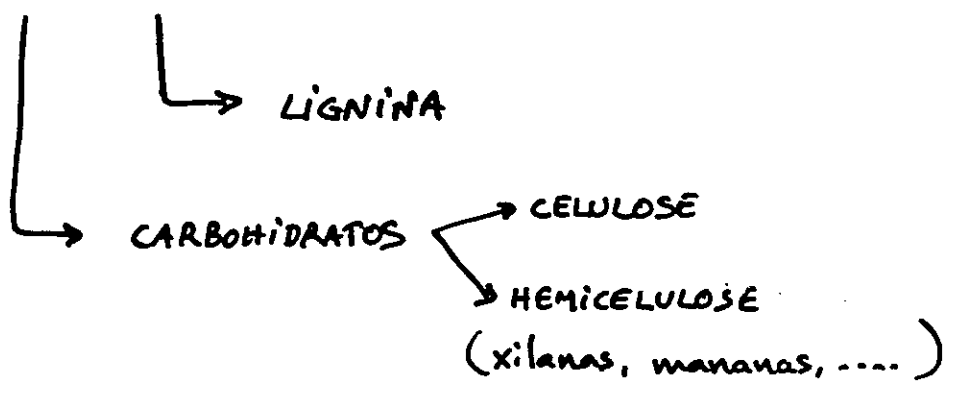


QUÍMICA DA MADEIRA E DA CELULOSE

De um modo geral os componentes químicos da madeira são:

• COMPONENTES DA PAREDE CELULAR

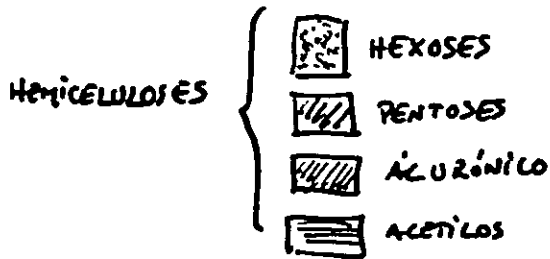
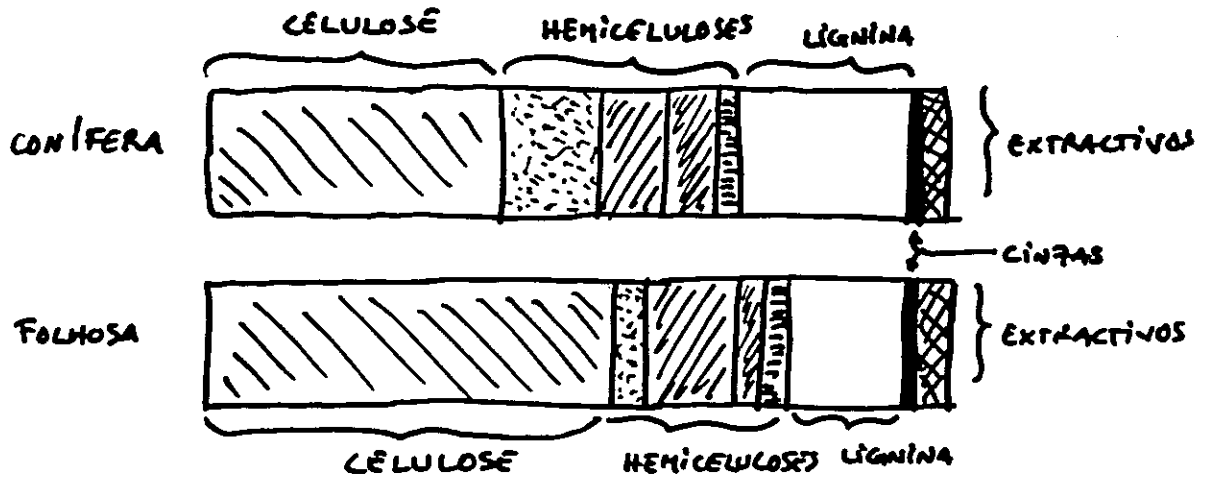


• COMPONENTES NÃO PERTENCENTES À PAREDE CELULAR

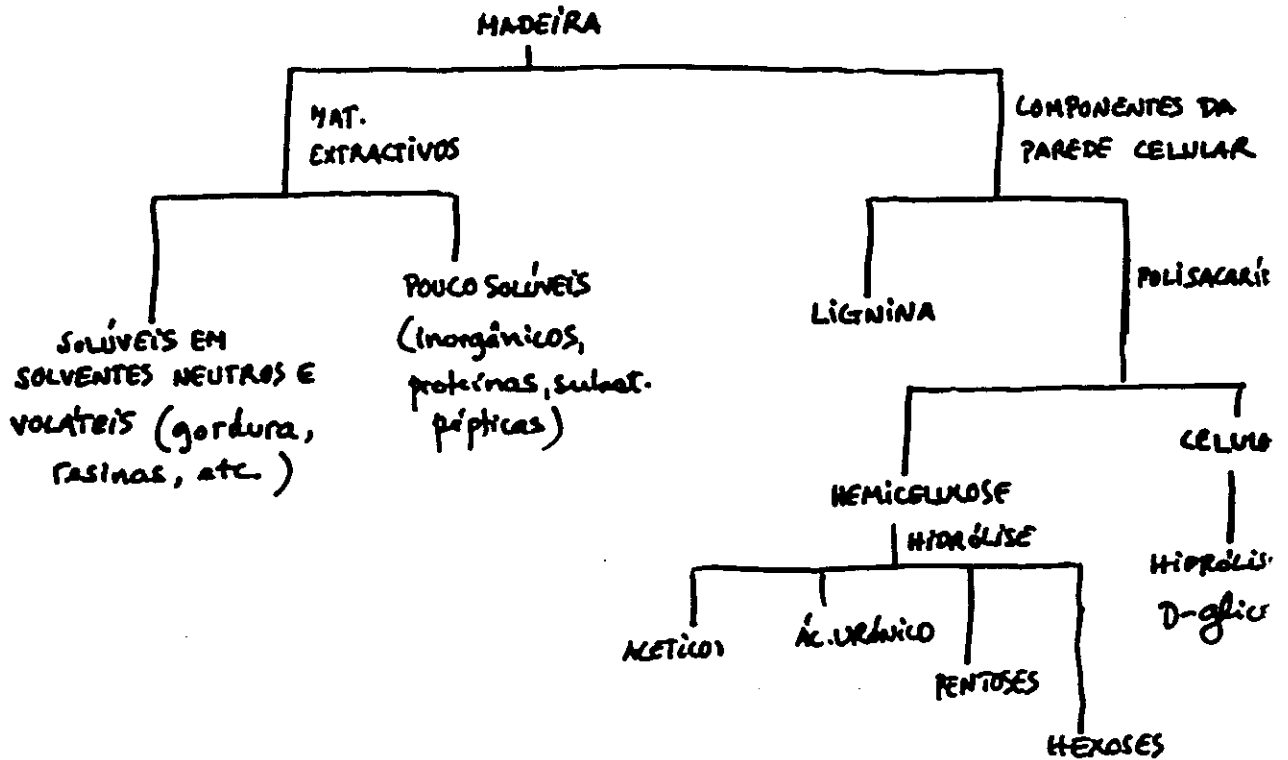
Substâncias extractáveis : resinas, gomas, taninos corantes, polifenóis, óleos essenciais, amino-ácidos, substâncias inorgânicas, etc

Diferenças mais acentuadas são entre as coníferas e as folhosas. As folhosas têm menor teor de lignina (16 a 25%) que as coníferas (23 a 33%) e conseqüente/ maior teor em carboidratos.

