácido acético glacial e ácido nitrico concentrado, diferentes tipos de madeiras e dife rentes temperaturas de tratamento. As condições consideradas mais satisfatórias são as apresentadas no procedimento relatado a seguir:

# Procedimento para maceração pelo método nítrico-acético de Barrichelo & Foelkel

- a) preparo da madeira:Retirar amostras representativas do material a ser estudado. Estas amostras devem-se constituir em partículas de madeira, de dimensões aproximadamente 1,0 x 0,1 x 0,2 cm (comprimento, es pessura, largura). De preferência o material deve ser embebido em água antes da maceração, a fim de facilitar a difusão dos agentes macerantes.
- b) preparo da solução macerante: Misturar ácido nítrico concentrado e ácido acético glacial na proporção de um volume do primeiro para 5 volumes do segundo. Esta mistura atende satisfatoriamente a maioria dos tipos de madeira normalmente estudados. Em casos on

de se deseja tratamento mais suave, diluir a mistura na proporção de 1:2.

c) - maceração propriamente dita: Colocar em tubo de en saio as partículas de madeira e um volume da mistura macerante suficiente para ter as amostras de madeira mergulhadas na mesma. Levar o conjunto para banho-maria em ebulição dentro de capela com exaus tor. O tempo de maceração depende do tipo de madeira. Normalmente varia de la 3 horas. O ponto final de maceração é uma consideração subjetiva do operador, que deve levar em consideração a cor que a madeira apresenta. Quando o material se apresentar branco, lavar bem com água desintegrar o residuo. Especial cuidado deve ser tomado pois o método é relativamente drástico e se a reação não for interrompida a tempo, pode haver ataque nas paredes celulares.

#### 4. BIBLIOGRAFIA

- 1. AZAMBUJA, D.E. <u>Anuário Brasileiro de Economia. Flo</u> restal 14:195 - 196, (1967)
- 2. TAPPI Forest Biology Subcommittee no 2 Report Tappi 46(6):150 156 A, (1963).
- 3. MOURÃO BRASIL,M.A. & BANZATTO AMARAL, A.C. Revisão bibliográfica apresentado no Curso de Pós-Graduação em Anatomia e Identificação de Madeiras da ESALQ-USP, (1971).
- 4. CHOULET, B. & ROBERT, A. Revie ATIP 26(4): 245-251, (1972).

# Experiência l

Individualizar os constituintes anatômicos das madeiras de <u>Eucalyptus saligna</u> e <u>Cupressus lusitanica</u> pelo méto do nítrico acético. Observar ao microscópio e desenhar os constituintes. Medir as fibras por projeção.

Apresentar relatório.

CENIERA	Disciplina	TEC 330
UFV	Qualidade da madeira	ነን P.5

MÉTODO PARA SE DETERMINAR A PROPORÇÃO VOLUMÉTRICA ENTRE OS

CONSTITUINTES ANATÔMICOS DA MADEIRA

Celso Edmundo B. Foelkel

METODO PARA SE DETERMINAR A PROPORÇÃO VOLUMETRICA ENTRE OS CONSTITUINTES ANATÔMICOS DA MADEIRA

> por: Celso E. B. Foelkel Luiz E.G.Barrichelo

#### 1. INTRODUÇÃO

O conhecimento da proporção entre os elementos anatômicos que compõem a estrutura lenhosa é de grande importância para o perfeito entendimento de muitas das propriedades e usos finais da madeira.

Os teores de fibras ou traqueidos, parênquimas e vasos, expressos em porcentagem do volume total, reves tam-se de importância porque se correlacionam principalmente com a densidade básica da madeira.

O presente artigo visa apresentar um processo fácil e rápido para a determinação destas proporções.

#### 2. METODOLOGIA SUGERIDA

O seguinte procedimento é sugerido:

- A. Obtenção de finissimas lâminas da secção transversal da madeira (amostras representativas), através o uso de micrótomo,
- B. Coloração dos cortes histológicos com safranina gel, de preferência,
- C. Fotomicrografia das secções transversais da madeira,
- D. ldentificação dos elementos estruturais principais

que são visíveis nas fotografias, tais como: fibras libriformes, parênquima e vasos para folhosas e tra queídos, parênquima e canais de resina para coníferas,

- E. Reprodução exata (cópia) das áreas ocupadas por estes constituintes nas fotografias, em papel transparente de boa qualidade e de gramatura uniforme,
- F. Separação com o uso de instrumento cortante de todas as áreas ocupadas por cada elemento anatômico,
- G. Pesagem dos conjuntos de retalhos de papel correspondentes a cada constituinte anatômico,
- H. Cálculo porcentual dos teores dos elementos estruturais, através da seguinte formula.

Teor (%) = 
$$\frac{\text{Peso dos retalhos de papel correspondente}}{\text{Peso total do papel}} \times 100$$

#### Experiência nº 1

Determinar a proporção de vasos, parênquima e fibras na madeira de E. robusta.

Apresentar relatório.

CENIBRA	Disciplina	TEC 330
NEA	Qualidade da madeira	. No P.6

METODO PICNOMETRICO PARA DETERMINAÇÃO DO PESO E VOLUME ESPECÍFICO DE SUBSTÂNCIAS LENHOSAS

Celso Edmundo B. Foelkel

Março, 1977

MÉTODO PICNOMÉTRICO PARA DETERMINAÇÃO DO PESO E VOLUME ESPECÍFICO DE SUBSTÂNCIAS LENHOSAS

por:

Celso E. B. Foelkel Luiz E.G.Barrichelo

### INTRODUÇÃO

Uma grande parte das propriedades da madeira está relacionada com sua densidade. As diferentes espécies lenhosas possuem densidades que variam em ampla faixa. Algumas folhosas pouco densas, como por exemplo a embaúba (Cecropia sp), possuem densidades básicas na ordem de 0,200 g/cm³ enquanto outras folhosas, por exemplo Rhizophora sp, as possuem próximas a 0,800 g/cm³. As madeiras de coníferas situam-se numa faixa intermediária: 0,400 g/cm³. Este largo espectro de variação resulta principalmente das diferenças na espessura das paredes celulares. O pêso específico da substância madeira, composta sômente das paredes celulares, varia muito pouco entre as espécies, quando determinada por um único método.

O estudo do pêso específico da madeira e de ou tras substâncias lenhosas, como a celulose, lignina, pas tas celulósicas, etc, é bastante complicado. Os proble mas verificados decorrem principalmente do fato que os diferentes métodos de deslocamento de volume fornecem valo res diferentes. O meio aquoso dá os maiores valores para o pêso específico das substâncias, enquanto meios não polares (benzeno, clorofórmio) dão os menores. O gás hélio fornece valores intermediários.

## 2. METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DO PÊSO ESPECÍFICO

O pêso específico pode ser determinado em qual quer meio líquido através do método picnométrico. O pro

cedimento sugerido por STAMM (1964) é apresentado neste trabalho ligeiramente modificado, como se segue:

- A. Preparo da amostra: obter serragem do material a estudado, nas frações 40 "mesh" ou preferencialmente 40/60 "mesh".
- B. Tarar o picnômetro limpo e seco. Usar balança anal<u>í</u> tica com 0,1 mg de precisão.
- C. Encher até a metade o picnômetro com a serragem da substância a ser investigada.
- D. Secar em estufa a 105 ± 30C o conjunto picnômetro serragem até pêso constante.
- E. Pesar o conjunto e, por diferença, obter o pêso  $s\underline{\hat{e}}$  co de material adicionado (Ps).
- F. Introduzir água destilada no picnômetro contendo a serragem seca até próximo ao pescoço do mesmo.
- G. Colocar o picnômetro aberto em um dispositivo com vácuo moderado. Produzir vácuo moderado. Produzir vácuo e aliviá-lo, intermitentemente, até se obter completa saturação do material. O ponto final de sa turação é difícil de ser observado. Normalmente re pete-se o processo até que as pequenas bolhas de ar
- H. Para garantir-se ainda mais a respeito da saturação, pode-se colocar o picnômetro em banho-maria em ebulição durante 1 hora. O ar que se encontra no conjunto praticamente é todo eliminado.
- Tampar o picnômetro após completar o nível com água destilada. Controlar o nível da água.

- J. Enxugar o picnômetro externamente e permitir que a água evapore-se totalmente.
- L. Pesar o conjunto picnômetro-serragem-água destilada, em balança analítica com 0,1 mg de precisão (P<sub>2</sub>).
- M. Esvaziar o picnômetro, lavar bem para remoção de to do o material interno e enxugá-lo.
- N. Encher completamente o picnômetro limpo e seco, com água destilada.
- O. Pesar o conjunto picnômetro-água destilada em balança analítica com 0,1 mg de precisão ( $P_1$ ).
- P. Calcular o pêso específico da substância pela aplica ção da seguinte equação:

Pêso específico = 
$$\frac{P_s}{P_1 - P_2 + P_s}$$

#### 3. VOLUME ESPECIFICO

 $\hbox{O volume específico \'e definido como o inverso} \\ \hbox{do p\'eso específico.}$ 

#### 4. BIBLIOGRAFIA

STAMM, A.J. - Em "Wood and Collulose Science", The Ronald Press Co., New York, 549 pp, 1964.

#### Experiência nº 1

Determinar a densidade da substância madeira e da substância celulose branqueada de Eucalyptus grandis.

CENIBRA	Disciplina	TEC 330
UEV	Qualidade da madeira	NO P.7

DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA DE FIBRAS INDIVIDUAIS

Celso Edmundo B. Foelkel

Março, 1977

## DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA DE FIBRAS INDIVIDUAIS

A determinação da resistência de fibras celulósicas é de grande interesse, porém muitos poucos trabalhos existem neste particular, devido principalmente às dificuldades de manuseio das fibras. Os trabalhos existentes na atualidade são quase todos realizados com fibras longas, quase inexistindo ensaios deste tipo para fibras curtas.

Atualmente, existe uma certa tendência em se de votar mais interesse a análises quantitativas das relações entre as propriedades mecânicas de materiais e a sua estrutura. Isso se aplica também ao papel, no qual tem-se realiza dos inúmeros estudos neste sentido na última década. Um grande número de teorias apareceram para descrever as propriedades mecânicas e estruturais do papel. As diferenças entre estas teorias são basicamente a importância dada às propriedades das fibras individuais.

O papel, como se sabe, é considerado primariamen te como uma rede de fibras e fibrilas que se entrelaçam e in terligam umas às outras nos pontos de cruzamento. A resistên cia do papel se deve principalmente a resistência das ligações entre fibras e resistência das fibras individuais. maior parte das teorias sobre resistência do papel maior importância às ligações entre fibras que a resistência das fibras individuais. Entretanto, quando se observa a regi ão de ruptura de uma folha de papel, observa-se que nesta aparecem quebras de fibras e quebras de ligações . Consequentemente, tanto ligações entre fibras como resistência de fibras são importantes para as propriedades do papel. Pode-se esperar que a máxima resistência do papel é quando um certo equilíbrio existe entre estas duas caracte rísticas.

Desde que se passou a atribuir uma importância também à resistência da fibra, vários métodos foram desenvol vidos para elucidar como as alterações na morfologia e na

composição química da fibra influenciam a resistência da mesma. É desejável também determinar a relação existente en tre estas alterações nas propriedades das fibras e as carac terísticas do papel.

As fibras na folha de papel encontram-se ligadas umas às outras. Numa folha de celulose não refinada as fibras tem 30 a 50 % da sua área ligada a outras, ou seja, apenas 1/3 a 1/5 do comprimento da fibra está livre. Por outro lado, num papel feito com celulose bem refinada, aproximadamente 75 % da área da fibra se encontra unida a outras fibras, o que dá um comprimento de fibra livre de apenas 5 %.

Isso posto, é evidente que existe uma diferença considerável entre fibras individuais e fibras numa folha de papel. Outro problema que aparece é que em celuloses refinadas ocorre grande número de fragmentos de fibras e fibras quebradas durante o refino. Mesmo assim a resistência da fibra individual mantem sua importância e merece ser ana lisada.

Existem algumas dificuldades na determinação da resistência das fibras:

- 1. As fibras são elementos pequenos, difíceis de manusear.
- 2. O método de amostragem precisa atenção especial. As finas vegetais são bastante heterogêneas. Fibras de lenho tardio apresentam resistência bem diferentes que fibras de lenho inicial. Como resultado, as resistências das finas mostram distribuição de valores bem amplas e para que os resultados mereçam confiança, faz-se necessário a mostrar um grande número de fibras. Por outro lado o método de seleção de fibras é mais ou menos direcionado no sentido de se utilizar as fibras mais longas, que são mais fáceis de serem avaliadas.

Os valores encontrados na literatura para resistências de fibras individuais são bem altos. Desde há muito tempo se conhece o fato. Em 1924, Carson relatou resistên cias em fibras de 31 kg/mm² enquanto Ruhlemann,1926, encon trou valores de 42 kg/mm² para resistência à tração de fibras individuais. Clark em 1943 foi um dos primeiros a provar a importância da resistência das fibras individuais na resistência do papel. Pouca atenção foi dado ao fato até o final dos anos 50, pois até aquela época se dava maior importância às ligações entre fibras.

Ruhlemann em 1952 mediu a resistência à tração de fibras de "spruce" e encontrou valores de carga de ruptura de 3 a 30 g com médias de 10 a 12 g. A elongação destas fibras variou de 3 a 8 %, com médias de 4,4 a 6,1 %.

Wardrop, 1951, encontrou resistências de fibras de lenho inicial de <u>Pinus radiata</u> de 7,8 a 13 kg/mm<sup>2</sup>. Este autor verificou ainda que a resistência aumentava com o au mento do comprimento de fibra. Isso se deve ao fato de que quanto maior o comprimento da fibra, para uma mesma espécie, menor é o ângulo fibrilar da camada S<sub>2</sub> da parede secundária. Preston, 1948, propos a seguinte relação entre comprimento de fibra e ângulo fibrilar.

 $L = A + B \cot \theta$ 

onde

L = comprimento de fibra

 $\Theta = \hat{a}$ ngulo fibrilar

Atualmente se sabe que menor o ângulo fibrilar, maior a resistência à tração da fibra individual.

É por isso que o ângulo fibrilar passou a ser incluído como um parâmetro para se avaliar a qualidade da madeira. As mais recentes técnicas de se melhorar a qualida de da madeira através melhoramento florestal já colocam o ângulo fibrilar como uma das medidas necessárias e desejáveis.

