

# **Tecnologia de Conversão de Biomassa Vegetal**

**Prof. André Ferraz**

**Profa. Fernanda Machado Mendes**

**Período letivo - 2º semestre 2021**

**– *modo não presencial***

**Departamento de Biotecnologia**

**Escola de Engenharia de Lorena**

## *Aspectos formais*

***LOT2030***

**Tecnologia de Conversão de Biomassa Vegetal**

**Pré-requisito: Química de Biomassa**

**Dados disponíveis no Júpiter-USP**

**Créditos Aula: 3**

**Carga Horária Total: 45 h**

# Objetivo da disciplina

**Introdução à tecnologia de conversão de biomassa vegetal para estudantes de Engenharia Bioquímica, abordando os principais processos tecnológicos do setor e seus métodos de controle que incluem: **celulose e papel**; **derivados de celulose**; energia térmica e carvão vegetal; **frações monoméricas por hidrólise e biorrefinarias****

## *Programa*

**BREVE INTRODUÇÃO SOBRE A DISPONIBILIDADE, ANATOMIA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA BIOMASSA:** tipos de biomassa lignificada, produção por reflorestamento, resíduos agrícolas, características celulares, composição química.

**PRODUÇÃO DE CELULOSE E PAPEL:** mercado mundial de celulose e papel, processos de polpação mecânica, kraft e sulfito, incluindo reações de despolimerização da lignina e degradação de polissacarídeos; braqueamento de pastas celulósicas, incluindo reações de oxidação da lignina; recuperação de inorgânicos e geração de energia; métodos de controle de processo; características físico-químicas e métodos de produção de papel.

*Programa (continuação)*

**PRODUÇÃO DE DERIVADOS DE CELULOSE:** formação do celulosato em meio alcalino, nitrato de celulose, xantato de celulose e a produção de fibras têxteis de "viscose", acetato de celulose, carboximetil celulose, etil e propilcelulose, alongamento da cadeia celulósica com epóxidos.

**CONVERSÃO TÉRMICA E PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL:** secagem da madeira e estabilização dimensional, processos termomecânicos e produção de aglomerados; energia de biomassa vegetal, queima para geração direta de energia; produção de carvão vegetal.

**PRODUÇÃO DE AÇÚCARES E DERIVADOS POR HIDRÓLISE:** hidrólise ácida, pré-tratamento e hidrólise enzimática.

**PROCESSOS INTEGRADOS PARA A CONVERSÃO DE BIOMASSA:** conceitos modernos de bio-refinarias

## **Avaliação**

**A avaliação (devido ao sistema não presencial) será feita por meio de exercícios postados que deverão ser resolvidos e entregues aos professores de acordo com os calendários indicados. Cada exercício contará com o período de uma semana para resolução.**

### ***Critério***

**A nota final (NF) será calculada da seguintes maneira:  $NF=(Ex1+Ex2+Exn)$ . A soma dos exercícios será igual a 10.**

### ***Norma de Recuperação***

**A recuperação será feita por meio de uma prova escrita (PR) e a média de recuperação (MR) será calculada como  $MR=(NF+PR)/2$**

## **Bibliografia**

**Ek M, Gellerstedt G, Henriksson G.**

*Wood Chemistry and Wood Biotechnology (Volume 1);*

*Pulping Chemistry and Technology (Volume 2).*

**Berlin, Walter de Gruyter, 2009;**

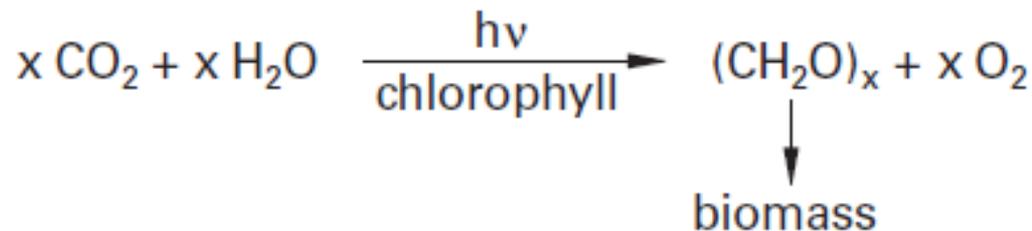
**Fengel D, Wegener G. *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions.*  
Berlin, Walter de Gruyter, 1989**

**Klemm D, Philipp B, Heinze T, Heinze U, Wagenknecht U.  
*Comprehensive Cellulose Chemistry (Volume 2-Functionalization  
of Cellulose).* Weinheim, Wiley, 1998**

# INTRODUÇÃO

## Origem e relevância da biomassa vegetal

Antes de um estudo mais detalhado sobre a conversão da biomassa vegetal, é importante lembrar que os **vegetais são os seres responsáveis pela fixação do Carbono presente na atmosfera na forma de CO<sub>2</sub>. Ou seja, são eles que, através da fotossíntese, convertem o CO<sub>2</sub> em moléculas extremamente complexas como veremos dentro desse curso.**



Na natureza, em algum momento, as moléculas complexas são novamente convertidas em CO<sub>2</sub> e água quer por processos de biodegradação ou pela queima.

Esse ciclo: **CO<sub>2</sub> fixado pelas plantas > CO<sub>2</sub> devolvido por processos degradativos**, representa um processo fundamental para a manutenção da vida no globo terrestre. Sem ele, rapidamente os seres vivos seriam aniquilados.

Nesse curso, veremos que muitas vezes é possível **acelerar esse processo natural**. Ou seja, é possível, por exemplo, simplesmente queimar um pouco de lenha e converter todas as moléculas complexas de um lignocelulósico em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

No entanto, muitas vezes **há processos industriais mais sofisticados** do que a queima. Eles visam **converter as moléculas complexas de um lignocelulósico em produtos de interesse comercial**.

Muitos exemplos do uso da biomassa no dia a dia:

celulose e papel



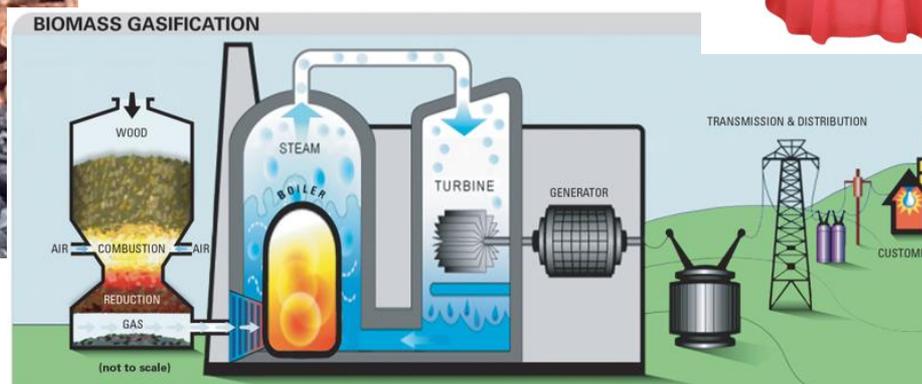
derivados de celulose



carvão  
vegetal



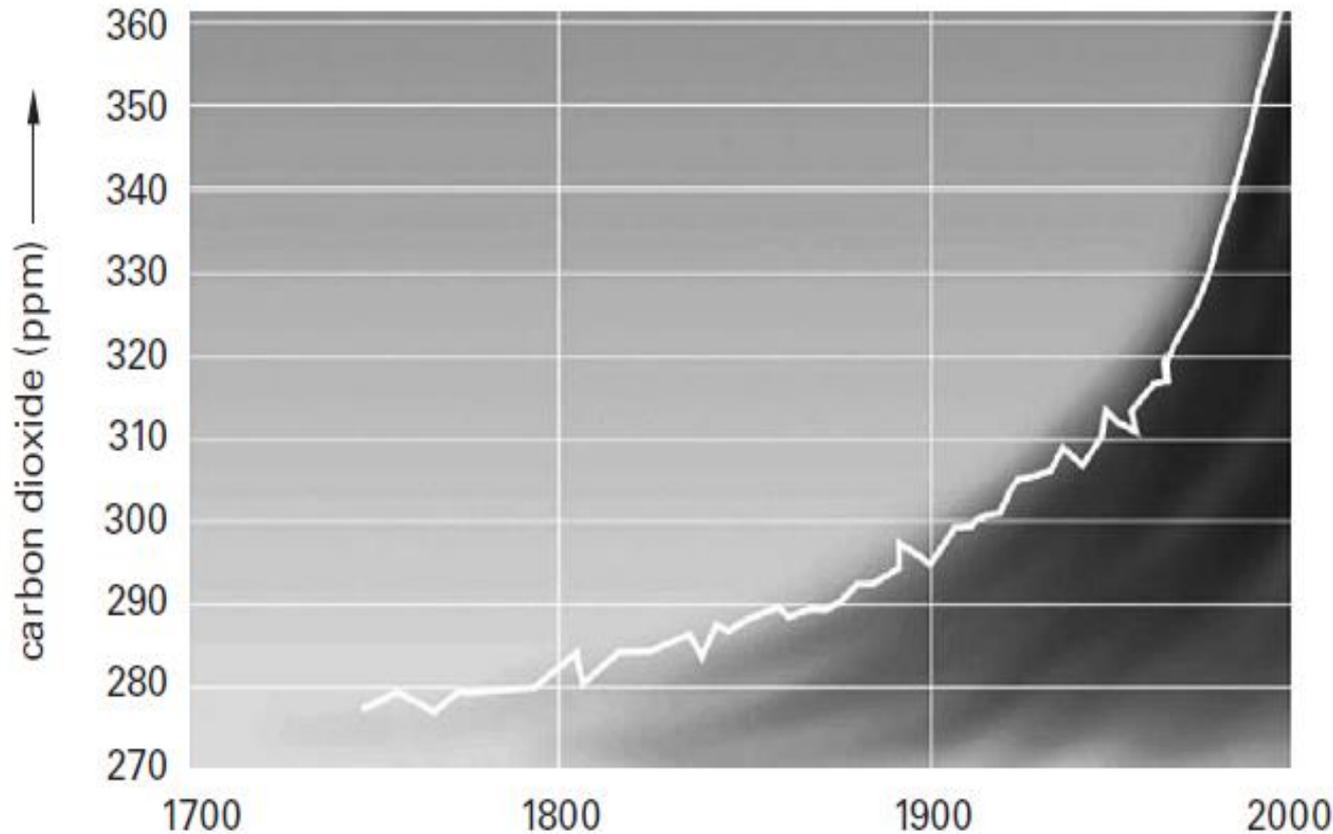
“bio-eletrecidade”



Além desses processos industriais estabelecidos há muito tempo, veremos também outros processos que tem como base a transformação dos componentes da biomassa vegetal em insumos para a indústria química e de alimentos.

## Acúmulo de CO<sub>2</sub> na atmosfera

**Pense:** como as indústrias que processam a biomassa podem contribuir?



**Figure 1.3.** Change in the content of atmospheric carbon dioxide during 250 years. Source: Skogsindustrierna.

# A indústria que processa biomassa tem sido considerada amigável ao ambiente (desde que exista controle de emissões tóxicas)



**Forest Stewardship Council**

**Figure 1.4.** The forestry industry is in balance with nature since wood is a renewable resource and all end products, viz. carbon dioxide and minerals, can be returned to the growing forest. Source: Skogsindustrierna.

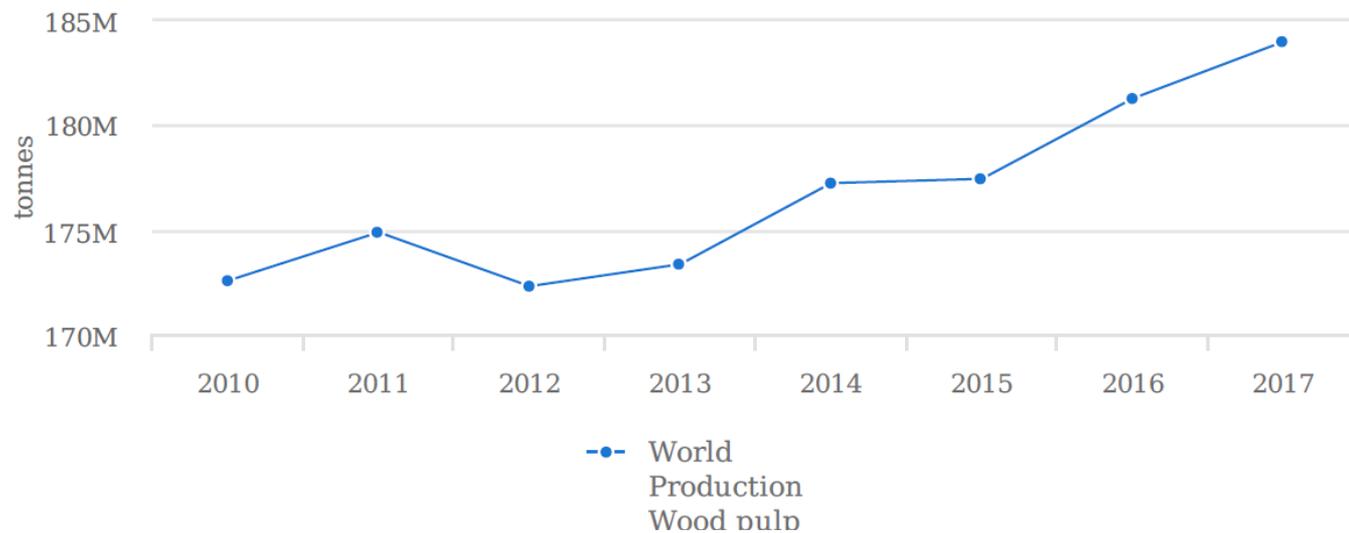
# Produção mundial de polpa (diversos tipos) de madeira

FAOSTAT

<http://www.fao.org/faostat/en/#home>

## Wood pulp + (Total) Production Quantity in World + (Total)

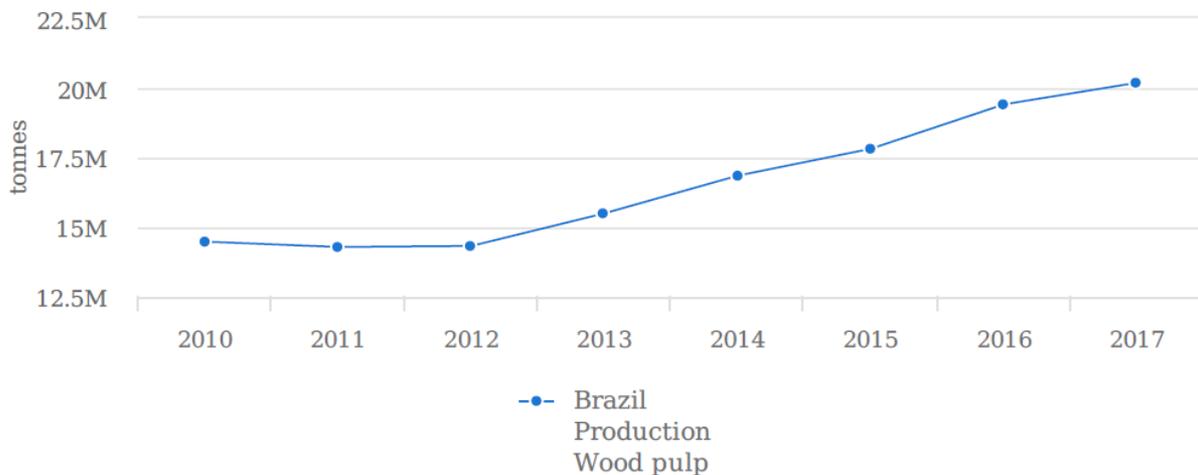
2010 - 2017



## Wood pulp + (Total) Production Quantity in Brazil

FAO (Aug 05, 2019)

2010 - 2017





visite o site da IBÁ e veja novidades do setor

## Multinacional aposta em quesito ambiental e investe R\$ 7 bi em celulose

30 de Julho de 2019

voltar

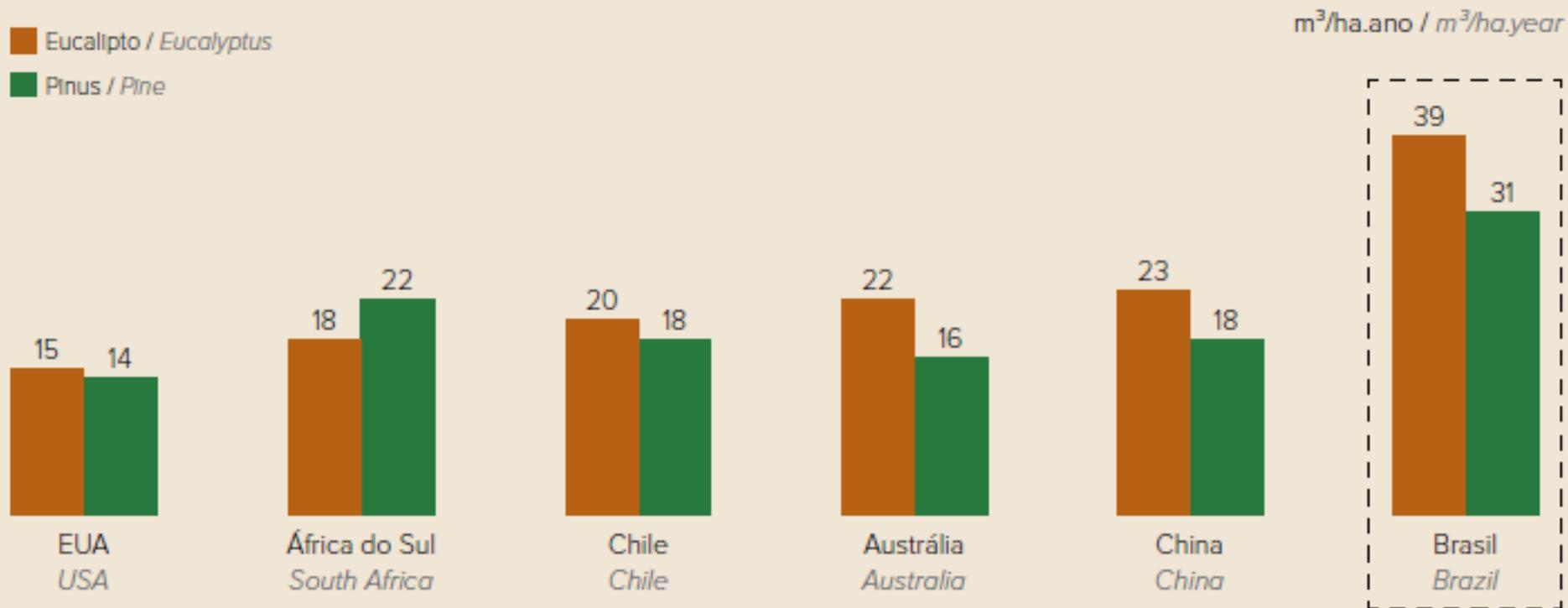


Diante da perspectiva de reaquecimento da economia, o mercado brasileiro de papel e celulose dá sinais de que há espaço para novos projetos. Nesta segunda-feira (29/7), o Grupo Bracell, que faz parte da RGE, sediada em Cingapura, confirmou investimentos de R\$ 7 bilhões para expandir a produção de celulose solúvel, até 2021, em suas fábricas de Lençóis Paulista e Macatuba, no interior de São Paulo. A obra de expansão representa o maior investimento privado no estado dos últimos 20 anos.