DISTRIBUIÇÃO ESQUEMÁTICA DOS COMPONENTES DE CONÍFERAS E FOLHOSAS



SEPARAÇÃO DOS COMPONENTES DA MADEIRA



REACÇÕES QUÍMICAS DAS MADEIRAS

→ raramente resistente à acção de solventes.

Solventes orgânicos neutros ou água fria dissolvem quase exclusivamente substâncias da classe dos extractivos.

⇒ Tratamentos com água a altas temperaturas (150 a 175°C) dissolvem maior quantidade de materiais. Grande parte dos polissacarídeos, do grupo das hemiceluloses, são degradados, formando produtos solúveis como: açúcares, furfural etc.

→ Até 100°C a acção de solventes orgânicos, não é muito pronunciada, porém álcoois reagem com a lignina em temperaturas da ordem de 150-170°C provocando dissolução parcial desse componente.

→ A madeira tem considerável resistência à hidrólise por ácidos diluídos a baixa temperatura, mas sol's concentrados de ácidos como H_2SO_4 ou HCl provocam intensa hidrólise dos carboidratos.

⇒ Soluções alcalinas fortes dissolvem grande quantidade dos componentes químicos das madeiras, mesmo à temperatura ambiente.

Os carboidratos menos resistentes, grande parte dos extractivos e uma parte da lignina são solubilizados e extraídos.

(...)

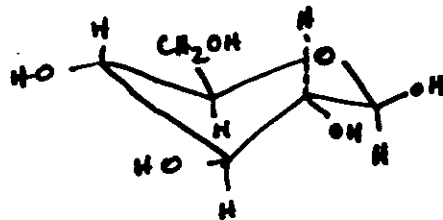
→ O oxigênio atmosférico tem pouca ação sobre os componentes principais da madeira, como lignina, celulose e hemiceluloses. A ação de agentes oxidantes, como o cloro, hipocloritos, é mais intensa e ocorre principalmente com a lignina, formando produtos de oxidação clorados e solúveis.

→ o calor de combustão da madeira seca é da ordem de 4800 Kcal/Kg. É no entanto bastante influenciado pela humidade da madeira.

CELULOSE

A molécula de celulose pertence à função química dos carboidratos, ou glicídios.

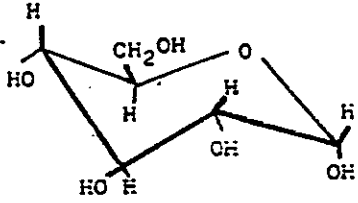
É um políacárido, que por hidrólise total produz exclusivamente β -D-glicose



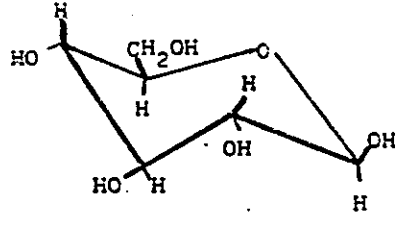
A ESTRUTURA da celulose é o resultado de reações sucessivas entre os hidroxilos do carbono 1 da β -D-glicose e o carbono 4 de outra β -D-glicose (ligação β -D-glicosídica)

→ As moléculas de celulose tendem a formar pontes de hidrogénio intramoleculares e intermoleculares,

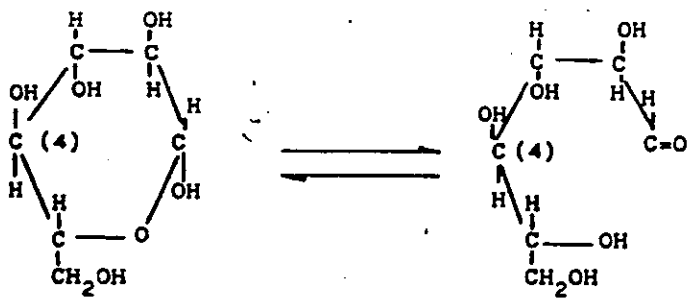
O primeiro tipo de estruturação confere uma certa rigidez das cadeias unitárias, e o segundo pela formação da fibra vegetal, ou seja, as moléculas de celulose alinham-se formando as microfibrilas, as quais formam a fibra que por sua vez se ordenam para formar sucessivas paredes celulares da fibra.

