

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS FLORESTAIS**

**QUÍMICA DA MADEIRA
1º edição**

Cristiane Pedrazzi

Grasiele Dick

Rodrigo Coldebella

Marina Gentil

Bruna Mohr Giesbrecht

Rossana Cortelini da Rosa

SANTA MARIA, RS

2019

Q6 Química da madeira / Cristiane Pedrazzi ... [et al.] -
Santa Maria : Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Rurais, Departamento de
Ciências Florestais, 2019.

69 p. : il. ; 29 cm. (Coleção Ciências Rurais ; n. 27 ;
ISSN 1984-6118).

1. Madeira. 2. Holocelulose. 3. Lignina. 4. Extrativos.
I. Pedrazzi, Cristiane.

CDU 674:54

Ficha catalográfica elaborada por Luciano Rapetti - CRB 10/2031
Biblioteca Central

Conteúdo aprovado em reunião do Colegiado do Departamento
Departamento de Ciências Florestais, Campus Universitário – Centro de Ciências Rurais
Santa Maria, RS, prédio.44.- sala 5243

Consultoria pedagógica
Venice Teresinha Grings
Unidade de Apoio Pedagógico/CCR; Fone: 3220 8403 – e-mail: uapccr@gmail.com

Revisão linguística
Janer Cristina Machado

Adequação às normas técnicas
Claudia Angelita Antunes Silveira

Capa
Núcleo de Divulgação Institucional do CCR

Produção gráfica
Imprensa Universitária UFSM

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CULTURA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS**

**Prof. Paulo Afonso Burmann
Reitor da UFSM**

**Luciano Schuch
Vice-Reitor da UFSM**

**Prof. Sandro Luis Petter Medeiros
Diretor do CCR/UFSM**

**Toshio Nishijima
Vice-Diretor do CCR/UFSM**

QUÍMICA DA MADEIRA

1º edição

Autores:

Cristiane Pedrazzi¹

Grasiele Dick²

Rodrigo Coldebella³

Marina Gentil⁴

Bruna Mohr Giesbrecht⁵

Rossana Cortelini da Rosa⁶

Coleção Ciências Rurais Nº 27

ISSN 1984 – 6118

BRASIL - RS – UFSM

¹ Engenheira Florestal, Dra. Professora Associada I do Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Santa Maria, cpedrazzi@terra.com.br

² Engenheira Florestal, Pós-doutoranda pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Florestal, Universidade Federal de Santa Maria, grasidick@hotmail.com

³ Engenheiro Florestal, Doutorando do Programa de Pós-graduação em Engenharia Florestal, Universidade Federal de Santa Maria, rodrigocoldebella@yahoo.com.br

⁴ Engenheira Florestal, Doutoranda do Programa de Pós-graduação em Engenharia Florestal, Universidade Federal de Santa Maria, marina_gent@hotmail.com

⁵ Engenheira Florestal, Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Florestal, Universidade Federal de Santa Maria, bruna_heck_mohr@hotmail.com

⁶ Engenheira Florestal, Mestranda do Programa de Pós-graduação em Engenharia Florestal, Universidade Federal de Santa Maria, ro.cortelini@hotmail.com

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Heterogeneidade física e estrutural do lenho em função do crescimento de árvores de eucalipto	10
Figura 2 - Constituintes macroscópicos do lenho das árvores.	11
Figura 3 - Anéis de crescimento impressos na madeira de espécies conífera (a) e folhosa (b).	12
Figura 4 - Microfotografia do lenho de conífera (a) e detalhe do traqueoide (b).	14
Figura 5 - Microfotografia do lenho de espécie folhosa (a) e detalhe dos elementos de vaso e fibras (b).....	15
Figura 6 - Estrutura da parede de celular dos elementos constituintes do lenho de coníferas e folhosas.	16
Figura 7 - Descontinuidade dos tecidos do lenho na região de inserção dos nó vivo (a) e nó morto (b).....	19
Figura 8 - Lenho e traqueoides expostos à tração e compressão.....	19
Figura 9 - Microfotografia do lenho de folhosa com bloqueio do elemento de vaso por tilose.	20
Figura 10 - Fontes de celulose	22
Figura 11 - Diferentes formas de representação gráfica da unidade monomérica β – D – anidroglicopirranose	23
Figura 12 - Esquema representativo de formação da unidade monomérica básica de celulose.....	24
Figura 13 - Estrutura hierárquica da molécula de celulose	25
Figura 14 - Esquema simplificado do isolamento da celulose	26
Figura 15 - Membrana de uso medicinal fabricada a partir de nanocelulose	28
Figura 16 - Unidades monoméricas constituintes da hemicelulose	30
Figura 17 - Tipos de hemiceluloses e suas unidades monoméricas constituintes básicas.....	32
Figura 18 - Esquema de obtenção de produtos derivados da hemicelulose	34
Figura 19 - Unidades precursoras da lignina.....	35
Figura 20 - Esquema de obtenção de produtos derivados da lignina.....	38
Figura 21 - Localização dos extrativos no lenho de coníferas (A) e folhosas (B).	41
Figura 22 - Amostragem dos discos na tora.....	49
Figura 23 - Amostragem em cunhas opostas.....	50
Figura 24 - Esquema da redução de cavacos à serragem	51
Figura 25 - Peneiras e frações de serragem	52
Figura 26 - Equipamentos necessários para a determinação do teor de umidade em amostras de madeira	54
Figura 27 - Procedimento de determinação de cinzas	56
Figura 28 - Aparelho de Soxhlet completo	57
Figura 29 - Procedimento para a determinação de extrativos totais em madeira.....	58
Figura 30 - Procedimento de obtenção da lignina Klason	60
Figura 31 - Etapas do processo de obtenção de holocelulose	62
Figura 32 - Etapas do processo de obtenção da fração alfa-celulose.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química média (%) das madeiras de coníferas e folhosas..	13
Tabela 2 - Porcentagem de carbono nos componentes da biomassa de espécies de eucalipto e pinus	17
Tabela 3 - Porcentagem (%) de lignina e holocelulose na madeira de diferentes espécies florestais.....	37

SUMÁRIO

1	APRESENTAÇÃO	9
2	A MADEIRA	10
2.1	COMPOSIÇÃO MACROSCÓPICA DA MADEIRA	11
2.2	COMPOSIÇÃO MICROSCÓPICA DA MADEIRA.....	16
2.3	DEFEITOS DA MADEIRA	18
2.4	EXERCÍCIOS DE FIXAÇÃO.....	20
3	CELULOSE	22
3.1	ISOLAMENTO DA CELULOSE	25
3.2	INCHAMENTO E ESTERIFICAÇÃO DA CELULOSE	26
3.2.1	Produtos obtidos da celulose	27
3.3	EXERCÍCIOS DE FIXAÇÃO.....	28
4	HEMICELULOSE	30
4.1	ISOLAMENTO DA HEMICELULOSE	33
4.2	PRODUTOS OBTIDOS DA HEMICELULOSE	33
4.3	EXERCÍCIOS DE FIXAÇÃO.....	34
5	LIGNINA.....	35
5.1	ISOLAMENTO DA LIGNINA.....	37
5.2	PRODUTOS OBTIDOS DA LIGNINA.....	37
5.3	EXERCÍCIOS DE FIXAÇÃO.....	39
6	COMPONENTES ESTRANHOS DA MADEIRA	40
6.1	ISOLAMENTO DOS COMPONENTES ESTRANHOS	44
6.2	EXERCÍCIOS DE FIXAÇÃO.....	44
7	CONSTITUIÇÃO QUÍMICA DA CASCA DA MADEIRA	46
7.1	EXERCÍCIOS DE FIXAÇÃO.....	46
8	PRÁTICAS EM QUÍMICA DA MADEIRA: MÉTODOS UTILIZADOS NO LABORATÓRIO DE PRODUTOS FLORESTAIS DA UFSM.....	47
8.1	AMOSTRAGEM.....	47
8.1.1	Amostragem e Preparação da Madeira para Análises Químicas	47
8.1.1.1	Árvores.....	48
8.1.1.2	Toras	48
8.1.1.3	Cavacos e Serragem.....	48
8.1.2	Redução da amostra a subamostras	48
8.1.2.1	Árvores.....	49
8.1.2.2	Toras	50
8.1.3	Obtenção da amostra final para análises	51
8.1.3.1	Classificação ou peneiragem da serragem	52
8.1.3.2	Secagem e armazenamento.....	53
8.2	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DA MADEIRA	53
8.2.1	Determinação da umidade.....	53
8.2.2	Determinação de cinzas.....	55
8.2.3	Determinação de Extrativos Totais	57
8.2.4	Determinação de Lignina Klason	59
8.2.5	Determinação de Holocelulose	61
8.2.6	Determinação de Alfa-Celulose.....	63
8.3	CUIDADOS NO LABORATÓRIO	65
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

1 APRESENTAÇÃO

A Química da Madeira é uma ciência que nos transporta ao universo elementar da formação de uma árvore: a sua composição química. São os elementos químicos que, quando combinados, formam uma série de compostos e substâncias que dão sustentação, forma, características e propriedades únicas à madeira, bem tão precioso que nos fornece energia, papel, abrigo, renda e uma vasta gama de produtos.

Durante o curso de Engenharia Florestal, aprendemos que existem inúmeras espécies de árvores, cada uma com sua particularidade e, com a composição química, não é diferente. Neste material didático, apresentaremos as principais características químicas da madeira, como elas influenciam e determinam a utilização das espécies florestais e quais os produtos que podem ser obtidos através da transformação da madeira.

Você sabia que, além do papel, podemos fabricar combustível, espumas e até plástico com o processamento da madeira? Isso tudo é possível porque a madeira é formada, na sua composição química majoritária, por um biopolímero muito importante chamado *celulose*. Além disso, aquele aroma característico da madeira de determinada espécie, ou até mesmo aquela cor exuberante do lenho, que agrega valor comercial significativo aos produtos florestais, tem relação com outros compostos químicos conhecidos, na sua forma generalizada, como *extrativos*.

Este material didático de Química da Madeira aborda todos esses aspectos, além de elucidar a importância do conhecimento básico da estrutura da árvore, pois assim podemos aproveitá-la como matéria prima de forma mais eficiente.

Bons estudos!

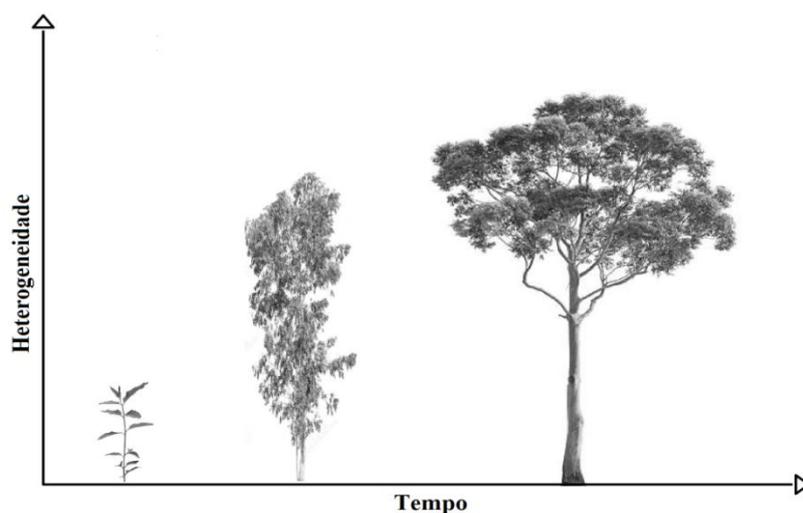
Os autores

2 A MADEIRA

A madeira é um dos recursos naturais mais utilizados no mundo, empregada para a fabricação de carvão vegetal, móveis, celulose, papel, plástico, tecidos, combustível, medicamentos, além de outros usos múltiplos. O cultivo de árvores no Brasil é uma prática difundida e contribui significativamente com a economia do país, pois somente no segmento de celulose, ao final do ano de 2017, houve produção de 19,5 milhões de toneladas de polpa, com exportação de 67% desse montante (INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES, 2018).

Quando se trabalha com materiais orgânicos, como é o caso da madeira, deve-se sempre levar em consideração uma característica fundamental: a *heterogeneidade*. Distinções no lenho das árvores ocorrem por diversos motivos, tais como higroscopia (absorção e troca de água entre a árvore e o ambiente); anisotropia (variações nos sentidos longitudinais, tangenciais e radiais no lenho); porosidade (espaços dentro do lenho preenchidos com ar); idade e espécie florestal (Figura 1); local de cultivo (tipo de clima, solo, práticas culturais), dentre outros atributos (ROWELL, 2005; TURGILHO; LIMA; MENDES, 1996; PEREIRA; TOMASELLI, 2004). Interessante ressaltar que as variações no lenho ocorrem entre espécies, dentro da mesma árvore e em diferentes posições no lenho (WILLE et al., 2017).

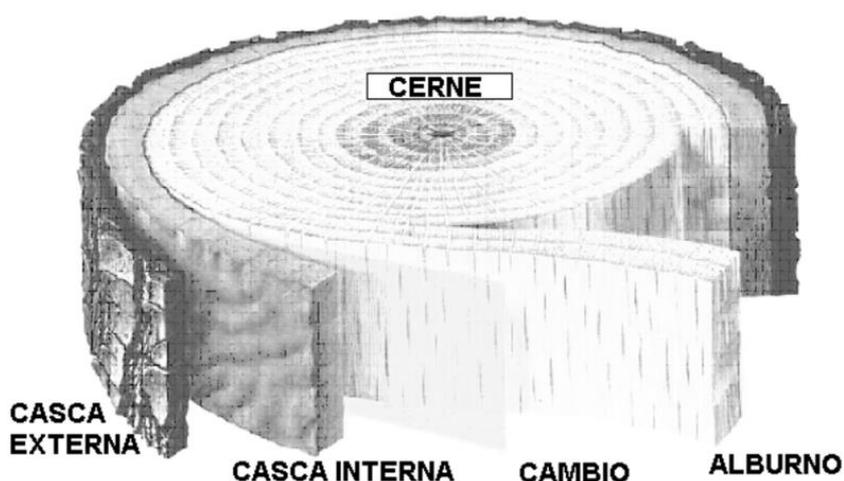
Figura 1 - Heterogeneidade física e estrutural do lenho em função do crescimento de árvores de eucalipto



2.1 COMPOSIÇÃO MACROSCÓPICA DA MADEIRA

O lenho da árvore apresenta distintas regiões macroscópicas, com funções que garantem a estrutura e sobrevivência da árvore, sendo elas o cerne, alburno, câmbio, casca interna (floema) e casca externa (Figura 2). O *cerne* é a região mais interna do tronco, composto por células mortas espessas, que são lignificadas e impregnadas com extrativos. Essa é a parte da árvore mais resistente ao apodrecimento e ataque de organismos xilófagos, visada comercialmente para confecção de móveis, devido à sua alta durabilidade natural e cor mais escura. Já o *alburno*, região de cor mais clara e que circunda o cerne, é formado por células vivas, que são responsáveis pela condução de líquidos (água e solutos) dentro da planta. O *câmbio* é uma fina camada, imperceptível, constituído de células meristemáticas, responsáveis pelo crescimento da árvore em diâmetro. A *casca interna* ou floema também realiza a condução de seiva. Por último, o lenho é protegido pela *casca externa*, constituída de tecido morto e suberizado, com função primordial de proteção das regiões internas às intempéries e ao ataque de organismos (BURGER; RICHTER, 1991).

Figura 2 - Constituintes macroscópicos do lenho das árvores

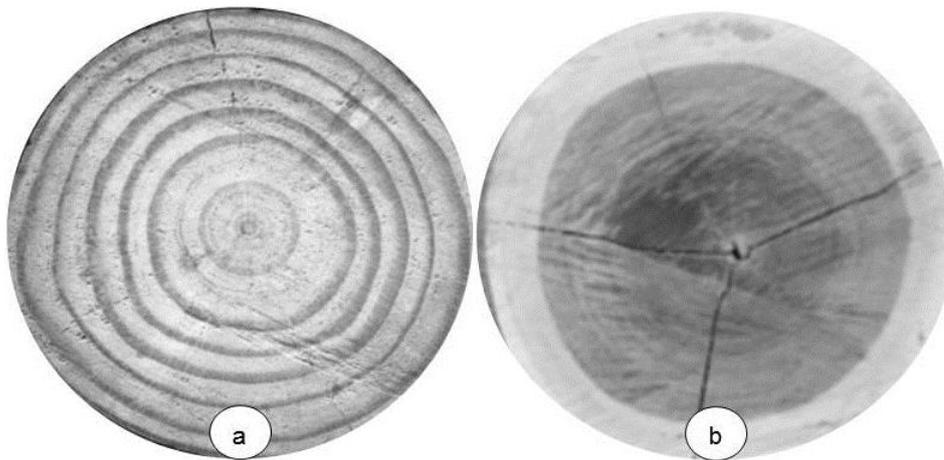


Fonte: Contreras (2002) apud Klock et al. (2005).

Sobre os aspectos macroscópicos, no lenho, também existem marcas concêntricas bicolores, nítidas ou não (Figura 3), conhecidas como *anéis de crescimento*, que também conferem características próprias e distintas à madeira.

Esses anéis revelam a dinâmica de crescimento da árvore, condicionam os níveis de durabilidade e densidade do material lenhoso, além de influenciar a composição química da madeira (BURGER; RICHTER, 1991).

Figura 3 - Anéis de crescimento impressos na madeira: (a) espécie conífera; (b) folhosa



(a) espécie conífera

(b) folhosa

Fonte: Organizado pelos autores e adaptado de Klock et al. (2005).

Dentre os grupos de plantas, as coníferas (gimnospermas) e folhosas (angiospermas) são de interesse florestal. Na Química da Madeira, é comum utilizar as terminologias *softwood* (madeira macia) e *hardwood* (madeira dura) para caracterizar o lenho de espécies coníferas e folhosas, respectivamente. Essa associação está relacionada, basicamente, à densidade da madeira das espécies, pois em coníferas essa pode variar de 280 a 700 kg m⁻³, ao passo que, nas folhosas, os valores podem ultrapassar 1.300 kg m⁻³ (BURGER; RICHTER, 1991).