“Nossa ambição é ser não só uma das maiores operações de celulose solúvel no mundo, mas também uma das empresas mais responsáveis nos quesitos social e ambiental”, disse Carlos Pastrana, diretor do projeto de expansão. “Além de criar empregos e oportunidades de carreira para milhares de pessoas no Brasil, definiremos os mais altos padrões para o uso sustentável de recursos renováveis”. A ofensiva bilionária da multinacional criará oportunidades de emprego nas cidades próximas: Agudos, Areiópolis, Bauru, Pederneiras, São Manuel, Barra Bonita, Jaú e Igarapu do Tietê.

# Vantagem competitiva de países com **clima adequado** e **tecnologia florestal desenvolvida**

PRODUTIVIDADE FLORESTAL NO BRASIL VERSUS OUTROS IMPORTANTES PLAYERS MUNDIAIS  
FOREST PRODUCTIVITY IN BRAZIL VERSUS OTHER SIGNIFICANT PLAYERS WORLDWIDE

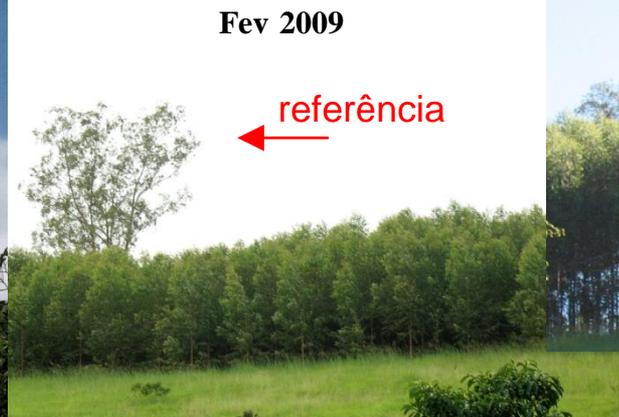
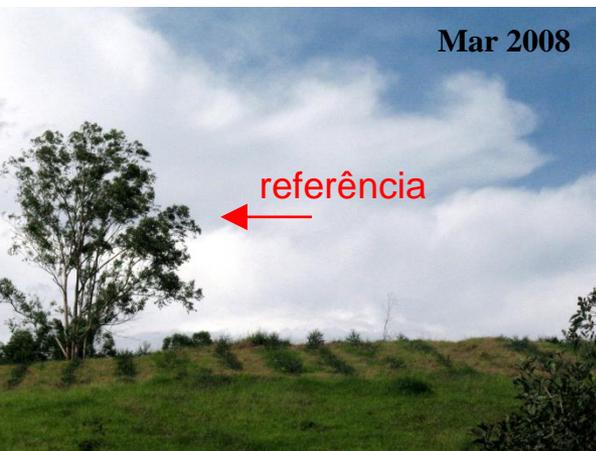


# Eucalipto no Brasil

- Maior produtividade: de **35 para 45-50 m<sup>3</sup>/ha.ano**,  
**chegando a 60 m<sup>3</sup>/ha.ano**
- Madeira de maior densidade  
(*pense em um reator industrial*)

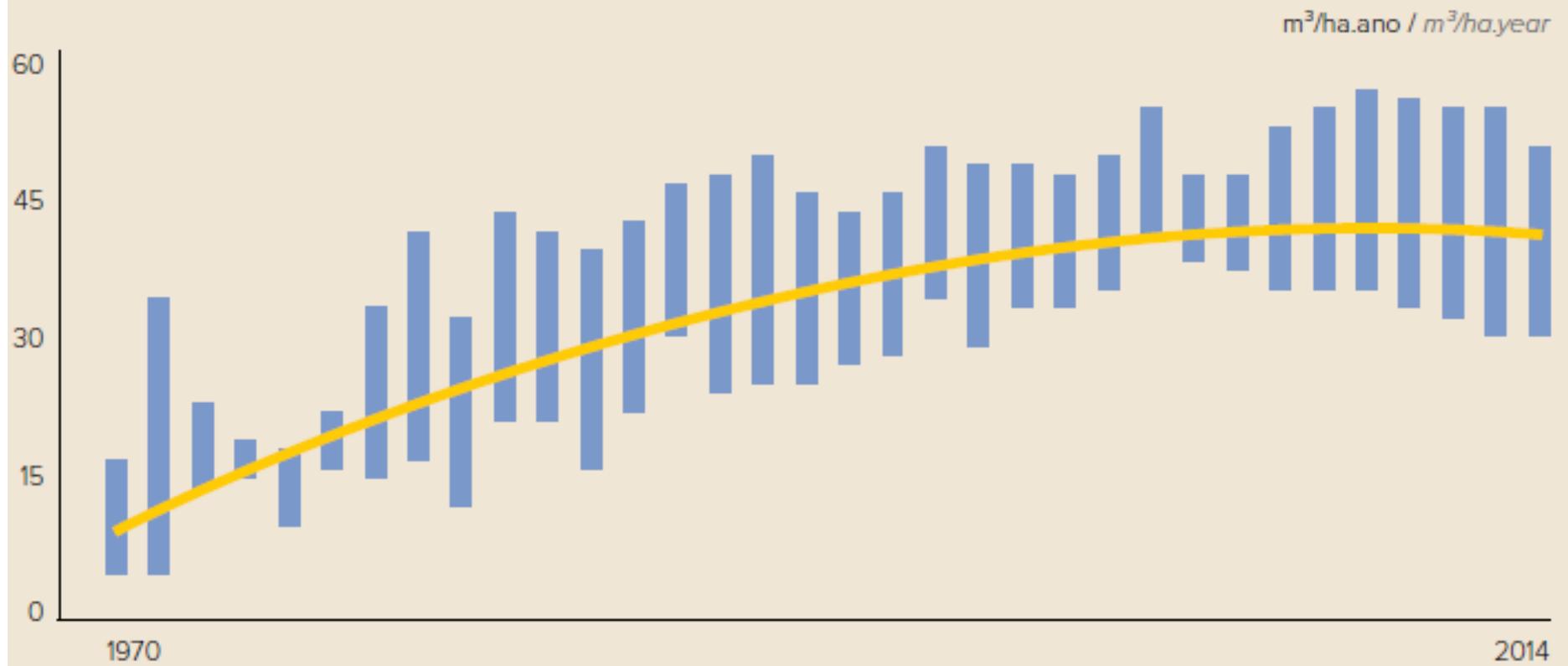
***E. grandis*: 0,35-0,45 g/cm<sup>3</sup> versus**  
**Híbrido *E. urophila* X *E. grandis*: 0,45-0,60 g/cm<sup>3</sup>**

- Madeira com fibras de melhor qualidade
- Maior resistência à seca, frio, solos pobres



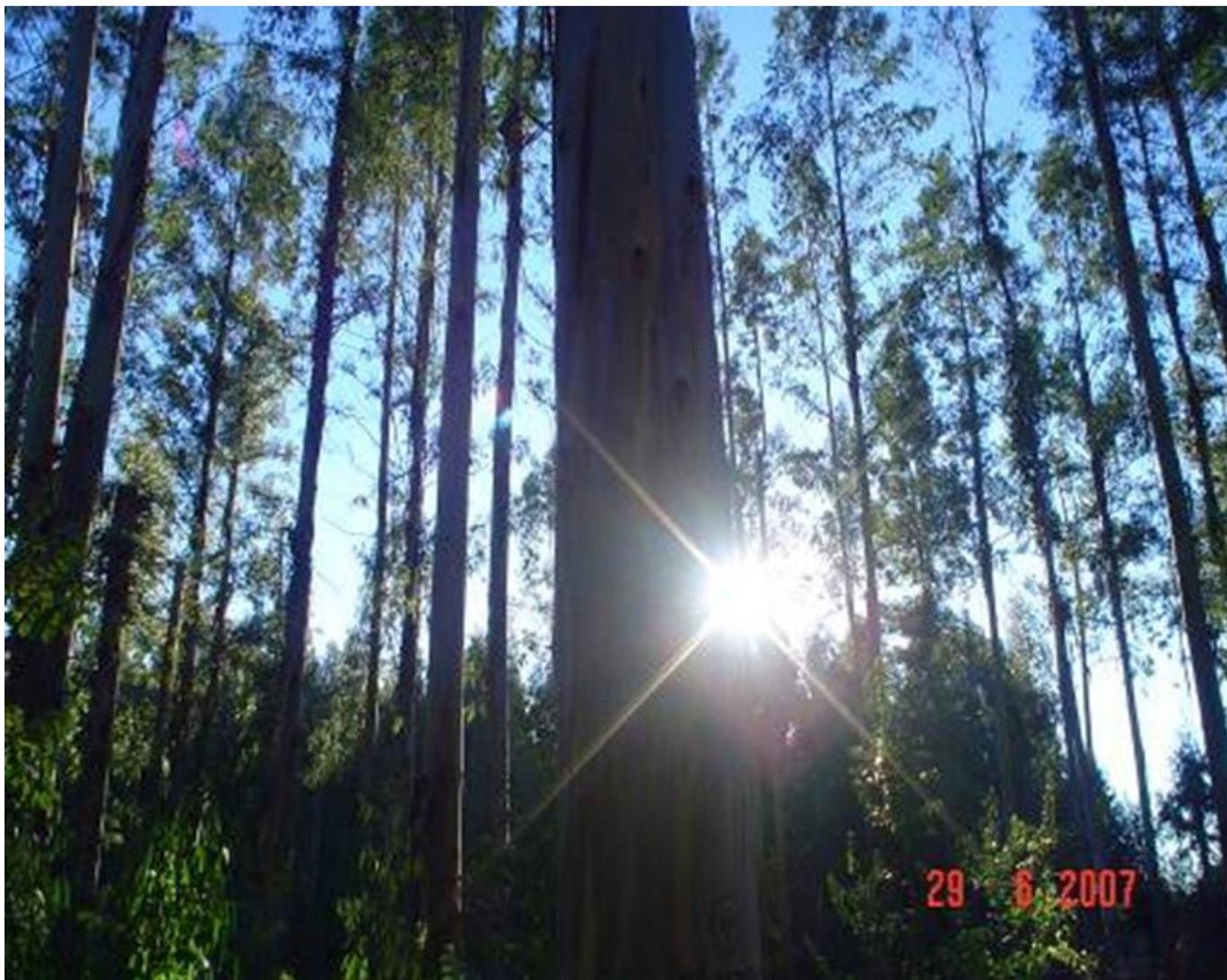
# Tecnologia florestal desenvolvida

EVOLUÇÃO DA PRODUTIVIDADE DO EUCALIPTO NO BRASIL, 1970-2014  
DEVELOPMENT IN EUCALYPTUS PRODUCTIVITY IN BRAZIL, 1970-2014



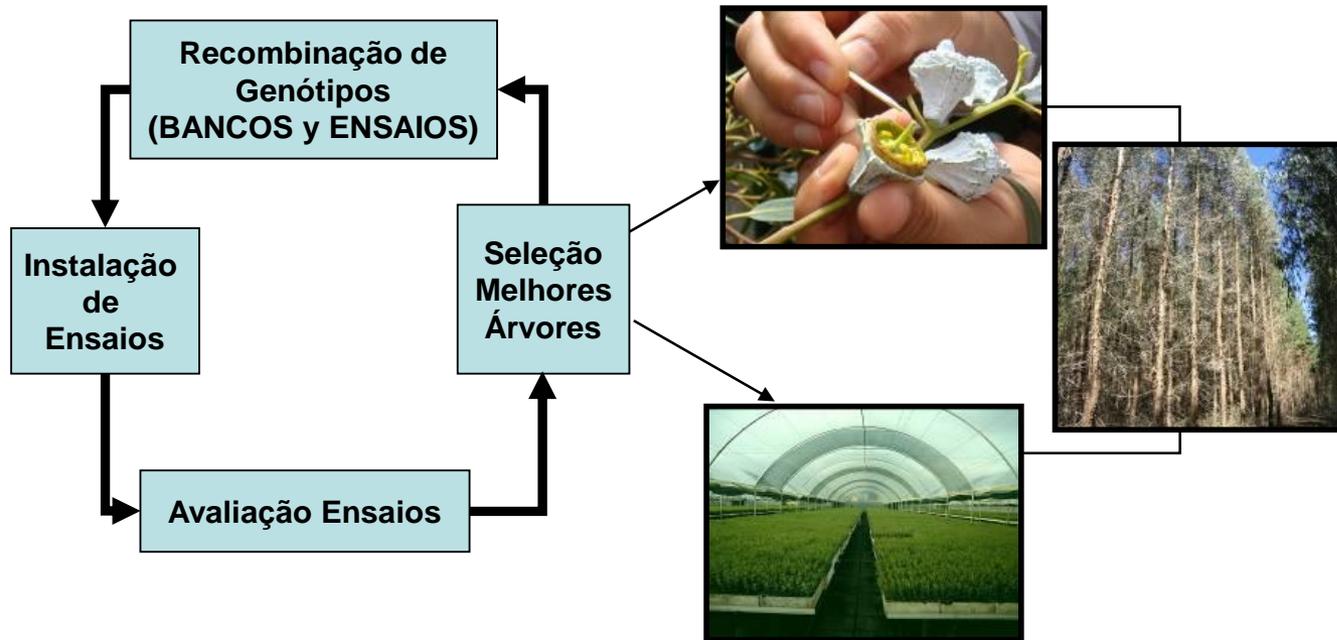
Melhoramento genético tradicional – Seleção de  
árvores de elite