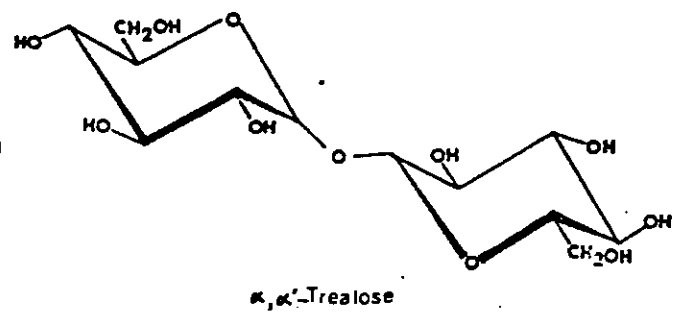
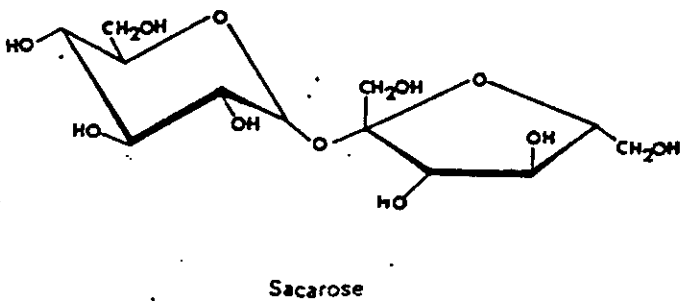
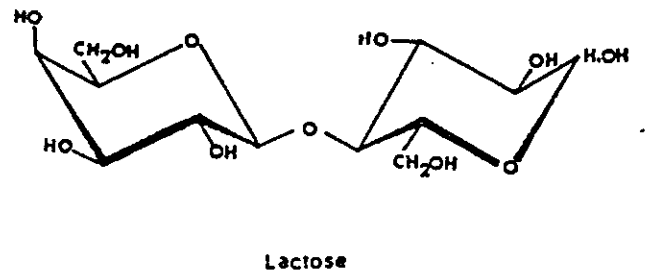
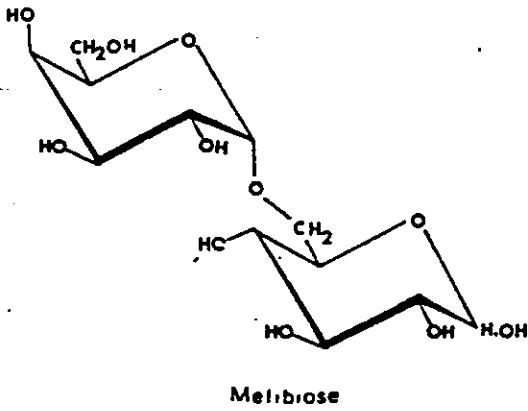
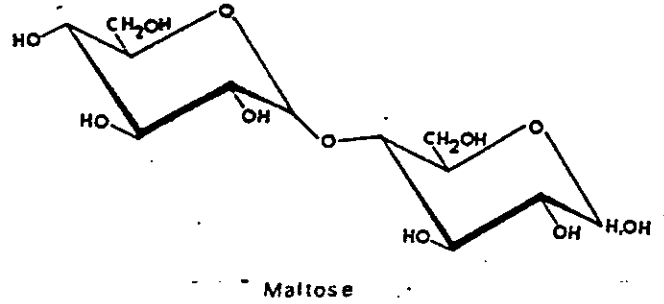
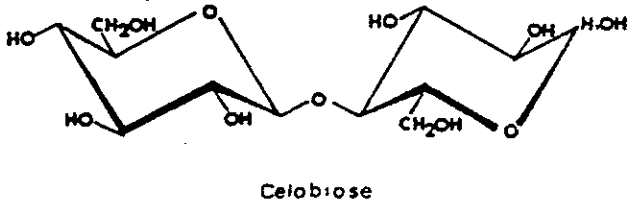
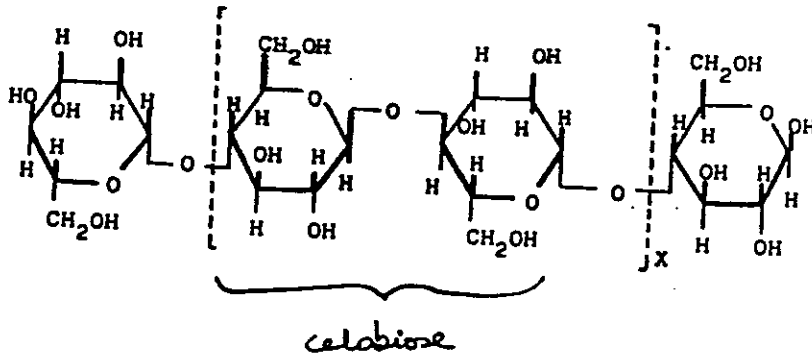
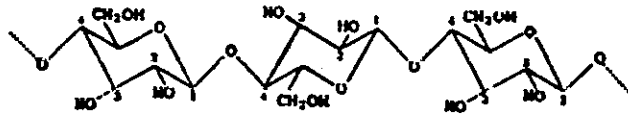


α -D-glucopiranososa



β -D-glucopiranososa





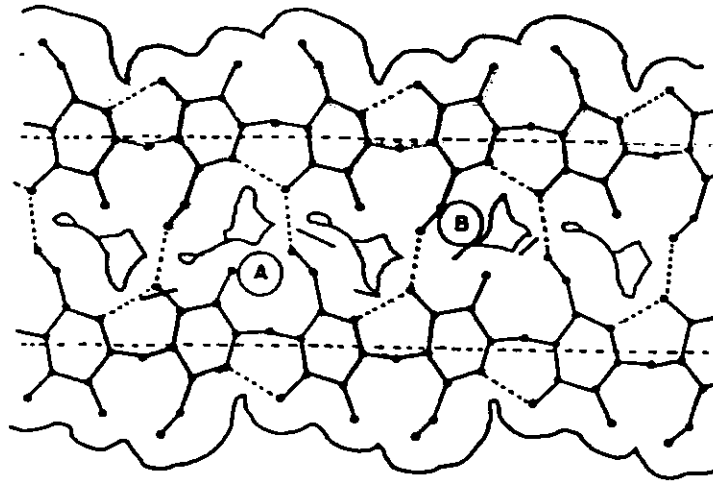


FIGURA III.6 - Tipos de ligações que ocorrem entre grupos hidroxilas das moléculas de celulose. A - pontes de hidrogênio intramoleculares; B - pontes de hidrogênio intermoleculares²²