Visando à obtenção de produtos derivados de celulose, os gêneros *Pinus* e *Eucalyptus* são os mais cultivados no Brasil, em função do rápido crescimento e das características físicas, anatômicas e químicas da madeira, principalmente no que diz respeito aos seus teores de carboidratos (celulose e hemicelulose) desejáveis para as indústrias que produzem polpa celulósica (Tabela 1).

Tabela 1 - Composição química média (%) das madeiras de coníferas e folhosas

Componente químico	Coníferas	Folhosas
Celulose	42 ± 2	45 ± 2
Hemicelulose	27 ± 2	30 ± 5
Lignina	28 ± 3	20 ± 4
Extrativos	8 ± 2	5 ± 2

Fonte: Adaptado de Klock et al. (2005).

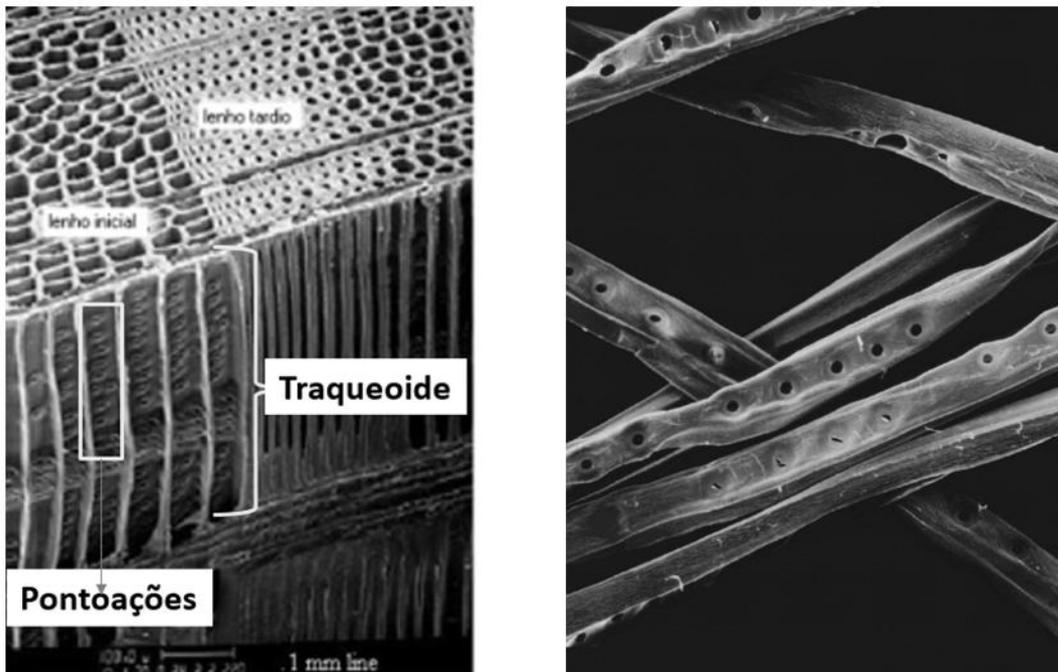
Além de distinções nas proporções dos elementos constituintes do lenho, as diferenças entre as espécies de coníferas e folhosas são evidenciadas nos elementos de sustentação e condução de seiva no lenho. Enquanto que nas coníferas há *traqueoides*, nas folhosas existem as *fibras (libriformes e fibrotraqueoides)* e *elementos de vaso* (FENGEL; WEGENER, 1984).

Os traqueoides compõem, aproximadamente, 90% da estrutura da madeira das coníferas (Figura 4). São elementos com comprimento que varia de 2 a 5 mm, dotados de pontuações que conduzem líquidos e solutos dentro da planta, e é o meio pelo qual os traqueoides se conectam uns aos outros (BURGER; RICHTER, 1991).

Em função do maior comprimento do traqueoide em relação às fibras das folhosas, as coníferas são utilizadas para produção de papéis mais resistentes, do tipo papelão, pardo, jornal, etc (GOMIDE, 2006).

Lembrete ➡ na composição do lenho das coníferas, também há presença de canais resiníferos; tecido parenquimático; células epiteliais de secreção, que não exercem função estrutural, mas sim de condução de resina; material de reserva e defesa, respectivamente, dentre outras funções vitais à planta.

Figura 4 – Microfotografia: (a) do lenho de conífera; (b) detalhe do traqueoide



(a) do lenho de conífera

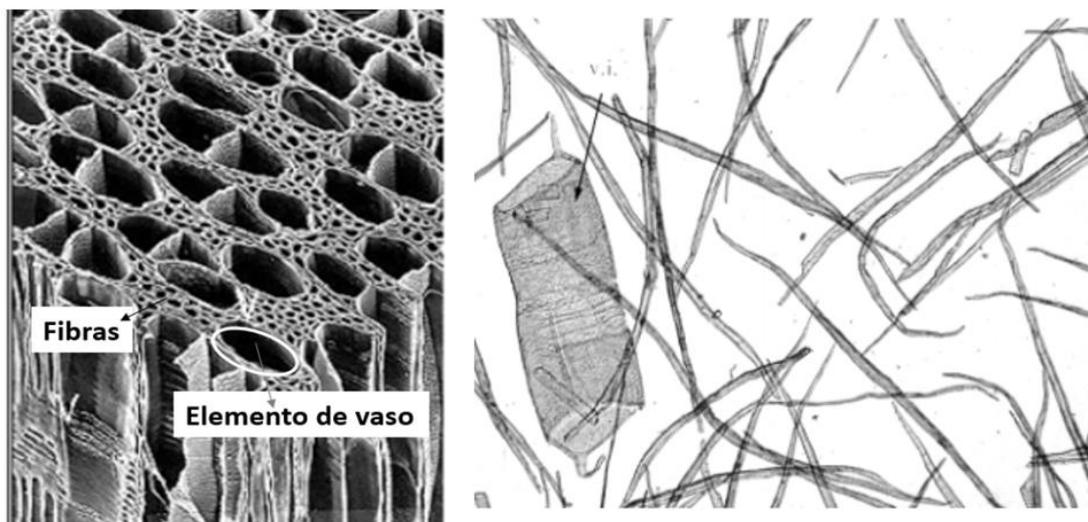
(b) detalhe do traqueoide

Fonte: Organizado pelos autores e adaptado de Klock et al. (2005).

As folhosas possuem as fibras e fibrotraqueóides como elementos de sustentação da árvore, de comprimento variando de 0,5 a 2,0 mm, que podem corresponder de 26 a 56% do lenho. Nessas espécies, não são as fibras que conduzem água e solutos, mas sim os elementos de vaso (Figura 5), que possuem 0,2 a 1,0 mm de comprimento, podendo compor de 7 a 55% da madeira das folhosas (FENGEL; WEGENER, 1984). Essas fibras mais curtas permitem a fabricação de papéis menos resistentes, mais refinados, como os usados para imprimir e escrever e os papéis da linha *tissue* (GOMIDE, 2006).

Lembrete → no lenho das folhosas, além de fibras e elementos de vaso, também estão presentes as células de parênquima radial e axial, além de canais gomíferos, com funcionalidade reservatória, defensora e secretora de substâncias.

Figura 5 – Microfotografia: (a) do lenho de espécie folhosa; (b) detalhe dos elementos de vaso e fibras



(a) do lenho de espécie folhosa (b) detalhe dos elementos de vaso e fibras

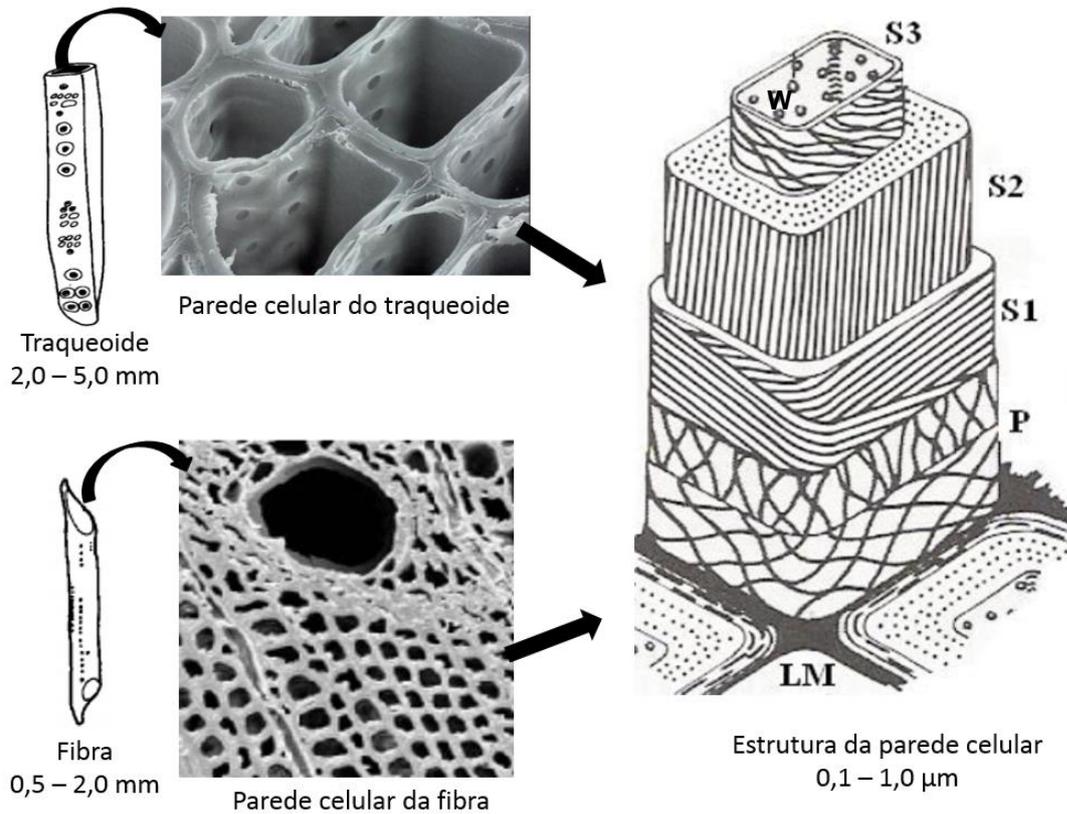
Fonte: Organizado pelos autores e adaptado de Klock et al. (2005) e Foelkel (2007).

Os constituintes majoritários do lenho são diferenciados em função das classes de plantas (conífera/folhosa), sendo que a composição da parede celular dos traqueoides e das fibras possui conformação semelhante e estratificação definida (FENGEL; WEGENER, 1984). A estrutura da parede celular dos elementos da madeira pode ser dividida em: lamela média (LM), parede primária (P), parede secundária (subdividida nas camadas S1, S2 e S3) e camada verrugosa (W), dispostas em ângulos e orientações distintas, que conferem resistência às fibras e traqueoides (Figura 6).

A espessura de cada camada da parede celular pode variar em função da espécie (densidade da madeira), tipo de anel de crescimento, posição no tronco, idade da planta e da célula, dentre outros fatores (BURGER; RICHTER, 1991). A lamela média (0,2-1,0 μm) é a camada mais lignificada e com pectinas, que separa as células e une as fibras. A parede primária (0,1-0,2 μm) é composta por celulose, hemicelulose, pectinas e proteínas, arranjadas de forma entrelaçada, sem a presença de lignina. Já a parede secundária (S1, S2 e S3) é constituída de celulose, hemicelulose e lignina em arranjo ordenado e, na camada S2, mais espessa (1,0–

5,0 μm), é onde se encontram os maiores teores de celulose da fibra e do traqueoide (FENGEL; WEGENER, 1984)

Figura 6 - Estrutura da parede celular dos elementos constituintes do lenho de coníferas e folhosas



Fonte: Organizado pelos autores e adaptado de Klock et al. (2005) e Fengel e Wegener (1984).

2.2 COMPOSIÇÃO MICROSCÓPICA DA MADEIRA

Em relação aos constituintes micromoleculares básicos do lenho, os principais elementos encontrados na madeira são hidrogênio (6%), oxigênio (44 a 45%), nitrogênio (0,1 a 1,0%) e carbono (49 a 50% do peso seco da madeira). O carbono é a unidade fundamental que constitui a glicose e demais compostos que a planta converte em celulose, energia e substâncias de defesa, que são essenciais à sobrevivência e crescimento vegetal (TAIZ; ZEIGER, 2013).

Em razão da necessidade de carbono que a planta utiliza para realizar os processos fisiológicos e fotossintéticos, grande quantidade desse elemento é retirada da atmosfera e alocada na biomassa das árvores. Por esse motivo, as

árvores são consideradas “sequestradoras de carbono”, apontadas como o principal dreno dessa micromolécula, que é um dos agentes responsáveis pela poluição do ar (GATTO et al., 2011). Na Tabela 2, são apresentados alguns resultados de estudos sobre a porcentagem de carbono acumulada em diversas partes da biomassa, nas árvores de eucalipto e pinus, em diferentes idades.

Tabela 2 - Porcentagem de carbono nos componentes da biomassa de espécies de eucalipto e pinus

Espécie	Idade	Folhas/Acículas	Galhos	Casca	Lenho
	Anos	-----%			
<i>Eucalyptus dunnii</i> ¹	3	50,9	46,2	42,8	45,3
<i>Eucalyptus</i> sp. ²	10	50,6	48,0	53,4	62,3
<i>Eucalyptus globulus</i> ³	7	49,7	49,1	-	40,4
<i>Pinus pinaster</i> ³	35	47,5	50,8	-	44,3
<i>Pinus</i> spp. ⁴	< 5	44,5	43,3	-	45,4
<i>Pinus</i> spp. ⁴	> 15	44,6	43,4	-	45,3

Fonte: Organizado pelos autores e adaptado de DICK (2018)¹; GATTO et al. (2011)²; LOPES e ARANHA (2006)³; BALBINOT et al. (2008)⁴

A proporção de carbono nos componentes da biomassa varia em função da espécie e idade da árvore. Aproximadamente 50% da composição química elementar da madeira é formada por carbono, pois esse elemento é constituinte essencial de moléculas de glicose, manose, xilose, arabinose, unidades de fenil, fenil-propano, dentre vários outros compostos (SJÖSTRÖM, 1993). Essas são as unidades monoméricas básicas de importantes elementos macroscópicos que compõem a estrutura da madeira: celulose, hemicelulose, lignina e também os extrativos, que serão estudados neste material didático.

Além dos elementos carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e oxigênio (O), na composição elementar da madeira também há minerais tais como potássio (K), fósforo (P), cálcio (Ca), magnésio (Mg), cobre (Cu), boro (B), zinco (Zn), enxofre (S), manganês (Mn), ferro (Fe), dentre outros, que são os nutrientes absorvidos do solo e fazem parte da microestrutura do lenho (KLOCK et al., 2005). A quantidade desses elementos na madeira varia em função da espécie, idade da planta, local de cultivo e práticas de manejo adotadas (SANTANA et al., 2008).

Curiosidade ➡ No ano de 2013, cientistas da Austrália descobriram ouro em árvores de eucalipto! As plantas foram cultivadas sobre jazidas desse mineral tão valioso e as raízes o absorveram do solo. As partículas de Au foram transportadas pelo xilema e floema, sendo então acumuladas na casca, galhos e folhas das árvores. Para saber mais, acesse: <http://www.centralflorestal.com.br/2013/10/estudo-mostra-que-ouro-em-folha-de.html>; Artigo original: <https://www.nature.com/articles/ncomms3614>

2.3 DEFEITOS DA MADEIRA

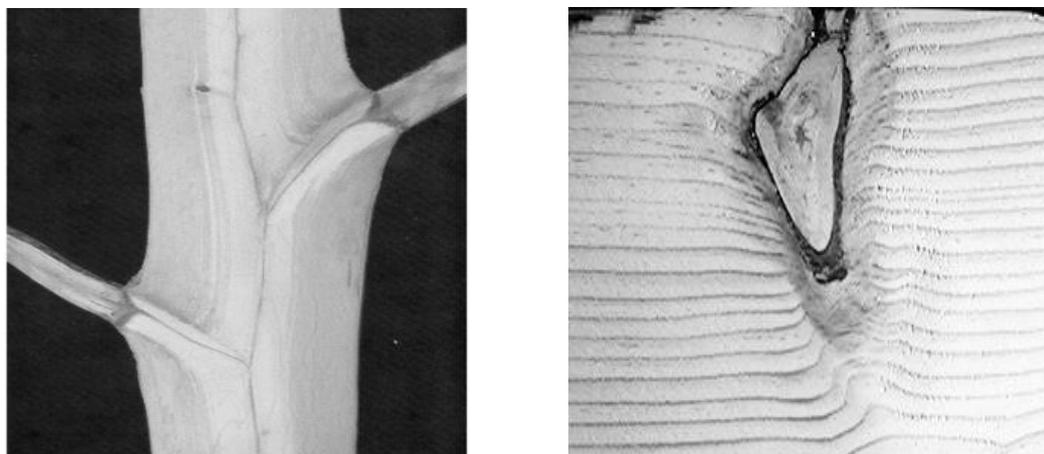
São considerados defeitos ou anormalidades da madeira, estruturas, incrustações ou conformações diferenciadas de alguma parte do lenho, resultantes de condições adversas de crescimento, manejo inadequado ou características intrínsecas do sítio onde as árvores foram cultivadas. Dentre as principais anormalidades, destacamos os nós, lenho de tração e reação e formação de tiloses.

Os nós da madeira, vivos ou mortos (Figura 7), são formados através da diferenciação e descontinuidade de tecidos do lenho causados pela inserção de galhos (KLOCK et al., 2005). Essa anormalidade na madeira pode ser prevenida com práticas silviculturais de desrama, que consiste no corte dos galhos vivos, recomendada quando se almeja agregar valor comercial à madeira ou reduzir custos do processo de polpação para extração de celulose.

O lenho de tração e reação é um fenômeno intensificado e recorrente quando as árvores são demasiadamente expostas à ação eólica e/ou hídrica e, quando cultivadas em terreno com declive ou acive acentuado. Essa anormalidade é caracterizada pela ruptura e encurtamento de elementos condutores (fibras e traqueoides), espessamento de parede celular, aumento de densidade e lignificação acentuada na região da planta que está compensando a força recebida (KLOCK et al., 2005). A causa do defeito é oriunda do flexionamento (tração) do lenho quando a face de reação é pressionada pelo vento, gravidade ou água (situação comum em plantas que cobrem taludes fluviais), configurando a desuniformidade estrutural do lenho (Figura 8).