**Tecnologia florestal desenvolvida**



# Ciclo de Melhoramento Genético

## PRODUÇÃO de GENÓTIPOS



# Micropropagação *E. globulus*, *E. nitens* e híbridos.



**Estabelecimento  
(híbridos)**



**Multiplicação  
(*E. nitens*)**

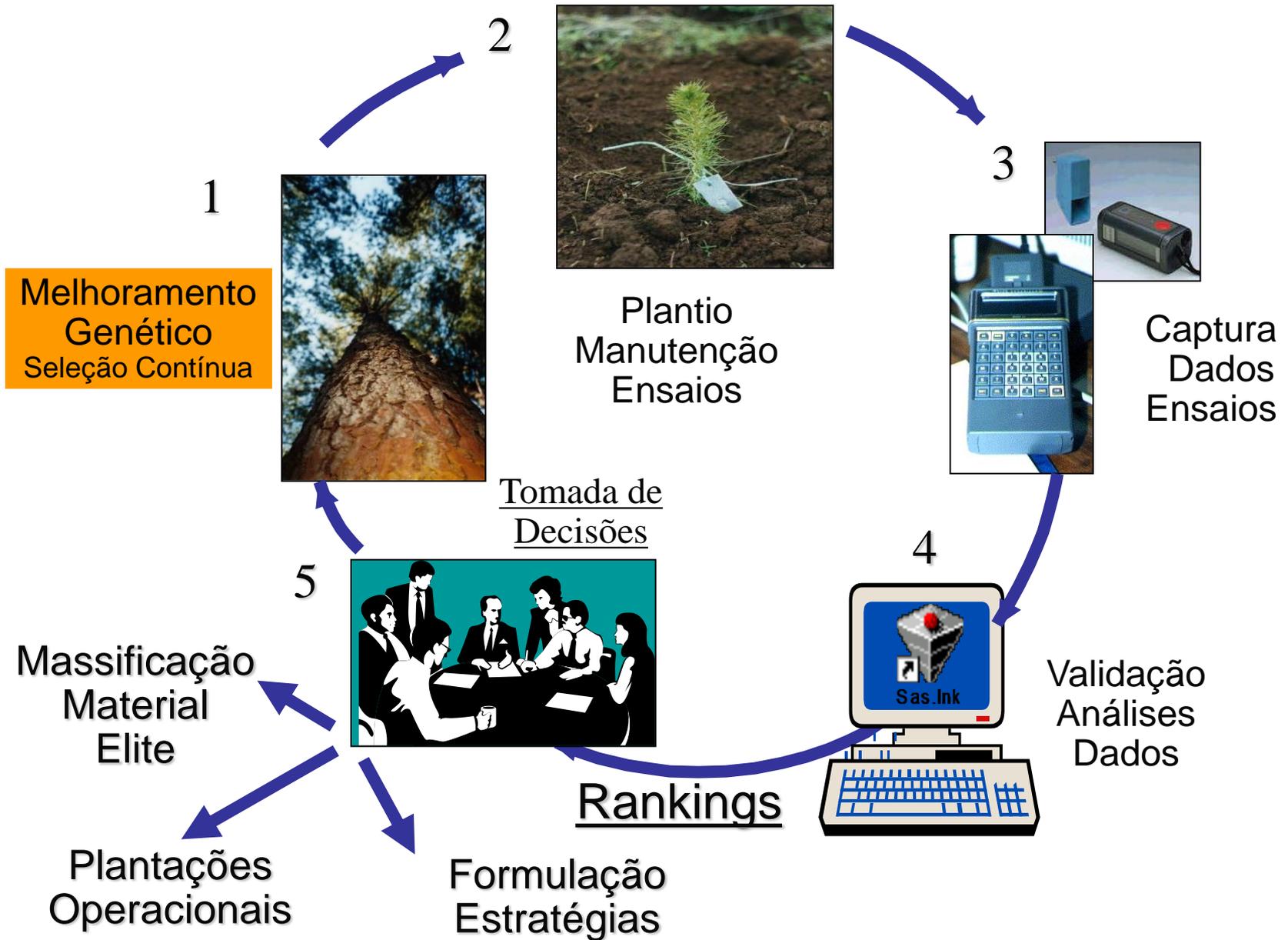


**Alongação  
(*E. globulus*)**

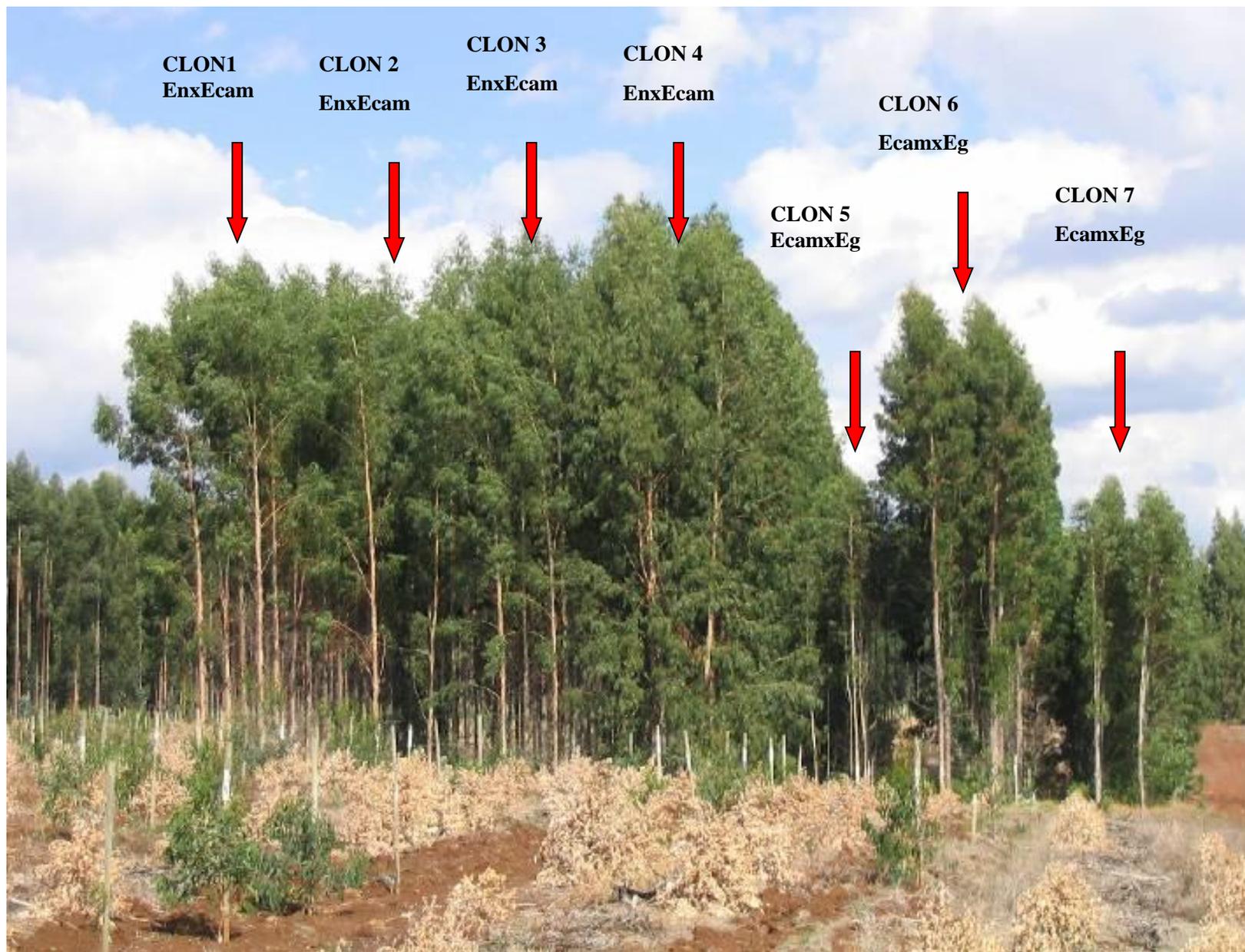


**Aclimação e  
enraizamento  
(*E. globulus*)**

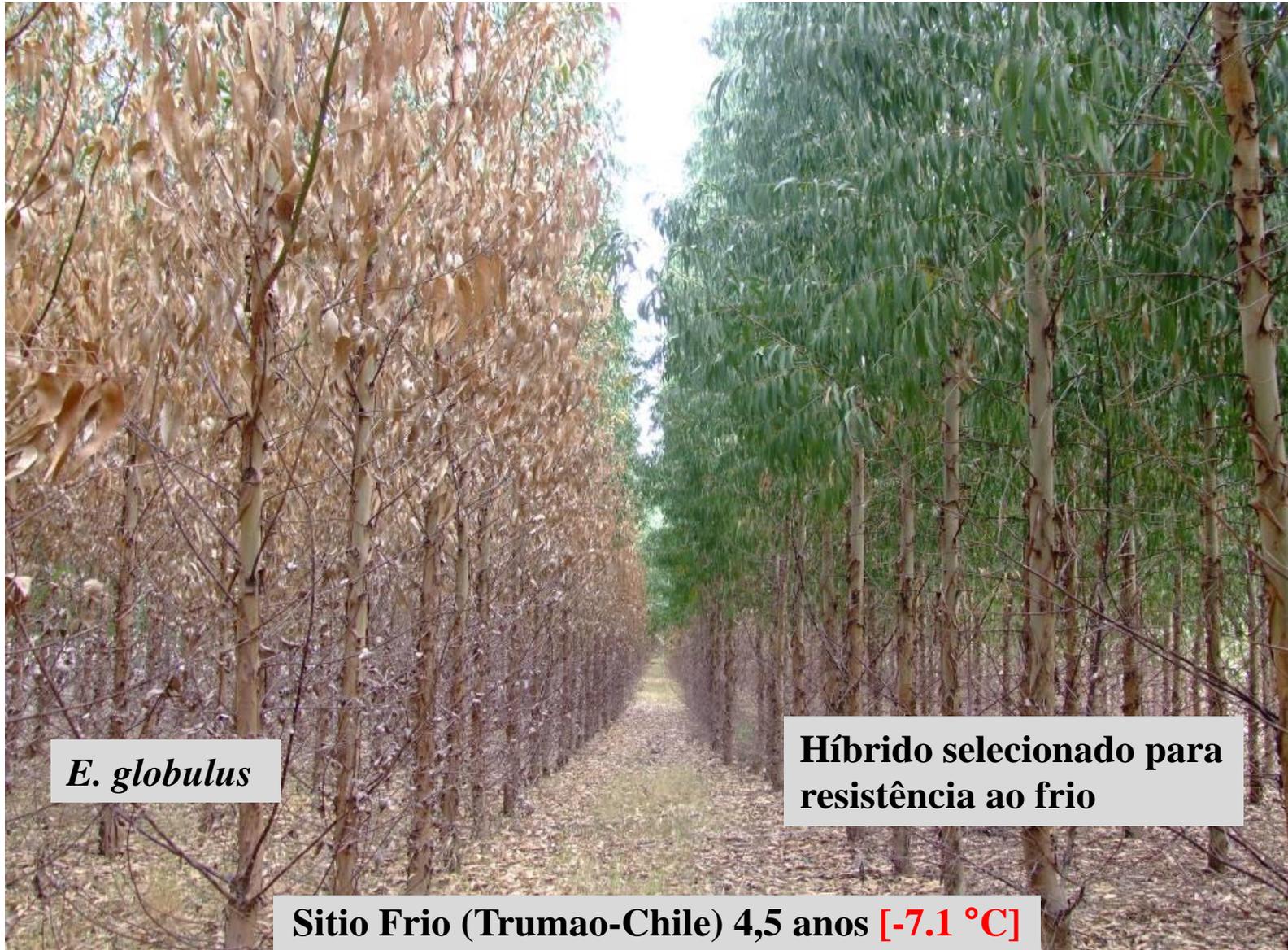
# Ciclo típico de melhoramento genético



# Melhoramento genético tradicional – Híbridos derivados de árvores de elite



# Melhoramento genético tradicional – Híbridos selecionados para características específicas



*E. globulus*

Híbrido selecionado para  
resistência ao frio

Sítio Frio (Trumao-Chile) 4,5 anos [-7.1 °C]

# Programa Clonal

Ano

Nº Candidatos

Prioridade de Seleção

0

2000

1

400

5

40

7

20

8

2

10

1-2

Clones Operacionais

- Enraizamento

- Volume (m<sup>3</sup>/arb)

- **Densidade Básica (Kg/m<sup>3</sup>)**

- Rendimento de Polpação

*Pense em um reator industrial: qual é a importância da densidade da madeira?*

Reator industrial de polpação kraft



*Mínimo de 4 opiniões para prosseguir.....*

# **Mercado do setor de biomassa vegetal**

# Indústria de base >> Escalas enormes

[https://www.youtube.com/watch?v=eA1n\\_dQMXRI#t=99.304369](https://www.youtube.com/watch?v=eA1n_dQMXRI#t=99.304369)



## Área plantada com árvores no Brasil >> fonte de matéria prima para a conversão de biomassa (dados de 2019)



O setor de árvores plantadas tem impacto relevante na economia com faturamento de **R\$ 97,4 bilhões em 2019.**

O setor de árvores plantadas também é responsável por **cerca de 3,75 milhões de empregos diretos, indiretos**

<https://www.iba.org/dados-estatisticos>

## Ibá em números

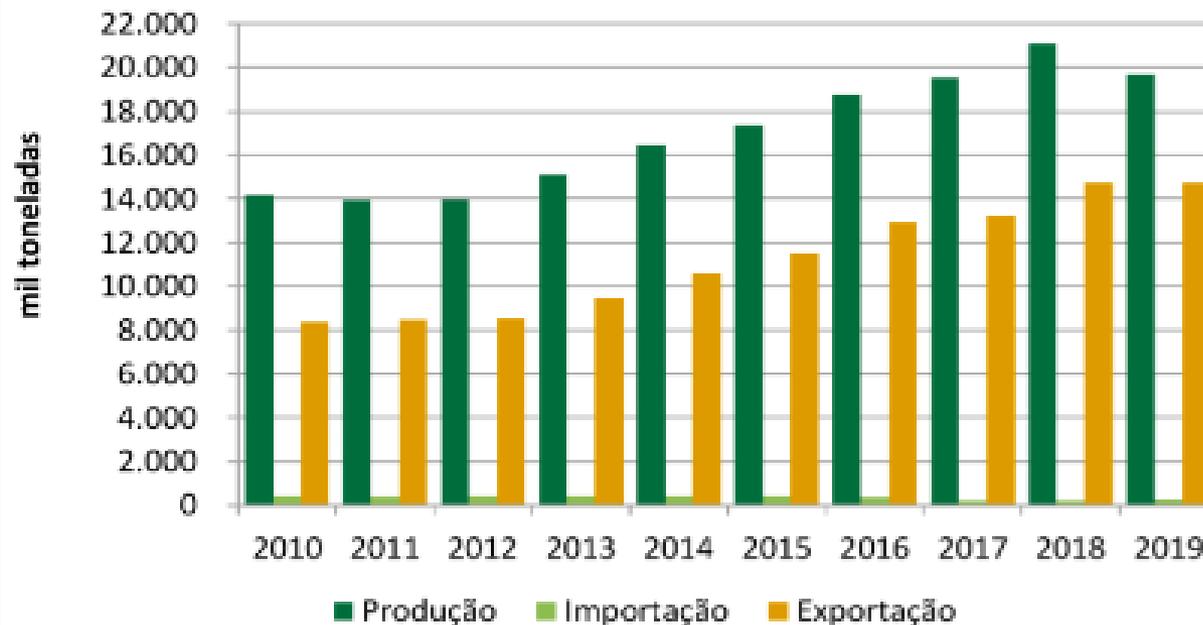
O setor de árvores plantadas tem impacto relevante na economia com representatividade de 6,1% no PIB Industrial.



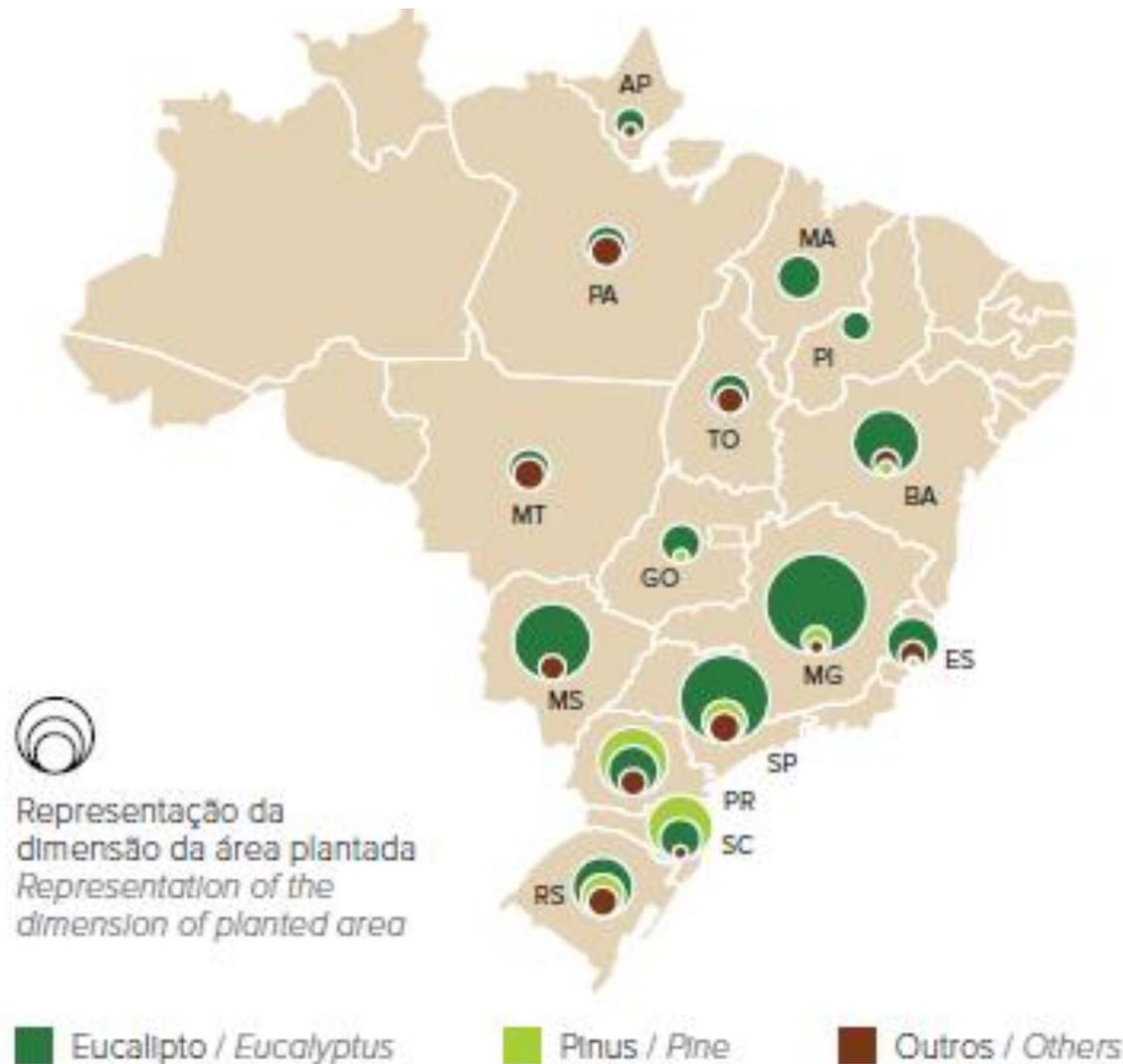
## Celulose - mil toneladas

Ano	Produção	Importação	Exportação
2010	14.164	412	8.375
2011	13.922	392	8.478
2012	13.977	411	8.513
2013	15.127	430	9.430
2014	16.465	416	10.614
2015	17.370	407	11.528
2016	18.773	357	12.901
2017	19.527	211	13.199
2018	21.085	180	14.722
2019	19.691	253	14.726