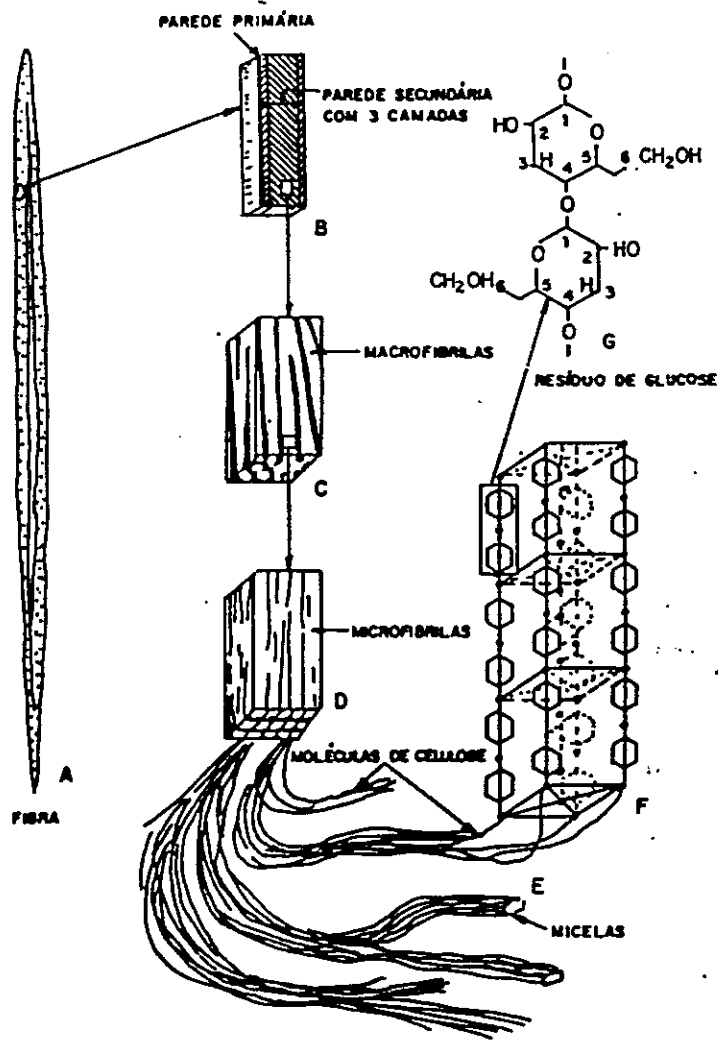


FIGURA III.7 - Formação da fibra de celulose²²

A análise por raios-x mostram que as fibras são constituídas por regiões cristalinas (altamente ordenadas) e zonas amorfas (desordenadas). Na zona cristalina a fibra tem maior resistência à tração, ao alongamento e à solatação.

PROPRIEDADES FÍSICAS

→ As propriedades da celulose, papel, celafone, etc. dependem grandemente do peso molecular da celulose. Como as moléculas de celulose não têm todos o mesmo comprimento de cadeia, fala-se de peso molecular médio. No caso da celulose é entre 163.000 e 210.000, ou seja em grau de polimerização entre 1000 a 5000

→ A adsorção de água pela celulose é outra propriedade bastante importante. A celulose seca é pouco flexível e quebradiça, porém em ambientes húmidos absorve rápida/ água, tornando-se flexível.

A água é absorvida inicialmente ligando-se aos grupos hidroxilo livres, na região amorfa, ou de superfície da zona cristalina. Num 2º fase ocupa o espaço vazio das várias camadas.

PROPRIEDADES QUÍMICAS

Solventes

- insolúvel em água quente e fria, e em solventes orgânicos neutros, como gasolina, álcool, benzeno, CCl_4 , etc.
- tem alguns solventes específicos como a cuproetileno diamina (CED), que age por formação de complexos

Ação de soluções alcalinas

- praticamente insolúvel em soluções aquosas diluídas a frio. As soluções alcalinas contendo fazem 'inchar' a celulose.
- soluções alcalinas muito concentradas, e alta temperatura podem provocar hidrólise alcalina, com diminuição do comprimento da cadeia.

Ação de ácidos

- diluídos a frio não tem grande ação sobre a celulose, mas soluções concentradas, mesmo a frio, provocam hidrólise e solubilização da celulose.

Degradação Enzimática

Existem algumas enzimas, produzidas por fungos e bactérias, que degradam a celulose, através de uma reação de hidrólise. A **CELULASE** é um dessas enzimas. Por essa razão, materiais celulósicos podem ser preservados do ataque desses microrganismos utilizando-se fungicidas e bactericidas.

HEMICELULOSES

→ As hemicelulosas são carboidratos pertencentes à parede celular. São também macromoléculas primariamente formadas por outros açúcares que não a glicose. São mais facilmente hidrolisadas, não são fibrosas, e são facilmente solúveis em NaOH a frio.

→ Os açúcares fundamentais das hemicelulosas podem conter 5 ou 6 átomos de Carbono,* como por exemplo a xilose, arabinose, lactose, manose, etc.

* pentoses ou hexoses

No quadro seguinte comparam-se as principais características da celulose e dos hemiceluloses

CELULOSE

consiste em unidades de glicose ligadas entre si

tem grau de polimerização elevado

forma arranjo fibroso

leva à formação de regiões amorfas e cristalinas

é atacada lentamente por ácidos minerais diluídos, a quente

é insolúvel em NaOH

HEMICELULOSES

consiste em várias unidades de açúcar ligadas entre si

tem grau de polimerização baixo

não forma arranjo fibroso

leva somente à formação de regiões amorfas

é atacada rapidamente por ácidos minerais diluídos, a quente

é solúvel em NaOH .

LIGNINA

A palavra lignina deriva da palavra latina 'lignum' que significa madeira. É um componente essencial do tecido lenhoso das árvores, onde a sua percentagem varia de 15 a 30%.

→ age como agente permanente de ligação entre as células, quando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e dobra.

→ confere rigidez à parede da célula

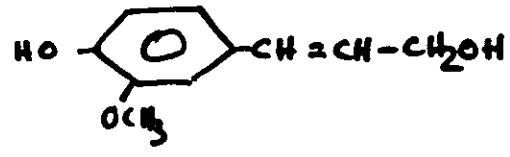
→ diminui a permeabilidade à água através das paredes celulares do xilema, desempenhando um importante papel no complicado sistema de transporte de água, nutrientes e produtos metabólicos das plantas.

→ aumenta a resistência ao ataque de microorganismos, impedindo o acesso de enzimas no interior da parede celular

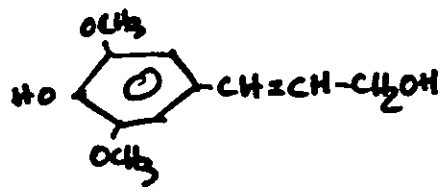
ESTRUTURA

É um polímero do tipo fenólico, de estrutura bastante complexa, não totalmente definida.

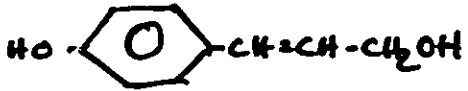
Pode-se dizer que os precursores da lignina são os seguintes alcoóis:



trans-coniferílico



trans-sinapílico



trans-p-cumárico

Os grupos principais são o grupo $-OCH_3$, e grupo $-OH$

Além disso existem ainda grupos carbonilo ($C=O$), e carboxílicos ($-C(=O)OH$), grupos éter ($R-O-R'$) e duplas ligações $C=C$

ISOLAMENTO DA LIGNINA

→ pode ser extraída com solventes. Por exemplo, se a madeira for firmemente moída, é possível obter 50% ou mais de lignina por extração com dioxano.

→ A remoção de polissacarídeos do material lignocelulósico por hidrólise com ácido mineral, deixa como resíduo a lignina.

MATERIAIS DIVERSOS PRESENTES NA MADEIRA

Nesta categoria estão enquadrados os materiais não pertencentes à parede celular. Aquels que são solúveis em solventes orgânicos neutros e voláteis, são normalmente conhecidos como extractivos.

→ São responsáveis por determinadas características da madeira, como cor, cheiro, gosto, prop. abrasivas, etc. Normalmente a casca é mais rica em extractivos, que o cerne e o alburno.