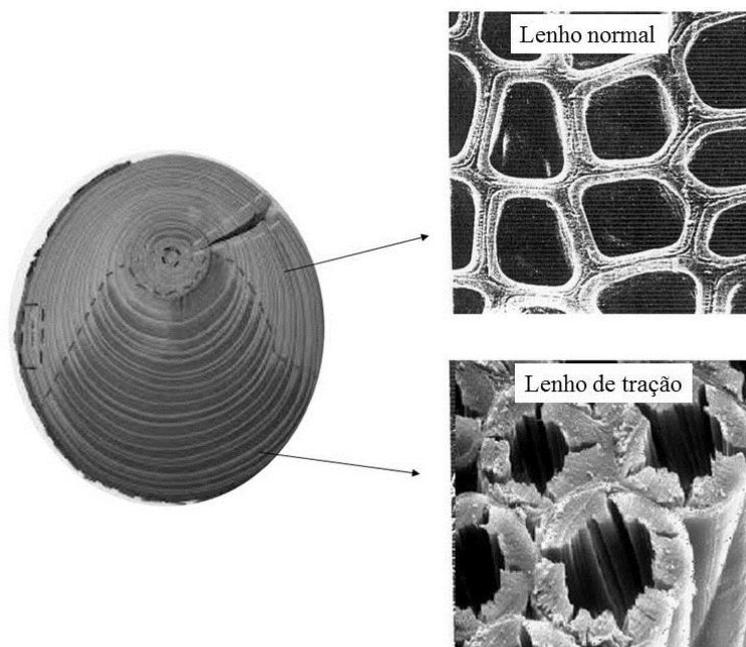
Essa situação também é indesejável na indústria de papel e celulose, pois condicionam menores rendimentos no cozimento e produto final, em função da elevada heterogeneidade da madeira.

Figura 7 - Descontinuidade dos tecidos do lenho na região de inserção dos nós: (a) nó vivo; (b) nó morto



Fonte: Organizado pelos autores e adaptado de DEF/UFV apud Klock et al. (2005) e <http://www.oocities.org/tomografiademadeira/defeitos.html> (2018).

Figura 8 - Lenho e traqueoides expostos à tração e compressão

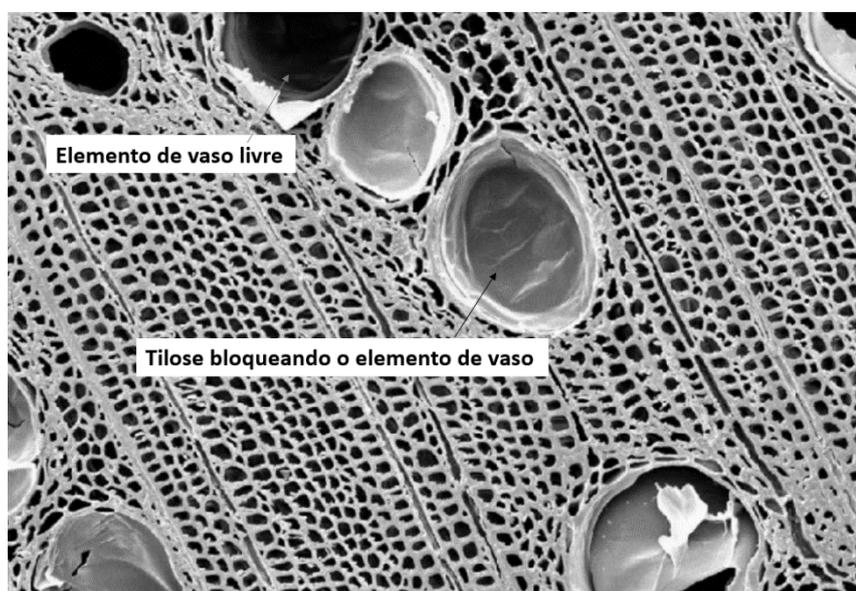


Fonte: Organizado pelos autores e adaptado de Klock et al. (2005).

Esses efeitos de tração e reação podem ser minimizados ao se planejar adequadamente o local de plantio das árvores, considerando o tipo de relevo e, quando necessário, implantando quebra-ventos para reduzir a ação eólica sobre o lenho das plantas que serão destinadas à produção de celulose.

Já as tiloses (Figura 9) são obstruções naturais, totais ou parciais dos elementos de vaso das folhosas, influenciando a dinâmica de condução de líquidos dentro da planta. Esse fenômeno é causado em resposta a ferimentos externos, ao ataque de microrganismos ou, naturalmente, em função de diferenças de pressão entre as células do xilema (BURGER; RICHTER, 1991).

Figura 9 - Microfotografia do lenho de folhosa com bloqueio do elemento de vaso por tilose



Fonte: Organizado pelos autores e adaptado de Klock et al. (2005).

A tilose é constituída de células parenquimáticas contendo extrativos (principalmente ácidos graxos) e, quando abundante na madeira, é considerada anormalidade, pois reduz a sua permeabilidade e acaba dificultando a impregnação do licor de cozimento, procedimento essencial para fabricação de polpa celulósica.

2.4 EXERCÍCIOS DE FIXAÇÃO

Questão 1 – A madeira é um material heterogêneo, anisotrópico, higroscópico, sólido, poroso, utilizada para muitos fins, desde a produção de papel, energia, móveis, dentre tantas outras aplicações. Espécies de árvores coníferas e folhosas

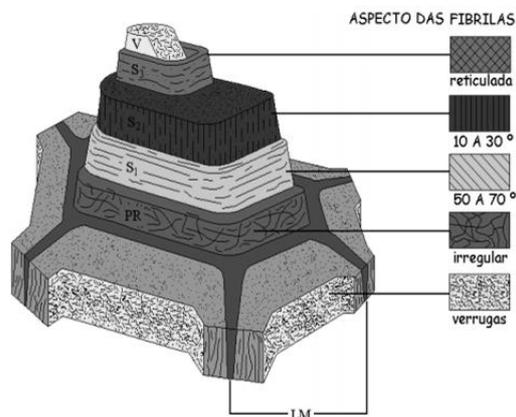
apresentam características estruturais distintas e, sobre esse assunto, analise as sentenças:

- I) Espécies pertencentes ao grupo das coníferas, tais como pinus e araucária, possuem na composição estrutural da madeira as fibras e elementos de vaso, que são responsáveis pela sustentação e transporte de seiva.
- II) Espécies do grupo das folhosas são caracterizadas pela presença de fibras longas (comprimento entre 2 e 5 mm), sendo as mais indicadas para fabricação de papéis para imprimir e escrever.
- III) A estrutura do lenho das coníferas é formada por elementos conhecidos como traqueoides, responsáveis pela sustentação da árvore e condução de seiva, através de estruturas denominadas pontoações.
- IV) Dentre as anormalidades da madeira, podemos destacar a presença de nós, tiloses, cristais, cálcio, lenho de tração e reação.

Agora assinale a alternativa correta:

- a) Somente I e II são verdadeiras
- b) Todas as alternativas são verdadeiras
- c) Somente II, III e IV são verdadeiras
- d) Apenas a alternativa III é verdadeira

Questão 2 – Sobre a parede celular dos elementos constituintes da estrutura da madeira indique se a frase é falsa (F) ou verdadeira (V):



- () Lamela média é composta, principalmente, por celulose.
- () Parede primária é subdividida em S1, S2 e S3.
- () Na camada S2, mais espessa, há maior conteúdo de celulose.
- () A composição básica da parede celular é lignina, celulose, hemicelulose e extrativos.

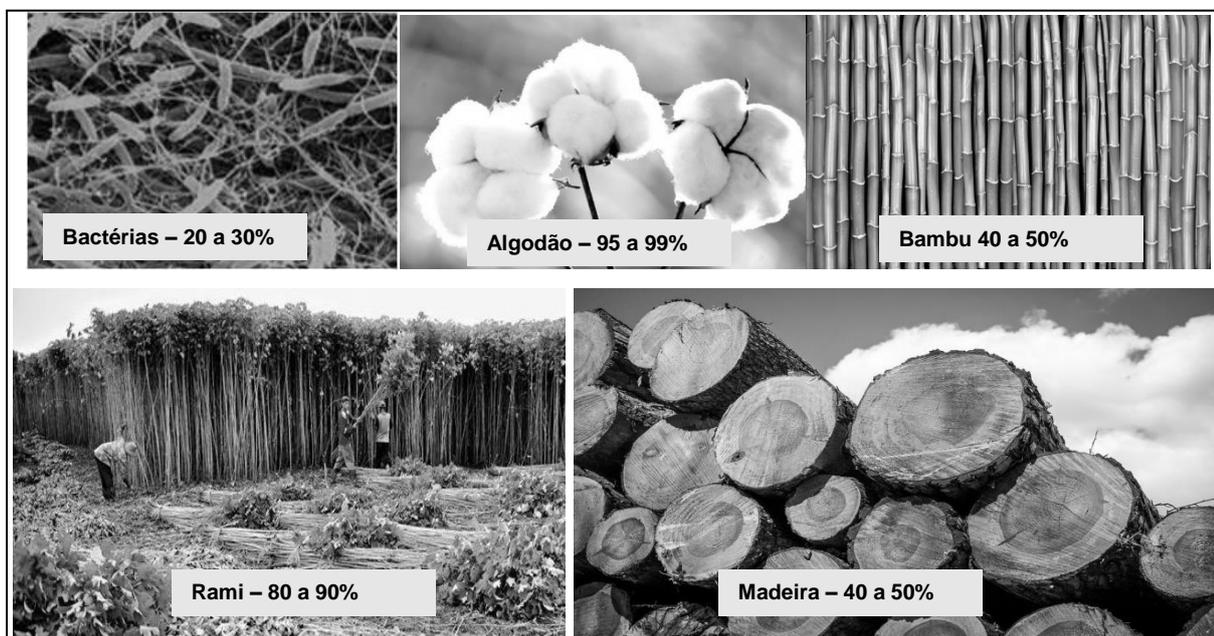
Qual a sequência correta? :

- a) V – V – V – F b) F – V – V – F c) F – F – V – F d) V – F – F – V

3 CELULOSE

A celulose é o biopolímero mais abundante da Terra. Diversas são as fontes de celulose (Figura 10), que está presente na maioria das plantas e até mesmo em bactérias. O algodão é a forma mais pura de celulose (95-99%), no entanto, para fabricação de polpa celulósica, a madeira é preferencialmente utilizável em função do elevado rendimento.

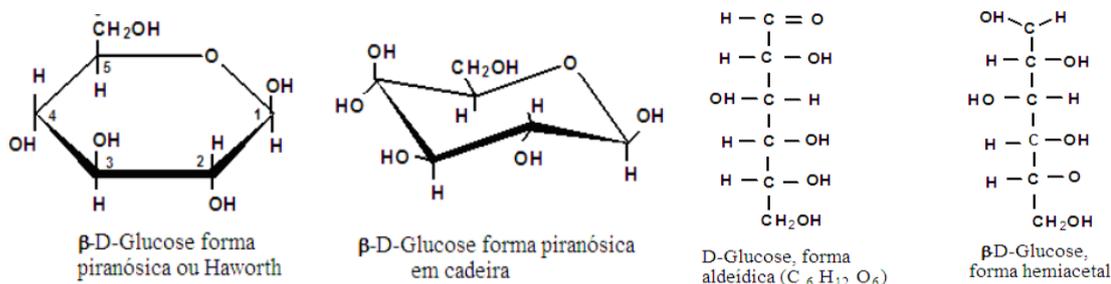
Figura 10 - Fontes de celulose



Fonte: Organizado pelos autores e adaptado de Klock et al. (2005).

A organização das moléculas de celulose, reunidas em feixes, forma a estrutura da parede celular, conforme observado na Figura 6, em que as fibras são preenchidas com hemicelulose e cimentadas com lignina (ROWELL, 2005). Quimicamente, a celulose é um composto de cadeia linear, formada pela repetição da mesma unidade monomérica: β – D - anidroglicopiranosose (Figura 11).

Figura 11 - Diferentes formas de representação gráfica da unidade monomérica β – D – anidroglicopirranose



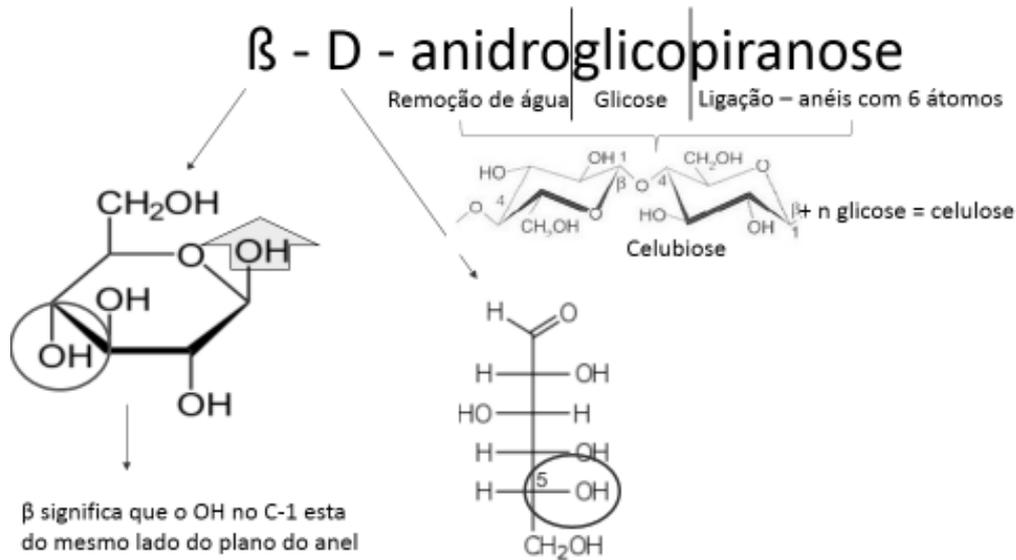
Fonte: Adaptado de Klock et al. (2005).

Simplificando, a celulose é uma molécula de glicose (ou glucose) que perdeu uma unidade de água:



O termo *anidro* se refere ao processo dessa perda de molécula de água da glicose. A denominação β corresponde à posição do grupo OH na unidade piranose (tipo de ligação), ao passo que a letra *D* denota o sentido de rotação “dextrogiro” da hidroxila do carbono 5 à direita do plano molecular (Figura 12). À união de duas unidades monoméricas de anidroglicopirranose, dá-se o nome de celubiose e, quando 36 monômeros se unem, por meio de ligações glicosídicas covalentes nos carbonos 1-4 (C – O – C), há formação de uma cadeia de celulose (fibrila) (MOKFIENSKI, 2004; ATADANA, 2010).

Figura 12 - Esquema representativo de formação da unidade monomérica básica de celulose



Fonte: Organizado pelos autores e adaptado de Klock et al. (2005)

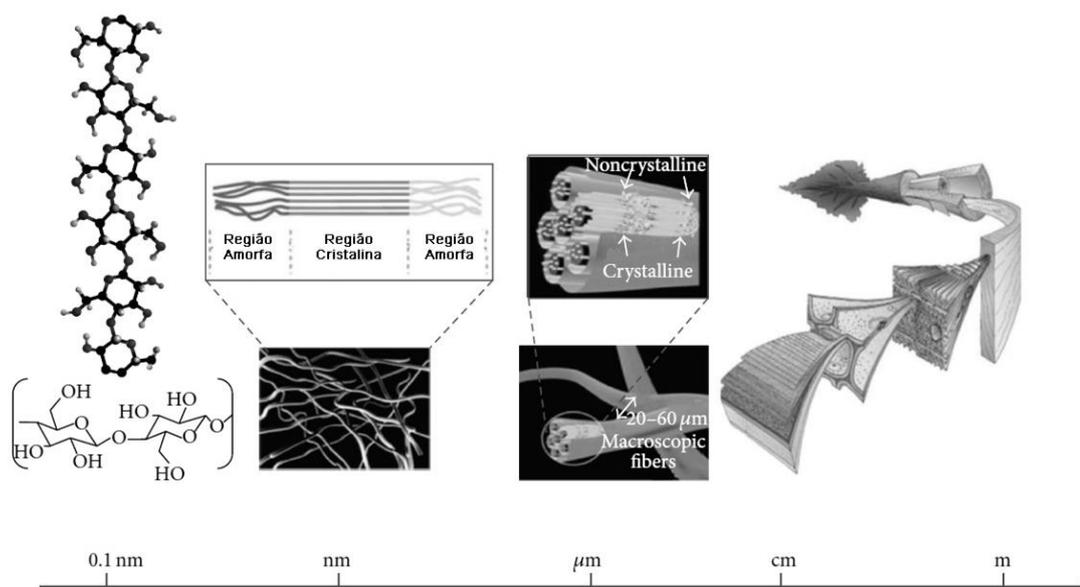
Resumindo \longrightarrow a celulose ($C_6H_{10}O_5$) pode ser definida como um polímero linear, formado por monossacarídeos de β -D anidroglicopirranose, unidos por ligações glicosídicas (C - O - C) do tipo 1 - 4 e com alto peso molecular

O peso molecular da celulose é de 162, ao passo que, o comprimento da cadeia de celulose é dado pelo grau de polimerização, DP (*degree of polymerization*), ou seja, o número de unidades de açúcares que ela possui é em média 3000, podendo chegar a 15000 unidades (peso molecular x DP) (PETTERSEN, 1984; FENGEL; WENEGER, 1984).

A organização molecular da celulose não é uniforme ao longo da sua estrutura (Figura 13), apresentando regiões cristalinas, que correspondem a 60% da fibra, conferindo caráter cristalino, maior resistência à tração, ao alongamento e à solvatação. Já nas regiões amorfas (40%), a fibra apresenta uma maior flexibilidade, sendo suscetível ao ataque de reagentes e absorção de água, pois nessas regiões há descontinuidade das microfibrilas. Nesse caso, algumas ligações entre as fibrilas

de celulose, que se dão por pontes de hidrogênio, estão livres e desordenadas (KADLA; GILBERT, 2000; MOKFIENSKI, 2004; KLEMM et al., 2005).

Figura 13 - Estrutura hierárquica da molécula de celulose



Fonte: Adaptado de Luo et al. (2014) apud Coldebella (2016).