Por outro lado, a medição direta das propriedades mecânicas da fibra pode conduzir a informações fundamentais

ao melhorista florestal e ao especialista em celulose e pa pel.

A medição do ângulo fibrilar e da resistência da fibra fornece o conhecimento básico da arquitetura molecular da fibra e ao mesmo tempo, dá informações para aplicação imediata à fabricação do papel.

Que a resistência da fibra é importante na qua lidade da madeira não existem dúvidas.

Foelkel e colaboradores, 1976, 1977, mostraram que para <u>Pinus elliottii</u> as madeiras de lenhos inicial e tardio e madeiras juvenil e adulta apresentavam resistências à tração de fibras bem distintas, a saber:

Madeira	Carga de ruptura gf	Carga especifica de ruptura mgf/u <sup>2</sup>
- juvenil	16,6	20,9
- adulta	25,0	32,2
- lenho inicial	. 18,4	23,4
- lenho tardio	. 27,1	34,2

#### BIBLIOGRAFIA

- CARSON, F.T. Paper Trade Journal 78: 12, Ts 113, 1924
- CLARK, J. d'A.- <u>Technical Association Papers Series</u> 26:285,
- DUNCKER, B. & NORDMAN, L. <u>Paperi ja Puu, Papper och Tra</u>
  47 (10): 539-552, 1965
- DUNCKER, B. & NORDMAN, L. Svensk Papperstidning 71(5):165-177, 1968
- FOELKEL, C.E.B.; BARRICHELO, L.E.G.; GARCIA, W. & BRITO, J.O.
   IPEF 12: 127-142
- FOELKEL, C.E.B.; GARCIA, W.; NEHRING, J.H.; DINIZ, A.S. & VIEI

  RA, J. V. Pinus elliottii : Fibra longa pa

  ra a produção de celulose kraft. Entregue pa

  ra publicação, 1977
- JAYNE, B.A. Tappi 42 (6): 461-467, 1959
- PRESTON, R.D.- Biochemistry and Biophysics Acta 2:370, 1948
- RUHLEMANN, F. Papier Fabr. 24:1, 1926
- RUHLEMANN, F. Tese, Tech. Hochschule, Dresden, 1952, 63 pp
- WARDROP, A.B. Australian Journal of Science Res. 4 (Series B): 391-414, 1951
- Experiência: Determinar a resistência média de fibras individuais de celulose kraft de Pinus sylvestris.
- Descrever o experimento e discutir os resultados.

CENIERA	<u>Disciplina</u>	TEC 330
UFV	Qualidade da madeira	N? P.8

LIGNINA INSOLUVEL EM ACIDO NA MADEIRA E NA CELULOSE

Celso Edmundo B. Foelkel

## LIGNINA INSOLUVEL EM ÁCIDO NA MADEIRA E CELULOSE

#### 1 - OBJETIVO

- 1.1 Este método descreve o procedimento que pode ser aplicado à determinação da lignina insolúvel em <u>á</u> cido na madeira e em todos os tipos de celuloses não branqueadas. Em celuloses semi-branqueadas o teor de lignina não deve ser menor do que um por cento para ter um total suficiente de lignina, cer ca de 20 miligramas, para uma pesagem correta. O método não é aplicável a celuloses branqueadas contendo totais mínimos de lignina.
- 1.2 Um pouco de lignina se dissolve em solução ácida durante o teste e não é incluída no resultado. Nas madeiras e celuloses de coniferas o total de lignina solúvel é pequeno, cerca de 0,2 a 0,5 por cento. Nas madeiras de folhosas e nas massas sulfito, o por cento de lignina solúvel é cerca de 3 a 5 por cento. Nas celuloses semi-branqueadas, a lignina solúvel pode atingir a metade ou mais do teor total de lignina.
  - NOTA 1: A lignina ácido solúvel pode ser determinada, após filtrar a lignina insolúvel, pe lo método espectrofotométrico baseado na absorção da radiação ultravioleta. O comprimento de onda mais usado é 280 nm.
- 1.3 O teor total de lignina has celuloses pode ser <u>a</u>
  valiado por métodos indiretos baseados na clor<u>a</u>
  ção da lignina (Número de Roe) ou oxidação da lig
  nina (Número Kappa, Número de Permanganato, Número
  Hipo).

#### 2 - RESUMO DO MÉTODO

Os hidrocarbonetos na madeira e celulose são hidrolizados e solubilizados pelo ácido sulfúrico. A liguina insolúvel em ácido é filtrada, seca e pesada.

#### 3 - IMPORTÂNCIA

A madeira contém corca de 20 a 30 % de lignina, cu

ja remoção é o objetivo principal do processo de cozimento e branqueamento. A determinação do teor de lignina na madeira e celulose fornece informa ção para a avaliação dos processos e sua aplica ção. A dureza, branqueabilidade e outras propriedades da massa, tais como cor, estão também associadas com o conteúdo de lignina.

#### 4 - DEFINIÇÕES

- 4.1 A lignina representa aquilo que se chama " material incrustante" formando uma parte da parede da célula e lamela média na madeira. É uma substân cia aromática amorfa.
- 4.2 Neste método de determinação, a lignina (também conhecida como "lignina KLASON") é definada como um constituinte da madeira insolúvel em ácido sulfúrico a 72 %.

#### 5 - APARELHOS

- 5.1 Aparelhos de filtração, constituido de um Kitasato de 2.000 cm, um cadinho de filtração, cerca de
  30 cm, um adaptador e um tubo sifão. Outros tipos de aparelhos de filtração também podem ser u
  sados.
  - NOTA 2: Vários tipos de cadinhos de filtração podem ser usados, contanto que a filtração seja razoavelmente segura e toda a lignina seja retida no filtro, resultando num filtrado claro.

Cadinhos de vidro com disco de  $v\underline{i}$  dro sinterizado duma porosidade fina (F) ou média (M) podem ser usados na madeira e muitas celuloses.

. A lignina de massas sulfito de bai xo rendimento formam uma dispersão fina , a qual muitas vezes entope os poros dos discos de vidro sinterizado e reduz a fil

tração. Um disco de papel de fibra de vidro, fixo no cadinho, facilita a filtração. Cadinhos de porcelana porosa, com uma camada de fibra de vidro ou de asbesto la vado com ácido, pode também ser usado.

- 5.1.1 Os cadinhos de filtração devem ser secos numa estufa a 105  $\pm$  39 C por cerca de 2 horas, resfriados e pesados antes de usar.
- 5.2 Banho de temperatura constante, para manter a tem peratura de 20  $\pm$  19C.
- 5.3 Frascos, Erlenmeyer, 1.000 cm<sup>3</sup>, com uma marca na altura do volume de 575 cm<sup>3</sup> (para amostras de ma deira) e 2.000 cm<sup>3</sup> com a marca na altura do volume de 1.540 cm<sup>3</sup> (para amostras de celulose).
- 5.4 Condensador a refluxo (opcional), para ser adapta do ao frasco com rolha de borracha.
- 5.5 Estufa de secagem, do tipo de circulação forçada, mantida em 105 ± 3°C.
- 5.6 Fogareiro elétrico com chapa de aquecimento.
- 5.7 Moinho Viley, com uma peneira de 10 a 20 mesh.
- 5.8 Outro material de vidro: Bureta, 50 cm<sup>3</sup>; bequers, 100 cm<sup>3</sup>; bastões de vidro.

#### 6 - REAGENTES

- 6.1 Acido sulfúrico, 72 %, 24 ± 0,1 N, p.e.1,6338 a 20/49C preparado como segue:
  - 6.1.1 Colocar cuidadosamente 665 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. (95,5 a 96,5 %, p.e. 1.84) em 300ml de agua, e após resfriar, elevar para um litro. Ajustar a concentração para 24 ±0,1N titulando com álcali padrão ou determinan do seu peso específico. Uma variação 0,1% na concentração do ácido nesta concentra-

ção ocasiona uma mudança de 0,0012 no peso específico.

- 6.1.2 Resfriar a solução de ácido num refrigera dor ou um banho de água para 10 a 159C an tes do uso.
- 6.2 Mistura alcool-benzeno. Misturar um volume de eta nol aproximadamente 95 % e dois volumes de benzeno.

#### 7 - AMOSTRAGEM

- 7.1 Obter uma amostra de serragem de madeira que atra vesse a peneira nº 16 internacional (malha 40 ASTM) e fica retida na peneira nº 24 (malha 60 ASTM). A madeira deve ser extraída e ser utilizada livre de extrativos.
- 7.2 Para a celulose, obter uma amostra equivalente <u>a</u> cerca de 10 g secas na estufa, de acordo com o procedimento de amostragem predeterminado. Se a celulose é úmida, secá-la ao ar ou numa estufa.
  - 7.2.1 Desintegrar a celulose num moinho Viley até passar numa peneira de 10 ou 20 mesh.

    Celuloses que não contenham fibras graúdas ou feixes, e podem ser dispersadas facilmente em ácido sulfúrico, podem ser usadas sem desintegração prévia.
  - 7.2.2 Pastas mecânicas e de alto rendimento con tendo totais significativos de resinas, ex trair com etanol/benzeno. Lavar com etanol e água quente e secar ao ar ou numa estufa.
    - NOTA 3: As resinas deixadas permanecem in solúvel na celulose e são pesadas como lignina.

#### 8 - AMOSTRA DE TESTES

- 8.1 Deixar que a amostra equilibre a umidade com o ambiente próximo da balança, e pesar duas amostras de teste com precisão de 0,1 mg como segue:Para a madeira, 1 ± 0,1 g; para a celulose,2 ± 0,1 g,equi valente ao peso seco na estufa. Colocar as amos tras de teste em bequers de 100 cm<sup>3</sup>.
  - NOTA 4: As pastas de alto rendimento e pastas me cânicas, com seu alto teor de lignina, de vem ser consideradas da mesma forma que a madeira, tanto no peso da amostra como no procedimento.
- 8.2 Ao mesmo tempo pesar outra amostra para a determinação da umidade.

#### 9 - PROCEDIMENTO

- 9.1 Adicionar aos bequers contendo as amostras de tes te frias (10 a 159C) ácido sulfúrico a 72 % = 15,0 cm<sup>3</sup> para uma madeira e 40,0 para uma amostra de celulose. Adicionar o ácido gradativamente com peque nos aumentos agitando e macerando o material com um bastão de vidro. Deixar o bequer num banho em 20 ± 19C durante a dispersão do material.
  - NOTA 5: Algumas celuloses não absorvem o ácido e desta maneira não se dispersam facilmente.

    Em tais casos, colocar o bequer após a adição do ácido num dissecador a vácuo por uns 5 minutos para facilitar a umectação e dispersão.
- 9.2 Após a amostra estar dispersa, cobrir o bequer com um vidro de relógio e deixar num banho a 20  $\pm$  19C por 2 horas. Agitar frequentemente o material du rante este tempo para assegurar completa solução.
- 9.3 Adicionar cerca de 300 a 400 cm<sup>3</sup> de água ao frasco (ver secção 5.3) e transferir o material do be quer para o frasco. Lavar e diluir com água para

o acido sulfúrico ficar numa concentração de 3%, até um volume total de 575 cm³ para a madeira, e 1.540 cm³ para as celuloses.

9.4 - Ferver a solução por 4 horas, mantendo o volume constante usando condensador de refluxo ou com frequente adição de agua.

以下的一种的一种,这种是一种的一种,这种是一种的一种,这种是一种的一种。

- NOTA 6: Não usar um condensador de refluxo se é pa ra determinar a lignina solúvel em ácido na solução.
- 9.5 Deixar o material insolúvel (lignina) sedimentar, deixando o frasco numa posição inclinada. Se a lignina está finamente dispersa, pode necessitar um período de assentamento por uma noite ou mais.
- 9.6 Sem agitar o precipitado, decantar ou sifonar a solução sobrenadante através um cadinho de filtra ção (ver NOTA 7). Transferir então a lignina quan titativamente ao filtro, usando água quente e um bastão de vidro com ponta de borracha.
  - NOTA 7: Se necessário, tirar uma porção do filtra do antes da diluição com água, para a de terminação da lignina solúvel em ácido.
- 9.7 Lavar a lignina até eliminar o ácido com água quente.
- 9.8 Secar o cadinho com a lignina numa estufa a 105  $\pm$  39C até peso constante. Resfriar num dissecador e pesar.
- 9.9 Se for necessária uma correção para o conteúdo de cinza na lignina, filtrar o resíduo em cadinho de Gooch previamente tarado e calcinar a 600ºC.

## 10 - CALCULOS

Para cada determinação, calcular o teor de lignina na amostra de teste como segue:

% de Lignina = 
$$\frac{A \ 100}{W}$$

onde

A = peso da lignina em gramas

W = peso seco da amostra na estufa, gramas.

## 11 - RELATÓRIO

Relatar o teor de lignina como a média de duas determinações, como precisão de 0,1 %.

CENIBRA	Disciplina	TEC 330
UFV	Qualidade da madeira	№ P.9

PREPARO DA MADEIRA PARA ANÁLISES QUÍMICAS

Celso Edmundo B. Foelkel

## PREPARO DA MADEIRA PARA ANÁLISES QUÍMICAS

## 1. INTRODUÇÃO

Do ponto de vista para a indústria de celulose, a madeira é geralmente analisada no que diz respeito a:

#### Solubilidade em

- água quente e água fria
- álcool-benzeno 1:2
- diclorometano
- éter etilico
- álcool etílico

#### Teor de

- holocelulose
- lignina
- pentosanas
- cinzas

Para as determinações quantitativas a amostragem deve ser padronizada para se conseguir resultados representativos e concordantes. A primeira precaução a ser toma da é a identificação da madeira para se garantir a autenticidade da amostra.

São dados importantes para a análise, além dos dados silviculturais, data da coleta, local, etc., o sequinte:

- a) Porção da árvore da qual a madeira é obtida;
- b) Uniformidade da amostra
- c) Método empregado para a obtenção da serragem e tamanho das partículas a ser ana lisada.

Podem-se adotar os seguintes procedimentos para se transformar a madeira em serragem:

- a) Tronco Cavacos Serragem
- b) Tronco→Discos a diversas alturas → Ca vacos → Serragem

- c) Tronco -> Discos a posição definida (geralmente DAP) -> Cavacos -> Serragem
- d) Toras → Serragem obtidas em serra fita
   → Moinho Serragem definitiva.