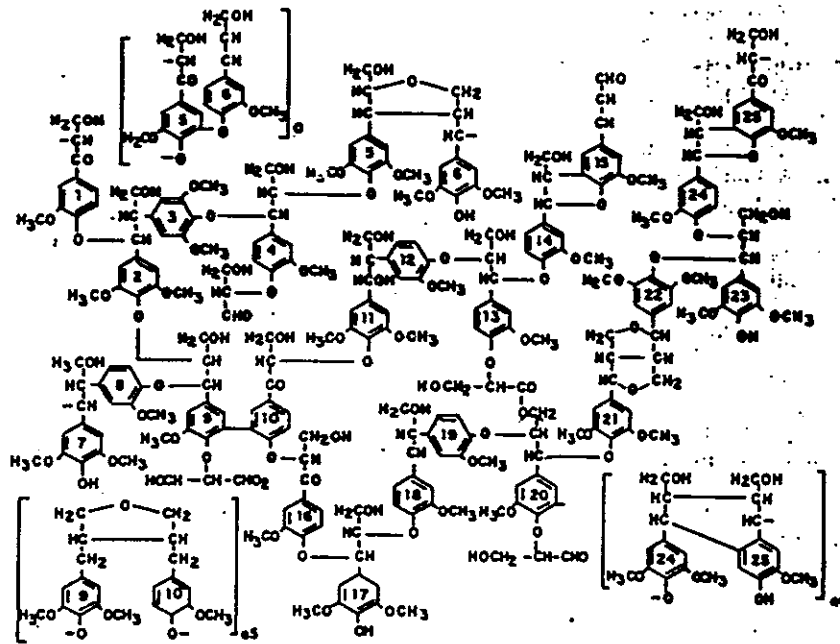


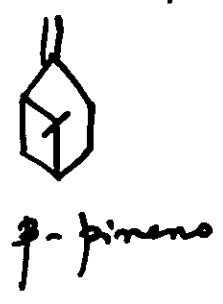
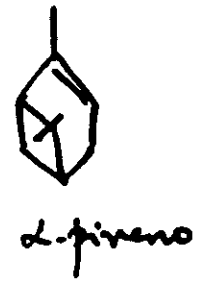
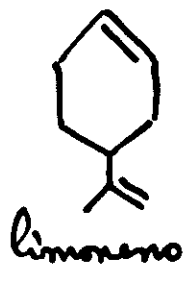
FIGURA III.29 - Modelo para lignina de folhosas, obtido por Nizcz'

Extractivos de coníferas

TERPENOS e derivados

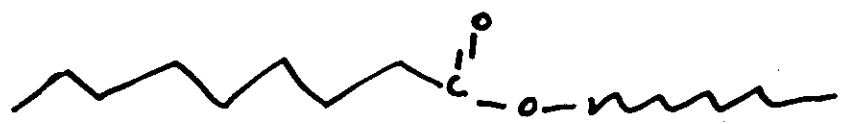
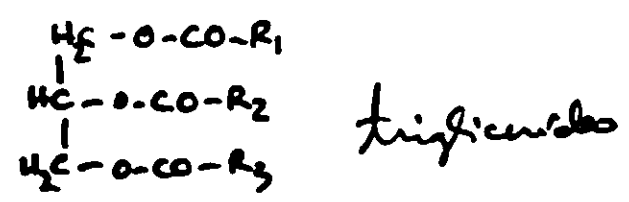
Muitas substâncias odoríficas do reino vegetal pertencem a este grupo. Além disso, óleos-resinas e outras secreções de plantas contém terpenos.

Os principais terpenos são os monoterpenos como o limoneno, α -pineno e β -pineno



graxas ceras e seus componentes

graxas são definidas como ésteres de ácidos carboxílicos com glicerol, enquanto ceras são ésteres de ácidos carboxílicos com álcool de elevado peso molecular.



tercóis - por exemplo o lanolinas

No extractivos dos folhosos encontram-se os compostos anteriores, e além disso ainda aminoácidos, açúcares solúveis e alcalóides

Influência dos extractivos na fabricação da pasta e do papel.

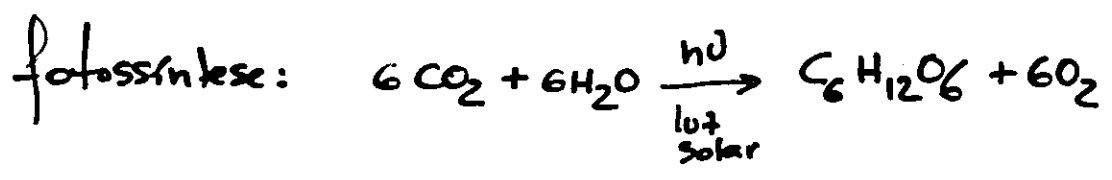
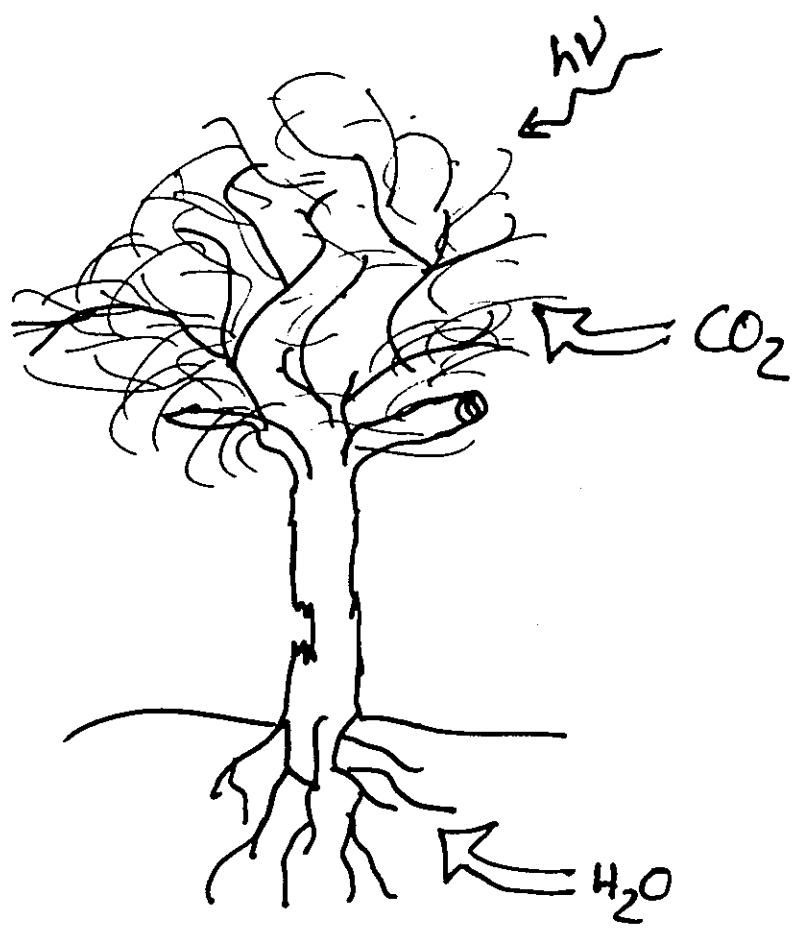
- aumento do consumo dos reagentes (por reacção com os extractivos)
- inibição da reacção de deslignificação
- corrosão dos equipamentos
- QUALIDADE da pasta celulósica: podem torná-la mais escura, e mais difícil de ser branqueada
- no fabrico do papel podem causar depósitos indesejáveis