3.1 ISOLAMENTO DA CELULOSE

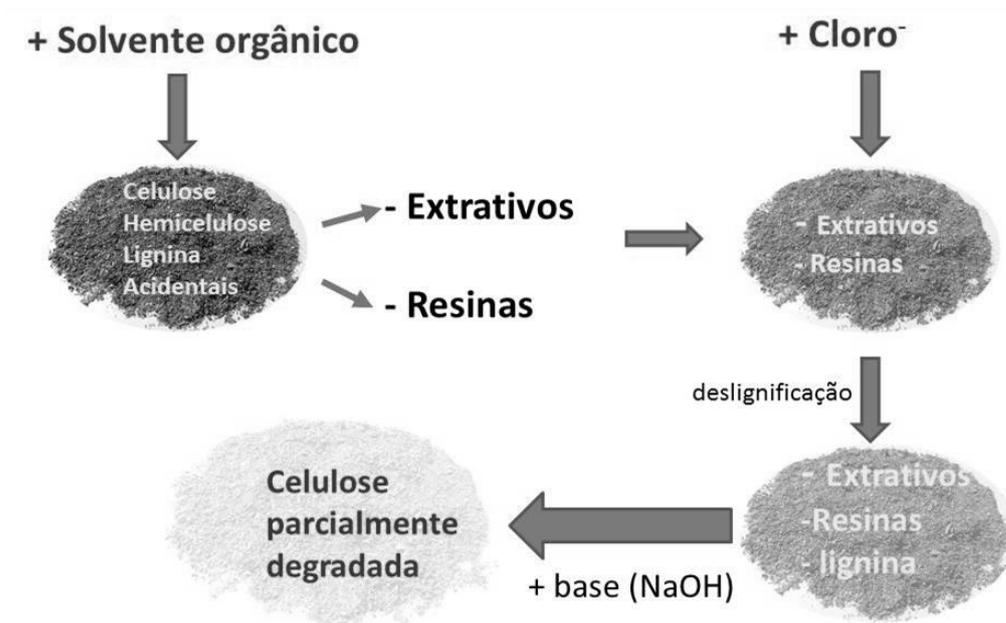
A celulose é insolúvel na maioria dos solventes, incluindo álcalis fortes, em temperatura ambiente, ou seja, para extrair a celulose da madeira, por exemplo, há necessidade de submeter o material fragmentado (serragem ou cavacos) a elevadas temperaturas, aplicação de pressão e combinação com reagentes químicos.

É difícil de isolar a celulose a partir da madeira em forma pura, pois esse composto está intimamente associado com a lignina e hemicelulose na parede celular (PETTERSEN, 1984). Portanto, o grau de pureza do isolamento da celulose depende dos teores de lignina que cada espécie florestal apresenta no seu lenho. Para isolar a celulose da madeira, é necessário remover a lignina, hemicelulose e componentes acidentais, que exigem diferentes tipos de reagentes no processo, com distintas fases: 1) o primeiro passo para obtenção da celulose é a redução da madeira às partículas menores, para facilitar e homogeneizar a ação do reagente; 2)

extração de componentes acidentais via adição de solventes orgânicos; 3) deslignificação via extração e/ou oxidação com uso de reagentes ácidos (cloro, por exemplo); 4) remoção de hemicelulose com uso de reagentes básicos (KLOCK et al., 2005).

Essa é uma descrição simplificada do processo de isolamento da celulose, representado na Figura 14, que pode ser realizado com uso de distintos reagentes químicos, temperatura e pressão. Isolar a celulose da madeira, de forma que essa apresente resquícios mínimos de lignina e componentes acidentais no produto final, é um processo indispensável para as indústrias do setor de papel e celulose.

Figura 14 - Esquema simplificado do isolamento da celulose



Fonte: Autores.

3.2 INCHAMENTO E ESTERIFICAÇÃO DA CELULOSE

Através dos processos de inchamento e posterior esterificação da celulose, pode-se obter uma série de produtos da madeira, que podem ser de uso medicinal, alimentício, vestuário, dentre outras finalidades.

O inchamento da celulose ocorre quando há penetração de solventes nas regiões amorfas e cristalinas das microfibrilas. O inchamento inter-cristalino, que

ocorre na região amorfa, é mais fácil de ser obtido, ao passo que, para inchar a região cristalina (intra-cristalino) o processo é mais oneroso, realizado com uso de ácidos e bases mais fortes. Os reagentes promovem o inchamento, pois se ligam às moléculas de celulose, em função da polaridade dos grupos OH das unidades monoméricas básicas (anidroglicopirranose), causando a expansão estrutural e aumento de volume das microfibrilas. Esse inchamento aumenta a área de reação da microfibrila à atuação do éster, que será introduzido no processo de esterificação (KLOCK et al., 2005).

A esterificação consiste no processo de tratar a microfibrila com reagentes orgânicos e inorgânicos, visando à obtenção de novos produtos a partir da celulose. Se nas microfibrilas inchadas for adicionado o reagente etanol, na forma inorgânica, pode-se obter como produto final a matéria prima para fabricação de plástico; ao adicionar reagente orgânico, por exemplo, a acetona, se obtém material para fabricação de tecido tipo *rayon* e placas de raio-x e, se utilizar cloreto de metila, pode-se extrair da celulose a matéria-prima para fabricação de tecidos (KLOCK et al., 2005). Esses são apenas alguns exemplos da aplicabilidade, no entanto, diversos produtos podem ser utilizados como reagentes no processo de esterificação da celulose.

3.2.1 Produtos obtidos da celulose

Muito se fala da produção de polpa celulósica e fabricação de papel; no entanto, da celulose também pode ser obtido o plástico e, através de nanotecnologia, já é possível fabricar materiais muito mais resistentes, biodegradáveis e ecologicamente corretos.

Conheça mais sobre a nanocelulose e fabricação de plástico, acessando o site <https://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=nanocelulose-nanotecnologia-madeira&id=010165120828#.W4bFcc5KjIU>

Oriunda da madeira, a nanocelulose é uma matéria-prima inesgotável por ser renovável, segura e sustentável. Da nanocelulose, também podem ser fabricadas

membranas (Figura 15) utilizadas no tratamento de queimaduras e outras enfermidades, com alta eficiência.

Figura 15 - Membrana de uso medicinal fabricada a partir de nanocelulose



Fonte: Pichelli (2018).

Curiosidade ➡ você sabia que a celulose pode também ser uma solução para a Medicina? A celulose branqueada, o polímero natural mais abundante no mundo, pode ser usada no tratamento de queimaduras. Saiba mais em:

<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/35311925/nanocelulose-vegetal-e-usada-no-tratamento-de-queimaduras>

Da celulose da madeira, é possível obter esponjas, emulsificantes, diversos tipos de tecidos e plásticos, além de produtos alimentícios tais como a pele para embutidos e estabilizantes para substituição da gordura hidrogenada, amplamente utilizados para a conservação de alimentos embalados. Por ser um polissacarídeo, também é possível fabricar combustível usando a celulose da madeira como matéria-prima, uma vez que a unidade monomérica básica é a glicose.

3.3 EXERCÍCIOS DE FIXAÇÃO

Questão 1 – A celulose é o biopolímero mais abundante da Terra, utilizado para fabricação de papéis, plásticos, tecidos, emulsificantes, dentre tantas outras

aplicações. Esse constituinte químico majoritário da madeira é formado, basicamente, por unidades de β - D – anidroglicopiranosose, em cadeia linear. Sobre as características da celulose, analise as informações a seguir:

- I) A celulose é um polissacarídeo, insolúvel em solventes orgânicos, água, ácidos e bases quando está em temperatura ambiente;
- II) A formação da celulose se dá através da adição de molécula de água à unidade de glicose, ou seja: $C_6H_{10}O_5$ (glicose) + H_2O (água) = $C_6H_{12}O_6$ (celulose);
- III) Moléculas de β - D – anidroglicopiranosose se unem uma às outras através de ligação intramolecular do tipo covalente, ao passo que as ligações intermoleculares, ou seja, entre as cadeias, ocorrem via pontes de hidrogênio;
- IV) A microfibrila possui duas regiões distintas. Uma dessas regiões é chamada de “amorfa”, caracterizada por ser mais densa e de difícil degradação; já a região “cristalina”, é mais fácil de ser degradada e corresponde a 40% da estrutura da microfibrila.

Agora, assinale a opção verdadeira:

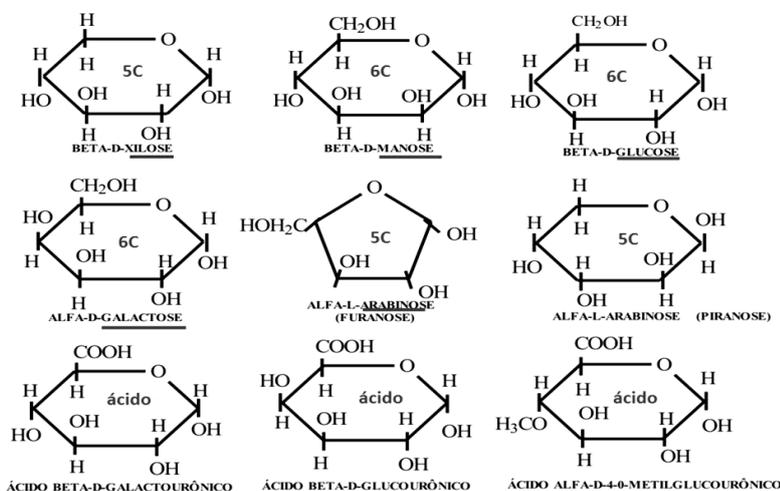
- a) As alternativas I e III estão corretas
- b) Somente a alternativa III está correta
- c) As alternativas II, III e IV estão corretas
- d) Todas as alternativas estão corretas

4 HEMICELULOSE

A hemicelulose ou poliose está intrinsecamente associada, por pontes de hidrogênio, à celulose (holocelulose = celulose + hemicelulose) e lignina nas paredes celulares (BURGER; RICHTER, 1991). Está em todas as camadas da parede, em maiores concentrações na estrutura S1 e S3 (Figura 6), presente em maiores proporções nas folhas (Tabela 1) (KLOCK et al., 2005). A hemicelulose facilita a incrustação das microfibrilas de celulose e pode influenciar no teor de umidade da planta, por ser hidrofílica (BARRICHELO; BRITO, 1985). Assim como a celulose, a hemicelulose também é um polissacarídeo; no entanto, as cadeias são mais curtas e é constituída por diversos monômeros, e não somente a glicose (ROWELL, 2005). As hemiceluloses são, em sua maioria, estruturas ramificadas, amorfas (não possuem regiões cristalinas) e não são compostos químicos definidos, mas sim uma classe de componentes poliméricos combinados de variados modos (FENGEL; WEGENER, 1984).

As polioses podem ser constituídas por monômeros que possuem seis unidades de carbono na sua estrutura, chamados de hexoses (6C), que são as unidades de glicose, manose e galactose, por pentoses (cinco carbonos – 5C) de xilose e arabinose, além de ácidos urônicos (galactourônico, glucourônico e metilglucourônico) (KLOCK et al., 2005) (Figura 16).

Figura 16 - Unidades monoméricas constituintes da hemicelulose



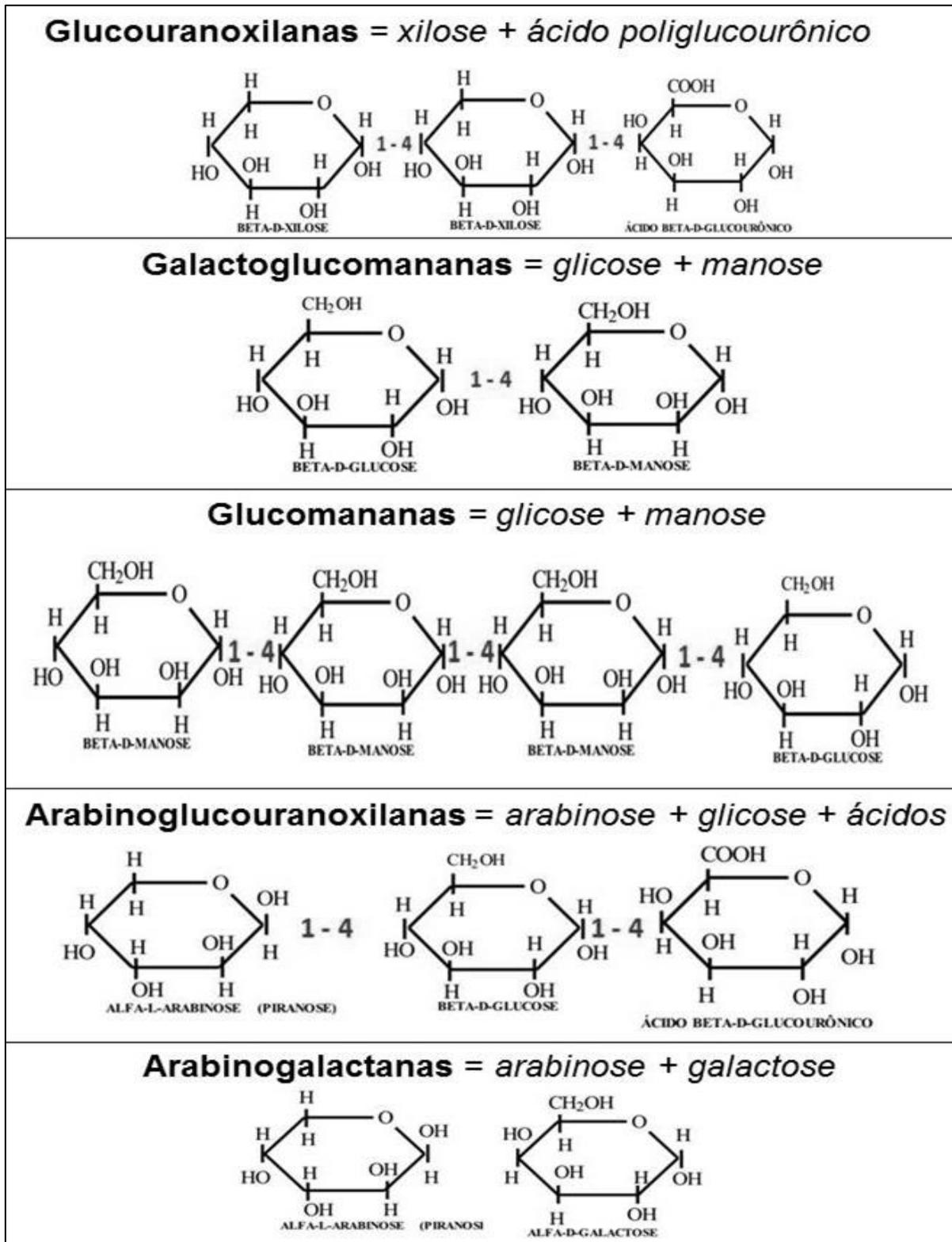
Fonte: Organizado pelos autores e adaptado de Klock et al. (2005).

As hemiceluloses podem ser classificadas em xilanas e mananas. Ambas estão presentes nos lenhos das árvores, no entanto, nas folhosas, predominam as xilanas e nas coníferas as mananas. As xilanas são constituídas, em sua maioria, pela combinação de duas ou mais unidades monoméricas, unidas por ligações covalentes 1-4, do tipo pentoses (xilose e arabionose), ao passo que, nas mananas, as hexoses (glicose, manose, galactose) são predominantes (ROWELL, 2005).

As hemiceluloses são misturas complexas de polissacarídeos hexoses e pentoses, e podem ser classificadas em cinco grupos: *glucouranoxilanas*, *galactoglucomananas*, *glucomananas*, *arabinoglucouranoxilanas* e *arabinogalactanas* (Figura 17). As hemiceluloses do tipo glucouranoxilanas são formadas pela combinação, em cadeia linear, de unidades de xilose e ácido poliglucourônico; predominam na composição das paredes celulares das fibras das folhosas, correspondendo a 20-35% da massa seca do lenho. Já as galactoglucomananas predominam nas coníferas (18-25% do lenho), formadas pela combinação, em cadeia linear, de unidades de glicose e manose.

Junto das galactoglucomananas, as glucomananas são as principais polioses nas coníferas, constituídas por unidades de manose e glicose, na proporção 3:1 (três monômeros de manose e um de glicose). A hemicelulose do tipo arabinoglucouranoxilana é a mais difícil de ser isolada, presente em maiores proporções nas madeiras de coníferas, composta pela combinação de unidades de arabinose, glicose e ácido glucourônico. Por fim, as arabinogalactanas, que são os únicos tipos de hemicelulose extracelular, portanto, mais facilmente extraíveis com uso de água como agente de reação; essas polioses, formadas pela combinação de arabinose e galactose, são sintetizadas pelas células do raio do alburno que, posteriormente, se transforma em cerne (KLOCK et al., 2005).