## 2. APARELHOS

- 2.1 Serra circular ou serra fita para cortar os discos da tora.
- 2.2 Peneiras 40 e 60 mesh para peneirar o material fino.
- 2.3 Aparelho vibrador de peneiras.
- 2.4 Moinho Wiley.
- 2.5 Bandeja para secagem da amostra ao ar.
- 2.6 Frasco boca larga com tampa esmerilhada para um minimo de 250 g da amostra.
- 2.7 Recipiente com tampa para guardar cavacos.

#### 3. PROCEDIMENTOS

- 3.1 <u>Preparo da amostra do laboratório</u>

  Obter uma amostra composta de madeira das toras selecio nadas.
- 3.1.1 Com uma serra circular, tendo um guia para permitir cor tes no sentido transversal da extremidade de cada tora, serrar discos e coletar a serragem em uma caixa limpa sem contaminar a amostra.
- 3.1.2 Moagem e peneiração
- 3.1.2.1- Se úmida, deixar a amostra composta secar ao ar. Sepa rar o material mais fino passando pela peneira de 40 mesh. Moer o material mais grosso em um moinho Wiley, evitar aquecimento demasiado na moagem o que produz muitos finos. Peneirar novamente e tornar a moer o material retido na peneira de 40 mesh. Prosseguir esta operação até que todo o material passe na peneira. Obtem-se assim a fração 40 mesh.

---

3.1.2.2 - Colocar a amostra total assim preparada em um frasco de boca larga com tampa de vidro esmerilhada ou em saco plástico, após tê-la deixado equilibrar com as condições do ambiente. Isto com o objetivo de redu - zir as variações no conteúdo de umidade do material durante o manuseio subsequente e operações de pesa gem. A madeira não deve ser guardada úmida para não se deteriorar por ação microbiológica.

#### NOTA 1

A operação de coleta e preparo da amostra para análise deve ser efetuada com precaução para se obter uma amostra representativa. O problema é difícil devido a natureza das matérias-primas. Os vegetais apresentam notáveis diferenças de composição, não somente entre as diferentes partes da mesma planta (tronco, galhos, etc) como também pela influência da idade, solo, época do ano, etc. O teor de pentosanas, por exemplo, não é o mesmo no tronco e nos galhos, nem no cerne e alburno; a madeira de lenho tardio é mais pobre em lignina que a de lenho inicial, etc.

#### NOTA 2

A serragem pode ser também ser dividida em frações 40/60, ou seja, a serragem que passa na peneira 40 mesh e fica retida na peneira 60 mesh, e fração 60 mesh, que atravessa a peneira 60 mesh.

#### NOTA 3

A secagem exige precauções especiais, principalmente quan do se trata de plantas frescas, para evitar alterações nas substâncias da seiva, as ceras, graxas, etc, que se transformam em elementos insolúveis nos solventes orgânicos.

#### NOTA 4

Um excesso de umidade, bem como uma secagem a 1009C' produz variação nos resultados, seja por volatilização de componentes ou por diminuir a capacidade de reação das fibras.

#### NOTA 5

A penetração dos reagentes nas fibras e a velocida de de reação variam de acordo com as dimensões dos elementos tratados, fazendo variar os resultados a nalíticos.

NOTA 6

40 mesh = 40 malhas/polegada

 $\phi = 0,42 \text{ mm}$ 

60 mesh = 60 malhas/polegada

 $\phi = 0.25 \text{ mm}$ 

CENIBRA	Disciplina	TEC 330
UFV	Qualidade da madeira	Nº P.10

EXPERIÊNCIAS PRÁTICAS EM QUÍMICA DA MADEIRA E DA CELULOSE

Celso Edmundo B. Foelkel

EXPERIÊNCIAS PRÁTICAS EM QUÍMICA DA MADEIRA E DA CELULOSE

## Experiência nº 1

- 1. Tomar 3 béquers de 250 ml e numerá-los de 1 a 3
- 2. Para cada um deles transferir 10 gramas de serragem de  $e\bar{u}$  calipto
- 3. No bequer nº 1 adicionar 150 ml de água, no nº 2, 150 ml de álcool etilico e no nº 3, 150 ml de solução de álcool benzeno 1:2
- 4. Aquecer em banho-maria durante 30 minutos
- 5. Observar as características dos sobrenadantes e comentar o encontrado
- 6. Transferir a fase líquida para placa de Petri e deixar evaporar ao ar durante l semana
- 7. Observar as características e comentar

## Experiência nº 2

- 1. Em bequer de 100 ml adicionar 1 g de algodão e 40 ml de  $\rm H_2SO_4$  72 %
- 2. Agitar periódicamente com bastão de vidro durante 2 horas
- 3. Observar e anotar os resultados. Comparar com os resultados obtidos para a experiência sobre lignina insolúvel em ácido de aula passada.

#### Experiência nº 3

- 1. Tomar 2 gramas a.s. de celulose kraft de eucalipto em bequer de 100 ml ( celulose não branqueada )
- Adicionar 10 ml de solução de hipoclorito de sódio a 5 %
   e 50 ml de água
- 3. Aquecer em banho-maria
- 4. Observar os resultados e comentá-los.

#### Experiência nº 4

- 1. Tomar 1 g a.s. de celulose kraft branqueada de eucalipto e recebê-la em bequer de 100 ml
- 2. Adicionar 50 ml de solução 1 M de etilenodiamina cúprica
- 3. Observar os resultados e comentá-los

#### Experiência nº 5

- 1. Tomar 5 gramas a.s. de celulose não branqueada e colo cá-las em bequer de 500 ml
- 2. Adicionar 200 ml de água e 50 ml de água de cloro. Deixar reagir 30 minutos. Medir o pH no final da reação.
- 3. Adicionar 5 ml de NaOH 50 % e levar para banho-maria a quente durante 1 hora. Medir o pH no final da reação.
- 4. Observar os resultados e comentá-los.

#### Experiência nº 6

- 1. Tomar alguns cavacos de <u>Cupressus lusitanica</u> e alguns <u>ca</u> vacos de <u>Eucalyptus grandis</u>
- 2. Colocá-los separadamente em dois bequers de 250 ml
- 3. Adicionar 20 ml de solução de hipoclorito de sódio em c $\underline{\mathbf{a}}$  da bequer
- 4. Adicionar 5 ml de HCl concentrado em cada bequer
- 5. Observar a geração de um gás. Comentar sobre o fenômeno
- 6. Agitar e deixar a madeira reagir com a solução
- 7. Adicionar 5 ml de hidróxido de amônio sobre cada tipo de madeira
- 8. Observar o fenômeno para ambas as madeiras. Relatar.

Observação: Esta reação é conhecida como reação de Maule.

CENIBRA	<u>Disciplina</u> .	TEC 330
UFV	Qualidade da madeira	NO P.11

PREPARO DA MADEIRA LIVRE DE EXTRATIVOS

Celso Edmundo B. Foelkel

#### PREPARO DA MADEIRA LIVRE DE EXTRATIVOS

Método correlato T 12 m-59 (TAPPI)

Os extrativos na madeira consistem de mater<u>i</u> ais solúveis em solventes neutros e não uma parte de substâ<u>n</u> cia madeira.

O seguinte procedimento, usando álcool-benzeno, álcool, e água quente sucessivamente, é aplicavel a todas as madeira. Pode também ser aplicado à casca, palha e materiais fibrosos similares, e às polpas.

#### NOTA

Quantidades significativas de benzeno e álcool são absorvidos pelo material o qual é difícil de remover.

#### APARELHOS

- 1 Extrator SOXHLET, vidro, para conter a amostra, tendo recipientes de extração de vidro sinterizado ( porosidade média e grossa ) ou alúmen. Sacos de tecido de algodão de malha fina e bem lavada, de um tamanho tal para ser contido no corpo do extrator, também são satisfatórios. Alternativamente, uma pequena mecha de algodão ou uma tela fina pode ser colocada no tubo de descarga do extrator e todo o corpo do extrator enchido com a amostra de madeira. Um disco de tela fina colocado sobre o topo do material evita a canalização pelo gotejamento do com densado.
- 2 Erlenmeyer ou frasco de florença, l litro.
- 3 Banho de áqua quente, para conter o frasco de 1 litro.
- 4 Funil Buchner e frasco de sucção.
- A Alcool etilico, aproximadamente 95 % em volume.
- B Mistura álcool-benzeno. Misturar l volume de álcool etí lico aproximadamente 95 % e 2 volumes de benzeno.

#### AMOSTRA

do.

Preparar a amostra de serragem seca ao ar ou pó de madeira de acordo com TEC 330, P.9

#### PROCEDIMENTO

Colocar uma quantidade apropriada de amostra no recipiente de extração, certificar-se de que a madeira não fique acima do topo de nível do tubo de sifonação. Extrair por 4 horas com a mistura álcool-benzeno no aparelho SOMILET. Transferir a madeira para um funil Buchner, remover o excesso de solvente por meio de sucção, e lavar o recipiente de extração e a madeira com álcool para remover o benzeno. Retornar a madeira para recipiente de extração e extrair com álcool a 95 % por 4 horas ou mais se necessário, até o alcool sifonar incolor.

Se o extrator está quase cheio, colocar um cadinho de GOOCH de tamanho adequado na borda do extrator para fechar a amostra junto. Com cada um dos solventes, extrair em uma velocidade de 4 sifonações por hora. Remover a madeira do extrator e espalhar em uma camada fina para evaporar o álcool. Transferir o material para um erlenmeyer ou frasco de Florença de 1 litro e extrair sucessivamente com três porções de 1 litro de água destilada aquecendo o frasco em cada mudança de água por 1 hora em um banho maria. Manter a água na temperatura de ebulição antes de adicionar à madeira e o frasco deve ficar no banho maria em ebulição. A pós a extração final com água estar completa, filtrar em um funil Buchner, lavar com 500 ml de água destilada fervente, e deixar o material extraído ficar completamente seco ao ar.

Misturar e guardar em um recipiente bem fecha

CEMIBRA	Disciplina	TEC 330
	Qualidade da madeira	NO P.12

632

DETERMINAÇÃO DA UMIDADE NA MADEIRA
PARA ANÁLISES QUÍMICAS

Cerso Edmundo B. Foelkel

# DETERMINAÇÃO DA UMIDADE NA MADEIRA PARA ANÁLISES QUÍMICAS

# 1.. INTRODUÇÃO

A madeira é um material altamente higroscópico devido à presença de grande teor de grupos hidroxilas nas moléculas de celulose, hemiceluloses e mesmo lignina.

A determinação da umidade é importante porque os resultados das análises químicas são sempre expressos em termos de peso de madeira absolutamente seco. Isto porque não é lógico se relacionar os resultados com o peso do material em equilíbrio com o ar já que este é variável. Por outro lado não se recomenda o uso de madeira absolutamente seca para análises, visto que durante a secagem poderão ocorrer alterações indese jáveis e perda de substâncias voláceis. A pesagem de material absolutamente seco é também mais difícil, já que o mesmo adsorve água do ambiente com rapidez. Desta forma, o procedimento usual é se pesar uma quantidade da amostra equivalente a um dado pes absolutamente seco.

Para facilidade de cálculo é costume a expressão do teor de matéria seca na amostra ao invés do teor de umidade. Este teor de matéria seca é conhecido como porcento absolutamente seco (% a.s.), quando expresso em porcentagem.

Para os estudos de madeira para celulose e papel, teor de umidade é relacionado ao peso inicial da amostra.

$$V = \frac{P - Pas}{p} \times 100$$

% a. s. = 
$$\frac{Pas}{P} \times 100$$

onde: P = peso inicial da amostra
 Pas= peso absolutamente seco

# 2. SECAGEM DA MADEIRA EM ESTUFA

#### 2.1 Generalidades

Este método é o mais prático e versátil. Consiste 'fundamentalmente em se colocar uma certa quantidade do material na estufa regulada para 105°C até peso constante.

Quanto se trabalha com serragem seca ao ar é suficiente conservá-la na estufa por 4 a 8 horas. Em caso de dúvida o peso constante é determinado atraves de pesagens su cessivas.

A principal desvantagem deste método é conduzir a erro quando a madeira possui substâncias ou óleos voláteis à temperatura de 105°C.

# 2.2 <u>Determinação da umidade da madeira por secagem</u> em estufa (método APCP M2/71)

Esta norma estabelece o método para a determinação' da umidade, através de secagem em estufa a  $105\,^{\circ}\text{C} \pm 3\,^{\circ}\text{C}$ , na madeira reduzida a serragem.

A presente norma não deve ser aplicada aquelas ma - deiras que contêm substâncias voláteis que não a agua.

## 2.2.1 Aparelhagem

- 1. Balança analítica com precisão de 0,1 mg.
- 2. Estufa com temperatura controlada a 105°C + 3°C.
- -3. Pesa-filtro com tampa esmerilhada ou cápsula de alumínio com tampa.
  - 4. Dessecador com desidratante e indicador de sat<u>u</u> ração. Recomenda-se alumina ou sílica-gel.

#### 2.2.2 Amostragem

As amostras devem ser obtidas segundo a norma ABCP M1. Fazer duas determinações em paralelo.

# 2.2.3 Procedimento

Aquecer o pesa-filtro com a tampa a 105°C ± 3°C esfriar em dessecador e pesar com precisão de 0,1 mg.

Pesar l a 2 g da amostra diretamente no pesa-filtro previamente tarado, secar em estufa a 105°C ± 3°C por 4 horas. Tampar, transferir para o dessecador e deixar esfriar a té temperatura ambiente. Pesar com precisão de 0,1 mg. Repetir estas operações até obter peso constante, aquecendo por períodos de 2 horas.

### 2.2.4 Resultados

Calcular a umidade, expressa em porcentagem, pela for mula:

$$U = \frac{P - P_{as}}{P} \times 100$$

onde: U - umidade expressa em porcentagem do '
peso inicial da amostra.

P - Peso inicial da amostra

 $p_{as}$ - Peso absolutamente seco da amostra

NOTA 1: Os resultados em duplicata não devem diferir mais de 0,2 %.

NOTA 2: Se conveniente, expressar esta determinação em termos de porcentagem absolutamente seco (% a.s.).