Substâncias INORGÂNICAS

Estão presentes na madeira em teores inferiores a 1%. São constituídos por sulfatos, fosfatos, carbonatos e silicatos de cálcio, de potássio e de magnésio.

São determinados nos conos de madeira

ESTRUTURA GERAL DA MADEIRA



Podemos dizer que é nas folhas que, de uma forma indirecta, se inicia a formação de madeira

ENERGIA SOLAR \Rightarrow ENERGIA QUÍMICA
(CARBOHIDRATOS)

A parte com maior valor tecnológico, nomeadamente no fabrico do papel, é o tronco. Numa secção transversal do tronco observam-se as seguintes partes: CASCA, FLOEMA, CÂMBIO, CERNE, ALBUENO.

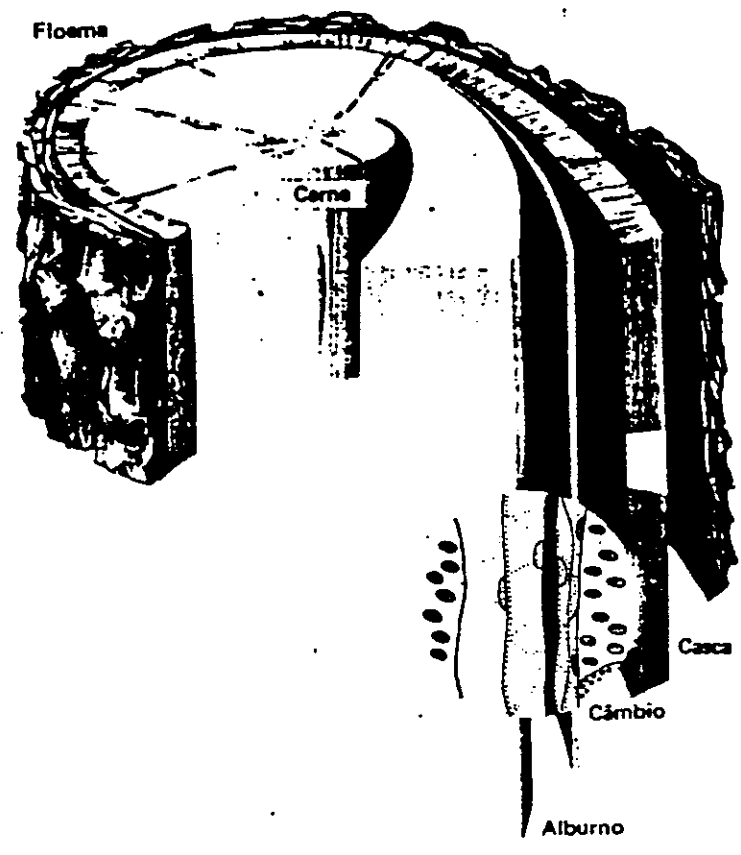


FIGURA II.1 - Esquema de secção de um tronco.

CASCA - é composta de tecido inativo e tem a função de proteger os tecidos vivos da árvore contra microorganismos, insectos, e ataques mecânicos e climáticos.

Também pode ter a despinacul de casca externa.

O FLOEMA na casca interna - é o principal condutor de seiva que transporta os nutrientes no sentido descendente, das folhas para as raízes.

O CAMBIO - Da sua actividade resulta o crescimento em espessura da planta; é o tecido responsável pela formação do xilema e do floema.

Consiste em dois tipos de células: as iniciais fusiformes, que originam as células orientadas longitudinalmente no xilema e floema, e as iniciais radiais, que produzem os raios nesses tecidos.

→ A espessura do xilema é muito superior à do floema, devido às iniciais cambiais produzirem maior número de células do xilema do que do floema. Além disso, após um período de 5-1 ano o floema perde a sua actividade, deslocando-se para o exterior, constituindo a casca externa que se descama periodicamente.

CERNE e ALBURNO (XILEMA) - xilema é a denominação botânica para a madeira propriamente dita.

Contém o alburno, ou xilema activo, que tem como função conduzir seiva bruta das raízes para as folhas, e o cerne, ou xilema inactivo, já sem função condutora, mas que é resistente de modo a sustentar a copa da árvore.

A parte mais interna do alburno, com o tempo perde actividade fisiológica, transformando-se em novas camadas do cerne.

A medula, é um tecido fibroso e que pode ser notado na parte central do caule e, às vezes, nas raízes.