Figura 17 - Tipos de hemiceluloses e suas unidades monoméricas constituintes básicas



4.1 ISOLAMENTO DA HEMICELULOSE

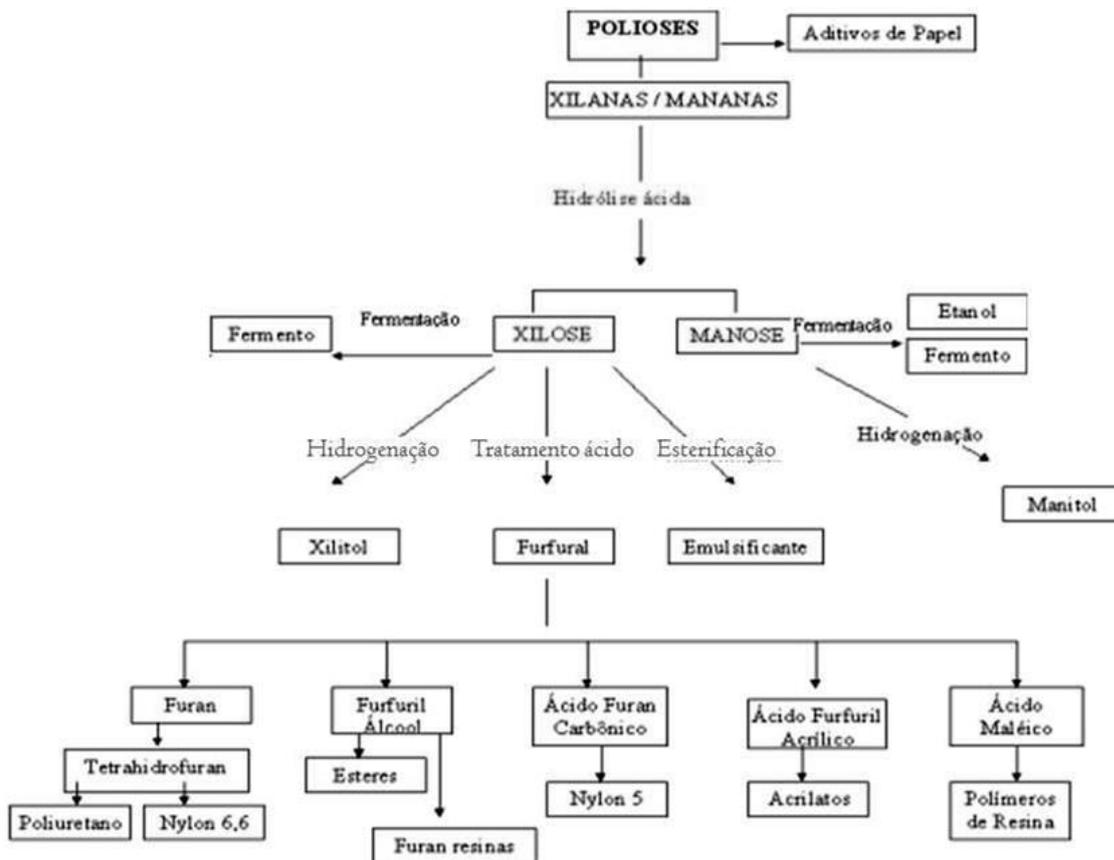
A extração da hemicelulose é mais simples do que os processos empregados para a obtenção da celulose. Algumas hemiceluloses são solúveis em água (arabinogalactanas), ou são extraídas da madeira com uso de álcali (bases NaOH, KOH, por exemplo). A concentração do reagente depende do tipo de lenho, ou seja, em folhosas, as hemiceluloses (xilanas) são extraídas com solução alcalina fraca; já nas coníferas, para o isolamento das mananas, é necessário o uso de soluções mais fortes (BARRICHELO; BRITO, 1985).

4.2 PRODUTOS OBTIDOS DA HEMICELULOSE

Assim como a celulose, a hemicelulose também é matéria-prima para a fabricação de diversos produtos, que vão desde o uso na indústria de celulose e papel, alimentícia, farmacêutica, têxtil, dentre outras. Por exemplo, as hemiceluloses do tipo galactoglucomananas são constituintes de um filme flexível, que é utilizado para barrar a passagem de oxigênio; as xilanas, presentes no lenho do carvalho, podem ser utilizadas para a fabricação de gel e membranas de uso medicinal e farmacêutico (KLOCK et al., 2005).

Dependendo do tipo de processo (fermentação, hidrogenação, esterificação, etc) e do reagente utilizado, uma série de produtos pode ser derivada a partir da hidrólise ácida da xilose e da manose (Figura 18). Por exemplo, através da hidrogenação da xilose, obtém-se o xilitol, que é um adoçante natural encontrado nas fibras de muitos vegetais e é 40% menos calórico do que a sacarose. Se o processo de hidrogenação for substituído por esterificação da xilose, o produto final é o emulsificante, largamente utilizado na indústria alimentícia (KLOCK et al., 2005).

Figura 18 - Esquema de obtenção de produtos derivados da hemicelulose



Fonte: Klock et al. (2005).

4.3 EXERCÍCIOS DE FIXAÇÃO

Questão 1 – Sobre a hemicelulose, polissacarídeo de composições e combinações distintas nas madeiras de coníferas e folhosas, assinale a alternativa correta:

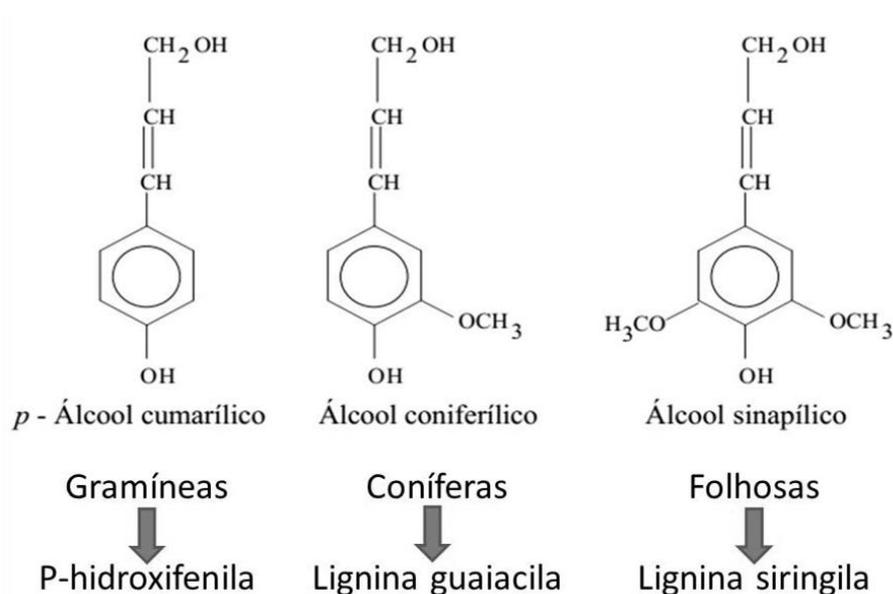
- Assim como a celulose, a hemicelulose também é insolúvel em álcali;
- Os açúcares hexoses, que formam as polioSES, são as glicoses, manoses e galactose, ao passo que as pentoses são as xiloses e arabinoses;
- Hemiceluloses do tipo xilanas são predominantes nas madeiras de espécies coníferas e as mananas ocorrem em maior proporção no lenho de folhosas;
- As hemiceluloses possuem regiões cristalinas (60%) e amorfas (40%) nas microfibrilas.

5 LIGNINA

Junto da celulose e hemicelulose, a lignina também faz parte da constituição química da parede celular dos elementos do lenho, correspondendo de 15 a 35% do seu peso seco e estando em maiores concentrações na lamela média. A lignina sempre está associada à hemicelulose na parede celular, por meio de ligações covalentes, e é uma macromolécula aromática, irregular e amorfa, encontrada em maiores proporções na madeira das coníferas (Tabela 1) e no lenho tardio (KLOCK et al., 2005).

Diferente da celulose e hemicelulose, a lignina não é formada por polissacarídeos, mas sim por outra unidade básica estrutural: o fenil-propano, que é composto por um anel aromático e unidades de propano (carbonos α , β e γ) (ROWELL, 2005). A lignina é derivada do metabolismo secundário da planta, através da síntese de precursores primários como o álcool cumarílico, que origina a lignina do tipo P-hidroxifenila, presente em maiores proporções nas gramíneas; o álcool coniferílico, que origina a lignina guaiacila, que predomina no lenho das coníferas; o álcool sinapílico, que origina a lignina siringila, que predomina no lenho das folhosas (Figura 19).

Figura 19 - Unidades precursoras da lignina



Fonte: Adaptado de Klock et al. (2005).

A lignina apresenta grupos funcionais metoxílicos (OCH₃), hidroxílicos (OH) e carboxílicos (COOH) e, de modo geral, moléculas de carbono, hidrogênio e oxigênio formam a composição básica da lignina; no entanto, sua estrutura química não é totalmente conhecida, pois sofre muitas alterações durante as práticas de seu isolamento da madeira, que são bastante drásticas (KLOCK et al., 2005).

A lignina tem funções muito importantes na planta, pois é o produto final do metabolismo responsável pela lignificação dos tecidos, o que confere rigidez à parede celular e aumento na resistência da árvore à compressão. Por ser um composto hidrofóbico, reduz a permeabilidade da parede celular à água e protege o lenho do ataque de microrganismos (BARRICHELO; BRITO, 1985).

Curiosidade ➡ *As unidades monoméricas da celulose e hemicelulose (glicose - hexoses e pentoses), constituem os açúcares degradados pelo ataque dos microrganismos, ao passo que parte da unidade básica que compõe a estrutura molecular da lignina, o fenol, confere a função de proteção à ação dos organismos xilófagos, atuando como fungicida!*

As espécies florestais apresentam diferentes proporções de lignina e também de holocelulose no lenho (Tabela 3). São essas diferenças na composição que podem ser determinantes na recomendação do uso da madeira. Por exemplo, em função da maior quantidade de lignina nas paredes celulares, a cerejeira é mais resistente ao ataque de organismos xilófagos do que o angico-vermelho. Já para a produção de polpa celulósica para fabricação de papel, altos teores de lignina na madeira não são desejáveis, pois oneram e dificultam o processo de branqueamento; sendo assim, por exemplo, a espécie exótica *Eucalyptus urophylla* é mais recomendada do que o *Eucalyptus tereticornis*. Além da quantidade de lignina, essa indicação também pode ser baseada nos teores de holocelulose do lenho. As espécies mais cultivadas no Brasil para produção de celulose são *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus grandis* e o híbrido dessas espécies, o *Eucalyptus urograndis*.

Tabela 3 - Porcentagem (%) de lignina e holocelulose na madeira de diferentes espécies florestais

Espécie	Holocelulose	Lignina
<i>Quercus</i> sp.	65,22	25,90
<i>Eucalyptus grandis</i>	69,18	25,88
<i>Eucalyptus dunnii</i>	66,14	29,97
<i>Eucalyptus tereticornis</i>	56,37	32,22
<i>Eucalyptus saligna</i>	64,45	26,08
<i>Eucalyptus urophylla</i>	63,62	26,70
<i>Eucalyptus robusta</i>	61,04	29,85
Angelim	67,54	26,01
Jatobá	59,78	28,70
Sucupira	68,25	24,83
Cerejeira	59,13	27,37
Angico-vermelho	62,02	24,31

Fonte: Mori et al. (2003) apud Klock et al. (2005).

5.1 ISOLAMENTO DA LIGNINA

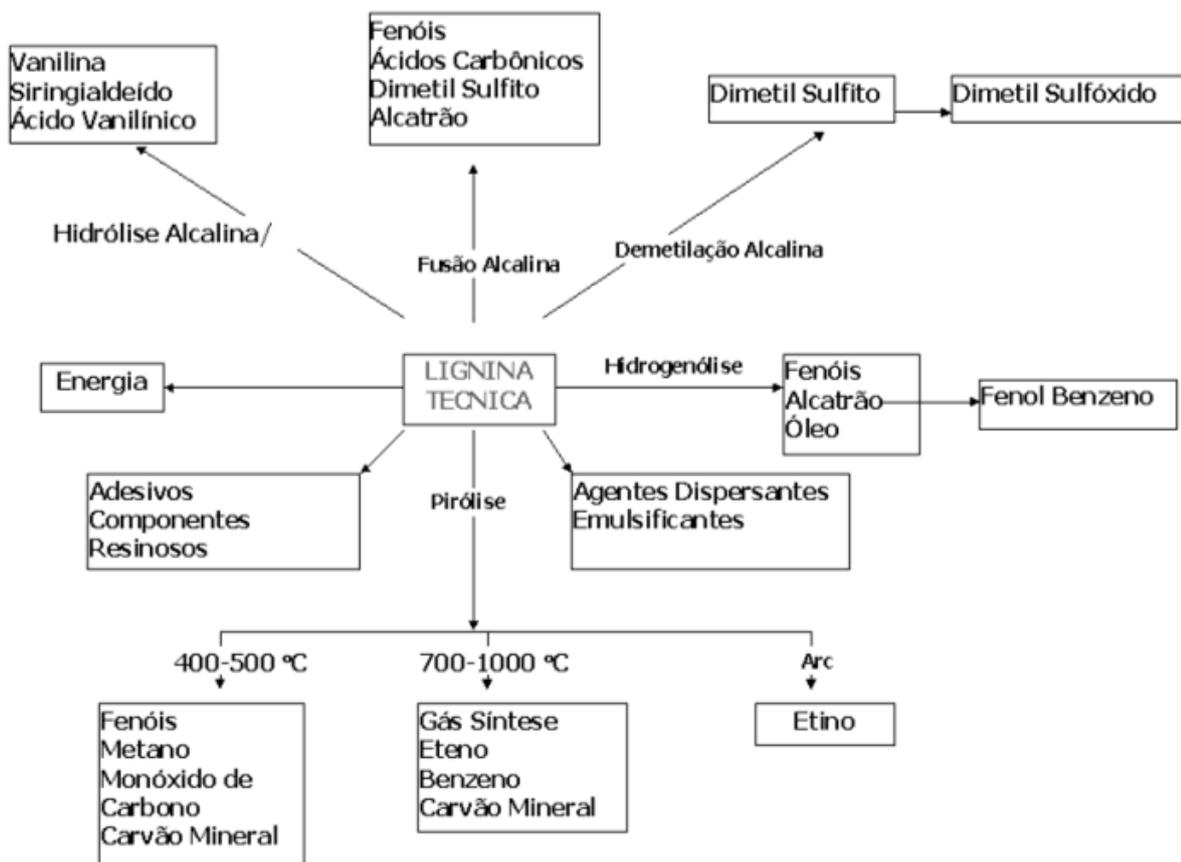
A lignina pode ser isolada da madeira através da hidrólise ácida da holocelulose com ácido sulfúrico (H_2SO_4), em madeira livre de extrativos. Foi um método desenvolvido por Klason e será detalhado mais adiante, na parte prática deste material didático. A lignina também pode ser isolada através da oxidação dos polissacarídeos, com uso de periodato, ou ser dissolvida com soda ou HCl. Os métodos e reagentes são variados; no entanto, por ser um polímero amorfo, no isolamento da lignina há necessidade do emprego de temperatura, que pode variar de 135 a 190°C, para que ocorra o seu amolecimento (KLOCK et al., 2005).

5.2 PRODUTOS OBTIDOS DA LIGNINA

A lignina é matéria prima para a fabricação de muitos produtos importantes e, dependendo do tipo de processo (hidrólise alcalina, fusão alcalina, demetilação

alcalina, pirólise, hidrogenólise, etc), temperatura e do reagente utilizado, uma série de produtos podem ser derivados desse componente (Figura 20). Por exemplo, quando a pirólise da lignina é realizada com temperaturas que variam entre 700°C e 1000°C, podem-se obter gás, eteno, benzeno e carvão mineral; se essa temperatura for menor, de 400°C a 500°C, outros produtos são gerados. A lignina também é matéria-prima na indústria alimentícia, pois, com a hidrólise ácida, há obtenção da vanilina, um composto aromático que dá sabor aos alimentos.

Figura 20 - Esquema de obtenção de produtos derivados da lignina



Fonte: Klock et al. (2005).

6 COMPONENTES ESTRANHOS DA MADEIRA

Além da celulose, hemicelulose e lignina, os componentes estranhos também fazem parte da constituição química da madeira; no entanto, ***não estão localizados na parede celular***. Esses componentes são divididos em duas classes, sendo que a primeira consiste nos extrativos, que são compostos, em sua maioria, solúveis em materiais voláteis com vapor d'água e água, ou solúveis em solventes orgânicos (éter etílico e álcool etílico); a segunda classe são materiais não extraíveis nos agentes anteriores, denominados compostos inorgânicos ou cinzas (KLOCK et al., 2005). Os compostos inorgânicos são os minerais presentes no lenho, tais como nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, boro, zinco, essenciais à nutrição da árvore e que também ficam acumulados na madeira.

Os extrativos, presentes geralmente em maiores proporções no lenho das coníferas do que nas folhosas (Tabela 1), são uma classe de compostos que dão propriedades particulares aos componentes das árvores, não somente à madeira, mas também folhas e casca, tais como cor, cheiro, resistência ao ataque de agentes deterioradores, diminuição da permeabilidade, diminuição da higroscopicidade, dentre outras características (BARRICHELO; BRITO, 1985). Muitas dessas propriedades são fundamentais na identificação de espécies florestais, como por exemplo, o cheiro das folhas, da casca e do lenho; a cor da madeira, presença de exsudação de resina ou substâncias leitosas, dentre outros atributos que são indispensáveis à identificação botânica. Os extrativos também determinam a finalidade de uso da madeira e valor de mercado, trabalhabilidade, e permitem a obtenção de uma gama de produtos não-madeireiros de grande interesse econômico.

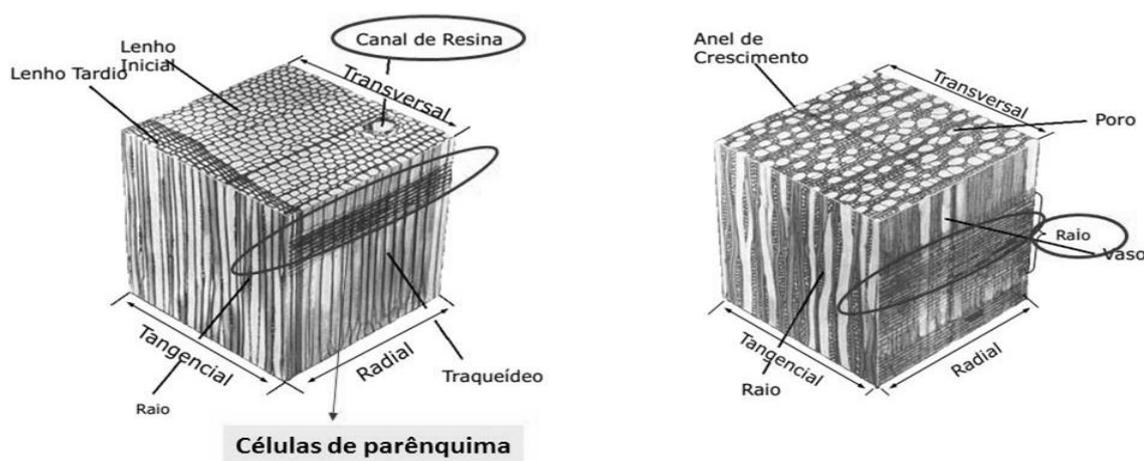
Os extrativos são quimicamente classificados em três grandes grupos: 1) os terpenos e terpenoides; 2) compostos alifáticos, graxas e ceras; 3) compostos fenólicos. Ressalta-se que não são compostos encontrados nas paredes celulares, mas em outras partes do lenho; por exemplo, os terpenos (ácidos resinosos) estão nos canais resiníferos e gomíferos, as ceras e graxas nas células dos raios de parênquima e os compostos fenólicos estão no cerne e casca (ROWELL, 2005) (Figura 21).