% a.s. = 100 - U

### 3. SECAGEM DA MADEIRA LA VÁCUO

Para este tipo de secagem se utiliza dessecadores à  $v\underline{a}$  cuo providos de um eficiente agente desidratante. Esté método é relativamente lento à temperatura ambiente.

A secagem pode ser acelerada utilizando-se uma estufa  $\tilde{a}$  vácuo regulada da 60%C.

# 4. UMIDADE DA MADEIRA POR DESTILAÇÃO

# 4.1 Generalidades

A remoção da água é feita através de um solvente or gânico apropriado que seja imiscível com a água. A água é naturalmente separada do destilado e seu volume é lido diretamente em um receptor graduado. Os solventes orgânicos mais em progados são: xileno (p.e. 139°C), tolueno (p.e. 110°C) e tricloroetileno (p.e. 118,5°C). Destes, o tolueno é o mais indicado. O método da destilação é especialmente recomendado para as madeiras que contenham apreciáveis quantidades de substâncias voláteis não solúveis em água.

# 1.2 <u>Determinação do teor de umidade da madeira por desti-</u> lação com tolueno (método TAPPI 3m-60 adaptado)

E necessário o aparelho mostrado na figura 1. O receptor deve ter  $10\,\text{ml}$  de capacidade e ser graduado de  $0,1\,\text{em}$   $0,1\,\text{ml}$ .

Pesar uma certa quantidade da amostra que forneça em torno de 5 ml de água. Para serragem seca ao ar serão necess $\underline{\hat{a}}$  rias 100 gr. aproximadamente.

A amostra é transferida para o balão de destilação que contenha tolueno suficiente para cobrir a mesma.

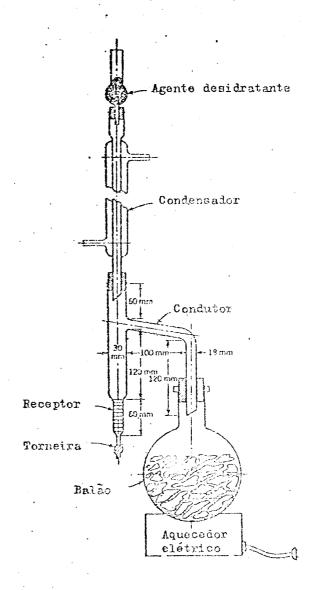


FIGURA Nº 1

Adaptar o receptor e o condensador. Aquecer o balão de maneira que o destilado seja recolhido a razão de 2 a 3 gotas/segundo. Continuar a destilação até que o volume de água permaneça constante no receptor.

Quando a separação do tolueno e água se tornar completa, anotar o volume de água recolhido.

CENIBRA	Disciplina	TEC 330
UFV	Qualidade da madeira	№ P.13

HOLOCELULOSE NA MADEIRA E NA CELULOSE NÃO BRANQUEADA

Celso Edmundo B. Foelkel

#### HOLOCELULOSE NA MADEIRA E NA CELULOSE NÃO BRANQUEADA

# 1. INTRODUÇÃO

O termo holocelulose é aplicado a toda a fração da madeira constituída de carboidratos celulósicos (Celulose e hemiceluloses). Na madeira livre de extrativos a holoce lulose é determinada pela remoção da lignina por extração seletiva. Os reagentes mais utilizados para esto fim são clorito de sódio ou dióxido de cloro.

#### 2. HOLOCELULOSE NA MADEIRA

## 2.1 Material

Serragem de madeira, de preferência fração 40/60, livre de extrativos em álcool/benzeno, álcool etílico e água quente.

# 2.2 Reagentes

Solução de dióxido de cloro Acido acético glacial 1:5

#### 2.3 Procedimento

- a) pesar 2 gramas absolutamente secas de serragem.
- b) transferir para erlenmeyer de 125 ml e adicionar X ml de água destilada de forma a se ter um volume total de água e solução de ClO<sub>2</sub> de 67 ml.
- c) adicionar l ml de ácido acético glacial l:5 e  $\underline{x}$  ml. de solução de ClO $_2$  de forma a se ter 44,8 mg de ClO $_2$ .
- d) cobrir com erlenmeyer invertido e manter em banho maria por l hora a 70 - 80°C. .
- e) repetir <u>c</u> e <u>d</u> mais três vezes para folhosas e mais cinco vezes para coníferas.
- f) filtrar através de cadinho tarado e lavar com água destilada, álcool e eter.
- g) secar e pesar.

# 3. HOLOCELULOSE NA CELULOSE NÃO BRANQUEADA

# 3.1 Reagentes

- a) Solução de dióxido de cloro
- b) Solução de ácido acético 1:5

# 3.2 Procedimento

- a) pesar 2 g a.s. de celulose
- b) transferir para copo de 100 mle adicionar X ml de água, de forma a se ter um volume total de água e solução de dióxido de cloro de 66 ml. Se se usar celulose úmida considerar a água na celulose.
- c) adicionar l ml de ácido acético e  $\underline{x}$  ml de solução de dióxido de cloro de forma a se ter 22,4 mg de ClO $_2$
- d) manter em banho maria a 70 809 C por 1 hora
- e) repetir "c" e "d" mais três vezes.
- f) filtrar em cadinho de vidro sinterizado tarado e  $l\underline{a}$  var com  $H_2O$  destilada, álcool e éter.
- g) Secar e pesar.

#### 4. TITULAÇÃO DA SOLUÇÃO DE DIÓXIDO DE CLORO

- a) Tomar aproximadamente 100 ml de água destilada, 5 ml de  $\rm H_2SO_4$  4 N e 20 ml de KI 10 % em erlenmeyer de 250 ml.
- b) Pipetar 5 ml da solução de dióxido de cloro e transferir para o erlenmeyer.
- c) Titular o iodo liberado com  ${\rm Na_2S_2O_3}$  0,  ${\rm lN}$  até côr  ${\rm le}$  vemente amarela, adicionando aí algumas gotas de indicador amido a  ${\rm l}$  %. Continuar a titulação até desaparecimento da cor azul escura (Marcar A ml)
- d) Cálculos:

$$ClO_2$$
 (como cloro ativo) = A x 0,71 g/1

$$C10_2$$
 (como  $C10_2$ ) = A x 0,27

# Experiência prática nº 1: Deslignificação da madeira

- 1. Material
- 1.1 Serragem de eucalipto
- 1.2 Vidraria: copo de 250 ml. vidro de relógio, proveta de 100 ml, pipeta graduada, bastão de vidro,cadi nho de vidro sinterizado, kitasato, tubos de ensaio.
- 1.3 Reagentes: solução tampão de acetato de sódio, NaClO $_2$  27 %, HCl l %, NaOH l %, álcool etilico, benzeno, H $_2$ SO $_4$  l %, H $_2$ SO $_4$  72 %
- 2. Marcha analitica
- 2.1 Pesar aproximadamente 2 g de serragem de eucalipto( livre de extrativos ) em copo de 250 ml.
- 2.2 Adicionar 100 ml da solução de acetato de sódio
- 2.3 Colocar em banho-maria e adicionar 5 ml da solução de NaClO<sub>2</sub>
  27 %. Agitar periodicamente durante 30 minutos.
- 2.4 Repetir a operação anterior até que o resíduo se apresente completamente branco (6 a 8 vezes)
- 2.5 Filtrar através de cadinho de vidro sinterizado, usando-se trompa de água. Lavar o resíduo com 500 ml de água.
- 2.6 O resíduo deverá permanecer no cadinho para completa se cagem ao ar.
- 2.7 Observar as características do residuo e testar sua solubilidade, a frio e a quente, em:
- 2.7.1 água
- 2.7.2 álcool etilico
- 2.7.3 benzeno
- 2.7.4 NaOH 1 %
- 2.7.5 HCl 1 %
- 2.7.6 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 %
- 2.7.7 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72 %

# Experiência prática nº 2: Solubilidade da holocelulose em NaOH 17,5 %

1. <u>Material</u>: Holocelulose de eucalipto

Vidraria: copos de 100 e 200 ml, proveta de 100 ml,cadi nho de vidro sinterizado, kitasato,pipeta gra duada, erlenmeyer de 250 ml

Reagentes: NaOH 17,5 %, acido acetico 2 N, alcool etilico, benzeno, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 %, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72 %, fenolftalei na 1 %

- 2. Marcha analitica
- 2.1 Pesar aproximadamente 3 g de holocelulose de eucalipto e transferir para copo de 250 ml.
- 2.2 Adicionar 75 ml de NaOH 17,5 % e agitar, periodicamente, durante 30 minutos.
- 2.3 Manter em repouso por 30 min. Adicionar 100 ml de água destilada, agitar com bastão de vidro, e manter em repouso por mais 30 min.
- 2.4 Filtrar, usando vácuo, através de cadinho de vidro sin terizado, e separar o filtrado (FILTRADO A) em erlen.de 250 ml.
- 2.5 Lavar o residuo do cadinho com 250 ml de água e descartar este filtrado.
- 2.6 Adicionar 50 ml de ácido acético 2N no cadinho e lavar com 500 ml de água.
- 2.7 O residuo deverá permanecer no cadinho para completa se cagem ao ar.
- 2.8 Observar as características do residuo e testar sua solubidade, a frio e a quente, em:
- 2.8.1 água
- 2.8.2 alcool etilico
- 2.8.3 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 % e 72 %
- 2.9 Transferir 50 ml do FILTRADO A para copo de 100 ml, adi cionar 5 gotas de fenolftaleina 1 %, e adicionar gota a gota, ácido acético 2N, até viragem do indicador.
- 2.10 Deixar em repouso, observar o resultado e interpretar.
- 3. RELATORIO (apresentar)

CENIBRA	Disciplina	TEG-330
UFV	Qualidade da madeira	№ P.14

EXTRATIVOS DA MADEIRA

Celso Edmundo B. Foelkel

#### EXTRATIVOS DA MADEIRA

# 1. INTRODUÇÃO

Extrativos são componentes não fundamentais ou acidentais das madeiras que recebem este nome por se rem removidos por solubilização em solventes orgânicos neutros e voláteis, e em água a frio ou a quente.

A quantidade e a composição desta fração é variável com a espécie, com a idade, com a parte da árvore, etc. São na maioria das vezes responsáveis por diversas características das madeiras como cor, cheiro, gosto, durabilidade, etc.

Os extrativos são importantes no estudo da madeira para produção de celulose e papel em razão principa<u>l</u> mente de :

- a. gasto de reagentes químicos;
- b. perda de rendimento;
- c. inibição de reações;
- d. incrustações de materiais na polpa e nos equipamentos;
- e. corrosão;
- f. dificuldades no branqueamento;
- g. possibilidade de produzirem sub-produtos valiosos.

Os principais solventes utilizados na de - terminação dos extrativos são:

<u>Agua fria ou quente</u>: visa determinar açúcares, amido, gomas, substâncias pécticas, muscilagens, taninos (uma parte) e pigmentos coloridos (uma parte).

Quando se usa agua quente, em geral hidrolisa-se uma fração

3

dos polissacarídeos, especialmente hemiceluloses. Ocorre a formação de ácido acético pela hidrólise dos grupos acetil das hemiceluloses e ocorre a hidrólise.

 $\frac{\bar{\text{Alcool-benzeno}}}{\text{fenõis e parte dos compostos soluveis em agua.}}$ 

Eter etílico: determina praticamente os mesmos grupos de com postos que a mistura de álcool-benzeno, porém dá valores mais baixos pois extrai menores quantidades.

Diclorometano: extrai ceras, graxas, polifenois.

# 2. SOLUBILIDADE DA MADEIRA EM ÁGUA (MÉTODO ABCP M4/68).

Esta norma estabelece o método para a  $\underline{de}$  terminação da solubilidade da madeira em água, quando reduz $\underline{i}$  da a serragem.

Geralmente esta determinação é feita após a extração da madeira com solventes orgânicos tais como ál -cool ou álcool-benzeno.

# 2.1 Aparelhagem

- 1. Balança analítica com precisão de 1 mg.
- 2. Estufa com temperatura mantida a 105 + 39C.
- 3. Material para filtração: cadinho filtrante de vidro sinterizado, 50 ml de capacidade, porosidade média; pesafiltro; frasco de filtração (kitasato) com anel de borracha; fonte de vácuo (bomba ou trompa de água).
- 4. Para solubilidade em água-fria: bequer de 400 ml; vidro de relógio; bastão de vidro; proveta de 500 ml.
- 5. Para solubilidade em água quente: erlenmeyer de 250 ml; condensador de refluxo; proveta de 100 ml; banho-maria

com agua em ebulição.

#### 2.2

#### Amostragem

Retirar e preparar as amostras de acordo com a norma ABCP M 1/68.

A serragem utilizada será aquela que atravessa peneira de malha nº 16 internacional (40 mesh ASTM) e fica retida em peneira de malha nº 24 internacional (60 mesh ASTM).

Determinar a umidade de acordo com a norma ABCP M 2/68. Serão necessários, pelo menos 4 g para determinações em duplicata.

# 2.3 Procedimento

# 2.3.1 Solubilidade em agua fria

A partir da amostra seca ao ar, pesar em um vidro de re lógio com aproximação de 1 mg a quantidade equivalente a 2,0 + 0,1 g absolutamente seco. Transferir o material para um bequer de 400 ml e adicionar 300 ml de água destilada. Manter por 48 horas à temperatura ambiente, agitando frequentemente. Transferir quantitativamente o material 'para um cadinho filtrante tarado. Lavar a serragem com aproximadamente '150 ml de água destilada, por sucção. Secar em estufa a 105 + 39C até peso constante. Transferir o cadinho para um pesa-filtro e deixar esfriar em dessecador. Pesar com aproximação de 1 mg.

#### 2.3.2 Solubilidade em agua quente

A partir da amostra seca ao ar, pesar em um vidro de relógio com aproximação de 1 mg a quantidade equivalente a 2,0 + 0,1 g a bsolutamente seco. Transferir o material para um erlenmeyer de 250 ml e adicionar 100 ml de água destilada. Colocar o erlenmeyer no banho-maria cuja água já esteja em ebulição e adaptar o condensador. Manter o nível d'agua do banho-maria acima do nível dentro do erlenmeyer. Manter o tratamento por 3 horas. Transferir quantitativamente o material para um cadinho filtrante, previamente tarado. Lavar a serragem com aproximadamente 150 ml de água destilada, quente, por sucção. Secar em estufa a 105 + 39C até peso constante. Transferir o cadinho para um pesa-filtro e dei - xar esfriar em dessecador. Pesar com aproximação de 1 mg.