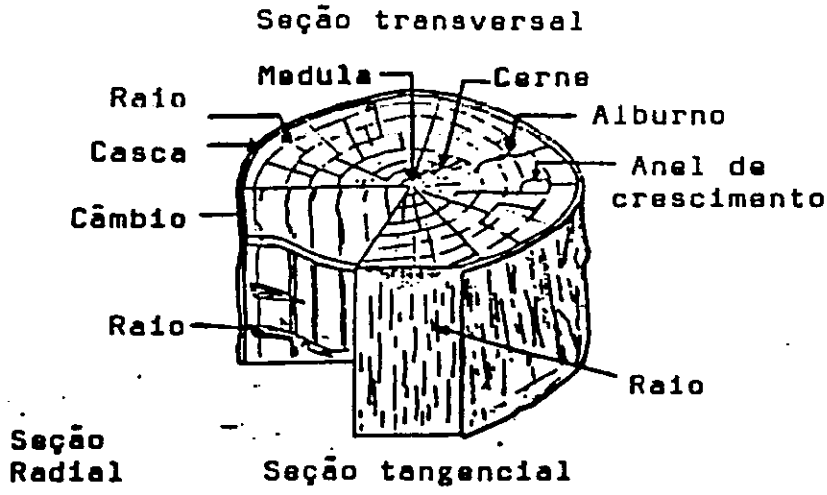
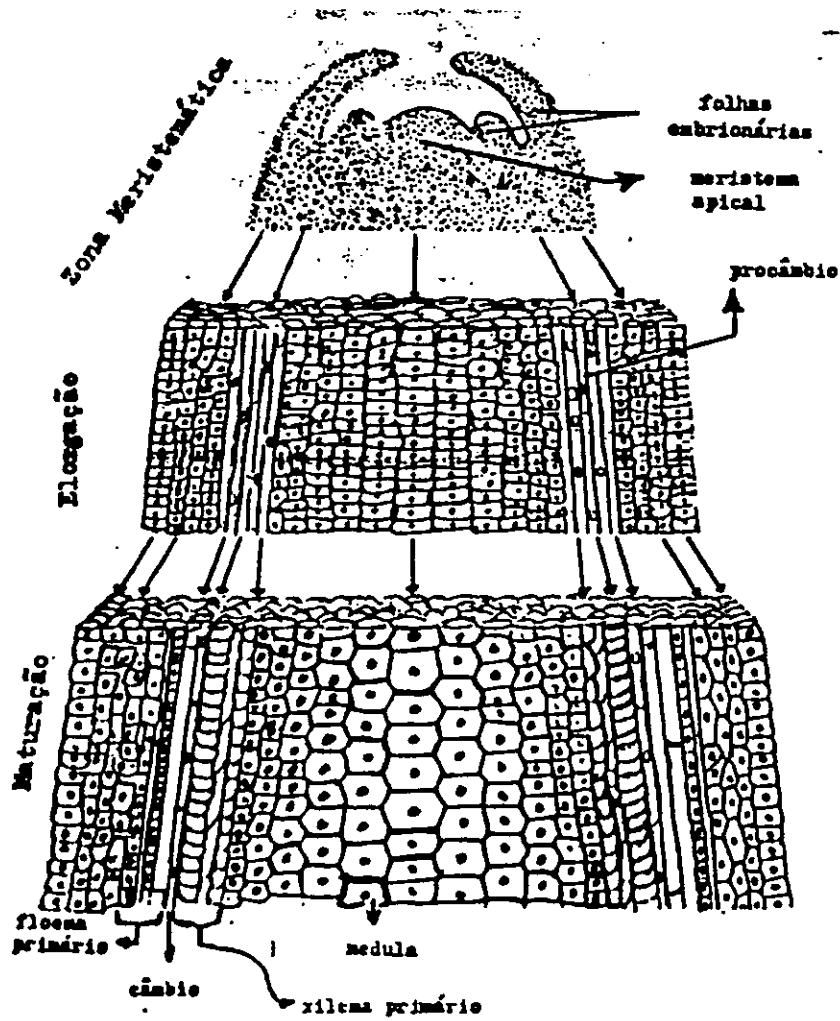


Figura 7 - Esquema de um disco do tronco mostrando características macroscópicas.



PRINCIPAIS TIPOS DE CÉLULAS DO XILEMA

SISTEMA	TIPOS DE CÉLULAS	FUNÇÕES
AXIAL	TRAQUEÍDEOS *	CONDUÇÃO DE
	ELEMENTOS DE VASO	ÁGUA E SEIVA
	FIBRAS { fibro traqueídeos fibro elásticos	SUSTENTAÇÃO
	CÉLULAS DE PARÊNQUIMA	ARMAZENAMENTO E TRANSPORTE DE SUBSTÂNCIAS COMO GORDURA, AMIDO, LÍQUIDOS, ETC.
RADIAL	CÉLULAS DE PARÊNQUIMA	ARMAZENAMENTO E TRANSPORTE.... E DISTRIBUIÇÃO DE CARBOIDRATOS

* 90% do volume total da madeira das coníferas

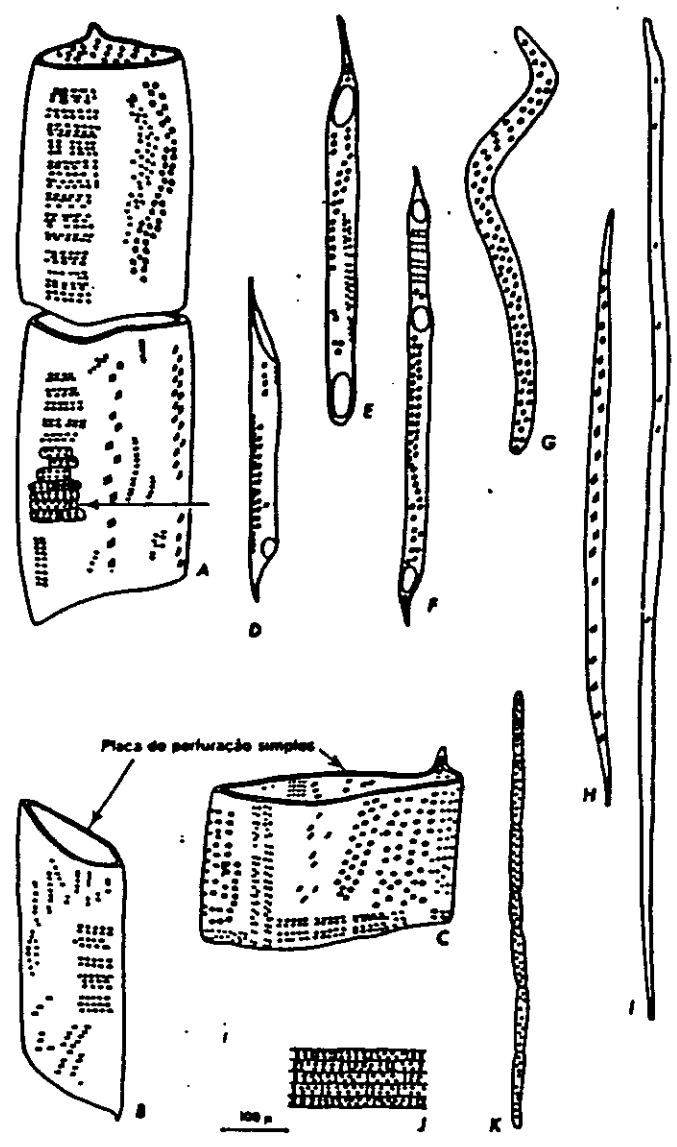


FIGURA II.4 - Tipos de células componentes do xilema secundária, obtidas dos elementos do lenho dissociado de *Quercus* sp (carvalho). A-C - elementos de vaso de lúmena amplo; D-F - elementos de vaso estreito; G - traqueídeo; H - fibrotraqueídeo; I - fibra libriforme; J - célula parenquimática do raio; K - feixe parenquimático axial

* elementos de vasos: folhosas

PLANOS DE ORIENTAÇÃO DA MADEIRA

Devido ao tipo de crescimento da árvore e à disposição das células, distinguem-se três planos principais, nos quais a madeira é normalmente estudada:

Superfície transversal: é exposta qdo a secção é perpendicular ao eixo longitudinal do caule; neste corte podem distinguir-se facilmente os anéis de crescimento, o cerne, o albúrneo e os raios da madeira.