### Celulose

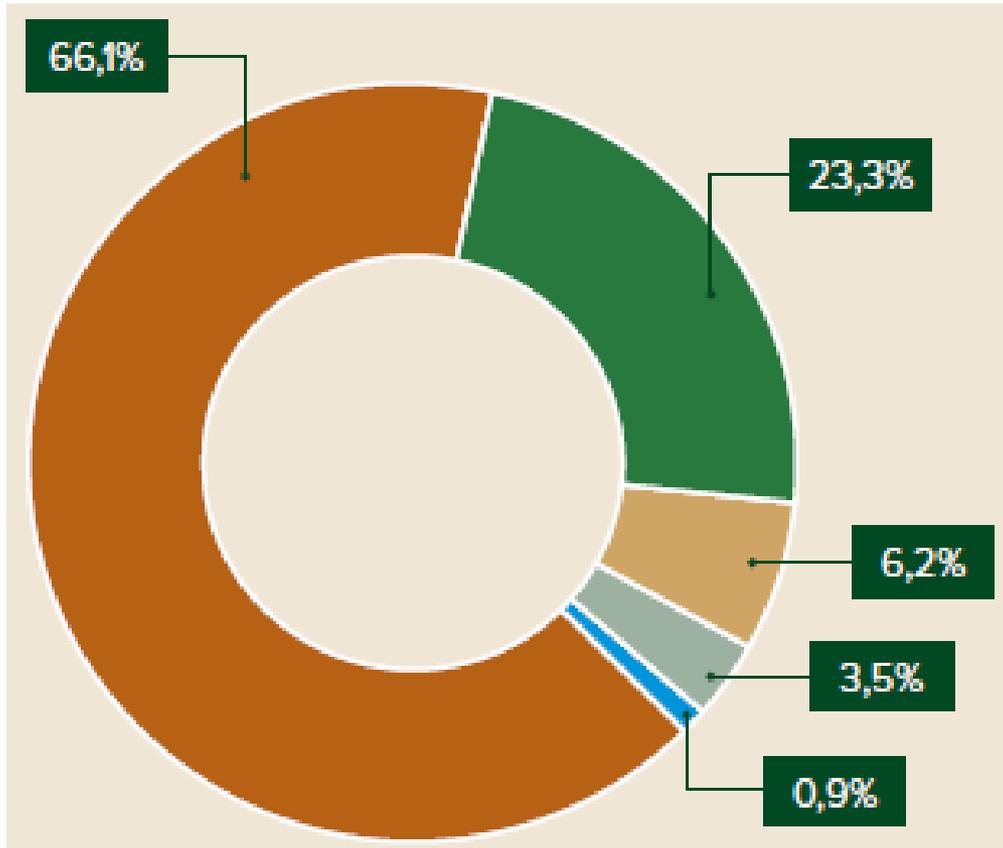


# Origem da matéria prima no Brasil



Representação da dimensão da área plantada  
*Representation of the dimension of planted area*

# Área plantada no Brasil >> fonte de matéria prima para a conversão de biomassa - *distribuição entre setores*



■ Áreas naturais / *Natural areas*  
■ Pastagens / *Pastures*  
■ Agricultura / *Agriculture*

■ Áreas urbanas / *Urban areas*  
■ Árvores plantadas / *Planted trees*

# Empresas do setor

\$\$\$\$



# Setor sucro-energético no Brasil

<http://www.unica.com.br>

visite o site da UNICA e veja novidades do setor



## Moagem de cana-de-açúcar e produção de açúcar e etanol - safra 2020/2021

Estados	Cana-de-açúcar mil toneladas	Açúcar mil toneladas	Etanol (mil m <sup>3</sup> )		
			Anidro	Hidratado	Total
São Paulo	356.508	26.324	5.195	9.232	14.426
<b>Brasil</b>	<b>657.433</b>	<b>41.503</b>	<b>10.647</b>	<b>21.856</b>	<b>32.503</b>



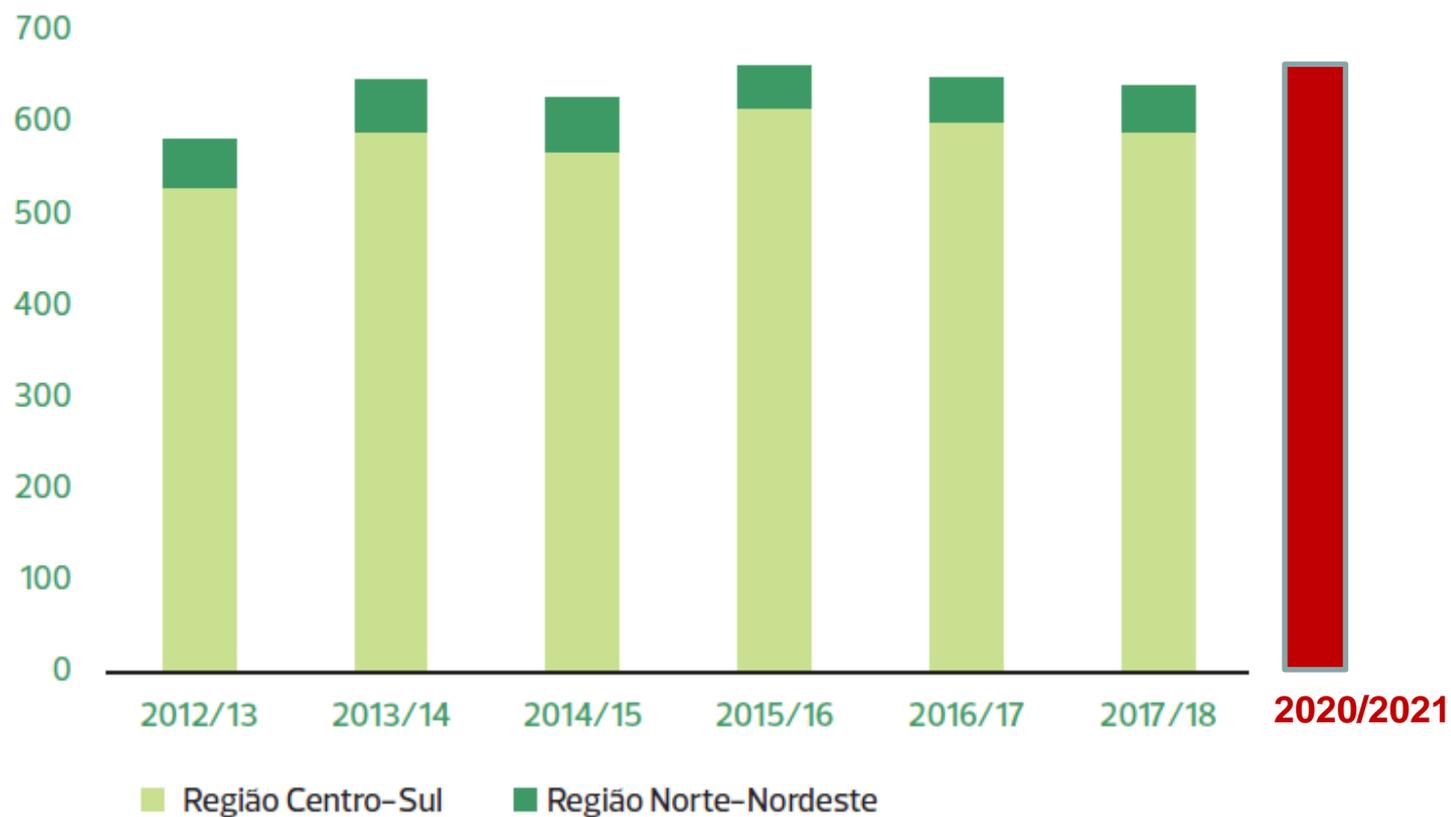
### Comparativo aproximado

R\$ 86 bilhões **SucroEnergético** 8.6% PIB

R\$ 60 bilhões **Árvores** 6.1% PIB

# Produção nacional de cana (mil ton)

Moagem de cana-de-açúcar por região no Brasil (milhões de toneladas)



FONTE:  
UNICA e MAPA

## Produção nacional de bio-eletricidade (Mercado crescente)

Geração de bioeletricidade sucroenergética para a rede, 2012-2018, Brasil (TWh)



**FONTE:**  
CCEE (2018)

Tabela 4: Participação das variedades de cana desenvolvidas por cada uma das organizações.

Organizações	Participação de mercado
Ridesa	62 %
CTC	33,8%
IAC	0,9 %
Canavialis	0,01 %
Outras	3,3 %



# Empresas do setor \$\$\$\$



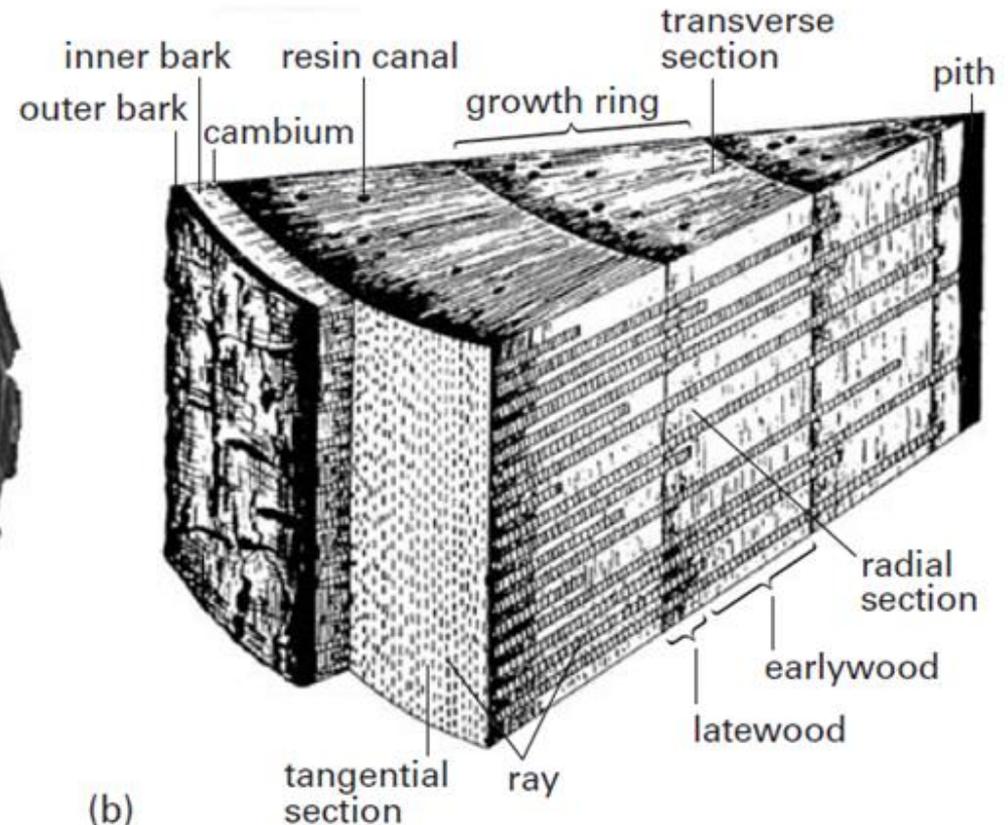
 adecoagro	 AGUA BONITA	 AGUAS ANHEMO	 atvos
 b	 Usina Batatais	 USINA BATATAIS S.A.	 biosev
 BUNGE	 Cerradinho S/A	 ELFALCO S.A.	 cocal
 COPCO-EMTEL	 Colombo	 COPERSUGAR	 SJE ESTRA
 rcmle	 E	 GLENCAVE	 Usina Granetti
 Usina Itaipava	 na nardini	 Petro Agrícola S.A.	 Usina Picançopolis
 raízen	 URP S/A	 USINA SANTA ANA S.A.	 SANTA CRUZ
 USL	 São Martinho	 Tereos	 GRUPO M&L

# Noções básicas sobre anatomia e composição química da biomassa vegetal lignificada (*revisão*)

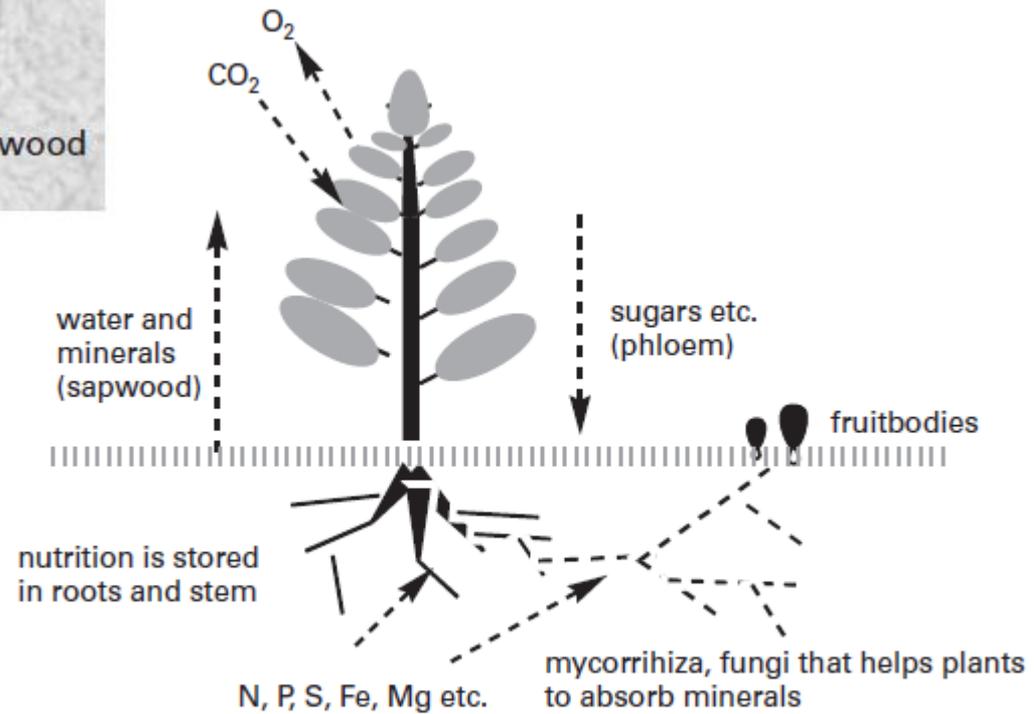
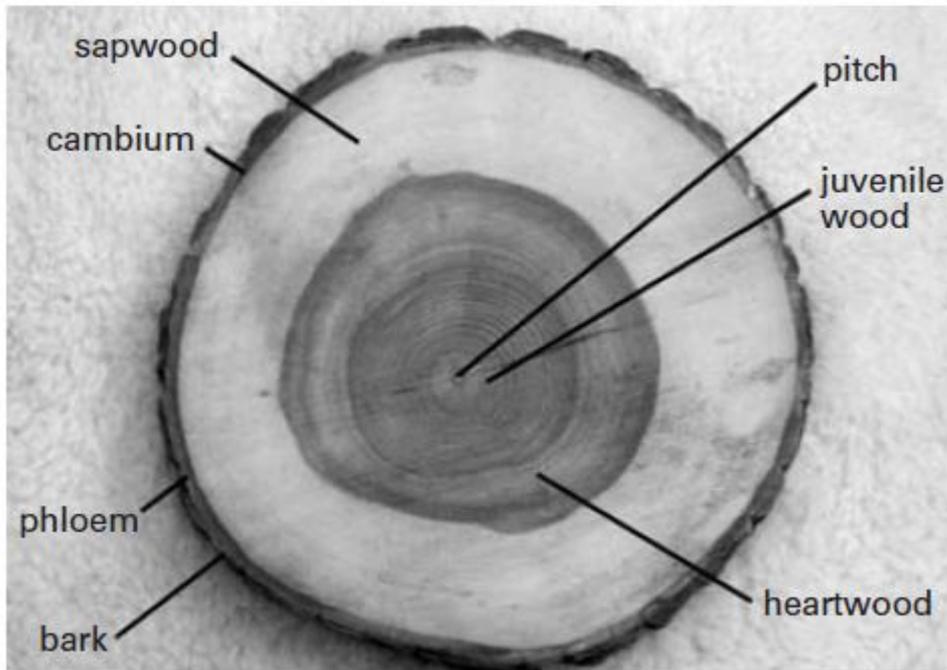
Em termos anatômicos, as madeiras de **coníferas se mostram as mais simples, como ilustra a figura abaixo**