Os terpenos são compostos com função de proteção da árvore, caracterizados por substâncias voláteis e secreções da madeira (ácidos resinosos);

já os terpenoides compõem várias classes de hormônios vegetais (β -sitosterol, esteroide, etc.). Os terpenos estão localizados nos canais resiníferos nas espécies coníferas (Figura 21) e podem ser encontrados nos canais gomíferos das folhosas.

Nas espécies coníferas, especialmente o *Pinus*, os terpenos constituem os ácidos resinosos que dão origem, após a destilação da resina, às substâncias voláteis e sólidas de interesse comercial, que são a terebintina e o breu, respectivamente.

Figura 21 - Localização dos extrativos: (a) no lenho de coníferas; (b) e folhosas



(a) no lenho de coníferas

(b) e folhosas

Fonte: Organizado pelos autores e adaptado de Klock et al. (2005).

O breu é uma substância composta por ácido abiético e ácido pimárico, sendo um resíduo sólido, não volátil, amplamente empregado na fabricação de tintas, vernizes, plásticos, lubrificantes, adesivos, inseticidas, germicidas, bactericidas etc. Seu principal emprego é na fabricação de cola de breu. Já a terebintina, que é a parte volátil, é composta principalmente de α -pineno, β -pineno e limoneno, que são substâncias que dão cheiro à resina (madeira) e podem ser empregadas na fabricação de óleos essenciais, além de ser usada como solvente de tintas especiais e principalmente como matéria-prima da indústria química e farmacêutica.

A função protetora desses compostos na árvore se dá através da terebintina, que atua como solvente no transporte dos terpenos do breu até o local onde ocorre

um ferimento na árvore. Quando a terebintina é exposta ao ar, ela acaba volatilizando, deixando uma massa semicristalina, que polimeriza oxidativamente para formar uma barreira que sela o ferimento.

Para saber mais sobre a resinagem, acesse o site da Associação dos Resinadores do Brasil (ARES B): <http://www.aresb.com.br/operacoes/index.html>. Lá você encontrará informações históricas, materiais e métodos usados para resinar e muitas outras informações sobre essa atividade tão importante do setor florestal.

Os compostos alifáticos, graxas e ceras constituem os materiais de reserva da árvore, localizados nas células de parênquima (Figura 21a) e nos raios (Figura 21b). Existe uma grande variedade de compostos alifáticos, formados por alcanos, álcoois graxos, ácidos graxos, gorduras, ceras e suberina. São compostos lipofílicos e estáveis, sendo que as graxas são constituídas por ésteres de ácidos graxos com glicerol (gordura e óleo), normalmente presentes como triglicerídeos, além de ácidos oleico, linoleico, linolênico, palmítico e esteárico. Esses últimos podem ser usados para obtenção de espumas, tintas, produtos cosméticos e farmacêuticos, dentre outras finalidades (KLOCK et al., 2005).

Os compostos fenólicos, assim como os terpenos, também atuam com função protetora na árvore, e são classificados em: taninos (hidrolisáveis e condensáveis), flavonoides, lignanas, quinona e estilbenos. Como o próprio nome já diz, são constituídos por unidades de polifenóis, arranjadas de diversas maneiras.

Os taninos são compostos fenólicos, presentes em grandes quantidades na casca e no cerne da árvore, que se oxidam em contato com o ar, inodoro e de sabor ácido, solúvel em água, álcool e acetona, sendo pouco tóxico por ingestão ou inalação (BARRICHELO; BRITO, 1985). Nos vegetais, os taninos são responsáveis pela adstringência de muitos frutos verdes, protegendo-os de predadores, garantindo o seu amadurecimento. A adstringência conferida pelo tanino ocorre devido à sua capacidade de precipitar proteínas (imobilização de enzimas). É essa propriedade “tanante” que confere a essa classe de composto fenólico uma série de usos, que vão desde o curtimento de couro até o uso em medicamentos com finalidade antitumoral e antioxidante (KLOCK et al., 2005).

Curiosidade → Confira a diversidade de usos dos produtos derivados do tanino: controle de viscosidade de líquido no interior de canalizações, impedindo obstruções; fabricação de adesivos (taninos formaldeídos); purificador de gasolina por ação comprovada de eliminação de mercaptanas; controle de certos tipos de argila indesejáveis na perfuração de poços de petróleo; coagulantes/floculantes para tratamento de águas residuais; redutores de viscosidade de massas cerâmicas; defloculantes em concreto; agentes de suspensão em formulações de agroquímicos; agentes anticancerígenos; antídotos em intoxicações por metais pesados e alcaloides; tratamento de diarreias, queimaduras e hemorragias, inclusive gástricas; cicatrizantes, etc.

Os taninos hidrolisáveis são responsáveis pela defesa da planta contra herbívoros, pois atuam no processo digestivo desses animais, dificultando-o em decorrência da complicação dos taninos com certas proteínas ligadas à produção de enzimas digestivas. Estão presentes em pele de romã, casca de romãzeira, folhas de eucalipto, castanha, casca de carvalho, etc. Já os taninos condensados perfazem, aproximadamente, a metade da matéria seca da casca de muitas árvores. Eles constituem a segunda fonte de polifenóis do reino vegetal, perdendo apenas para a lignina. Estão amplamente distribuídos em plantas lenhosas, como por exemplo, nas cascas de canelas, cereja, acácia, salgueiro, carvalho, sementes de cacau, guaraná, chá (verde), etc (KLOCK et al., 2005).

Outra classe de composto fenólico são os flavonoides, termo utilizado para designar um amplo grupo de substâncias, que compreendem as calconas, flavonas, flavanas, dentre outras, responsáveis pelas cores da madeira, frutos, flores, sementes e folhas das árvores (KLOCK et al., 2005). Ao mesmo tempo em que os flavonoides protegem a planta dos efeitos da oxidação, também trazem benefícios ao sistema imunológico dos seres humanos, promovidos através do consumo de frutas, por exemplo.

A lignana é um composto fenólico formado pela condensação de duas unidades de fenil propano, e origina a conidendrina, que é isolada do abeto (uma espécie de pinheiro), amplamente utilizada na indústria por possuir propriedades oxidantes e farmacêuticas. Já a classe das quinonas, são compostos fenólicos que

contribuem para a coloração das madeiras. Interessante relatar que compostos dessa classe estão sendo utilizados em estudos para o combate ao câncer através do uso de tectoquinona, que está presente na madeira de teca, e do *lapachol*, que ocorre em diversas espécies da família *Bigoniaceae*, principalmente nos gêneros *Tabebuia* e *Tecoma*. O composto fenólico estilbeno, muito presente no cerne do *Pinus*, é extremamente reativo, responsável pela mudança de cor (escurecimento) da madeira após a exposição à radiação solar (KLOCK et al., 2005).

Apesar do valor econômico de produtos derivados dos extrativos da madeira, para a indústria de celulose e papel, esses componentes são extremamente indesejáveis. O alto teor de extrativos na madeira pode acarretar maior consumo de reagentes químicos no processo de deslignificação e formação de *pitch* (depósito de extrativos formado na polpa, papel e maquinário) (GUTIÉRREZ; DEL RIO; MARTÍNEZ, 2009).

6.1 ISOLAMENTO DOS COMPONENTES ESTRANHOS

Por ser uma classe com vários compostos diferentes, os procedimentos de isolamento dos componentes estranhos varia de acordo com o elemento a ser extraído da madeira; para tanto, são utilizados reagentes específicos e metodologias apropriadas. O isolamento dos extrativos totais da madeira está detalhado no item 8.2.3 deste material e, para a determinação da segunda classe de componentes estranhos, que são as cinzas, utiliza-se a queima total da madeira, detalhada no item 8.2.2.

6.2 EXERCÍCIOS DE FIXAÇÃO

Questão 1 – Os componentes acidentais, constituídos pelos extrativos e inorgânicos, conferem uma série de particularidades à madeira, tais como cor, cheiro, resistência, presença de resinas, graxas, ceras, entre outros. Sobre esses compostos químicos, analise as sentenças:

- I) Terpenos são classes de compostos presentes na resina de pinus, localizados nas células de parênquima do lenho e na camada S3 da parede celular secundária;
- II) O breu e a terebintina, produtos valiosos obtidos através da destilação da resina extraída de espécies de *Eucalyptus*, são utilizados para fabricação de tintas, vernizes, adesivos, cola de breu, aplicação na indústria farmacêutica, além de outros usos;
- III) Os compostos alifáticos possuem funcionalidade primordial de material de reserva da planta, e podem ser utilizados para fabricação de sabão, tinta para impressão e óleo secante. Essa classe de extrativo também é responsável por alguns odores característicos de folhas;
- IV) Os extrativos fenólicos, presentes principalmente no cerne e na casca das árvores, são constituídos quimicamente por unidades de glicose, unidas pelos carbonos 1-4, através de ligações covalentes, o que confere a característica de adstringência do tanino.

Indique a alternativa correta:

- a) I e II estão corretas
- b) Somente a IV está correta
- c) Somente a III está correta
- d) Todas as alternativas estão corretas

Questão 2 – Sobre os extrativos fenólicos, relacione a classe do composto com a função:

- (1) Tanino () Coloração aos frutos, folhas e madeiras
- (2) Flavonoide () Escurecimento da madeira quando exposta à luz solar
- (3) Quinona () Adstringência de frutos verdes e defesa contra herbívoros
- (4) Estilbeno () Coloração às madeiras

Qual a sequência correta?

- a) 4 – 1 – 2 – 3 b) 2 – 4 – 1 – 3 c) 3 – 4 – 2 – 1 d) 4 – 2 – 1 – 3

7 CONSTITUIÇÃO QUÍMICA DA CASCA DA MADEIRA

A casca tem a funcionalidade primordial de proteger as partes internas do lenho e representa 10 a 15% do peso da árvore, dependendo da espécie e fase de crescimento. Enquanto que a casca interna é composta por células meristemáticas de câmbio, que fazem com que a árvore aumente o seu diâmetro, a casca externa (Figura 2) é composta por células mortas do tipo corticosas, com elevadas concentrações de cutina, pectina e suberina (BURGER; RICHTER, 1991). Além disso, a casca contém polifenóis, que conferem a propriedade de proteção da árvore, evitando e minimizando o ataque de xilófagos; por esse motivo, as injúrias causadas na casca deixam o lenho desprotegido e servem como porta de entrada aos organismos que irão deteriorar a madeira (ROWELL, 2005).

Apesar da importante função relativa à qualidade da madeira, a casca é uma parte indesejada na fabricação de polpa celulósica, pois contém elevados teores de extrativos (30 a 40%) e lignina (15 a 20%), além de minerais (5%) e pouco conteúdo de celulose (20 a 20%) e hemicelulose (15 a 20%). A casca é matéria-prima, no entanto, na fabricação de rolhas (cortiça retirada da casca de *Quercus suber*) e extração de tanino (*Acacia mearnsii*), conforme abordado no tópico sobre extrativos.

7.1 EXERCÍCIOS DE FIXAÇÃO

Questão 1 – A casca da madeira condiciona o crescimento das árvores, pois possui função de proteção do lenho contra injúrias externas. Sobre esse constituinte da árvore, indique a alternativa correta:

- a) A casca é rica em celulose ($\approx 60\%$) e minerais como cálcio, potássio, magnésio, dentre outros elementos;
- b) Tecidos suberizados e maior teor de extrativos tornam a casca da madeira um produto potencial para a fabricação de celulose;
- c) A casca corresponde a 40% do peso da árvore e sua remoção não é necessária no processo de extração da celulose;
- d) Em função dos compostos inorgânicos presentes na casca, essa é uma fonte de nutrientes às árvores, quando mantida no campo após a colheita.

8 PRÁTICAS EM QUÍMICA DA MADEIRA: MÉTODOS UTILIZADOS NO LABORATÓRIO DE PRODUTOS FLORESTAIS DA UFSM

Já estudamos que a madeira é um material heterogêneo, pois variações são encontradas entre espécies, dentro da mesma espécie ou, até mesmo, dentro de uma mesma árvore. Portanto, é necessário que se faça uma amostragem representativa do povoamento e da própria árvore, para se quantificar corretamente os componentes químicos da madeira de uma determinada espécie (LABORATÓRIO DE CELULOSE E PAPEL, 2009).

8.1 AMOSTRAGEM

8.1.1 Amostragem e Preparação da Madeira para Análises Químicas

A metodologia empregada para a preparação da madeira para análises químicas segue a norma TAPPI T 264 om-88 (TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY, 1997f).

Segundo essa norma, a amostragem da madeira para análises químicas é de grande importância, e se constitui num problema de difícil solução, dada a heterogeneidade da madeira. Dentro de uma mesma árvore, a composição química varia longitudinalmente e transversalmente, entre o cerne e o alburno, entre madeira primaveril e madeira outonal, etc. Devido a isso, o tipo de amostragem deve ser adequado para o objetivo do estudo proposto.

A extensão da amostragem ou a quantidade da amostra a ser colhida dependerá das conclusões que se espera alcançar. Portanto, uma condição básica deverá ser respeitada: a amostra deverá ser representativa do lote ou da população. Finalmente, é fundamental que se verifique a autenticidade da amostra através da observação dos caracteres morfológicos da planta, ou, se for o caso, caracteres macro e microscópicos da madeira. A par disso, é importante anotar a localização geográfica, características silviculturais, condições ecológicas e edáficas, idade, data de corte, tipo de amostragem, tipo de preparo de amostra para análise, condições e tempo de armazenamento, etc. A seleção das amostras é geralmente feita em árvores, toras, cavacos e serragens.

8.1.1.1 Árvores

Devem ser selecionadas ao acaso e amostradas de 5 a 10 árvores. A norma ASTM D-143 recomenda para amostragem destinada a estudos das propriedades mecânicas da madeira: “Para cada espécie devem ser selecionadas”. E mais adiante: “Para espécies de ampla distribuição geográfica, as amostras deverão ser colhidas de dois ou mais locais diferentes”.

8.1.1.2 Toras

Devem ser selecionadas ao acaso e amostradas 5 toras, no mínimo. Quando se tem grande quantidade, é aplicável a norma TAPPI T – 11m – 59, que recomenda selecionar 5% das unidades (caminhões, vagões, pilhas, etc.) e, de cada uma, retirar uma tora de madeira, tendo no final, no mínimo, 5 toras. Obviamente, essas regras não se aplicam se o número de toras a serem amostradas for inferior a 5.

8.1.1.3 Cavacos e Serragem

Se a madeira se apresentar como cavacos, serragem ou qualquer outra forma reduzida deve-se tomar um número suficiente de porções para garantir a representatividade do lote. Para esses casos, recomenda-se usar o bom-senso. Uma maneira prática para se retirar a amostra final para análise consiste em se misturar as porções selecionadas, subdividi-las em 4 partes, tomar um quarto, misturá-lo, subdividi-lo novamente em 4 partes e assim por diante, até se reduzir a uma quantidade final que seja suficiente para os ensaios desejados.

8.1.2 Redução da amostra a subamostras

Em se tratando de cavacos e serragens a amostra final é conseguida conforme anteriormente descrito. As árvores e toras amostradas devem sofrer uma

posterior seleção para a obtenção de subamostras, das quais serão finalmente retiradas determinadas quantidades do material para análises químicas.

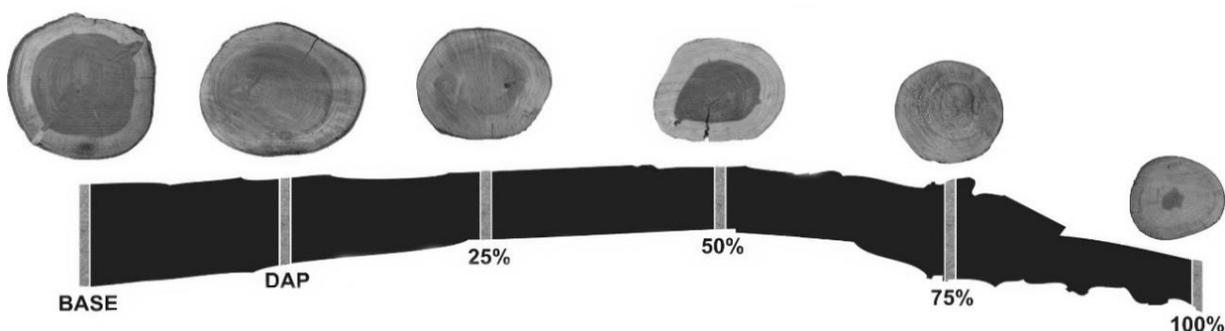
8.1.2.1 Árvores

Para retirada das subamostras, há dois métodos: *não destrutivo* e *destrutivo*. O método *não destrutivo* visa conservar a árvore intacta após a amostragem, e isso é conseguido através das chamadas sondas de Pressler. As subamostras são retiradas sob as formas de pequenas peças de madeira, com diâmetros e comprimentos variáveis, e denominados baguetas. Esse método é de particular importância em estudos de Melhoria Florestal associados a estudos da Química da Madeira.

Para aplicação do método *destrutivo*, que visa abater a árvore, há uma série de alternativas, sendo mais comuns as seguintes:

- a) As árvores são transformadas em cavacos e a subamostragem é feita sobre os mesmos;
- b) De cada árvore selecionada, são retirados discos (de espessuras variáveis) dispostos em seis alturas: 0% ou base, DAP, 25%, 50%, 75% e 100% (Figura 22);

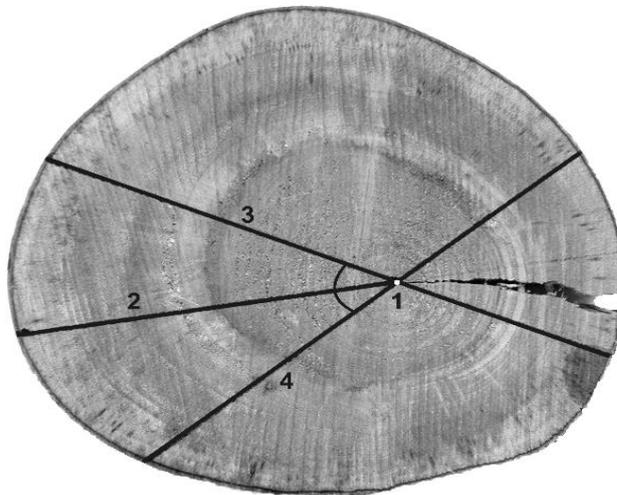
Figura 22 - Amostragem dos discos na tora



Fonte: Coldebella (2016).