Superfície radial: é exposta qdo a secção é longitudinal, passando pelo centro do tronco, paralela aos raios e perpendicular às camadas de crescimento.

Superfície tangencial: é exposta quando a secção é longitudinal, perpendicular aos raios lenhosos e também tangencial às camadas de crescimento.

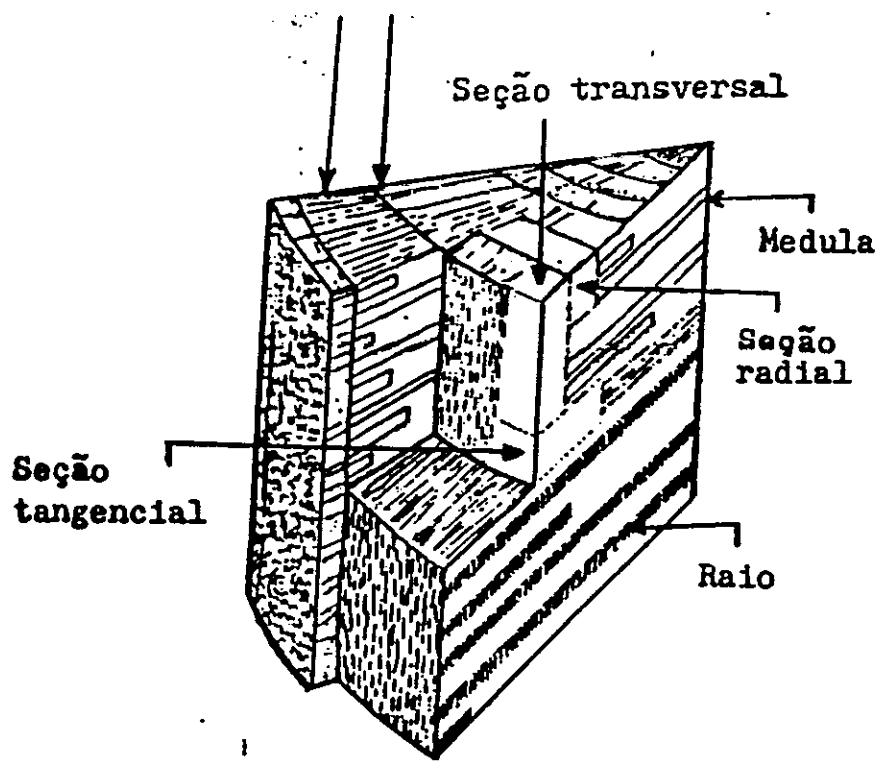


Figura 8 - Seções de estudo da madeira

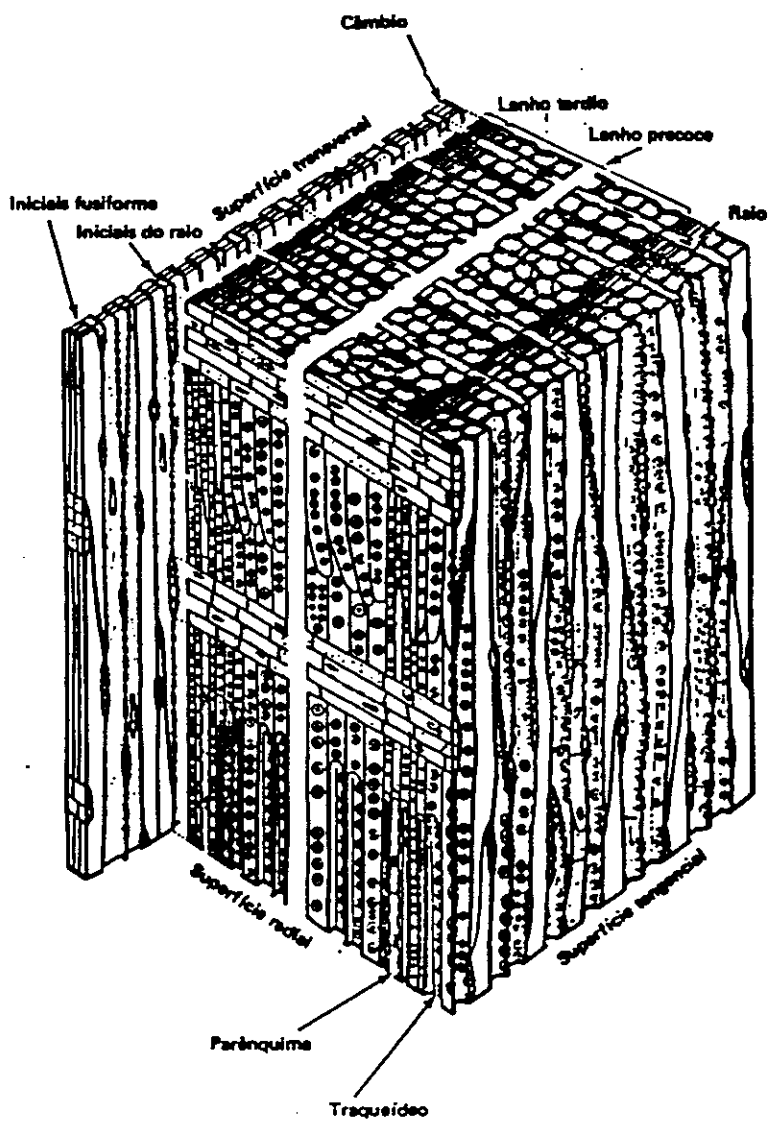


FIGURA II.8 - Diagrama de bloco: madeira de conífera

CAMADAS DE CRESCIMENTO - Na secção transversal

o lenho revela uma formação em camadas concêntricas, resultantes da actividade do câmbio. Esta actividade é periódica. Em zonas temperadas (Portugal!), o aumento de 1 camada reflete um ano de crescimento. e é assim possível estimar a idade de uma árvore, contando os anéis produzidos do centro do caule até à periferia do xilema.

Existem basicamente dois tipos principais de crescimento: o apical e o de espessura. O crescimento apical é devido ao meristema* apical, enquanto que o crescimento em espessura é devido à actividade do câmbio.

As células formadas por divisão dos células cambiais possuem uma parede primária constituída basicamente por CÉLULOSE (que já estudámos atrás)

Após a divisão celular as células recém formadas permanecem unidas por uma substância intercelular, constituída principalmente por LIGNINA

* meristema: tecido relacionado com a síntese fotoplasmica e a formação de novas células.