(a)



(b)



**Figure 2.15.** Schematic presentation of flows in a tree.

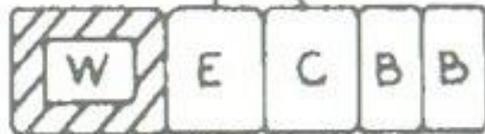
# Cell formation and cell wall components deposition during **wood** growth



**C** >> fusiform cell in the cambium

**B** >> bark cell

**W** >> xylem cell

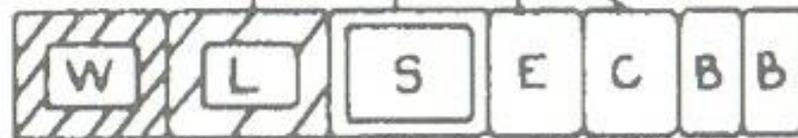
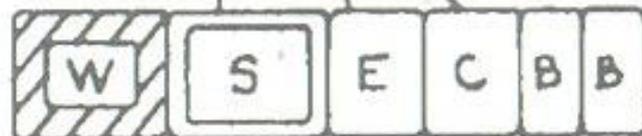


**Growing steps:**

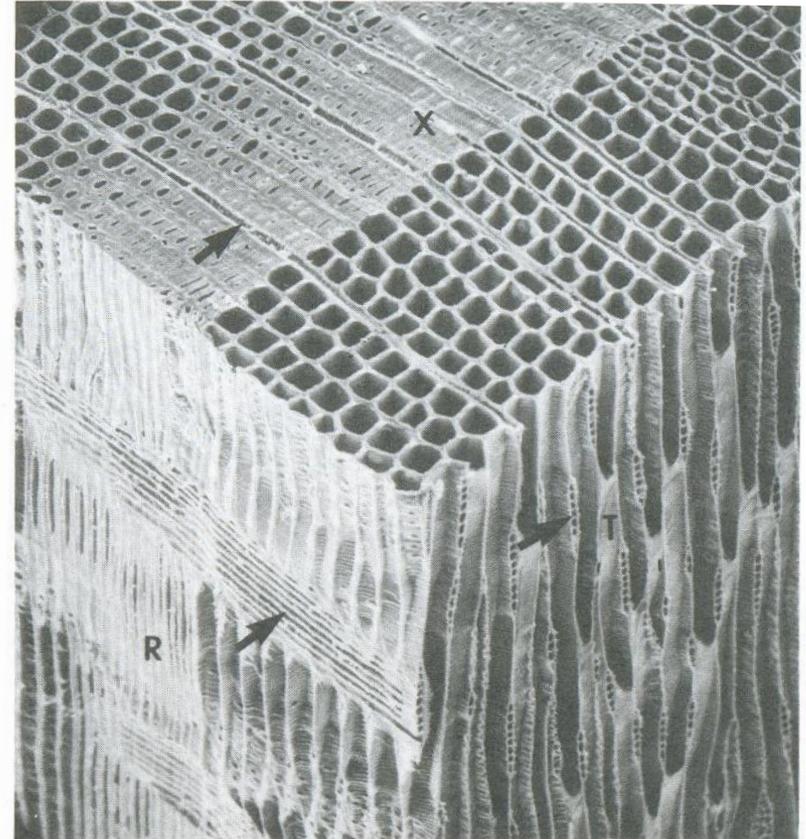
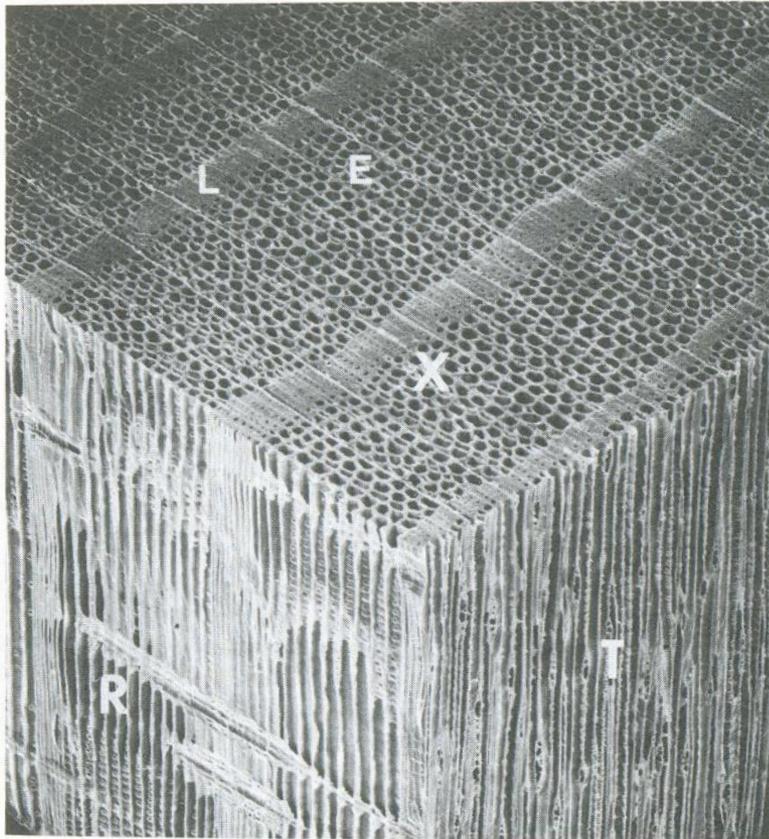
**E**: elongation

**S**: thickening of the cell wall

**L**: lignification of the cell wall



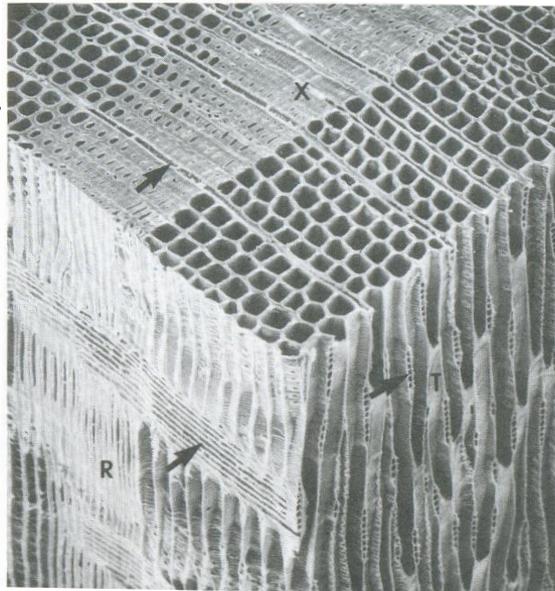
# Cell distribution in the xylem of **conifer** wood



(X) corte transversal, (T) corte tangencial e (R) corte radial.  
(E) representa células juvenis - crescimento rápido e (L) células tardias -  
crescimento lento. As setas indicam as células que compõem o raio

# Tabela 1. Tipos de células em madeiras de coníferas

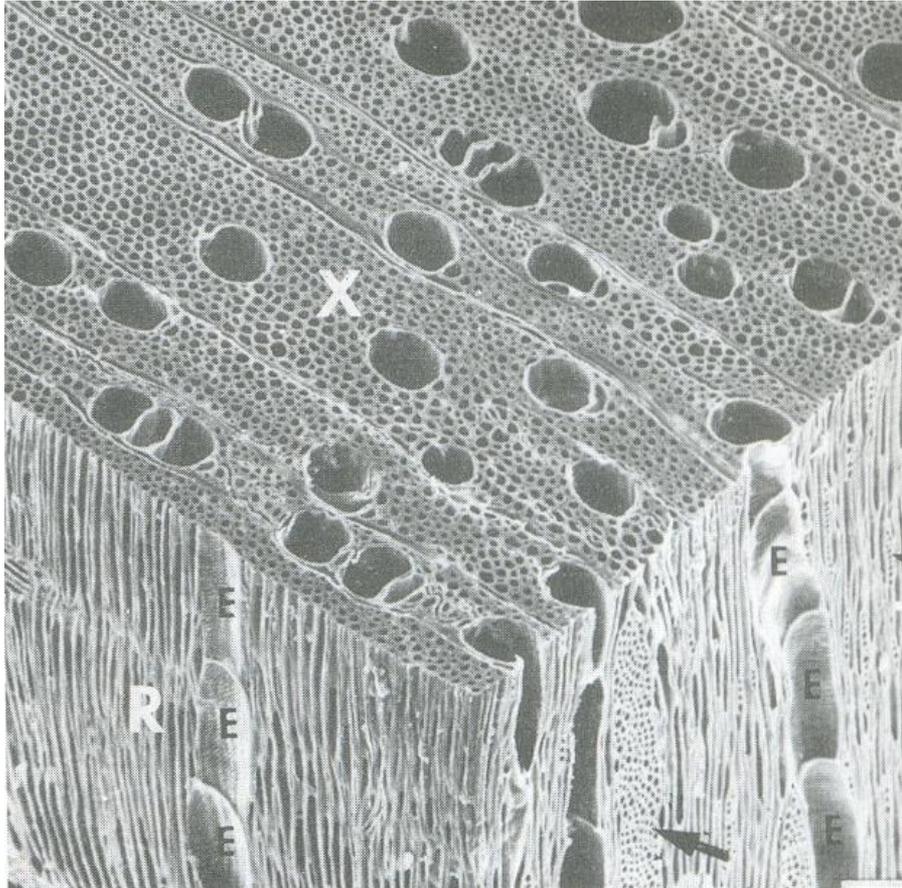
Longitudinais	Transversais
<p data-bbox="59 272 875 396"><i>A. Função de suporte ou condução ou ainda ambos</i></p> <ol data-bbox="59 439 581 572" style="list-style-type: none"><li data-bbox="59 439 581 486">1. Traqueídeos longitudinais</li><li data-bbox="59 522 510 572">2. Traqueídeos fibrilares</li></ol>	<p data-bbox="1045 272 1856 396"><i>A. Função de suporte ou condução ou ainda ambos</i></p> <ol data-bbox="1045 439 1456 486" style="list-style-type: none"><li data-bbox="1045 439 1456 486">1. Traqueídeos do raio</li></ol>
<p data-bbox="59 611 741 658"><i>B. Função de secreção ou estocagem</i></p> <ol data-bbox="59 694 556 826" style="list-style-type: none"><li data-bbox="59 694 556 741">1. Parênquima longitudinal</li><li data-bbox="59 776 421 826">2. Células epiteliais</li></ol>	<p data-bbox="1045 611 1727 658"><i>B. Função de secreção ou estocagem</i></p> <ol data-bbox="1045 694 1450 826" style="list-style-type: none"><li data-bbox="1045 694 1450 741">1. Parênquima do raio</li><li data-bbox="1045 776 1406 826">2. Células epiteliais</li></ol>



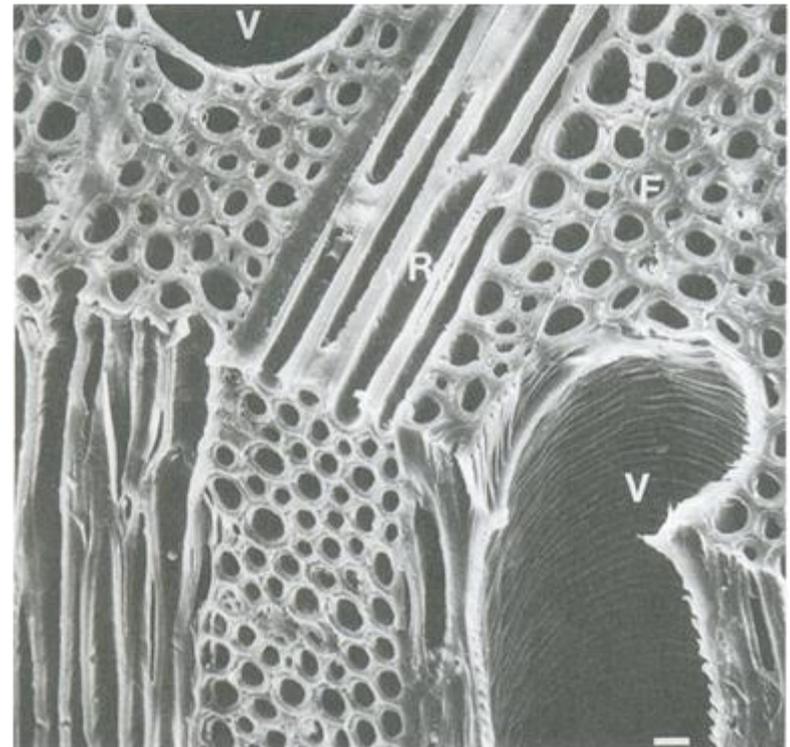
**Table 3.2.** Length and width of typical softwood tracheids.

Wood Species	Tracheid length (mm)		Tracheid width ( $\mu\text{m}$ )	
	Mean	Range	Mean	Range
Norway spruce ( <i>Picea abies</i> )	3.4	1.1–6.0	31	21–40
Scots pine ( <i>Pinus sylvestris</i> )	3.1	1.8–4.5	35	14–46
Redwood ( <i>Sequoia sempervirens</i> )	7.0	2.9–9.3		50–65

As madeiras de **folhosas**, apresentam uma diversidade celular um pouco mais ampla e contém vasos, além das fibras, e também um número expressivo de células orientadas transversalmente ao eixo de crescimento da árvore.



## Cell distribution in the xylem of **angiosperm** wood



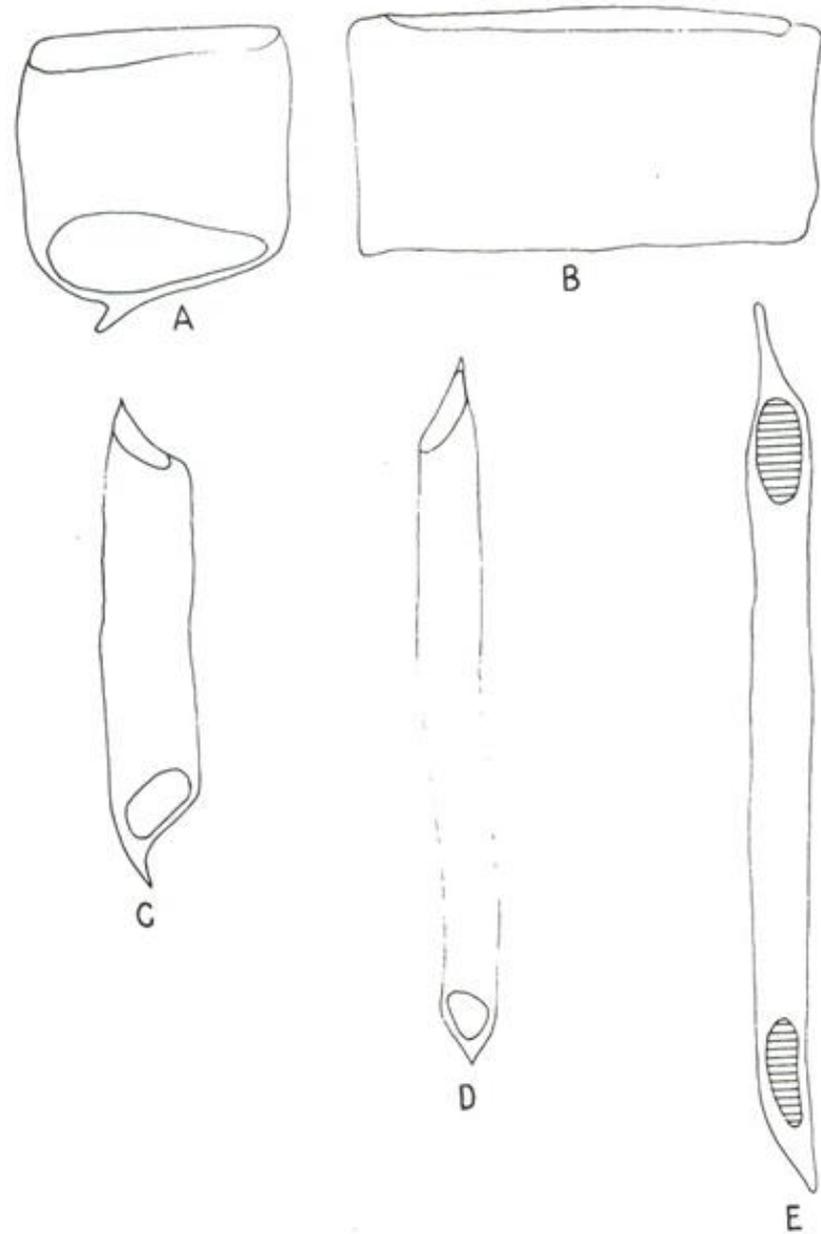
(X) corte transversal, (R) corte radial e (T) corte tangencial.