- 4 -

A solubilidade em agua fria ou quente e expressa em por centagem e calculada da seguinte forma:

$$% E = \frac{P-P_1}{P} \times 100$$

onde:

E = Porcentagem de produtos solúveis

P<sub>1</sub> = Peso da amostra apos o ensaio

P = Peso inicial da amostra absolutamente se ca.

Expressar os resultados até a primeira casa decimal. Relatar a classificação da serragem se diferir 'da indicada em amostragem.

# 2.5 Referências

Este metodo está de acordo com TAPPI T I m-59 e ASTM D-1110. Metodos correlatos CPPA-G4 (Canadá) ; APPITA P 4 (Austrália).

# 3. SOLUBILIDADE DA MADEIRA EM ÁLCOOL-BENZENO (MÉTODO ABCP M6/68)

Esta norma estabelece o método para a  $\underline{de}$  terminação da solubilidade em álcool-benzeno de madeira quan do reduzida a serragem.

A fração dos extrativos da madeira solúvel em álcool-benzeno é representada por resinas, óleos, ceras, graxas, compostos insolúveis em éter etílico além de outros solúveis em água.

# 3.1 Aparelhagem

(1) Cadinhos filtrantes - cadinho de vidro sinterizado, porosidade média ou cadinhos de gooch com camadas de arbestos ou cartucho de papel de filtro.

- (2) Aparelho de extração é preferível um aparelho tipo Soxhlet consistindo de:
  - a. balão com capacidade de 250 ml
  - b. tubo de extração com diâmetro interno de 50 mm e capacidade de 100 ml; tubo do sifão com 55 mm de comprimento
  - c. condensador.

#### 3.2 Reagentes

(1) Solução de álcool-benzeno - misturar 1 volume de álcool etílico 95 % com 2 vólumes de benzeno.

### 3.3 Amostragem

 $$\operatorname{Retirar}$$  e preparar as amostras de acordo com a norma ABCP M 1/68.

Utilizar a fração que atravessa a peneira nº 16 internacional (malha 40 ASTM) e fica retida na peneira nº 24 internacional (malha 60 ASTM).

Determinar a umidade conforme especifica norma ABCP M 2/68.

Serão necessários pelo menos 4 g a.s. para determinações em duplicata.

#### 3.4 Procedimento

Secar o balão do aparelho extrator em estufa mantida a 105 ± 39C até peso constante e tarar. A partir da amostra seca ao ar, pesar com aproximação de 5 mg o equiva - lente a 2 ± 0,1 g a.s. e transferir para o cadinho filtrante ou cartucho de papel filtro . Se necessário a serragem deverá ser coberta com papel filtro ou tela de malha fina para evitar perda do material. Transferir para o aparelho Soxhlet

e extrair com 200 ml da solução de álcool-benzeno por 6 a 8 horas. Evaporar o solvente do balão de extração e secar em estufa a 105 + 3°C até peso constante. Transferir o balão para dessecador e pesar.

# 3.5 Resultados

A solubilidade em álcool-benzeno é expressa em porcentagem e calculada pela seguinte formúla:

$$\%E = \frac{P_1}{P} \times 100$$

onde:

% E = porcentagem de produtos solúveis

P1 = peso do extrato em g

P = peso inicial da amostra a.s. em g

Expressar os resultados até a primeira casa decimal.

# 3.6 Referências

Este método está de acordo com T 6m - 59 . Métodos correlatos ASTM D 1107; CPPA G 20 (Canadá).

# 4. SOLUBILIDADE DA MADEIRA EM ÉTER ETÍLICO (MÉTODO TAPPI T5m-59 ADAPTADO)

Esta norma estabelece o método para se  $\underline{de}$  terminar a solubilidade em éter etílico de madeira quando reduzida a serragem.

A fração dos extrativos da madeira solúvel em éter etílico é representada por ceras, gorduras, graxas, resinas, fitosterois e hidrocarbonetos não-voláteis.

# 4.1 Aparelhagem

- (1) Cadinhos filtrantes cadinho de vidro sinterizado , porosidade média ou cadinho de gooch com camadas de asbestos ou cartucho de papel de filtro.
- (2) Aparelho de extração é preferível um aparelho tipo Soxhlet consistindo de:
  - a. balão com capacidade de 250 ml
  - tubo de extração com diâmetro interno de 50 mm e capacidade de 100 m1; tubo do sifão com 55 mm de comprimento.
  - c. condensador,

# 4.2 Reagentes

(1) Éter etílico

# 4.3 Amostragens

Utilizar a fração que atravessa a peneira nº 16 internacional (malha 40 ASTM) e fica retida na peneira nº 24 internacional (malha 60 ASTM).

Serão necessários pelo menos 4 g a.s. para determinações em duplicata.

#### 4.4 Procedimento

Secar o balão do aparelho extrator em estufa mantida a 105 + 300 até peso constante e tarar. A partir da amostra seca ao ar, pesar com aproximação de 5 mg o equivalente a 2 + 0,1 g a.s. e to secrit para o gadinho fil -

trante ou cartucho de papel filtro. Se necessário a serragem deverá ser coberta com papel filtro ou tela de malha fina para evitar perda do material. Transferir para o aparelho de Soxhlet e extrair com 200 ml de éter etílico por 6 a 8 horas. Evaporar o solvente do balão de extração e secar em estufa a 105 ± 39C até peso constante. Transferir o balão para dessecador e pesar.

# 4.5 Resultados

A solubilidade em éter etílico é expressa em porcentagem e calculada pela seguinte fórmula:

$$\%E = \frac{P_1}{P} \times 100$$

onde:

% E = porcentagem de produtos solúveis

 $p_1$  = peso do extrato em g

P = peso inicial da amostra a.s. em g

Expressar os resultados até a primeira casa decimal.

# 4.6 Referências

Este método está de acordo com T 6m-59 . Métodos correlatos ASTM D 1107; CPPA G 20 (Canadá).

# EXPERIÊNCIA Nº 1:

Separação dos extrativos solúveis em água quente

#### 1. Material

- 1.1 Serragem de angico vermelho
- 1.2 Vidraria: erlenmeyer de 1.000 m1, vidro de relógio, fu nil, cadinho de vidro sinterizado, kitasato, condensa-

dor de refluxo, copo de 1.000 ml, capsula de Petri, tubos de ensaio.

1.3 Reagentes: alcool etilico, benzeno, NaOH 1 % e HCl 1%.

# 2. Marcha analitica

- 2.1 Pesar aproximadamente 20 g da serragem de angico ver melho e transferir para o erlenmeyer de 1000 ml.
- 2.2 Adicionar 500 ml de água destilada, ligar o condensador de refluxo e aquecer em bico de gás ou chapaquente.
- 2.3 Manter em ebulição durante 2 horas.
- 2.4 Filtrar através de cadinho de vidro sinterizado recolhendo o filtrado no kitasato. Usar trompa de água para acelerar a filtração.
- 2.5 Transferir o filtrado para copo de 1000 ml e ferver  $\underline{a}$  te que quase toda a agua se avapore.
- 2.6 Transferir o resíduo para cápsula de Petri e deixar e deixar secar ao ar.
- 2.7 Quando o material estiver completamente seco, observar suas características e testar a solubilidade do mesmo, a frio e a quente, em:
- 2.7.1 agua destilada
- 2.7.2 alcool etilico
- 2.7.3 benzeno
- 2.7.4 NaOH 1%
- 2.7.5 HC1 1%
- 3. Relatório (apresentar)

# EXPERIÊNCIA Nº 2

Separação dos extrativos solúveis em álcool etílico 96%

# 1. Material

- 1.1 Serragem de Cupressus lusitanica
- 1.2 Vidraria: aparelho extrator Soxhlet, vidro de relógio funil, condensador, cápsula de Petri, tubos de ensaio.
- 1.3 Reagentes. alcool etilico, benzeno, NaOH 1% e HCl 1%.

# 2. Marcha analítica

- 2.1 Pesar aproximadamente 10 g de serragem de <u>Cupressus lu</u> <u>sitanica</u> e transferir para cartucho de papel de filtro. Vedar a boca com algodão.
- 2.2 No balão do extrator de Soxhlet adicionar 200 ml de álcool etílico.
- 2.3 Montar o aparelho de Soxhlet e extrair durante 3 horas .
- 2.4 Após a extração, desmontar o extrator e recuperar o solvente do balão.
- 2.5 Transferir o resíduo para cápsula de Petri e deixar se car ao ar.
- 2.6 Quando o material estiver completamente seco, observar 'as suas características, e testar a solubilidade do mesmo, a frio e a quente, em:
  - 2.6.1 agua destilada
  - 2.6.2 alcool et?lico
  - 2.6.3 benzeno
  - 2.6,4 NaOH 1%
  - 2.6.5 HC1 1%

# 3. Relatório (apresentar)

Experiência no 3: separação dos extrativos soluveis em benzeno.

Idêntica à anterior. Substituir o <u>álcool etili-</u> co por <u>benzeno</u> como solvente de extração.

CENIBRA	Disciplina .	TEC 330
UFV	Qualidade da madeira	NO P.15

SOLUBILIDADE DA MADEIRA E DA CELULOSE EM NaOH 1 %

Celso Edmundo B. Foelkel

# SOLUBILIDADE DA MADEIRA E DA CELULOSE EM NaOH 1 %

# 1 - INTRODUÇÃO

O material removido da madeira e da celulose por solução diluída a quente de NaOH inclui além de parte dos extrativos, carboidratos de baixo grau de polimerização. É por isso que este teste se associa com o grau de apodrecimento da madeira e com a degradação química da celulose.

# 2 - SOLUBILIDADE DA MADEIRA EM NAOH 1 % (MÉTOLO ASCP M 5/68)

Esta norma estabelece o método para determina ção da solubilidade em NaOH l % de madeira reduzida a serragem.

É usada geralmente para a determinação do grau de ataque da madeira por fungos ou outros agentes de deterioração.

# 2.1 - Aparelhagem

- 1) Balança analítica com precisão de 1 mg.
- 2) Estufa com temperatura mantida a 105 ± 30 C.
- 3) Banho-maria com água em ebulição:
- 4) Equipamento para filtração: cadinho de vidro sin terizado, 50 ml de capacidade, porosidade média; pesa-filtro; kitasato com anel de borracha; fonte de vácuo (bomba de vácuo ou trompa de água).
- 5) Bequer de 250 ml, forma alta.
- 6) Pipeta volumétrica de 100 ml
- 7) Vidro de relógio.
- 8) Bastão de vidro.

# 2.2 - Reagentes

- 1) Hidróxido de sódio a 1 % (0,25 N). Preparar e padronizar pelos métodos convenientes e ajustar a concentração para 1 ± 0,1 %.
- 2) Acido acético a 10 %.

## 2.3 - Amostragem

Retirar e preparar as amostras de acordo com a norma ABCP M 1/68.

A serragem utilizada será aquela que atraves sar uma peneira de nº 16 internacional(malha 40 ASTM).

Determinar a umidade de acordo com a norma ABCP M 2/68.

Serão necessárias pelo menos 4 g para determinação em duplicata.

# 2.4 - Procedimento

A partir da amostra seca ao ar, pesar em um vidro de relógio, com aproximação de 1 mg, uma quanti dade equivalente a 2,0  $\pm$  0,1 g absolutamente seca.

Transferir para um bequer de 250 ml e adicio nar, com pipeta, 100 ml da solução de NaOH; agitar com bastão.

Colocar o bequer em banho-maria e cobrir com vidro de relógio. O nível do banho-maria deve permane cer acima do nível da solução no bequer.

Conservar em banho-maria exatamente por 1 hora, agitando rapidamente o conteúdo do bequerapós 10, 15 e 25 minutos do início.

Ao fim de 1 hora, transferir quantitativamen te o material para o cadinho filtrante previamente ta rado. Lavar por sucção, inicialmente com água destila da quente, depois com 50 ml de ácido acético a 10 % e finalmente com água destilada quente, até a remoção total do ácido.

Secar em estufa a 105  $\pm$  39 C até peso cons - tante.

Transferir o cadinho para um peso-filtro previamente tarado e deixar esfriar em dessecador. Pesar.

#### 2.5 - Resultados

A porcentagem de produtos solubilizados será dada por:

$$e E = \frac{P - P'}{P} \times 100$$

onde:

E = porcentagem de produto solubilizado.

P = peso inicial da amostra a.s. em g

P' = peso da amostra após o ensaio em g

Calcular até 0,1 % e relatar a classificação da serragem, se esta for diferente da indicada nesta norma.

Os resultados em duplicata não devem variar mais de 5 % do valor médio. Com cuidado é possível conservar a variação dentro de 2 %.

# 2.6 - Referências

Este método está de acordo com TAPPI T 4m-59 Métodos correlatos ASTM D 1109; CPPA G6 (Canadá); APPI TA P 5 m (Austrália).

# - SOLUBILIDADE DA CELULOSE EM NaOH 1 % (MÉTODO TAPPI T 212m ADAPTADO)

O método é similar aquele para madeira. Usa-se uma amostra de 2 ± 0,1 gramas de celulose a.s.a qual se adiciona 100 ml de solução de NaOH a 1 % em um be quer de 200 ml de forma alta. Agita-se até completa mis tura, cobre-se com vidro de relógio e deixa-se em banho-maria próximo à ebulição por exatamente uma hora. Agitar o conteúdo após 10, 15 e 25 minutos após o material ter sido colocado no banho. Ao final do período, filtrar o conteúdo do bequer por sucção em um cadinho de placa porosa tarado. Lavar com água à quente, depois com 50 ml de ácido acético 10 % e então la var novamente com água à quente. Secar o cadinho e o

conteúdo em estufa a 105  $\pm$  30 C, resfriar em desseca dor e pesar novamente. Calcular a perda de peso com base no peso inicial da amostra.

# Cálculos:

% Extrativos em NaOH 1 % =  $\frac{\text{(Pinicial - Pfinal)}}{\text{Pinicial}}$  100

# Experiência prática

Determinar o teor de extrativos em NaOH 1% de madeira e celulose branqueada de <u>Cupressus lusita</u> nica. Relatar.