A subamostragem é realizada sobre os discos ou, o que é recomendado, os discos são transformados em cavacos e serragem para posterior subamostragem. Também é usual que se seccionem os discos em cunhas opostas (Figura 23). O processo de seccionamento em cunhas opostas consiste na localização e marcação da medula, medição e marcação do maior raio na direção medula-casca, e posterior marcação à direita e à esquerda da linha central, com o auxílio de um esquadro de 45°, de duas linhas que cruzam nas direções casca-medula-casca.

Figura 23 - Amostragem em cunhas opostas



Fonte: Coldebella (2016).

- c) De cada árvore selecionada é retirado um disco em posição definida, por exemplo, ao nível do DAP. Os discos resultantes são utilizados da mesma maneira, como descrito no item anterior;
- d) As árvores são transformadas em toras e procede-se da maneira que se segue.

8.1.2.2 Toras

Para retirada de subamostras, há as seguintes alternativas: a) Transformá-las em cavacos e a subamostragem é feita sobre os mesmos; b) Utilizando-se uma serra elétrica ou manual, cortar as toras a 1/3 das extremidades e recolher a serragem resultante, tomando-se o cuidado de não contaminar a amostra com casca

ou qualquer outro material estranho. Se necessário, fazer outros cortes, utilizando-se para isso do 1/3 central de cada tora; c) Retirar de cada tora dois discos e proceder como descrito anteriormente.

8.1.3 Obtenção da amostra final para análises

Para ser empregada nas análises químicas, a madeira deverá ser transformada em serragem (Figura 24). Dependendo da maneira como a subamostra se apresenta, lança-se mão de serras, limas adequadas e moinhos (de martelo, de disco, ou tipo *Willey*) para se alcançar tal objetivo. É importante ressaltar que as amostras selecionadas deverão estar livres de nodosidades, que são defeitos não representativos da composição química da espécie avaliada.

Para a produção de serragem, deve-se optar pelo método mais apropriado em função do tipo ou característica da madeira. O uso do equipamento inadequado pode resultar numa desuniformidade muito grande do tamanho e proporção das partículas. Para obtenção da serragem, dependendo do tipo de equipamento empregado, a madeira deverá estar completamente seca ao ar.

Figura 24 - Esquema da redução de cavacos à serragem



Fonte: Autores.

8.1.3.1 Classificação ou peneiragem da serragem

Quando necessário, a serragem deverá ser peneirada de acordo com as especificações dos métodos analíticos. É comum utilizar peneiras metálicas (Figura 25) e agitadores mecânicos. As normas da Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI), Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel (ABTCP) e outras, referentes a análises químicas da madeira para celulose, utilizam três tipos principais de fração, a saber:

- a) Fração 40 (F40): fração da serragem que atravessa a peneira de 40 mesh (equivalente à malha com 0,42 mm de abertura);
- b) Fração 60 (F60): fração da serragem que atravessa a peneira de 60 mesh (equivalente à malha com 0,250 mm de abertura);
- c) Fração 40/60 (F 40/60): fração da serragem que atravessa a peneira de 40 mesh e fica retida na peneira de 60 mesh.

Figura 25 – Peneiras e frações de serragem



Fonte: Jacques (2015).

8.1.3.2 Secagem e armazenamento

Se a serragem necessitar uma secagem complementar, a mesma deverá ser feita ao ar. Deve-se evitar, tanto quanto possível, a secagem em estufa, para que não ocorram alterações na composição química do material.

Recomenda-se armazenar a serragem em frascos de vidro com rolha esmerilhada ou qualquer outro recipiente impermeável ao vapor d' água. Se for necessário armazenar o material úmido, Browning (1967) recomenda conservá-lo a uma temperatura de 0 – 4°C. Para evitar o ataque de microrganismos (fungos, bactérias, etc.), adicionar uma pequena quantidade de antisséptico qualquer, por exemplo, solução de acetato fenilmercúrio (0,01%).

Observação → Mesh – representa o número de malhas por polegada linear (normas ASTM- E 11-39); om – Official Test Method; cm – Classical Test Method; pm – Provisional Test Method

8.2 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DA MADEIRA

8.2.1 Determinação da umidade

A norma TAPPI T 210 cm-93 (TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY, 1997c) estabelece o método para a determinação da umidade, através da secagem em estufa a $105\pm 3^{\circ}\text{C}$, na madeira reduzida à serragem. Os materiais utilizados para essa análise são: serragem de madeira (Fração 40/60 mesh), estufa regulada a $105\pm 3^{\circ}\text{C}$, dessecador, balança de precisão e placa de petri (Figura 26).

Figura 26 - Equipamentos necessários para a determinação do teor de umidade em amostras de madeira



Fonte: Autores.

Legenda: (a) estufa regulada, (b) dessecador, (c) balança de precisão, (d) placa de petri.

Os procedimentos para essa análise consistem em:

- a) Colocar a placa de petri na estufa a $105\pm 3^{\circ}\text{C}$, durante 8 horas, até sua secagem completa; posteriormente transferir para o dessecador, esperar esfriar e pesar com precisão, até os valores ficarem constantes (operação de tara);
- b) Pesar 2 gramas secas ao ar (s.a.) de serragem na placa de petri (agora com peso definido), sem tirá-la da balança, e então colocar o material em estufa a $105\pm 3^{\circ}\text{C}$, por um período de 8 horas;
- c) Transferir o material (placa de petri + serragem de madeira seca) para um dessecador e deixar esfriar;
- d) Pesar o material em balança analítica até atingir peso constante.

O peso seco da amostra de serragem (P2) é calculado da seguinte forma:

$$P2 = (\text{Peso da placa de petri} + \text{madeira seca}) - \text{Peso da placa de petri vazia}$$

A umidade da amostra de madeira, dada em porcentagem (TU%), é calculada a partir da Equação 1:

$$TU = \frac{P1-P2}{P1} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

TU = Teor de umidade, em porcentagem;

P1 = Peso da amostra de serragem seca ao ar (peso inicial da amostra), em gramas;

P2 = Peso da amostra de serragem seca em estufa, em gramas.

8.2.2 Determinação de cinzas

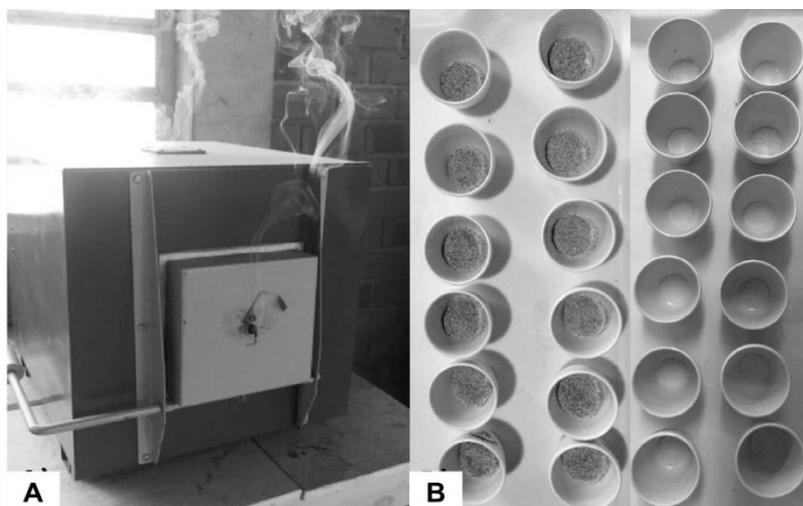
Segundo a norma TAPPI T 211 om-93 (TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY, 1997d), será determinada a taxa de minerais presentes na madeira, por incineração a uma temperatura definida. Os materiais utilizados para essa análise são: serragem de madeira (Fração 40/60 mesh), forno mufla regulado a $525\pm 25^{\circ}\text{C}$, cadinho de porcelana, dessecador e balança de precisão.

Os procedimentos para essa análise consistem em:

- a) Colocar o cadinho de porcelana em mufla regulada a $525\pm 25^{\circ}\text{C}$ durante 3 horas;
- b) Transferir o cadinho para o dessecador até seu completo resfriamento, para ser pesado com exatidão em balança analítica;
- c) A partir da serragem de madeira seca ao ar, pesar no cadinho a quantidade equivalente a $2,0 \pm 0,2$ gramas de amostra absolutamente seca;
- d) Inserir o cadinho com a amostra de madeira na mufla e incinerar o material a $525\pm 25^{\circ}\text{C}$, por 3 horas;
- e) Transferir o cadinho com cinzas para um dessecador, para que ocorra o seu completo resfriamento e posterior pesagem.

Os procedimentos a) e d) podem ser conferidos na Figura 27.

Figura 27 - Procedimento de determinação de cinzas



Fonte: Giesbrecht (2017).

Em que: A = Mufla utilizada para incineração das amostras de madeira, B = cadinhos com amostra antes e após a incineração a 525°C.

O peso de cinzas (PC) é calculado da seguinte forma:

$$PC = (\text{Peso do cadinho de porcelana} + \text{cinzas}) - \text{Peso cadinho de porcelana}$$

vazio.

O teor de cinzas é determinado gravimetricamente através da Equação 2:

$$TC\% = \frac{PC}{P} \times 100. \quad (2)$$

Onde:

TC% = Teor de cinzas, em porcentagem;

PC = Peso de cinzas, em gramas;

P = Peso da serragem de madeira absolutamente seca, em gramas.

Observação → *A influência do meio onde a árvore se desenvolve e a idade são fatores a ponderar na determinação de cinzas. Quanto mais velha for a árvore, maior será o seu teor de cinzas. Os principais compostos que fazem parte das cinzas são o K, Ca e Mg. Pequenas quantidades de Na, Mn, Fe e Al também podem ser encontradas. Os radicais que ocorrem são: carbonatos, silicatos, cloretos e sulfatos. Traços de outros elementos também podem ser encontrados como: Zn, Cu e Cr.*

8.2.3 Determinação de Extrativos Totais

Essa análise é realizada segundo a norma TAPPI T204 cm-97 (TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY, 1997b), adaptada, com uso dos seguintes materiais: serragem de madeira (Fração 40/60 mesh), reagentes químicos (álcool etílico, tolueno e água destilada), extrator de Soxhlet completo (Figura 28), béquer de 600mL, papel de filtro sob forma de cartucho, bomba de vácuo, funil, kitassato, dessecador, banho-maria, bastão de vidro, pisseta, pinça, balança de precisão, placa de petri e estufa regulada a $105\pm 3^{\circ}\text{C}$.

Figura 28 - Aparelho de Soxhlet completo



Fonte: Autores.

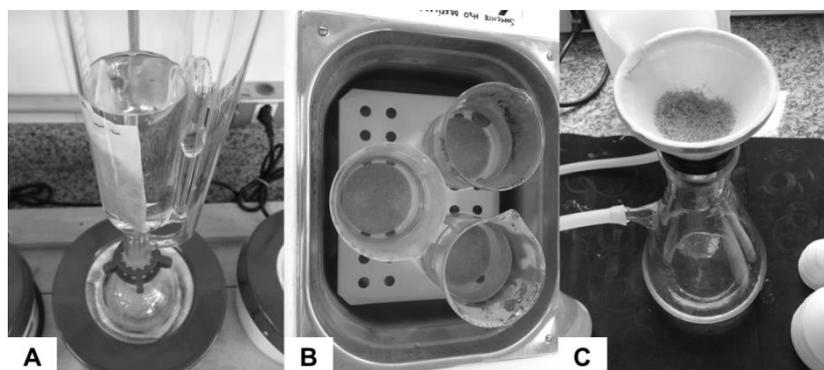
Os procedimentos para essa análise consistem em:

- a) Colocar a placa de petri na estufa para secar durante 24 horas e, após, pesar para obter seu peso vazio;
- b) Pesar 2 gramas de serragem de madeira absolutamente seca (a.s.), em balança analítica, transferir a amostra para um cartucho de extração e colocar no tubo extrator do aparelho de Soxhlet;
- c) Adicionar 170mL da solução de álcool etílico absoluto ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) – Toluol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), na proporção de 1:2 no balão volumétrico do aparelho de Soxhlet, e, após o primeiro refluxo, extrair por um período de 6 a 8 horas. Terminada a extração, retirar o cartucho do extrator e deixar secar para perder o excesso de solvente;

- d) Adicionar 170mL de etanol 95% no balão volumétrico, e extrair por um período de 4 a 6 horas, após o primeiro refluxo;
- e) Transferir a amostra de madeira do cartucho de extração para um papel-filtro acoplado a um sistema de filtragem e lavar com 300mL de água destilada quente;
- f) Colocar a amostra em um béquer de 600mL, adicionar 400mL de água destilada e levar a banho-maria a 100°C por 1 hora;
- g) Filtrar a amostra lavando com 100mL de água destilada quente;
- h) Transferir a amostra de madeira livre de extrativos para a placa de petri e colocar em estufa regulada a 105±3°C, durante 24 horas, para posteriormente pesá-la em balança analítica.

Os procedimentos c), f) e g) podem ser conferidos na Figura 29.

Figura 29 - Procedimento para a determinação de extrativos totais em madeira



Fonte: Giesbrecht (2017).

Em que: A = Extração no extrator de Soxhlet; B = Extração com água em banho-maria; C = filtragem da amostra.

O peso absolutamente seco da madeira livre de extrativos (P2) é calculado da seguinte forma:

$$P2 = (\text{Peso da placa de petri} + \text{Serragem de madeira livre de extrativos}) - \text{Peso da placa de petri vazia}$$

O teor de extrativos totais é obtido segundo Equação 3:

$$TE\% = \frac{P1 - P2}{P1} \times 100. \quad (3)$$

Onde:

TE% = Teor de extrativos totais, em porcentagem;

P1 = Peso absolutamente seco da madeira com extrativos, em gramas;

P2 = Peso absolutamente seco da madeira livre de extrativos, em gramas.

8.2.4 Determinação de Lignina Klason

Essa análise é realizada segundo a norma TAPPI T222 om-98 (TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY, 1997e), com uso dos seguintes materiais: serragem de madeira livre de extrativos (Fração 40/60 mesh), reagentes químicos (água destilada e ácido sulfúrico -H₂SO₄- em concentração de 72%), béquer de 600mL, pipeta de 15mL, bastão de vidro, termômetro, chapa de aquecimento, bacia plástica, cadinho de vidro sinterizado, kitassato, bomba de vácuo, balança de precisão, dessecador e estufa regulada a 105±3°C.

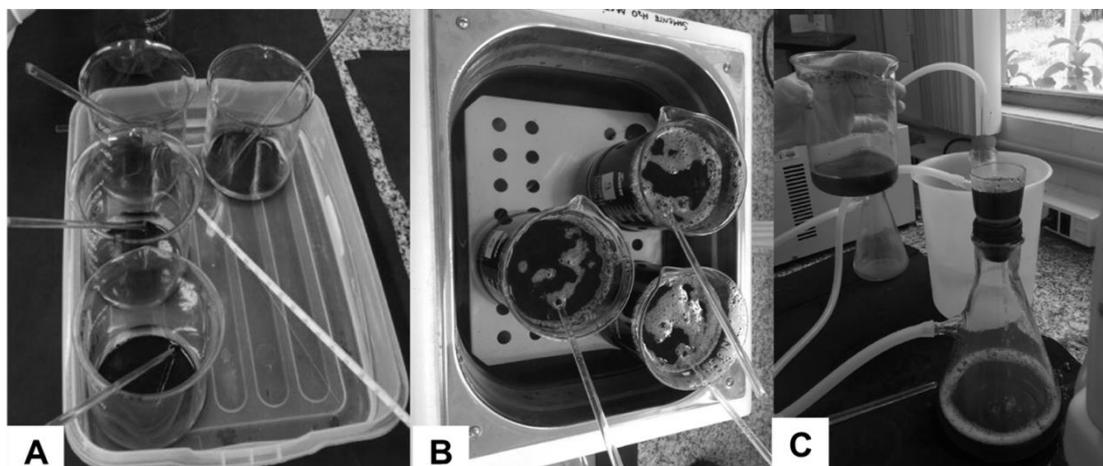
Os procedimentos para essa análise consistem em:

- a) Colocar o cadinho de vidro sinterizado na estufa para secar durante 24 horas e, após, pesar para obter seu peso vazio;
- b) Preparar o banho-maria a uma temperatura de 20°C. Para esse procedimento utilizar gelo (quando necessário) e termômetro para o controle da temperatura;
- c) Pesar 1 grama de amostra de madeira, livre de extrativos e absolutamente seca, transferir para o béquer de 600mL, acondicionando-o no banho-maria;
- d) Lentamente e sob agitação, adicionar 15mL de H₂SO₄ a 72% na amostra, homogeneizando a mistura, continuamente, durante 1 minuto. Manter o conjunto em banho-maria (20°C) por duas horas, misturando, frequentemente, com bastão de vidro;
- e) Adicionar 560mL de água destilada no béquer com a mistura, homogeneizar e transferir a amostra para um banho-maria regulado a 100°C, no qual permanecerá por quatro horas. Observação: Se necessário, durante o tempo de fervura, adicionar água destilada ao béquer com amostra para manter o nível de água constante.

- f) Filtrar a mistura, ainda quente, no cadinho de vidro sinterizado, com o auxílio da bomba de vácuo;
- g) Secar em estufa, a $105\pm 3^{\circ}\text{C}$, o cadinho com amostra, até peso constante;
- h) Retirar o cadinho com amostra (resíduo de lignina) da estufa e acondicionar no dessecador para resfriamento e posterior pesagem em balança de precisão.

Os procedimentos b),e) e f) podem ser conferidos na Figura 30.

Figura 30 - Procedimento de obtenção da lignina Klason



Fonte: Giesbrecht (2017).

Em que: A = amostra em banho-maria a 20°C ; B = amostra em banho-maria a 90°C ; C = filtragem da amostra de lignina.