(E) indica os elementos de vaso que conectados formam um "tubo" denominado vaso com a função essencial de conduzir líquidos

**Tabela 2. Tipos de células em madeiras de folhosas**

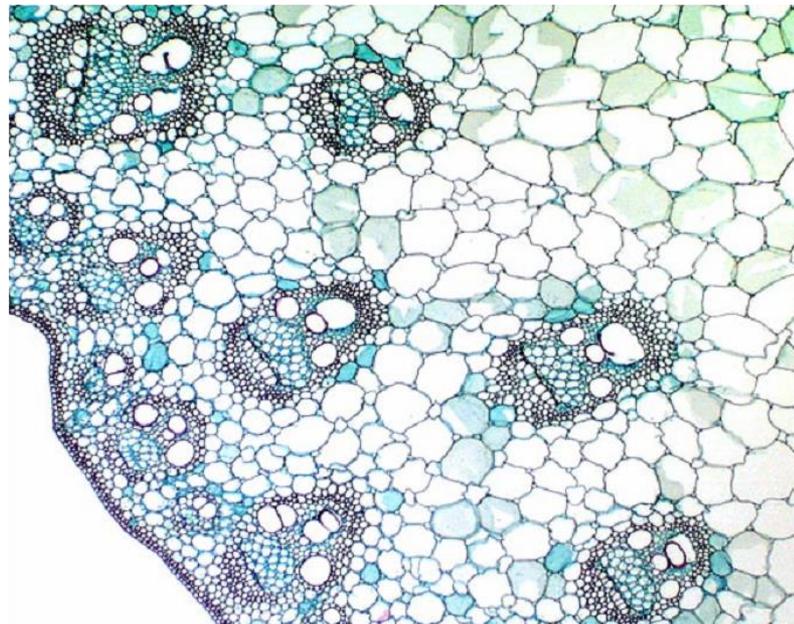
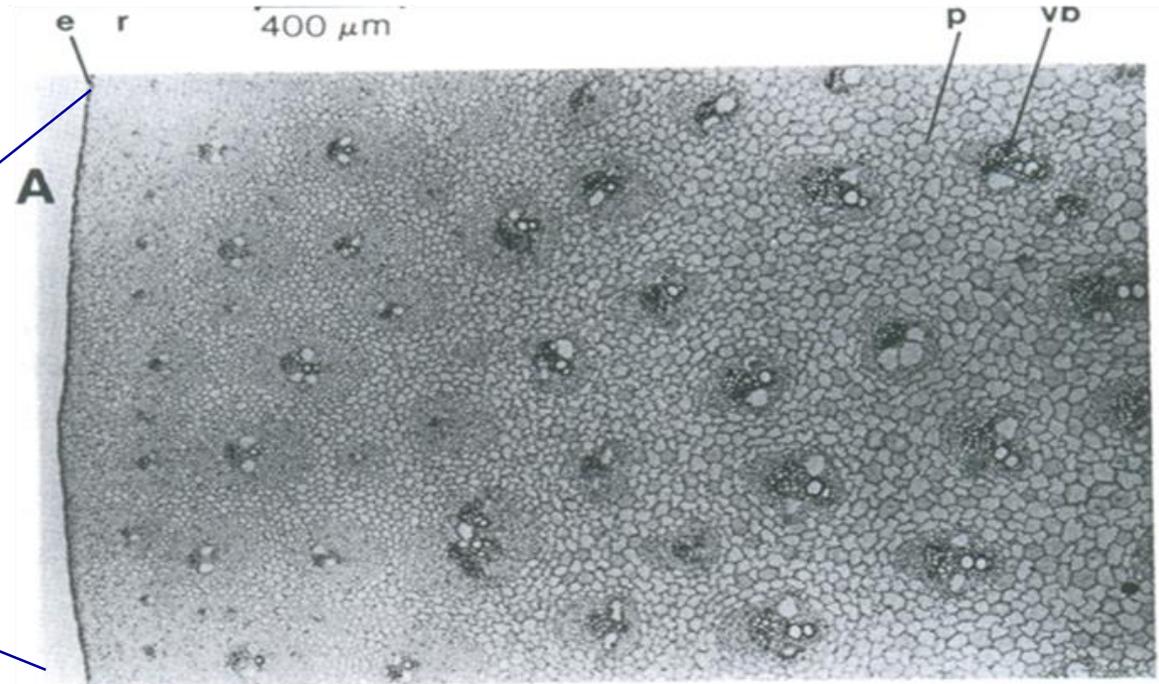
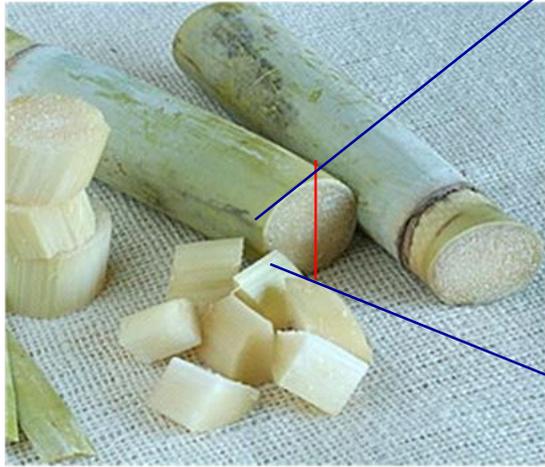
<b>Longitudinais</b>	<b>Transversais</b>
<p>A. <i>Função de suporte ou condução ou ainda ambos</i></p> <ul style="list-style-type: none"><li>1. Elementos de vasos</li><li>2. Fibras</li><li>3. Traqueídeos</li></ul>	<p>A. Função de suporte ou condução ou ainda ambos</p> <ul style="list-style-type: none"><li>1. Não há</li></ul>
<p>B. Função de estocagem</p> <ul style="list-style-type: none"><li>1. Parênquima longitudinal</li></ul>	<p>B. Função de estocagem</p> <ul style="list-style-type: none"><li>1. Parênquima do raio</li></ul>

# Dimensões proporcionais em células de angiospermas

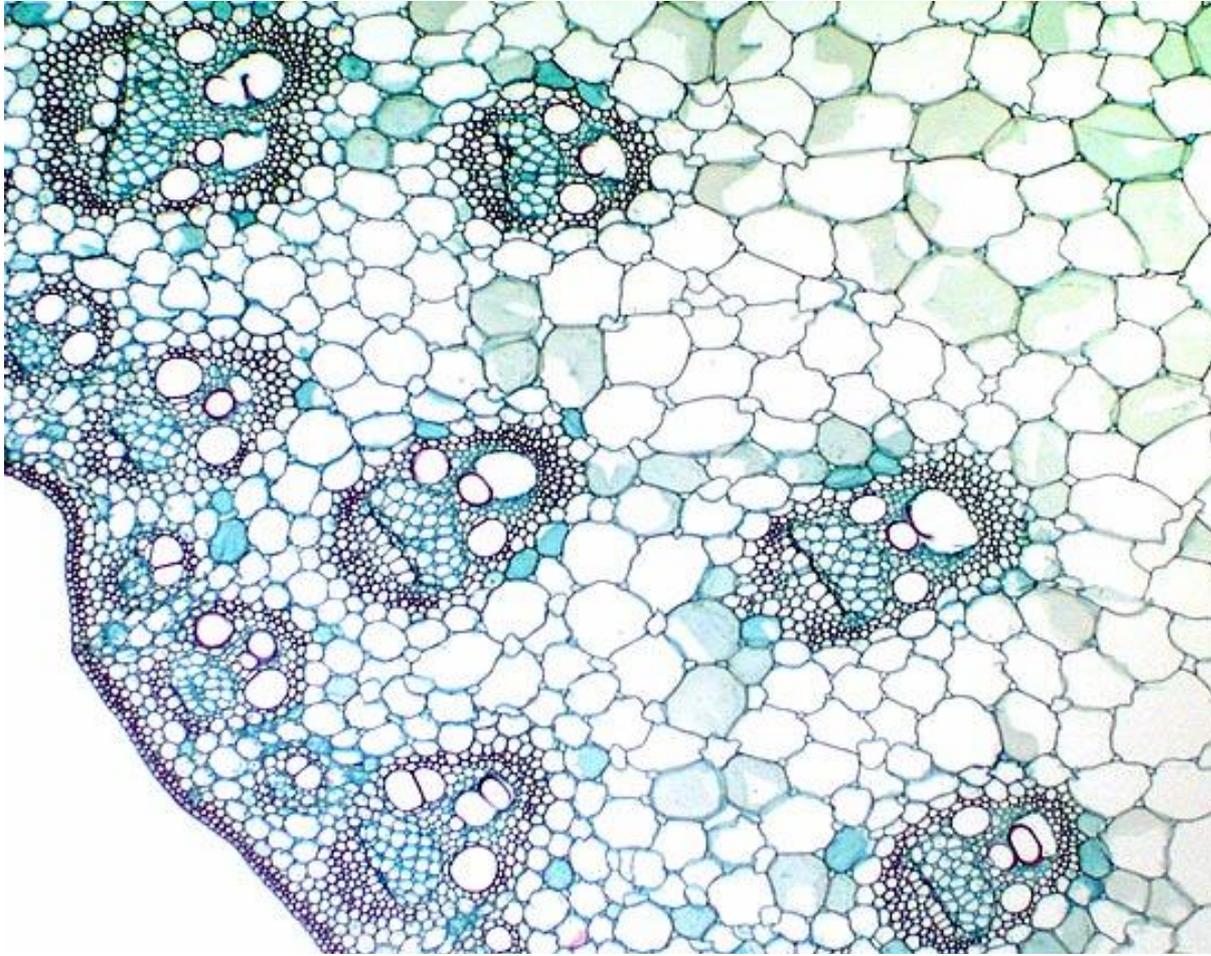


**Table 3.6.** Length and width of Scandinavian hardwood libriform fibres (Ezpeleta and Simon, 1970).

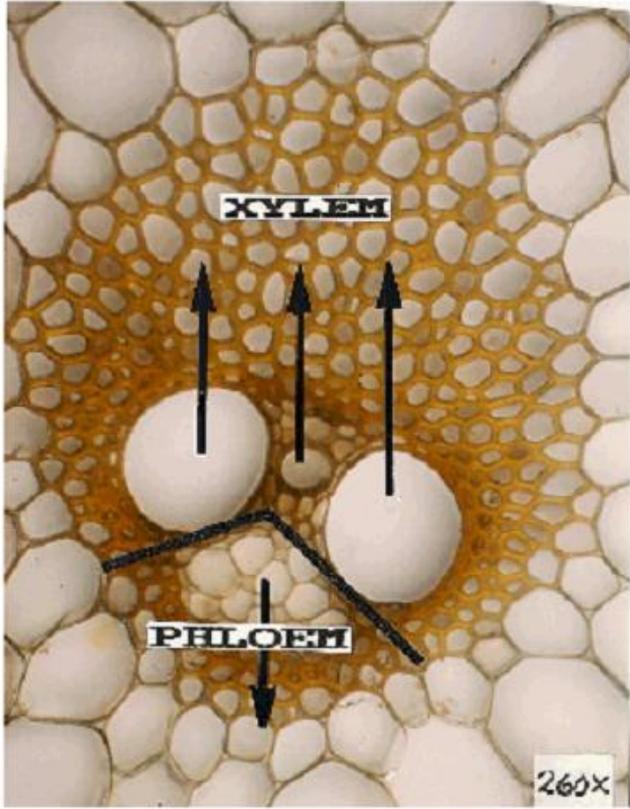
Wood species	Fibre length (mm)		Fibre with ( $\mu\text{m}$ )	
	Mean	Range	Mean	Range
Birch ( <i>Betula verrucosa</i> )	1.3	0.8 – 1.8	25	18 – 36
Beech ( <i>Fagus sylvatica</i> )	1.2	0.5 – 1.7	21	14 – 30
Ash ( <i>Fraxinus excelsior</i> )	0.9	0.4 – 1.5	22	12 – 32



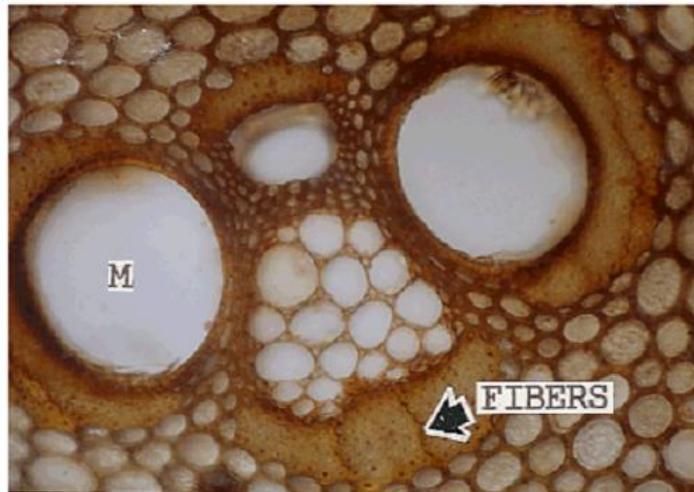
# Anatomia em gramíneas



*Grass non-wood*



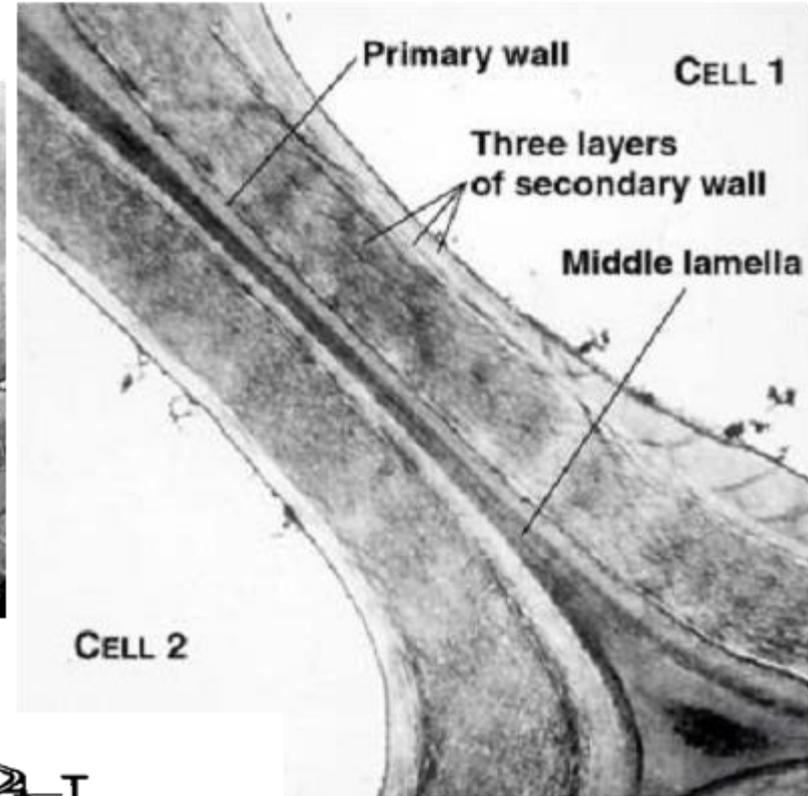
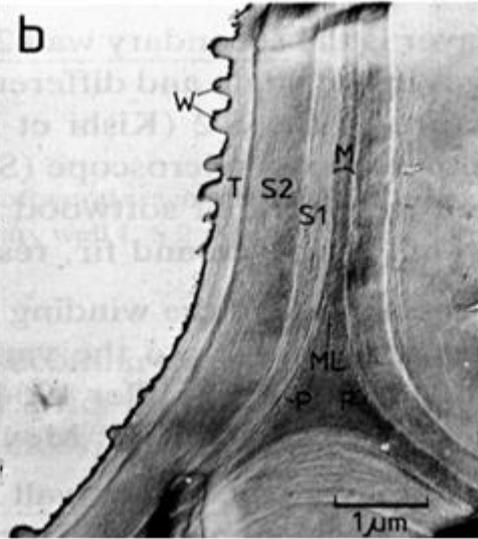
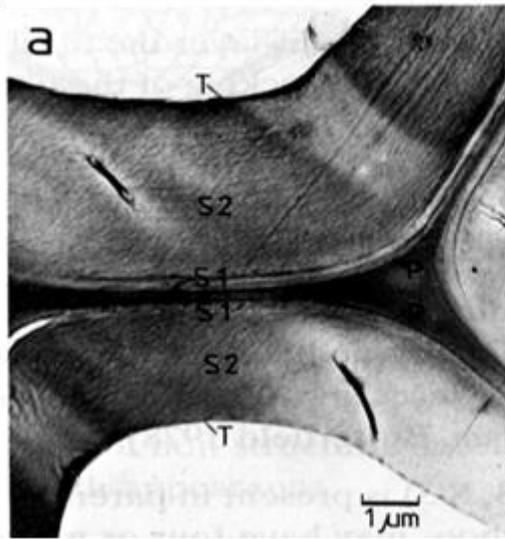
Cana