# 2.7 - INFORMAÇÃO ADICIONAL

NOTA 1:

Peso aproximado da amostra

TEOR DE CINZA	CELULOSE A.S.
Acima de 0,5	5
0,20 - 0,50	10
0,12 - 0,20	20
0,08 - 0,12	30
0,04 - 0,08	40
Menos do que 0,04	50

# NOTA 2:

Quando é usado um bico de gás, tomar cuidado de que o cone interno (redutor) da chama não fique em contato com a platina. Ajustar a chama de modo que não forme depósitos de carbono na parte externa do cadinho ou cápsula.

#### NOTA 3:

O prolongamento indevido da calcinação pode favore cer reações indesejáveis e dar resultados errôneos.

# NOTA 4:

Limpar os cadinhos ou cápsulas com HCl (6N) em eb $\underline{u}$  lição, calcinar e guardar em um dessecador até o momento de uso.

# Experiência prática

Determinar o teor de cinzas em madeira e celulose kraft branqueada de <u>Cupressus lusitanica</u>. Relatar.

Disciplina	'FBC-330
Qualistado da mudorga	NO P.16

PENTOSANAS NA MADEIRA E NA CELULOSE

Celsó Edmundo B. Foelkel

# 1. INTRODUÇÃO

Pentosanas são carboidratos presentes na madeira e celulose e que consistem principalmente de xilanas e, em segundo plano, arabinanas.

Estas substâncias são transformadas em furfural pe la ação do ácido clorídrico 12 %. O furfural é determinado volumetricamente nos métodos para pentosanas na madeira e celulose.

Os ácidos diluídos não tem ação nos monossacarídeos entretanto os dissacarídeos são hidrolisados, pois as ligações glucosídicas são sensíveis a ácidos. Por outro la do, ácidos concentrados decompõem totalmente os carboidra tros, da mesma forma que a maioria dos compostos orgânicos.

Acidos de concentração intermediária convertem os monossacarideos, sob ação do calor, em compostos relaciona - dos ao furano, p.e., furfuraldeido (furfural).

A reação é típica com pentoses:

$$C = 0$$

$$C =$$

O furfuraldeido e seus derivados formam compostos 'coloridos com vários fenóis. Uma vez que os vários carboidratos reagem com velocidades diferentes e em muitos casos dão origem a compostos diferentes, esta reação pode ser usada para identificar carboidratos ou para determinar sua concentração. No último caso, soluções com concentrações conhecidas 'são usadas para comparações.

O furfural é fabricado comercialmente pela hidrólise ácida de materiais residuais de reais como palhas col-mos. Estes resíduos possuem grandes quantidades de celulose, hemiceluloses e outros polissacarídeos.

# 2. <u>PENTOSANAS</u> NA MADEIRA

# 2.1 Aparelhagem

Aparelho de destilação, provetas, erlenmeyers, pipe tas, balões volumétricos, etc.

# 2.2 Amostra

Serragem,  $F_{40}$ , com % a.s. conhecido

# 2.3 <u>Procedimento</u>

- Pesar em vidro de relógio o equivalente a lg a.s. da amostra e transferir para o balão do aparelho de destilação; juntar 100 ml de HCl 12 %.
- 2. Aquecer lentamente no início e regular de tal forma que se consiga recolher 25 ml do filtrado a cada 10 minu tos. Para cada 25 ml obtidos na destilação, juntar 25 ml de HCl 12 %, ao balão, de maneira a lavar as partículas que aderem à parede do balão.
- 3. Receber o destilado em balão volumétrico de 250 ml, graduado de 25 em 25 ml.
- 4. Recolher 225 ml do destilado, completar o volume com HC1 12 % e homogeneigna.

- 5. Pipetar 25 ml do destilado para erlenmeyer de 250 ml com rolha esmerilhada.
- 6. Adicionar 100 ml de HC1 12 % e resfriar em banho de gêlo
- 7. Pipetar 5 ml da solução de KBrO<sub>3</sub> + KBr O,2N e transferir para o erlenmeyer. Tapar o erlenmeyer rapidamente.
- 8. Agitar e deixar reagir por 5 minutos.
- 9. Adicionar 2 ml de KI 1N. Tapar o erlenmeyer e agitar vigorosamente.
- 10. Titular com  ${\rm Na_2S_20_3}$  0,1N usando solução de amido 1 % como indicador.
- 11. Fazer prova em branco: repetir as operações do item 5 em diante usando 25 ml de HCl 12 % em lugar de 25 ml do fil trado.
- 12. Cálculos: A porcentagem de pentosanas será dada pela expressão:

$$p = \frac{7.5.N.(V_2 - V_1)}{p.as} - 1.0$$

N = normalidade do Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

V<sub>2</sub> = volume de tiossulfato gasto na prova em branco

 $V_1$  = volume de tiossulfato gasto no ensaio

p.as = peso a.s., em gramas, da amostra à alíquota toma da. No caso, como se tomou uma alíquota de con - densado igual a 1/10 do total, o peso em gramas da amostra que é aqui considerado é 0,1g (1/10 ' do peso original).

#### 3. PENTOSANAS NA CELULOSE

No caso de se determinar pentosanas em celulose procede-se da mesma forma.

# 4. <u>INFORMAÇÕES</u> ADICIONAIS

é:

4.1 O fator teórico para converter furfural a pentosa - nas é 1,375, resultado da relação entre o peso molecular da xilana, igual a 132, e o peso molecular do furfural, igual a 96. Assumindo que o teor de pentosanas da madeira ou celulose consiste principalmente de xilana a qual é convertida a furfural com rendimento de 88 %, o fator empírico para transformar os valores de furfural a pentosanas é:

$$\frac{1,375}{0,88} = 1,563$$

4.2 No método com bromo, o miliequivalente do furfural  $\tilde{e}$  0,048.

A fórmula para calcular a porcentagem de pentosanas

$$\frac{1,563 \times 0,048 \times 100 \times N \times (V_2-V_1)}{Pa.s} - 1,0$$

ou

$$\frac{7.5 \times N \times (V_2-V_1)}{\text{pa.s}}$$
 - 1,0

A correção 1,0 é subtraída para compensar o hidroximetilfurfural produzido durante a destilação. Hidroximetilfurfural se forma pela ação do ácido clorídrico sobre hexoses.

## EXPERIÊNCIA PRATICA

Determinar o teor de pentosanas em madeira e celul<u>o</u> se kraft branqueada de <u>Eucalyptus urophylla</u>. Relatar.

CENIBRA	Disciplina	TEC 330
UFV	Qualidade da madeira	№ P.17

CINZAS NA MADEIRA E CELULOSE

# 1. DETERMINAÇÃO DA CINZA NA MADEIRA

#### 1.1 - OBJETIVO

- 1.1.1 O teor de cinza na madeira é definido como o resíduo após a calcinação em 575°C ± 25°C por 3 horas ou mais se necessário, para queimar todo o carbono.
- 1.1.2 É uma medida dos sais minerais na madeira, porém não é quantitativamente igual.
- 1.1.3 A madeira é calcinada em temperatura baixa para evitar a volatilização de compostos inorgânicos.

# 1.2 - APARELHOS

- 1.2.1 Cadinho. Um cadinho de platina ou cápsula com tampa .

  Não dispondo do material de platina, pode ser usado o de porcelana.
- 1.2.2 Balança analítica tendo uma precisão de 0,1 mg.
- 1.2.3 Mufla elétrica ajustada para manter uma temperatura de 5759 C  $\pm$  259 C.

## 1.3 - AMOSTRA DE TESTE

- 1.3.1 Obter uma amostra representativa da madeira, preferivelmente moida para passar na peneira de 40 mesh.
- 1.3.2 Pesar cerca de 5 g com precisão até a 4ª casa decimal, de madeira seca para a calcinação, preferivelmente em duplicata.
- 1.3.3 Se a umidade da amostra é desconhecida, determinar em uma amostra correspondente até peso constante a 1059C ± 39C.

#### 1.4 - PROCEDIMENTO

1.4.1 - Limpar cuidadosamente o cadinho e a tampa, calcinar <u>a</u> té peso constante na mufla a 575 ± 25 °C. Resfriar em dessecador e pesar o cadinho com a tampa com precisão de 0,1 mg.

- 1.4.2 Colocar toda, ou tanto quanto possível, da amostra no cadinho sobre um bico de Bunsen com chama baixa ( ou preferivelmente na mufla iniciando fria) até ficar bem carbonizada.
- 1.4.3 Se o cadinho é muito pequeno, pesar a amostra e fa zer adições parceladas. Tomar cuidado para que não se perca cinza do cadinho.
- 1.4.4 Continuar o aquecimento no bico de gás somente por um período em que o residuo queima com chama. Quando a chama desaparece, colocar o cadinho na mufla a 5759 ± 259 C por um período de pelo menos 3 horas ou mais se necessário, para queimar todo o carbono.
- 1.4.5 Uma vez completa a calcinação, retirar o cadinho e recolocar a tampa deixando resfriar um pouco.
- 1.4.6 Colocar em um dessecador e resfriar até temperatura ambiente. Pesar com precisão até temperatura ambiente. Pesar com precisão até 0,1 mg e calcular a porcentagem baseada no peso seco da madeira.

## 1.5 - RELATÓRIO

1.5.1 - Relatar o teor de cinza como uma porcentagem da ma deira seca até duas decimais ou somente uma decimal quando é menor do que 0,1 %

### 1.6 - PRECISÃO

1.6.1 - Os resultados das determinações em duplicata são sus peitos quando diferem em mais do que 0,5 mg.

# 1.7 - INFORMAÇÃO ADICIONAL

- 1.7.1 Tendo em vista que a temperatura de calcinação afeta o peso da cinza, somente os valores obtidos a 5759 ± 259 C devem ser relatados como concordantes com o método.
- 1.7.2 Cadinhos de porcelana podem ser usados na maioria dos casos.

1.7.3 - Uma árvore pode conter pelo menos traços de todos os elementos encontrados no solo no qual cresce, po rém os principais constituintes inorgânicos presentes são: compostos de cálcio, potássio, magnésio, fósforo e manganês.

## 2 - CINZA NA CELULOSE

## 2.1 - DEFINIÇÃO

O teor de cinza em uma amostra de celulose é definicomo o peso do residuo após a combustão completa em uma temperatura de 575 ± 25°C sob condições especificadas e é expresso em por cento do peso da amostra seca na estufa.

#### 2.2 - OBJETIVO

O teor de cinza da celulose dá uma avaliação do teor de sais minerais e outra matéria inorgânica na mes ma, porém, não é quantitativamente igual a ela.

#### 2.3 - APARELHOS

- 2.3.1 Cadinhos ou capsulas de platina, porcelana ou quartzo.
- 2.3.2 Mufla elétrica, ajustada para manter uma temperatura de 5759 C ± 259 C.

## 2.4 - PREPARO DA AMOSTRA

Rasgar a amostra seca em pedaços de tamanho apropria do. Não usar lados cortados, partes perfuradas e ou tras onde possa ter ha vido contaminação metálica. Antes da pesagem, condicionar a amostra pelo menos 20 minutos na atmosfera próxima da balança.

#### 2.5 - PROCEDIMENTO

Aquecer um cadinho ou cápsula por 15 minutos na mu

fla a 5759 C ± 259 C. Resfriar por 30 segundos e en tão colocar em um dessecador. Resfriar por 45 minutos quando é usado material de porcelana ou quartzo, ou por 15 minutos quando é usada a platina. Pesar com precisão de 0,1 mg.

Pesar, com precisão de 0,01 g um total de celulose que pode render no mínimo 10 mg de cinza(nota 1). Pesar ao mesmo tempo uma amostra em separado para determinar a umidade.

Se a amostra é de volume apropriado, colocá-la no cadinho e queimar a polpa sobre uma chama baixa de um bico de gás até ficar bem carbonizada (nota 2). Se o cadinho ou cápsula são muito pequenos para conter a amostra total, queimar cuidadosamente em partes. Tomar cuidado para não lançar fora qualquer porção de cinza. Colocar então o cadinho na mufla e calcinar em 5759 C ± 259 C por um período de 3 horas, ou mais se necessário para queimar todo carbono (nota 3).

Quando a calcinação está completa, conforme é indicado pela ausência de partículas pretas de carbono, resfriar conforme foi descrito acima e pesar com precisão de 0,1 mg (nota 4).

### 2.6 - CÁLCULO E RELATÓRIO

Fazer duas determinações e calcular como segue:

$$X = \frac{a}{m} \times 100$$

onde:

a = peso da cinza, g.

m = peso da celulose, calculado na base seca em
 estufa, q.

X = teor de cinza, %

Relatar os resultados até duas casas decimais.

CENIBRA	Disciplina	TEC 330
UFV	Qualidade da madeira	NO P.18

HIDRÓLISE ÁCIDA DA MADEIRA

## HIDRÓLISE ÁCIDA DA MADEIRA

### Experiência prática

### 1. Material

- 1.1 Serragem de Cupressus lusitanica
- 1.2 Vidraria: copos de 100 e 1000 ml , proveta de 50 ml, vidro de relógio, erlenmeyer de 1000 ml, pipetas gradua das, cadinho de vidro sinterizado, kitasato, bas\_tão de vidro, erlenmeyer de 250 ml.
- 1.3 Reagentes: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72 %, Reativo de Fehling (Solução 1:CuSO<sub>4</sub>

  5H<sub>2</sub>O 7 % Solução 2: KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 35 % + NaOH 10%)

  alcool etilico, benzeno, NaOH 1 %, NaOH 2 %, bro

  mocresol verde 0,1 %

# 2. Marcha analitica

- 2.1 Pesar aproximadamente 2 g de serragem de <u>Cupressus lusita</u>
  <u>nica</u> (madeira livre de extrativos) em copo de 100 ml.
- 2.2 Adicionar 50 ml de  $\rm H_2SO_4$  72 % e agitar com bastão de  $\rm vi-$ dro, periôdicamente, durante 1 hora.
- 2.3 Transferir o conteúdo para erlenmeyer de 1000 ml utilizando se de 500 ml de água destilada.
- 2.4 Aquecer o erlenmeyer e manter em ebulição durante 2 horas.
- 2.5 Filtrar, usando vácuo (trompa de água), através do cadinho de vidro sinterizado e separar o filtrado (FILTRADO A) em erlenmeyer de 250 ml.
- 2.6 Lavar o residuo do cadinho com 500 ml de água destilada quente e descartar este filtrado.
- 2.7 O residuo deverá permanecer no cadinho para completa seca gem ao ar.
- 2.8 Observar as características do resíduo e testar a sua solubilidade, a frio e a quente, em:
- 2.8.1 água destilada
- 2.8.2 álcool etilico
- 2.8.3 benzeno

- 2.8.4 NaOH 1 %
- 2.8.5 NaOH 20 %
- 2.9 Transferir 50 ml do <u>filtrado A</u> para copo de 100 ml, adicionar 5 gotas de bromocresol verde e adicionar, gota a gota, NaOH 20 % até viragem do indicador
- 2.10 Em tubo de ensaio adicionar 5 ml da Solução 1 e 5 ml da Solução 2 do Reativo de Fehling.
- 2.11 Aquecer à ebulição e adicionar, gota a gota, 10 ml do fil trado A obtido no item 2.9.
- 2.12 Observar o aparecimento de um precipitado vermelho.Inter pretar a observação.
- 3. Relatório (apresentar)

CENIBRA	Disciplina		TEC 330
UFV	Qualidade da madeira	•	NP P.19

DESTILAÇÃO DA RESINA DE <u>Pinus</u>

## DESTILAÇÃO DA RESINA DE Pinus

## 1 - INTRODUÇÃO

Breu e terebintina são os mais importantes produtos obtidos da destilação da resina de <u>Pinus</u>, especialmente das espécies <u>P. elliottii</u> e <u>P. caribaea</u>.