O peso do resíduo de lignina (P1) é calculado da seguinte forma:

$P1 = (\text{Peso do cadinho de vidro sinterizado} + \text{resíduo}) - \text{Peso cadinho de vidro sinterizado vazio}$

O teor de lignina Klason é quantificado segundo Equação 4:

$$L\% = \frac{P1}{P2} \times 100. \quad (4)$$

Onde:

L% = O teor de lignina da amostra, em porcentagem;

P1 = Peso do resíduo de lignina, em gramas;

P2 = Peso inicial da amostra de madeira (a.s), livre de extrativos, em gramas.

Como o cálculo leva em consideração a madeira livre de extrativos como sendo 100%, deve-se corrigir o valor calculado, sendo essa correção definida pela Equação 5:

$$L_{cor} = \frac{P_1}{P_2} \times (100 - TE\%). \quad (5)$$

Onde:

L_{cor} = Teor de lignina corrigida, em porcentagem;

P_1 = Peso do resíduo de lignina, em gramas;

P_2 = Peso inicial da amostra de madeira (a.s), livre de extrativos, em gramas;

$TE\%$ = Teor de extrativos da amostra de madeira, em porcentagem.

8.2.5 Determinação de Holocelulose

Essa análise é realizada segundo a metodologia desenvolvida por Wise et al. (1946), pelo método de deslignificação em meio ácido. Os materiais utilizados consistem em: serragem de madeira livre de extrativos (Fração 40/60 mesh), reagentes químicos (água destilada, ácido acético glacial - CH_3COOH , clorito de sódio - $NaClO_2$ e acetato de sódio- CH_3COONa), erlenmeyer de 250mL, balão volumétrico de 100mL, cadinho de vidro sinterizado, bastão de vidro, chapa de aquecimento, capela de exaustão de gases, bacia plástica, banho-maria, bomba de vácuo, pipeta de 1mL, kitassato, balança de precisão, dessecador e estufa regulada a 70°C.

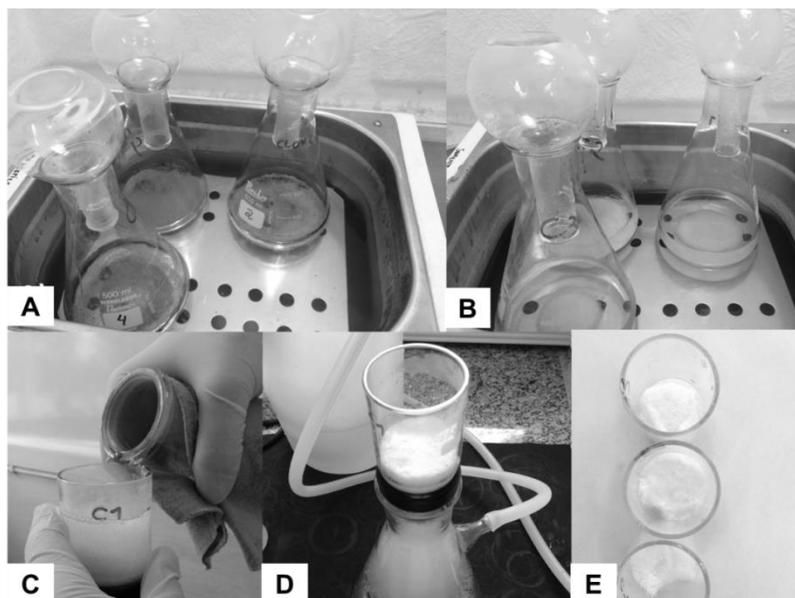
Os procedimentos para essa análise consistem em:

- a) Colocar o cadinho de vidro sinterizado na estufa para secar durante 24 horas e, após, pesar para obter seu peso vazio;
- b) Pesar 2 gramas de serragem de madeira absolutamente seca (a.s.), livre de extrativos, e transferir para um erlenmeyer de 250mL;
- c) Adicionar no erlenmeyer com amostra 2 gramas de acetato de sódio e 4 gramas de clorito de sódio;

- d) Em capela de exaustão, acondicionar o erlenmeyer com a mistura em banho-maria, regulado a 70°C, e adicionar 80mL de água destilada quente e 1mL de ácido acético;
- f) Tampar o erlenmeyer com o balão volumétrico de 100mL, colocado invertido, com o objetivo de manter o dióxido de cloro formado preso ao recipiente, e deixar por duas horas no banho-maria;
- g) Repetir o procedimento, adicionando os reagentes químicos (2 gramas de acetato de sódio e 4 gramas de clorito de sódio), totalizando 4 horas de reação;
- h) Transferir o erlenmeyer com a mistura para banho-maria com gelo, resfriando a reação, diminuindo assim a produção de dióxido de cloro;
- i) Filtrar a amostra no cadinho de vidro sinterizado, com o auxílio da bomba de vácuo, e lavar com 1000mL de água destilada morna;
- j) Colocar o cadinho de vidro sinterizado com amostra em estufa regulada a 70°C, e deixar por 8 horas; após, transferir o material para o dessecador e pesar em balança de precisão.

Os procedimentos d), f), h) e j) podem ser conferidos na Figura 31.

Figura 31 – Etapas do processo de obtenção de holocelulose



Fonte: Giesbrecht (2017).

Em que: A = serragem acondicionada em banho-maria; B = serragem em processo de reação com os químicos adicionados; C e D = processo de filtragem da amostra; E = amostra filtrada e seca.

O peso de holocelulose (Ph) é calculado da seguinte forma:

$Ph = (\text{Peso do cadinho de vidro sinterizado} + \text{amostra de holocelulose}) - \text{Peso do cadinho de vidro sinterizado vazio}$

O teor de holocelulose é calculado segundo a Equação 6:

$$H\% = \frac{Ph}{P} \times 100. \quad (6)$$

Onde:

H% = Teor de holocelulose, em porcentagem;

Ph = Peso de holocelulose, em gramas;

P = Peso inicial da amostra de madeira (a.s), livre de extrativos, em gramas.

O teor de holocelulose deve ser corrigido considerando-se o teor de extrativos da amostra, conforme a Equação 7:

$$H_{cor} = H\% \times (100 - TE\%). \quad (7)$$

Onde:

H_{cor} = Teor de holocelulose corrigido, em porcentagem;

H% = Teor de holocelulose, em porcentagem;

TE% = Teor de extrativos, em porcentagem.

8.2.6 Determinação de Alfa-Celulose

Essa análise é realizada segundo a norma TAPPI T203 cm-99 (TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY, 1997a). Os materiais utilizados consistem em: amostra de holocelulose, reagentes químicos (água destilada e hidróxido de potássio -KOH- a 17,5%), almofariz com pistilo, cadinho de vidro sinterizado, capela de exaustão de gases, bomba de vácuo, pipeta de 15mL, kitassato, balança de precisão, dessecador e estufa regulada a 70°C.

Os procedimentos para essa análise consistem em:

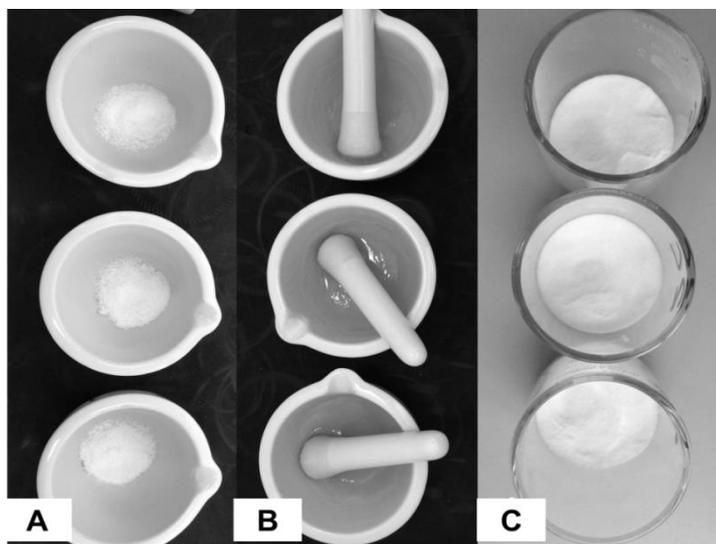
- a) Colocar a amostra de holocelulose e o cadinho sinterizado (para obter seu peso vazio) em estufa regulada a 70°C, durante 24 horas, para secagem;

Observação: utilizar o peso seco da madeira em estufa, em baixa temperatura, para que não ocorra a degradação dos carboidratos;

- b) Pesar 1 grama de amostra de holocelulose (seca em estufa) e transferir para o almofariz;
- c) Adicionar na amostra 15mL de uma solução de KOH 17,5%, deixando reagir por dois minutos, e após triturar o material com o pistilo por mais oito minutos;
- d) Adicionar 40mL de água destilada na mistura e transferir para o cadinho de vidro sinterizado, para filtragem a vácuo, e lavar com 1000mL de água destilada (para neutralizar a amostra);
- e) Inserir o cadinho de vidro sinterizado com amostra em estufa, regulada a 70°C, por um período de 8 horas; após, transferir o material para o dessecador e pesar em balança de precisão;

Os procedimentos a), c), e e) podem ser conferidos na Figura 32.

Figura 32 - Etapas do processo de obtenção da fração alfa-celulose



Fonte: Giesbrecht (2017).

Em que: A = amostra de holocelulose; B = amostra com KOH para maceração; C = amostra de alfa-celulose filtrada.

O peso de alfa-celulose ($P\alpha$) é calculado da seguinte forma:

$$P\alpha = (\text{Peso do cadinho de vidro sinterizado} + \text{amostra de alfa-celulose}) - \text{Peso do cadinho de vidro sinterizado vazio}$$

O teor de alfa-celulose é obtido através da Equação 8:

$$\alpha \% = \frac{P_{\alpha}}{P_h} \times 100. \quad (8)$$

Onde:

$\alpha\%$ = Teor de alfa-celulose, em porcentagem;

P_h = Peso de holocelulose, em gramas;

P_{α} = Peso de alfa-celulose (a.s), em gramas.

O teor de alfa-celulose deve ser corrigido (Equação 6), em função de considerar como 100% a madeira livre de extrativos e lignina.

$$\alpha_{cor} = \frac{H_{cor} \times T_{\alpha}}{100}. \quad (9)$$

Onde:

α_{cor} = Teor de alfa-celulose corrigido, em porcentagem;

H_{cor} = Teor de holocelulose corrigido, em porcentagem;

$T_{\alpha}\%$ = Teor de alfa-celulose, em porcentagem.

Através de uma relação simples, obtém-se o teor de hemiceluloses pela Equação 10:

$$Hem = TH_{cor} - \alpha_{cor}. \quad (10)$$

Onde:

Hem = Teor de hemicelulose (%);

TH_{cor} = Teor de holocelulose corrigido, em porcentagem;

α_{cor} = Teor de alfa-celulose corrigido, em porcentagem.

8.3 CUIDADOS NO LABORATÓRIO

Atividades realizadas em laboratório exigem regras básicas de segurança, pois é um local de trabalho com potencial risco de acidentes, dado à natureza das

substâncias manuseadas no local e também aos equipamentos que são utilizados para as análises.

Devem ser observados os seguintes cuidados: a) uso de EPI's: luvas, óculos quando necessários e jalecos são de uso essencial; b) cabelos, quando compridos, devem ser presos: podem entrar em contato com produtos químicos, com superfícies quentes, ou podem atrapalhar o campo de visão (caso fiquem na frente dos olhos); c) rotular recipientes: todo recipiente que contiver qualquer substância deve ser rotulado indicando a substância, a data e a pessoa que o armazenou; d) não inalar nenhuma substância química: nunca se deve cheirar diretamente o conteúdo de um recipiente; e) todo aparelho deve ficar sob vigilância constante; f) antes de descartar algum material na pia, verifique se o mesmo pode ser descartado dessa forma; g) todas as vidrarias ou materiais utilizados nas análises devem ser descontaminados da maneira correta; h) ao término do trabalho, verifique sempre se os equipamentos encontram-se desligados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ATADANA, F. W. **Catalytic pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin model compounds**. 2010. 156 p. Thesis (Master of Science in Biological Systems Engineering)-Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA, 2010.
- BALBINOT, R. et al. Estoque de carbono em plantações de *Pinus* spp. em diferentes idades no sul do estado do Paraná. **Floresta**, Curitiba, v. 38, n. 2, 2008.
- BURGER, L. M.; RICHTER, H. G. **Anatomia da madeira**. São Paulo: Nobel, 1991.157 p.
- BARRICHELO, L. E. G.; BRITO, J. O. **Química da Madeira**. Piracicaba: ESALQ, 1985. 125 p.
- BROWNING, B. L. *Methods of wood chemistry*. New York: John Wiley, 1967. 384p.
- COLDEBELLA, R. **Caracterização das propriedades químicas e anatômicas e a densidade da madeira de *Maclura tinctoria* (L.) D. DON EX STEUD.** 2016. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal)–Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2016.
- DICK, G. **Fertilização mineral em *Eucalyptus dunnii* Maiden:** efeitos nos estoques dos nutrientes. 2018. 96 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal)–Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2018.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood, Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. New York: Waster & Grugter, 1984, 613 p.
- FOELKEL, C. As fibras dos eucaliptos e as qualidades requeridas na celulose *kraft* para a fabricação de papel. **Eucalyptus Online Book e Newsletter**. 2007. Disponível em: http://www.eucalyptus.com.br/capitulos/PT03_fibras.pdf. Acesso em: 20/04/2019.
- GATTO, A. et al. Estoque de carbono na biomassa de plantações de eucalipto na região centro-leste do estado de Minas Gerais. **Revista Árvore**, Minas Gerais, v. 35, n.4, p.895-905, 2011.
- GIESBRECHT, B. M. **Caracterização tecnológica da madeira de *Acacia mearnsii* de Wild. Para a produção de polpa celulósica kraft.** 2017. 94 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal)–Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2017.
- GOMIDE, J. L. **Tecnologia e Química da Produção de Celulose**. Viçosa: Laboratório de Celulose e Papel, Universidade Federal de Viçosa, 2006. 235 p.
- GUTIÉRREZ, A.; DEL RIO, J. C.; MARTÍNEZ, A. T. Microbial and enzymatic control of pitch in the pulp and paper industry. **Applied Microbiololy Biotechnololy**, n. 82, p. 1005–1018, 2009.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. Sumário executivo 2018. Dados do Relatório Ibá 2018 – Ano-base 2017. São Paulo: Ibá, 2017. Disponível em: <<https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/digital-sumarioexecutivo-2018.pdf>>. Acesso em: 15 jan. 2019.

KADLA, J. F.; GILBERT, R. D. Cellulose structure: a review. **Cellulose Chemical Technology**, Roma, v. 34, n. 3-4, p. 197-2016, 2000.

KLEMM, D.; SCHMAUDER, H. P.; HEINZE, T. Cellulose. In: HOFRICHTER, M.; STEINBÜCHEL, A. **Byopolymers online: Biology, Chemistry, Biotechnology, Applications**. Alemanha: Editora Wiley - VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, cap. 6, 2005. 275 p.

KLOCK, U. et al. **Química da Madeira**. 3. ed. rev. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2005.

JACQUES, I. V. C. **Caracterização Química da Madeira**. 2015. 22 f. Relatório de Estágio (Curso de Engenharia Florestal)–Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2015.

LABORATÓRIO DE CELULOSE E PAPEL – LCP. **Apostila de aula prática de Química da Madeira**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2009.

LOPES, D.; ARANHA, J. Avaliação do conteúdo de carbono na matéria seca de diferentes componentes de árvores de *Eucalyptus globulus* e de *Pinus pinaster*. **Silva Lusitana**, Oeiras, v. 14, n. 2, p. 149 - 154, 2006.

MOKFIENSKI, A. **Importância relativa da densidade básica e da constituição química da madeira de *Eucalyptus spp.* no rendimento, branqueabilidade e qualidade da polpa kraft**. 2004. 153 p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal)-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. 2004.

PEREIRA, J. C. D.; TOMASELLI, I. A influência do desbaste na qualidade da madeira de *Pinus elliottii* Engelm. var. *elliottii*. **Boletim de Pesquisa Florestal**, Colombo, n. 49, p. 61-81, jul./dez. 2004.

PETTERSEN, R. C. The chemical composition of wood. In: ROWEL, R. **The Chemistry of Solid Wood**. Washington, cap. 2, v. 207, 1984, p. 57-126.

PICHELLI, K. **Nanocelulose vegetal é usada no tratamento de queimaduras**. Colombo: Embrapa, 2018. Disponível em:<<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/35311925/nanocelulose-vegetal-e-usada-no-tratamento-de-queimaduras>>. Acesso em: 16 maio 2018.

ROWELL, R. M. **Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites**. New York: Taylor & Francis Group, 2005.

SANTANA, R. C. et al. Alocação de nutrientes em plantios de eucalipto no Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 2723-2733, 2008.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry**: fundamentals and applications. 2. ed. New York: Academic Press, 1993. 293 p.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia Vegetal**. 5. ed. Porto Alegre: Editora Artmed, 2013.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI - T 203 cm-99**: Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp: Standards Regulations and Style Guidelines. Atlanta: TAPPI Press, 1997a.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI - T 204 cm-97**: Solvent extractives of wood and pulp: Standards Regulations and Style Guidelines. Atlanta: TAPPI Press, 1997b.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI - T 210 cm-93**: Sampling and testing wood pulp shipments for moisture. Atlanta: TAPPI Press, 1997c.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI - T 211 om-93**: Ash in Wood, Pulp, Paper, and Paperboard: Combustion at 525°C. Atlanta: TAPPI Press, 1997d.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI - T 222 om-98**: Acid Insoluble Lignin in Wood and Pulp. Atlanta: TAPPI Press, 1997e.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI - T 264 om-88**: Preparation of Wood for Chemical Analysis. Atlanta: TAPPI Press, 1997f.

TURGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; MENDES, L. M. Influência da idade nas características físicoquímicas e anatômicas da madeira de *Eucalyptus saligna*. **Cerne**, Lavras, v. 2, n. 1, p. 83-93, jul./dez. 1996.

WILLE, V. K. D. et al. Composição química da madeira de *Cordia trichotoma* (Vell.) Arráb. ex Steud. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 27, n. 4, p. 1441-1449, 2017.

WISE, L. E. et al. A. Chlorite holocelulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemiceluloses. **Paper Trade Journal**, Nova Iorque, v. 122, p. 35-43, 1946.