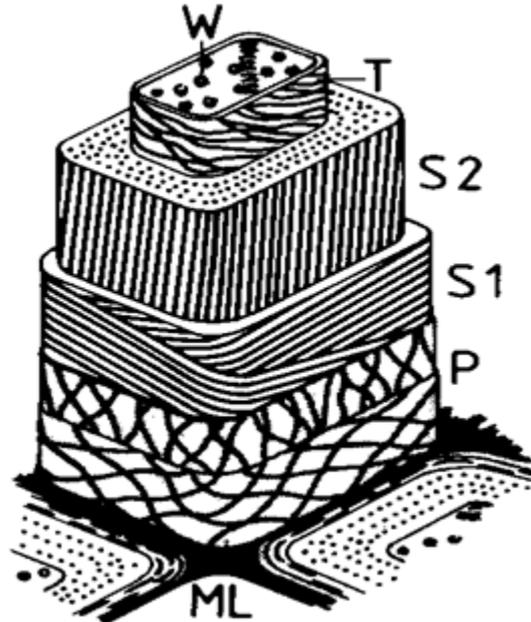
Arroz

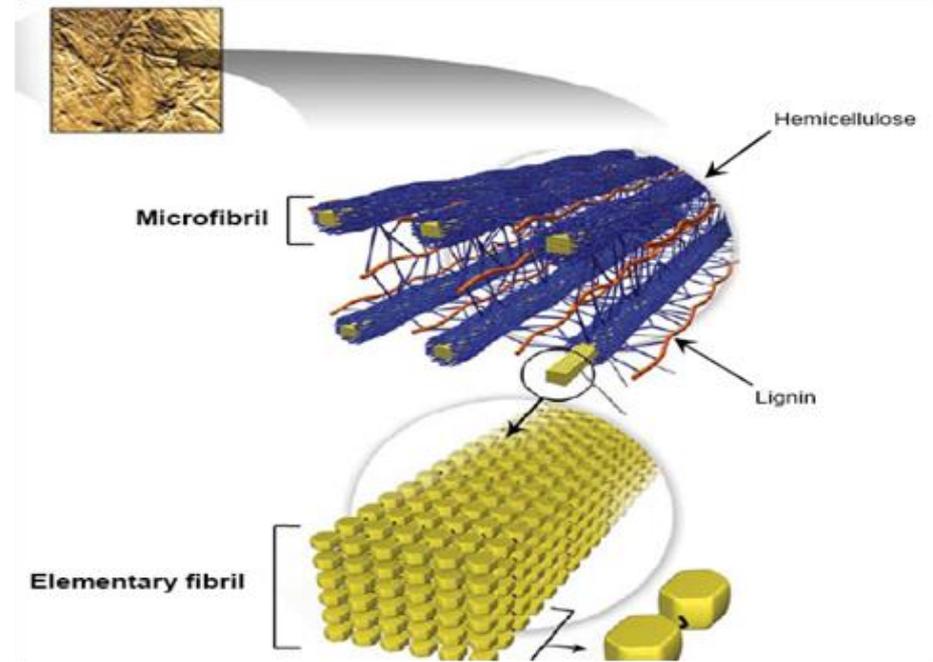
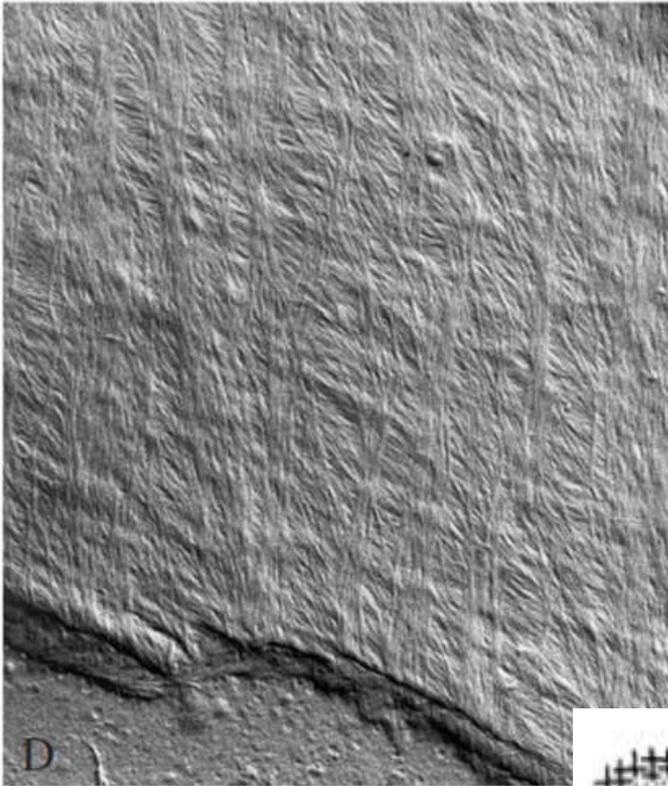
**Table 2-1. Relative Amounts of Cells Present in Biomass (%)**

Biomass	Fibers	Vessels	Parenchyma
Softwoods			
Volume	90-95	None	5-10
Weight	95-98	—	2.5-4
Hardwoods			
Volume	40-65	20-50	10-20
Weight	70-85	10-15	4.5-7.0
Grasses			
Volume	25-60	1-10	30-70

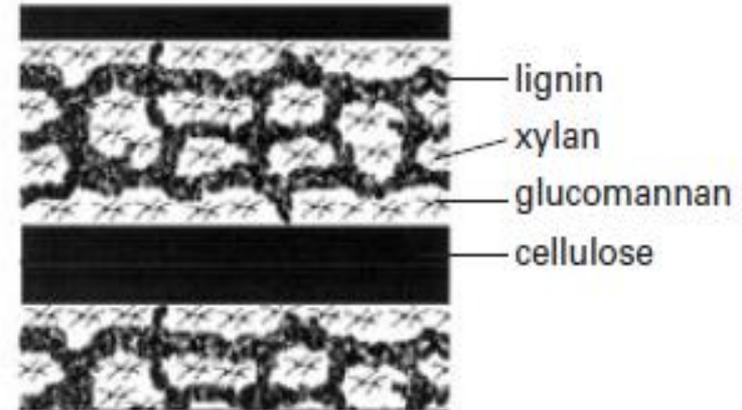
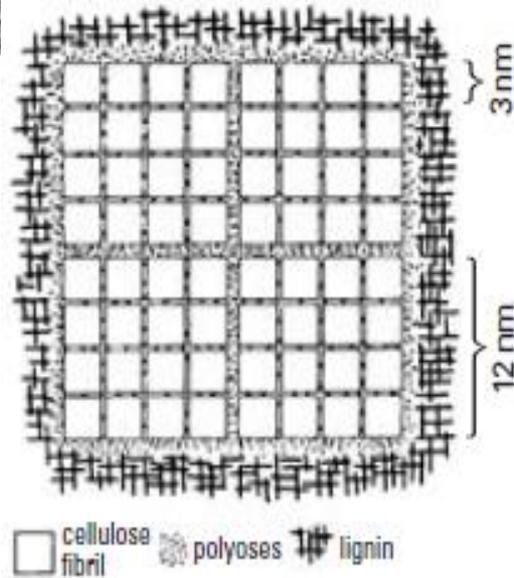


**Cell wall structure:**  
**SEM and**  
**cell wall models**





**Cell wall structure:  
SEM and cell wall models**



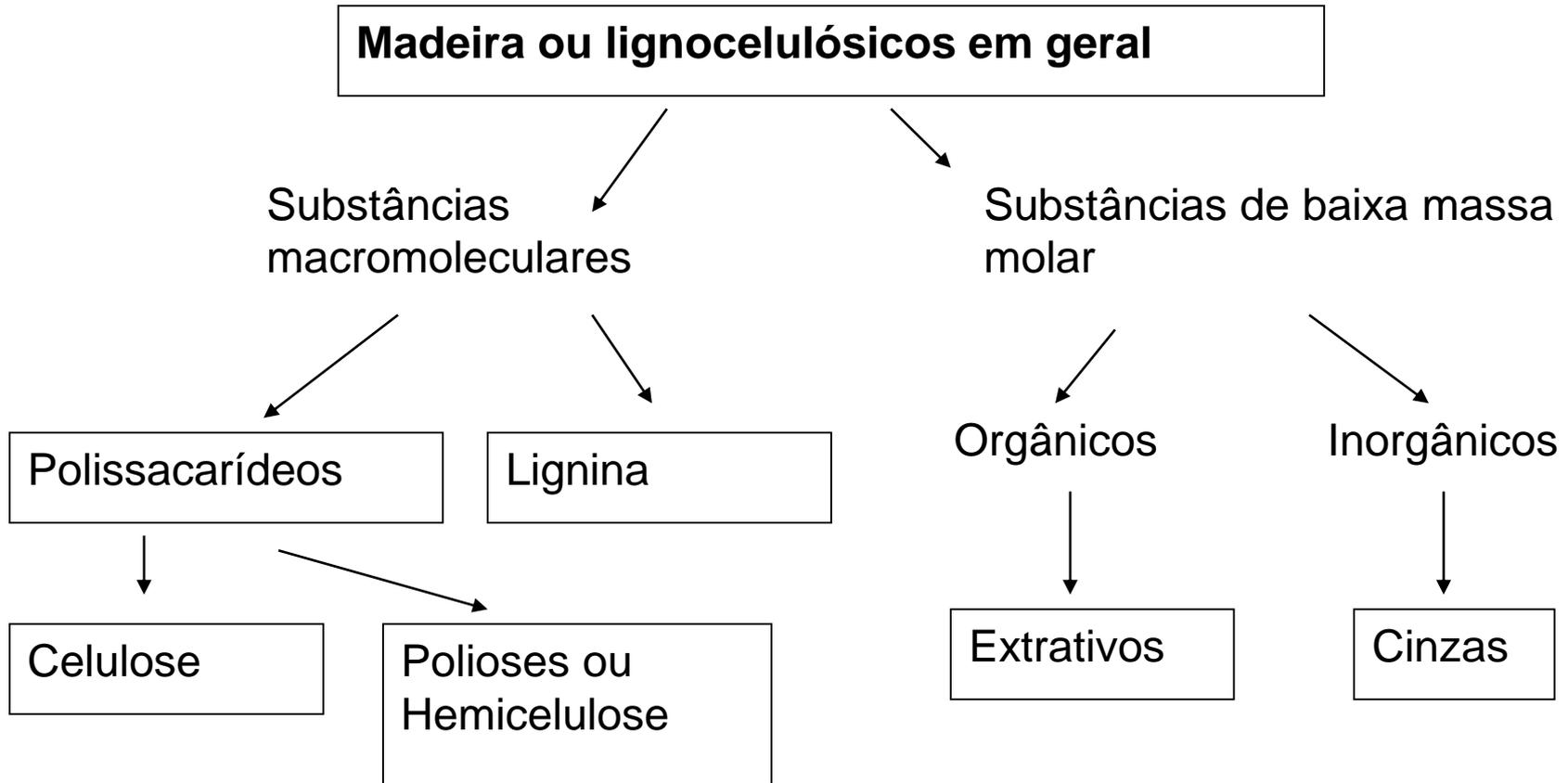
**Table 3.8.** Distribution of cellulose in different cell wall layers (Meier, 1964).

<b>Wood species</b>	<b>ML + P</b>	<b>S1</b>	<b>S2(outer)</b>	<b>S2(inner)+ S3</b>
	<b>% of total polysaccharide</b>			
Scots pine <i>Pinus sylvestris</i>	33.4	55.2	64.3	63.6
Norway spruce <i>Picea abies</i>	35.5	61.5	66.5	47.5
Birch <i>Betula verrucosa</i>	41.4	49.8	48.0	60.0

**Table 6.3.** Distribution of lignin in cell wall layers of softwood tracheids and hardwood fibers.

Wood cells	Cell wall layer	Tissue volume (%)	Part of total lignin (%)	Lignin-conc. (%)
<b>Loblolly pine tracheids (Softwood)</b>				
Early wood	S1	13	12	25
	S2	60	44	20
	S3	9	9	28
Middle lamella + primary wall		12	21	49
	Cell corner	6	14	64
Late wood	S1	6	6	23
	S2	80	63	18
	S3	5	6	25
Middle lamella + primary wall		6	14	51
	Cell corner	3	11	78
<b>White birch (Hardwood)</b>				
Fiber	Secondary cell wall	73	60	19
Middle lamella + primary wall		5	9	40
	Cell corner	2	9	85

# Composição química da biomassa vegetal lignificada



**Table 2.2.** Chemical composition of some wood species (mass %).

Species	Extractives	Lignin	Cellulose	Glucoman- mannan	Xylan	Other poly- sacch.	others
Softwoods							
Norway Spruce ( <i>Picea abies</i> )	1.7	27.4	41.7	16.3	8.6	3.4	0.9
Scots Pine ( <i>Pinus sylvestris</i> )	3.5	27.7	40.0	16.0	8.9	3.6	0.3
Hardwoods							
Birch ( <i>Betula verrucosa</i> )	3.2	22.0	41.0	2.3	27.5	2.6	1.4
Beech ( <i>Fagus sylvatica</i> )	1.2	24.8	39.4	1.3	27.8	4.2	1.3
River red gum ( <i>Eucalyptus calm- aldulensis</i> )	2.8	31.3	45.0	3.1	14.1	2.0	1.7
Red maple ( <i>Acer rubrum</i> )	3.2	25.4	42.0	3.1	22.1	3.7	0.5

**Tabela 1.** Composição química de materiais lignocelulósicos determinada por procedimento de hidrólise ácida dos polissacarídeos.

<b>Componente (% em g/100 g de material seco)</b>	<b>Amostra de <i>Polulus deltoides</i> (madeira de folhosa)</b>	<b>Amostra de Bagaço de cana de açúcar (<i>Saccharum officinarum</i>)</b>
Extrativos	1,9 ± 0,2	2,3 ± 0,1
Cinzas	1,0 ± 0,1	4,0 ± 0,2
Lignina		
Insolúvel	25,1 ± 0,2	23,3 ± 0,3
Solúvel	0,69 ± 0,01	1,30 ± 0,02
Hemicelulose (total de monossacarídeos diferentes de glicose x 0,88)	16,0 ± 0,2	18,7 ± 0,6
Celulose (total de glicose x 0,9)	43,70 ± 0,7	36,7 ± 0,8
Furfural	1,10 ± 0,03	1,37 ± 0,02
Correção para hemicelulose	1,51 ± 0,03	1,88 ± 0,02
Hidroxi-metil furfural	0,30 ± 0,01	0,28 ± 0,01
Correção para celulose	0,50 ± 0,01	0,36 ± 0,01
<b>Somatório</b>	<b>93,2</b>	<b>92,4</b>

**Table 6** Chemical Composition of Wood (42,594)<sup>a</sup>

Component	Sweet gum	Hickory	White oak	Slash pine <sup>b</sup>	Longleaf pine <sup>b</sup>
Extractives	1.1	9.0	5.3	0.9	1.4
Lignin	25.7	23.0	24.6	26.6	25.7
Cellulose	42.8	37.7	41.7	46.5	44.6
Hemicellulose	30.1	29.2	28.4	25.8	28.1
O-acetyl-4-O-methyl glucuronoxylan	23.6	24.9	21.0	—	—
Glucomannan	3.6	0.8	3.1	—	—
Arabinogalactan	1.0	1.8	1.6	1.6	1.8
Arabino-4-O-methyl glucuronoxylan	—	—	—	8.1	7.8
O-acetyl-galacto- glucomannan	—	—	—	15.3	17.7
Pectin	1.9	1.7	2.7	0.8	0.8
Ash	0.3	1.1	0.2	0.2	0.2

<sup>a</sup> Percentages based on oven-dry weight of unextracted wood.

<sup>b</sup> Sapwood, summerwood.

# Celulose

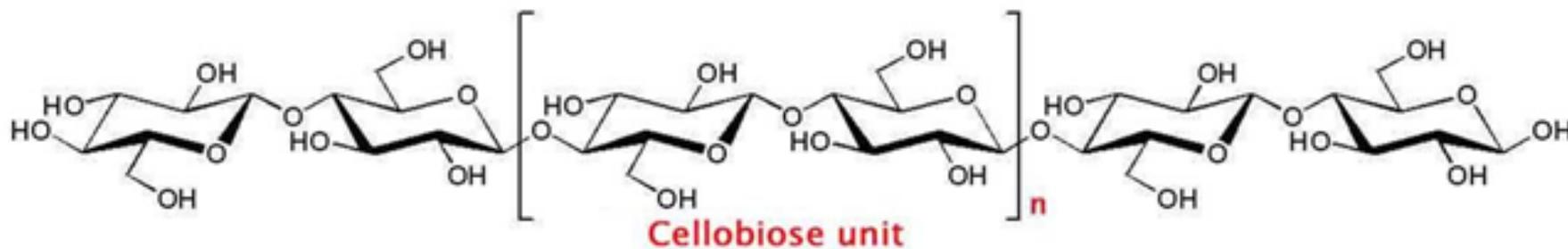
- principal polímero nos materiais lignocelulósicos
- pode ser encontrado na forma quase pura nas flores do algodão e também como um produto de secreção extracelular em algumas espécies de bactéria.