A resina da madeira, secretada por células paren quimatosas do tipo epitelial dos canais de resina, ocorre no interior de canais resiníferos no xilema ou no interior dos raios (canais de resina transversais). Quando a árvore é ferida, ocorre um aumento na pressão osmótica da resina no interior dos canais resiníferos, e esta resina é empurra da para a região ferida. Ao entrar em contato com o ar,uma parte dos constituintes se volatiliza, e a resina se endurece, formando uma proteção à árvore na região ferida.

A técnica da resinagem de árvores vivas de <u>Pinus</u> se baseia no fato da resina ser levada pela árvore até a região ferida. Desta forma provocam-se incisões na casca da árvore e colocam-se recipientes coletores para a resina. Deve-se também usar compostos ácidos que deixem a resina mais fluída, evitando que a mesma se endureça em contato com o ar.

A destilação fracionada desta resina permite a obtenção de valiosos produtos como o breu, constituído principalmente de ácidos resinosos e ácidos graxos, e a terebintina, constituída de terpenos, especialmente α e β-pinenos.

Experiência prática: destilação fracionada da resina de Pinus

- 1 Pesar 100 gramas de resina de <u>Pinus</u> em um frasco de de<u>s</u> tilação.
- 2 Acoplar ao frasco um condensador e um recipiente cole tor de destilado.
- 3 Aquecer lentamente a resina. Observar que a partir de 150º C acelera-se a remoção de uma fase líquida que se destila e é imiscível em água. É a terebintina
- .4 Ao final da destilação da fase constituída de terpenos, desacoplar o condensador e transferir o líquido viscoso e amarelado do frasco de destilação para uma penei-

ra de aproximadamente 10 malhas para purificação do breu, retirando-se assim os pedaços de casca, acícu - las, etc.

- 5 Receber o filtrado em um recipiente metálico de preferência uma lata de cerveja vazia. O uso de recipien tes de vidro é desaconselhado pois após a solidificação do breu torna-se difícil sua remoção.
- 6 Permitir ao breu solidificar-se e cortar a lata de cer veja, obtendo-se um sólido amarelado límpido que é o breu.
- 7 Pesar o breu sólido. Anotar "A" gramas.
- 8 Com um funil de separação isolar água e terebintina da fase líquida.
- 9 Pesar a terebintina. Anotar "B" gramas.
- 10 Calcular o rendimento em breu e terebintina e por di ferença as perdas + impurezas.

Rendimento em breu = A %

Rendimento em terebintina = B %

Impurezas + perdas = |100-(A+B)| %

CENIERA	Disciplina	TEC	330
LIEV	Qualidade da madeira	No	1

OUESTÕES

- 1. O que é cerne ? Pode o cerne ser identificado facilmente por exame macroscópico ?
- 2. Sabe-se que para produção de celulose e papel é desejável uniformidade da madeira. Entretanto os lenhos inici al e tardio mostram enormes diferenças em propriedades . O que pode ser feito para melhorar isso ?
- 3. Quais os efeitos que os falsos anéis causam nas propriedades da madeira?
- 4. O que afeta a permeabilidade da madeira ?
- 5. Por que a madeira de alburno é tão permeável ?
- 6. Como o cerne afeta a utilização da madeira para celulose?
- 7. As diferenças em comprimento da fibra com a idade são genéticas ou ambientais ?
- 8. Crescimento rápido conduz à diminuição do comprimento do traqueido. Isso significa que uma árvore de rápido crescimento possui traqueidos menores que as suas árvores vizinhas de crescimento lento ?
- 9. Com o grande aumento de tamanho das células, como as pon tuações se combinam justamente em células adjacentes ?
- 10. O crescimento de célula para quando o processo de lignificação se inicia. Você acha que se poderia aumentar o comprimento da fibra retardando a lignificação ?
- 11. Com o aumento da densidade básica da madeira espera-se mais ou menos lignina na mesma ?
- 12. A madeira de <u>Pseudotsuga menziesi</u> possui espessamentos 'espiralizados na parede secundária. Estes espessamentos seguem ou não o ângulo fibrilar ?
- 13. Células da mesma árvore apresentam os mesmos ângulos fi brilares nas camadas de S ?
- 14. Se as fibras lifriformes não conduzem seiva, porque pos suem pontuações?
- 15. Microsganismos conseguem atacar a parede S<sub>2</sub> ?
- 16. Quando as fibras se colapsam elas podem retornar à forma normal por vaporização. O que acontece com a resistência das mesmas por este tratamento?

- 17. Como os fatores ambientais afetam o ângulo fibrilar ?
- 18. A quantidade de extrativos é maior no cerne ou no alburno?
- 19. As folhosas dos trópicos diferem em muitas características daquelas das zonas temperadas. Cite algumas destas diferenças.
- 20. Uma madeira de folhosa com fibras longas poderia ser considerada como uma madeira de conifera para produção de celulose ?
- 21. Discuta a seguinte afirmação com base na fórmula do máximo teor de umidade: Quanto mais densa a madeira menor o teor de umidade que a madeira contem no seu ponto de máxima saturação.

CENIBRA	<u>Disciplina</u>	TEC	330
UFV	Qualidade da madeira	N	2

QUESTÕES

- 1. Conceituar
  - a)  $\beta$  D glucopiranose
  - b) « celulose
  - c) extremidade redutora
  - d) componentes fundamentais da madeira
  - e) componentes acidentais da madeira
- 2. Completar

  - b) Uma celulose possui número cobre igual a 0,7 e outra 0,3 A celulose mais degradada é a \_\_\_\_\_\_.
- 3. Uma celulose foi submetida às seguintes análises:
  - a) determinação do peso molecular = 324 000
  - b) hidrólise: 4 gramas de celulose renderam 3,98 g de glucose

Pergunta-se

- a) grau de polimerização médio
- b) equação que caracteriza a hidrólise
- c) rendimento da reação de hidrólise
- 4. Um derivado de celulose apresenta a seguinte composição ele mentar:
  - C; 40,91 %
  - H; 5,11 %
  - 0; 36,36 %

grupos metoxílicos: 17,61 %

Determinar:

- a) formula molecular
- b) nome do composto

- 5. Faça a distinção:
  - a) glucose e frutose
  - b)  $\beta$  D glucopiranose e  $\alpha$  D glucopiranose
  - c) celulose e hemiceluloses
  - d) celulose e amido
- 6. Qual o principal ester orgânico da celulose? Cite algumas de suas aplicações.

## 7. Corrigir:

"A celulose é o principal composto químico da parede celular e lamela média. A celulose é o principal pdissacarídeo de da natureza, pois ocorre em todos os seres vivos. Do ponto de vista químico a celulose é um oligossacarídeo formado pela ligação eletrostática de unidade de  $\beta$  - D - anidropoliglucosidase. As ligações são do tipo  $\beta$  ( $1 \rightarrow 6$ ) dando origem a cadeias longas e ramificadas. Quando total mente hidrolisada a celulose produz glucose, celobiose, ce lotriose e maltose. Sua fórmula é  $\begin{bmatrix} C_6 & (H_2O)_5 \end{bmatrix}_{\eta}$ , onde  $\eta$  recebe o nome de grau de politização."

- 8. Qual a importância da viscosidade e do número de cobre da celulose ?
- 9. A pré-hidrólise é empregada para:
  - a) reduzir o teor de hemiceluloses da madeira
  - b) hidrolisar a celulose
  - c) hidrolisar a lignina
- 10. Para celulose, qual a relação entre grau de polimerização e peso molecular ?

CENIBRA	Disciplina .	TEC 330
UFV	Qualidade da madeira	<b>№</b> 3

QUESTÕES

- 1 Comentar acerca da solubilidade da holo e da alfa-celulose em água, álcool etílico, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 %, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72 % e NaOH 17,5 %, a frio e a quente.
- 2 A indústria química vem utilizando cada vez mais o furfural como material para a fabricação de diversos produtos químicos como: líquido extrator, agente descorante, fabricação de rolos abrasivos, solvente seletivo na refinação de óleos lubrificantes, fabrico de resinas fenólicas, etc. Desde que o material vegetal contenha quantidades apreciáveis de pentosanas e seja abundante e barato ele pode se constituir em matéria-prima para a produção do furfural por hidrólise ácida e desidratação das pentoses. Uma indústria de furfural deve ser projetada para produção de 50 toneladas/dia do mesmo. A escolha da matéria-prima vegetal está entre as seguintes:

Material vegetal	% Pentosanas	Cr\$/tonelada
Bagaço de cana	30 %	80
Sabugo de milho	. 35 %	. 20
Casca de amendoim	12 %	28
Farelo de algodão	. 20 %	85
Madeira de eucalipto	25 %	300
Madeira de Pinus	15 %	500
Madeira de Araucaria	12 %	500
•		;

Por qual delas optar se o rendimento na transforma ção das pentosanas a furfural é de 88 % para as madeiras e 90 % para os resíduos agrícolas? Peso molecular do fur fural = 96, Peso molecular das unidades de pentose =132.

3 - Na determinação das pentosanas na celulose ocorrem as se guintes reações:

l. fase: hidrólise das xilanas

$$(C_5^H_8^O_4)_\eta + \eta^H_2^O \xrightarrow{HC1_{12} \%} \eta C_5^H_{10}^O_5$$

 $\underline{2^a}$  fase: formação do furfural por desidratação das unidades de pentose

$$C_5H_{10}O_5$$
 HC1 12 %  $C = C - C = C - C$  H + 3  $H_2O$ 

3ª fase: Bromação do furfural

 $KBrO_3 + 5KBr + 6HCl + 3 Br_2 + 6 KCl + 3 H_2O$ 

 $c_{5}^{H_{4}O_{2}} + Br_{2} \rightarrow c_{5}^{H_{4}O_{2}}Br_{2}$ 

furfural

4. fase: Titulação do excesso do bromo

 $Br_{2}$  +  $Na_{2}S_{2}O_{3}$  +  $Na_{2}S_{4}O_{6}$  + 2NaBr

Pergunta-se: as reações estão corretas ?

4 - Em um experimento sobre teor de lignina, determinou-se em laboratório o seguinte:

Material vegetal	% lignina	Densidade básica g/cm <sup>3</sup>
Eucalyptus sp	25,4	0,56
Pinus sp	32,1	0,31
Araucaria sp	29,2	0,41
Bambusa sp	23,2	0,50

Qual destes materiais possui menor quantidade de lignina por unidade de volume (estéreo) ?

5 - Comentar valendo-se do auxílio de gráficos o seguinte experimento:

Serragem de eucalipto foi levada a estufa a 105 ± 39 C e pesada a cada 15 minutos até estabilização do pe so. A seguir esta serragem seca em estufa foi deixada ao ambiente e passou a re-absorver água do ar. Os seguin tes pesos foram notados nas duas operações:

Tempo	Perda de umidade	Ganho de umidade
minutos)	( Pesos em gramas )	( Pesos em gramas )
0	5,0000	4,4286
15	4,7407	4,4410
30	4,5733	4,4489
45	4,5283	4,4603
60	4,4862	4,4689
<b>7</b> 5	4,4650	4,4763
90	4,4499	4,4830
105	4,4406	4,4896
120	4,4392	. 4,4962
135	4,4358	4,5007
150	4,4296 .	4,5066
165	4,4272	4,5123
180	4,4270	4,5203

6 - Procurou-se verificar a influência de tratamento alcalino sobre a viscosidade de celulose branqueada comercial com 85 % de alvura. Realizou-se então extração com NaOH nas seguintes condições: consistência = 10 %; temperatura = 60°C; tempo = 1,5 hora; quantidade de celulose = 10 g. A quantidade de NaOH sobre o peso a.s. de celulose e os resulta - dos para a viscosidade após o tratamento estão apresentados a seguir:

Tra	atar	mento		Viscosidade ( cps )
0	કૃ	NaOH		10,45
0,5	8	NaOH		10,63
1	윰	NaOH		9,80
2	8	NaOH		9,80
3	욯	NaOH	,	9,64
4	8	NaOH	!	10,14
5	8	NaOH		9,14
10	ક્ર	NaOH		9,50
20	8	NaOH		9,10
30	8	NaOH		8,90
40	B	NaOH		9,17
50	<b>%</b>	NaOH		9,76
60	8	NaOH	.	10,55

O que se pode concluir deste experimento?

7 - Comentar e discutir os resultados da seguinte experiên
 cia:

"Duas amostras de celuloses branqueadas comerciais úmidas foram usadas para determinação de viscosida de em cuprietilenodiamina. Para apressar a determinação parte das amostras foram secadas em estufa a 105 ± 39C e determinou-se a viscosidade. Outra parte foi seca ao ar e também se realizou a determinação da viscosidade. Como a dissolução em cuprietilenodiamina estava difícil, sub-amostras dos materiais seco ao ar foram reduzidas a fração 40 no moinho Wiley, e neste po determinou-se também a viscosidade.

Os resultados foram os seguintes:

Tratamento	Amostra			
	. 1	2		
Secagem ao ar				
- flocos	8,9	9,9		
- fração 40	8,7	10,4		
Secagem em estufa	6,0	7,2		

8 - Comentar e discutir a seguinte experiência:

"Testada a solubilidade de celulose comercial em NaOH a 1 %; 5 %; 10 % e 17,5 %, obtiveram-se os resultados respectivos: 1,81 %; 8,58 %; 15,82 % e 17,03 % ".

9 - Determinou-se a viscosidade em celuloses antes e após a determinação do número kappa e notaram-se os seguintes resultados:

Nº kappa	V	iscosidade (cps)
	antes	apõs
58	38,2	4,4
<b>52</b> .	33,4	4,3
42,3	29,2	4,2
31,1	29,5	4,6
20,6	16,4	4,4

Comentar e discutir os resultados.

10 - Pesquisar na literatura composições químicas de pelo menos cinco madeiras para fabricação de celulose e de duas celuloses kraft. Incluir no mínimo uma conifera ou uma folhosa em cada uma das relações.

CENIBRA	Disciplina	•	тес 330
UFV	Qualidade da madeira		N2. 4

QUESTÕES

()) -4

1. PROBLEMAS - A produção de furfural a partir de pentosanas pode ser representadas pelas equações:

$$(A)_{x} + xB \xrightarrow{\text{HCl } 12\%} xD \qquad (1)$$

$$D \xrightarrow{\text{HCl } 12\%} F + 3B \qquad (II)$$

(A)<sub>x</sub> = pentosanas, sendo:

A = anidroxilose ou anidroarabinose

x = grau de polimerização

 $B = H_2O$ 

D = xilose ou arabinose

F = furfural

Sendo dados:

a) Composição centesimal do  $(A)_X$ :

$$C = 45,45\%$$

H = 6,06%

0 = 48,49%

- b) Peso molecular de  $(A)_X = 66.000$
- c) Composição centesimal de D:

$$C = 40,00\%$$

$$H = 6,67\%$$

- d) Peso molecular de D = 150
- e) Composição centesimal de F:

$$C = 62,50\%$$

$$0 = 33,33\%$$

- f) Peso molecular de F = 96
- g) Rendimento da reação (I) = 80%
- h) Rendimento da reação (II) = 90%
- i) C = 12; H = 1; O = 16

Pede-se

- 1) Fórmulas moleculares:
  - 1.1. Fentosanas
  - 1.2. Xilose ou arabinose
  - 1.3. Furfural

- 2) Nome da reação representada pela equação (I)
- 3) Nome da reação representada pela equação (II)
- 4) Grau de polimerização (x) da pentosana
- 5) Quantidade de pentosanas necessária para a produção de 960Kg de furfural
- 6) Quantidade de bagaço de cana-de açucar com 50% a.s. ne cessária para essa mesma produção sabendo-se que a matéria-prima contém 36% de pentosanas baseando-se no pê so absolutamente seco.
- 2. Descrever a técnica de resinagem
- 3. Citar alguns fatores que afetam a produção de resina de uma árvore do gênero Pinus
- 4. Composição da resina, breu e terebintina (Pesquisar na l $\underline{\mathbf{i}}$  teratura)
- 5. O que é o ácido pirolenhoso? Quais seus principais constituintes?
- 6. A <- celulose comercial para ser usada como matéria-prima para produção de rayon deve ter:
  - a) alto teor de pentosanas, baixo teor de cinzas e alto te or  $\prec$ -celulose química.
  - b) baixos teores de cinzas, pentosanas e extrativos e alto teor de ≪-celulose química.
  - c) somente alto teor de «-celulose química.
  - d) baixo teor de sílica e alto teor de pentosanas.

7.	A	vanilina é um composto de fui	ıção tripla:	
	b) d)	) álcool, aldeído, fenol ) éter, álcool, fenol ) éster, éter, fenol ) éter, cetona, fenol ) nenhuma das anteriores	•	
8.	Co	ompletar:	. ·	
		s taninos hidrolisáveis produz São classi		3e
	po	s taninos fazem parte dos odem ser separados por		da madeira e
9.	As	ssinale as afirmativas certas	(C) e erradas (	(E):
		Taninos são misturas complex teristicas fundamentais são das moléculas ( ).	as de compostos os grupos alcóc	cujas carac clicos livres
	ъ)	A <u>Araucaria angustifolia</u> sen da como matéria-prima no pro tenção de terebintina e "tal	cesso kraft, pe	rmite a ob-
	c)	O termo holocelulose corresp boidratos da madeira, inclus água ( ).		
10.		densidade básica da madeira d cionada com:	e eucalipto pod	e ser corre-
	a)	comprimento da fibra		
	<b>b</b> )	diametro da fibra		
	c)	espessura da parede	· . · ·	
11.		teor de lignina Klason na mad de:	eira de eucalip	to é de cer-
	a)	72%	·	
	<b>b</b> )	22%		
	c)	50%		
	ď)	42%		
12.		principal pentose que pode se madeira de eucalipto é:	r isolada das h	emiceluloses
	a)	manose	•	
	b)	xilose d) arabinose	•	
	c)	glucose		2

ζ,.

- 13. As fibras do lenho inicial possuem paredes celulares que são:
  - a) mais espessas
  - b) mais finas
  - c) iguais

que as do lenho tardio

- 14. Os comprimentos médios das fibras de <u>Eucalyptus</u> e <u>Pinus</u>' são respectivamente:
  - a) 1 cm e 3,5 cm
  - س e 3500 س b) 1000
  - c) 2 mm e 5 mm
  - d) 1,5 mm e 9 mm
- 15. O teor de lignina numa celulose química branqueável economicamente é de aproximadamente:
  - a) 3%
  - b) 10%
  - c) 15%
  - d) 20%
- 16. Qua: a viscosidade média do solvente de celulose etileno diamina cúprica?
- 17. Em cinco amostras de celulose kraft de <u>Pinus elliottii</u> com diferentes graus de deslignificação, determinaram-se os números kappa de cada uma delas. A seguir procurou-se determinar o teor de lignina das mesmas por três métodos diferentes a saber:
  - a) método de Klason
  - b) método aritmético:

teor de lignina = 0,15 (Nº KAPPA) , (%)

- c) método baseado no resíduo da determinação do número kappa, resíduo este que foi considerado como holocelu lose.
- Os resultados foram os seguintes:

Amostras	Número Kappa	% Lignina Klason	% Lignina (KInO <sub>4</sub> )	% Lignina (0,15 Nº Kappe
1	58,0	7,0	8,3	8 <b>,</b> 7
2	52,0	6,4	6 <b>,</b> 5	7,8
3	42,3	6,0	6,8	6 <b>,</b> 3
4	31,1	4,2	4,1	4,7
5	20,6	2,6	3,1	3,1

Discutir os resultados.

18. Qual a principal unidade monomérica das hemiceluloses de Pinus sp.?

()

CEMISSA	<u>Disciplina</u>	TEC 330
LIFT	Qualidade da madeira	N∳ 5

QUESTÕES

Dr. Mário Ferreira ESALQ - USP

- Quais são as mais importantes características da madeira para o melhoramento florestal?
   O que se entende por madeira juvenil?
   Pode a madeira produzida por um povoamento ser modificada pelos efeitos ambientais? Como?
- cada pelos efeitos ambientais ? Como ?
- 4 O que se entende por variação individual e variação de populações na qualidade da madeira ?
- 5 Quais os índices ou coeficientes no setor de celulose e papel, mais sujeitos ao melhoramento?
- 6 O que se entende por herdabilidade no sentido amplo e restrito ? Qual delas é mais importante para o melhora mento ?
- 7 O que se entende por variação na qualidade da madeira associada a área geográfica ?
- 8 Quais as possibilidades de utilização do método gama de determinação da densidade e das qualidades da madeira no setor de celulose ?
- 9 A formação de madeira juvenil está associada à:
  - ( ) crescimento rápido
  - ( ) idade da árvore
  - ( ) atividade da copa
  - ( ) competição entre árvores
  - ( ) espaçamento amplo

E o volume de madeira juvenil, está associado a quais destes parâmetros ? Discutir todos os fatores abordados.

10 - Qual a melhor maneira de se controlar a produção de ma deira juvenil ?

Disciplina TEC 330

QUALIDADE DA MADEIRA

Responsável: Celso Edmundo B. Foelkel

## 1 - Citar:

- 1.1 Razões para a variabilidade das propriedades físico-químicas entre madeiras.
- 1.2 Fatores anatômicos que se correlacionam com a den sidade da madeira. Dizer o modelo de correlação .
- 1.3 Tecidos que compõem a madeira.
- 1.4 Substâncias presentes na lamela média de células jóvens e maduras e que são responsáveis pela uni ão entre fibras.
- 1.5 Em ordem de complexidade as estruturas básicas que compões um traqueido. Citar ainda as estruturas básicas de uma fibra libriforme.
- 1.6 Elementos anatômicos que compõem a madeira de coniferas e folhosas. Citar na ordem de abundância na madeira.

# 2 - Definir:

2.1 - Pontuações. Para que servem ?

# 3 - <u>Diferenciar</u>:

3.1 - Coniferas de folhosas dos pontos de vista anatômi co e taxonômico.

### 4 - Discutir:

- 4.1 Em que tipo de madeira (conifera ou folhosa) a penetração de água e embebição total é mais rápida.
  Dizer as razões.
- 4.2 Importância dos anéis de crescimento na utiliza ção de madeira de coníferas.
- 5 O que é anisotropia ? A madeira a possui ? Por quê ?
- 6 Esquematize detalhadamente
  - a) seção transversal de um tronco mostrando as partes que o compõe
  - b) diversos anéis de crescimento consecutivos, mostran-

- c) seção transversal de um traqueido.
- 7 Cite as fases de formação e desenvolvimento das células lenhosas.
- 8 Relacione o que melhor couber
  - ( ) Câmbio
    ( ) Seiva bruta
    ( ) Madeira
    ( ) Meristema primário
    ( ) Casca
    ( ) Xilema, medula
    ( ) Felogêneo
    ( ) Meristema secundário

) Xilema, floema, medula.

- 9 Dentre as camadas que compõem a parede celular de um elemento lenhoso, dizer em qual há predominância de: a) celulose, b) lignina.
- 10 Defina lamela média composta e parede secundária

### 11 - Problema

Calcular o volume de vazios de um dado bloco de madeira sabendo-se:

- a) o peso seco do bloco é de 100 g
- b) o peso do bloco no seu máximo teor de umidade é de 250 g.
- c) a água de embebição encontra-se fortemente 'adsorvida por forças eletrostáticas e a sua densidade é de 1,2 g/cm. O ponto de satura ção das fibras ocorria a 25 % de umidade base madeira úmida.
- d) a densidade da água livre era de  $0.95 \text{ g/cm}^3$ .

O volume total do bloco completamente saturado era de 220,15 cm. Pergunta-se qual a densidade da substância madeira no caso em questão.

12 - Qual a importância do estudo da densidade bási

CENTERA <u>Disciplina</u> TEC 330

UFV Qualidade da madeira Prova Parcial Nº2

PROVA PARCIAL Nº 2

Celso Edmundo B. Foelkel

Março, 1977

	V manufacture of a company of a
	O teor de lignina na madeira e o grau de degradação da ce lulose da mesma podem ser avaliados respectivamente por:
	a) - viscosidade e número kappa
	b) - número kappa e viscosidade
	c) - cor e densidade
	d) - nenhuma das alternativas
	Determinação do teor de umidade da madeira para análises químicas. Por que se faz; em geral qual o teor que se de ve trabalhar, porque; métodos e importância.
	Afirmativas certas (C) e erradas (E). Quando responder "E" justificar.
	Os métodos químicos utilizados para a determinação dos componentes fundamentais ( celulose e lignina ) viron so lubilizar a fração que será descartada, de tal forma que a fração que se vai isolar permanece como resíduo. ( ).
	Para a determinação de extrativos solúveis em éter a madeira pode ser seca ao ar ou em estufa a 105 ± 300 ( ).
-	
,	A soma dos teores de extrativos em água, álcool, éter e álcool-benzeno nos dá o teor total de extrativos da ma-deira. ( )
_	•

	O extrato obtido quando da filtragem do material utilizado na determinação da solubilidade em água a quen
	é de natureza ácida devido a presença de ácido acética na amostra original . ( )
	Quando da determinação da holocelulose, porque se usa dióxido de cloro ?
	Complete os espaços em branco:
	Devido a presença de grande número de grupos hidroxi
	a celulose possui grande atração pela
	sendo portanto altamente
	A viscosidade de uma solução dea
	ta com oou com a
	A madeira é considerada como sendo um material bast resistente à ação de reagentes químicos. Tal fato é vido a sua:
	a) - estrutura complexa de seus polímeros
	b) - heterogeneidade
	c) - estrutura fibrilar.
	A lignina é diferente da celulose pois:
	a) - não é um homopolimero
	o) - é predominantemente um composto aromático
(	c) - sua natureza é totalmente cristalina
	As hemiligninas são idênticas à lignina no que diz 1
E	peito a:
	a) - peso molecular

c)

base estrutural

- 9. Corrigir e explicar os erros do texto:
  - A lignina é um material aromático, cristalino, aparecen do na parede celular, com maior concentração na parede secundária. Caracteriza-se por possuir teor elevado do grupos heteroxílicos e pela presença de grupos hidroxílicos, dos quais uma reduzida porcentagem é de na tureza fenólica e etérica. Tem como base estrutural o difenilpropano. É um composto químico definico não va riando de espécie para espécie. É solúvel em ácido sul fúrico 72 % e insolúvel em ácido ortofosfórico 85 %.
- 10. A maioria dos resultados das análises químicas quantitativas são relacionadas com o peso a.s. inicial da amos tra e não com o peso seco ao ar. Por que ?
- 11. Conceitue lignina.
- 12. Quais os principais grupos funcionais da lignina?
- 13. Quals os principais métodos de isolamento da lignina?
- 14. Quais as principais diferenças entre:
  - a) conferas e folhosas
  - b) raios e traqueídos
  - c) lamela média e parede secundária
  - $d) (M + P)_{C} = (M + P)$

no que diz respeito à composição química.

15. Qual a base estrutural das ligninas de coníferas, folhosas e monocotiledôneas ?

Dar as fórmulas estruturais.