O teor de celulose varia grandemente nas diferentes espécies onde é encontrada

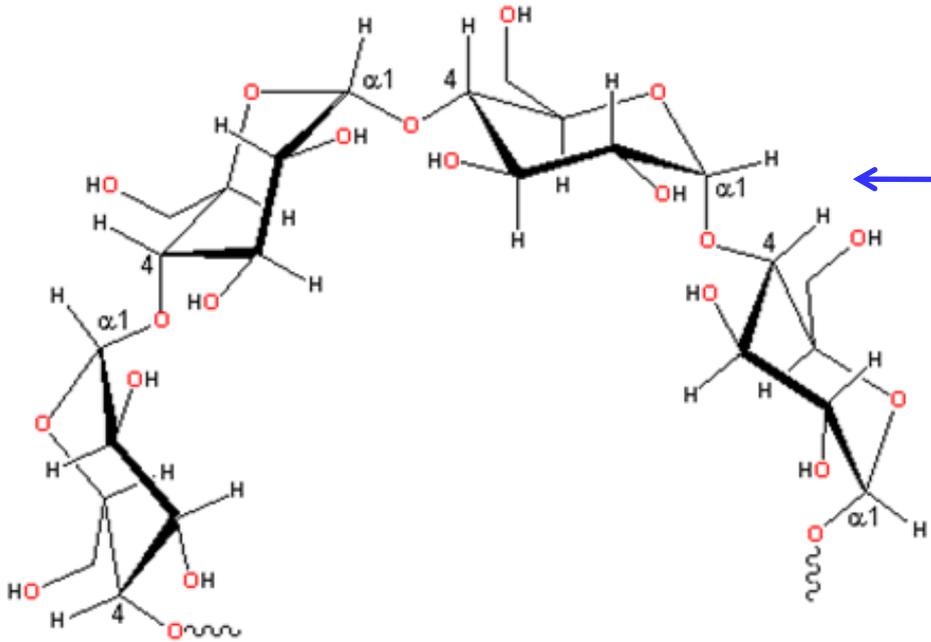
**Tabela 1.** Ocorrência de celulose em diferentes tipos de materiais

<b>Material de origem</b>	<b>Teor de celulose (%, g/100g base seca)</b>
Algodão	95-99
Rami ( <i>Boehmeria nivea</i> )	90-90
Bambu ( <i>Phyllostachys</i> spp.)	40-50
Bagaço de cana ( <i>Saccharum officinarum</i> )	35-45
Madeiras	40-53
Cascas de madeira	20-30
Bactéria ( <i>Acetobacter xylinum</i> )	20-30

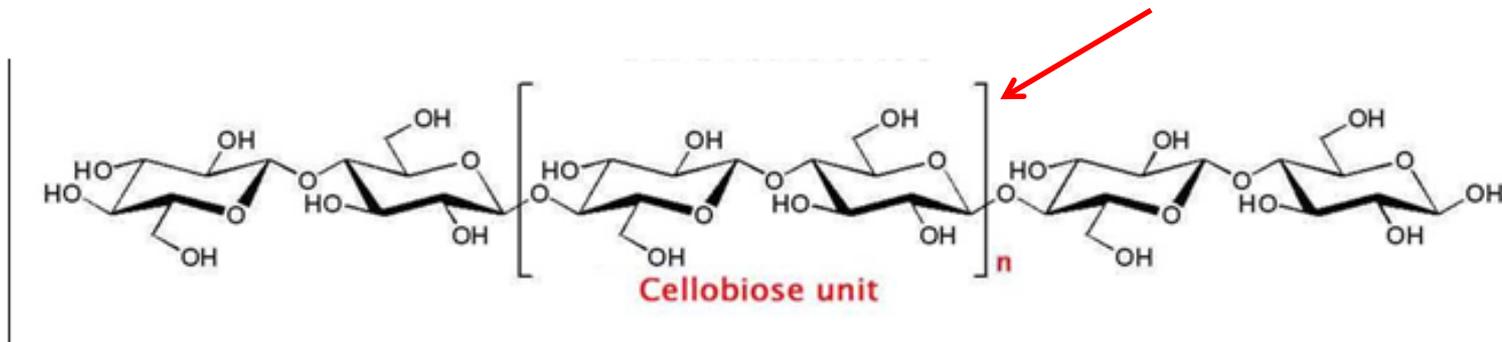
- polímero formado por unidades repetitivas de anidroglicose
- monômeros de anidro-glicose são unidos por ligações nas quais o oxigênio glicosídico ocupa sempre uma posição equatorial em relação ao plano do anel
- a ligação entre duas moléculas adjacentes de glicose ocorre a partir da eliminação de uma molécula de água entre as hidroxilas ligadas aos carbonos 1 de uma das moléculas e o carbono 4 da outra. Ou seja, a ligação formada é denominada de  $\beta$ -1-4. A denominação  $\beta$  se refere a posição equatorial do oxigênio glicosídico e os número 1 e 4 identificam os carbonos envolvidos na ligação. Outra característica importante da celulose é que não há ramificações na cadeia principal.



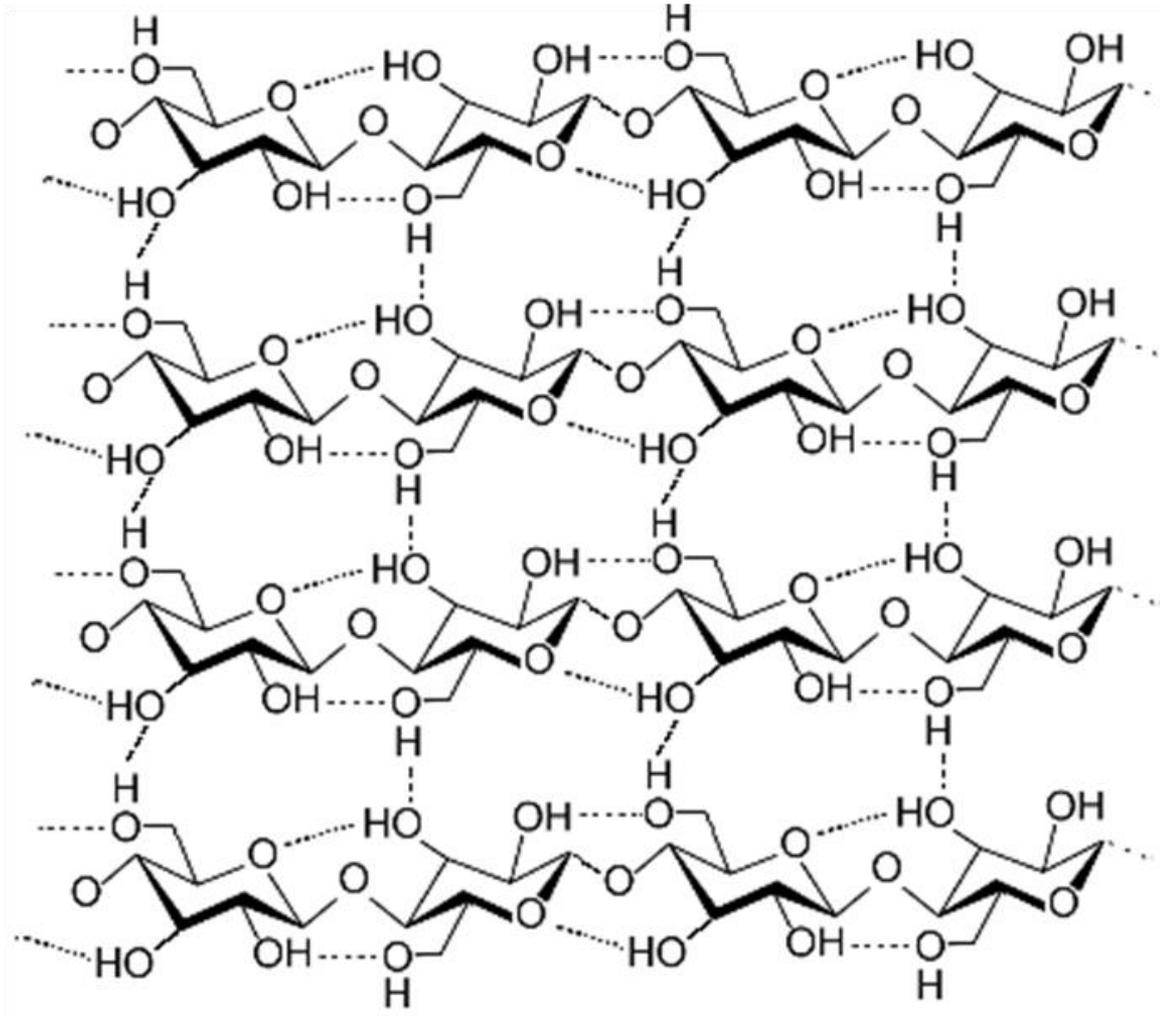
Uma consequência direta das ligações  $\beta$ -1-4 entre as unidades de anidroglicose é a formação de uma cadeia estruturada ao longo de uma linha, ou seja, a celulose é um polímero linear. Um contraponto simples de se fazer nesse momento é comparar as moléculas de amilose (formada por ligações  $\alpha$ -1-4) com a de celulose



Comparativo entre um fragmento de **amilose**, formada por ligações  $\alpha$ -1-4 e um fragmento de **celulose**, formada por ligações  $\beta$ -1-4

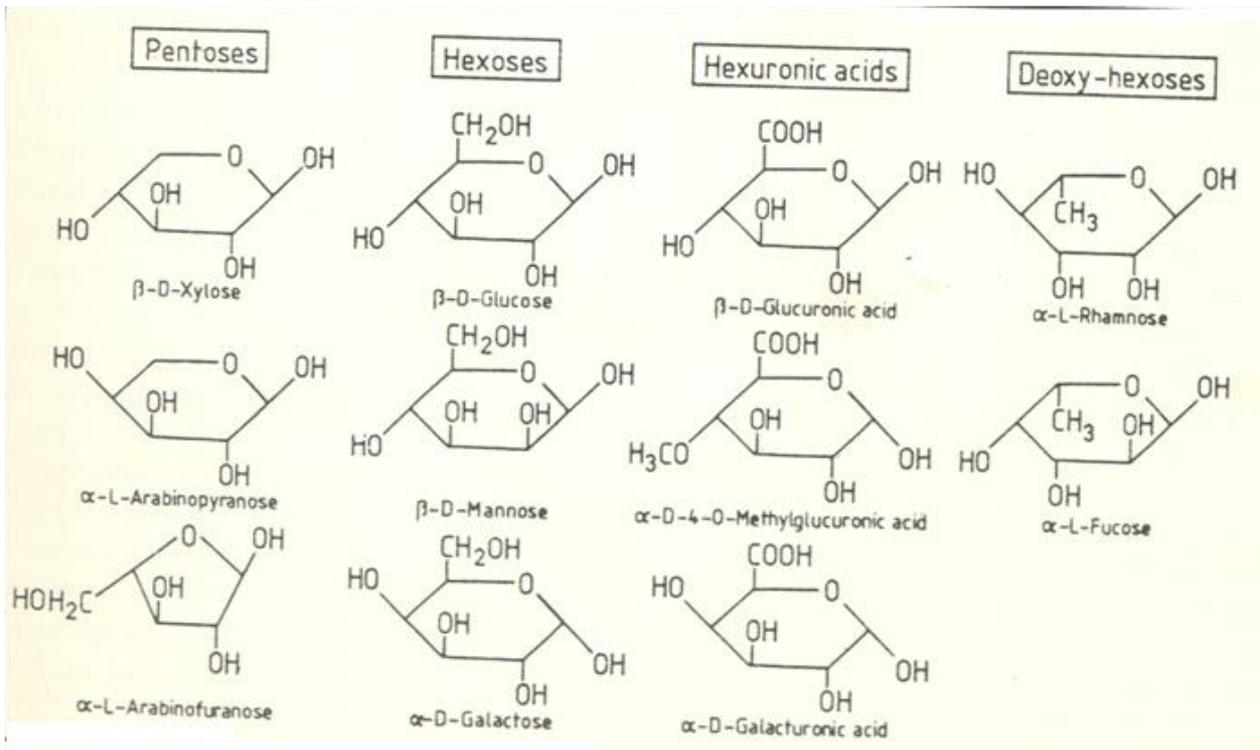


Como a celulose apresenta 3 hidroxilas livres a cada unidade monomérica, é muito previsível que possa haver pontes de hidrogênio (tanto intramoleculares como intermoleculares) entre esses grupos



# Polioses ou Hemiceluloses

- Diferem da celulose porque compreendem moléculas muito mais curtas e apresentam vários açúcares em sua constituição
- O grau de polimerização das hemiceluloses é significativamente menor do que o observado para a celulose (varia entre 100 e 200)
- Outra diferença marcante entre as hemiceluloses e a celulose é que as hemiceluloses podem apresentar ramificações da cadeia principal.



**Açúcares  
precursores das  
hemiceluloses**

# Hemiceluloses

- classificadas de acordo com o tipo de cadeia principal:
  - homopolímeros >> cadeia principal contém somente um tipo de anidro-açúcar (uma xilana por exemplo)
  - heteropolímeros >> monômeros variados na cadeia principal (glucomanana por exemplo)
- hemicelulose é representada por abreviações das unidades monoméricas  
Exemplo: Xyl para xilose  
Glu, para glicose  
Me-GluU para ácido 4-O-metil glucurônico.
- teores variam consideravelmente, mas, em geral, está entre 20 e 30%
  - >> coníferas e de folhosas diferem não somente com relação ao teor, mas também quanto aos polímeros predominantes
  - >> monocotiledôneas se aproximam mais das madeiras de folhosas.

**Tabela 1.** Teores de açúcares monoméricos (exceto glicose) liberados por hidrólise ácida de algumas espécies de madeira

<b>Espécie</b>	<b>Man</b>	<b>Xyl</b>	<b>Gal</b>	<b>Ara</b>	<b>UroA</b>	<b>Acetyl</b>
<b>Coníferas</b>						
<i>Larix decidua</i>	11,5	5,1	6,1	2,0	2,2	não anal.
<i>Picea glauca</i>	12,0	7,0	1,9	1,1	4,4	1,2
<i>Pinus sylvestris</i>	12,4	7,6	1,9	1,5	5,0	1,6
<b>Folhosas</b>						
<i>Betula papyrifera</i>	2,0	23,9	1,3	0,5	5,7	3,9
<i>Populus tremuloides</i>	3,5	21,2	1,1	0,9	3,7	3,9
<i>Eucalyptus grandis</i>	0,8	13,9	1,5	0,9	4,4	3,8

**Table 5.1.** Major hemicelluloses in softwoods and hardwoods.

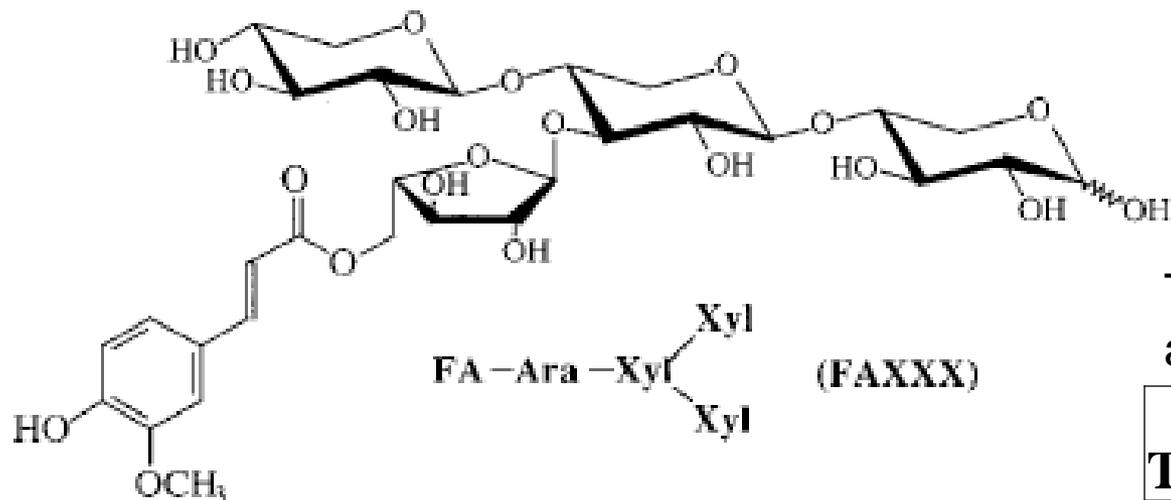
Occurrence	Hemicellulose	Amount, % <sup>1)</sup>	Units	Molar Ratio <sup>2)</sup>	Linkage
Softwood	Galactoglucomannan	5–8	$\beta$ -D-Manp	3–4	1→4
			$\beta$ -D-Glcp	1	1→4
			$\alpha$ -D-Galp	1	1→6
			O-Acetyl	1	
Softwood	Glucomannan	10–15	$\beta$ -D-Manp	3–4	1→4
			$\beta$ -D-Glcp	1	1→4
			$\alpha$ -D-Galp	0.1	1→6
			O-Acetyl	1	
Softwood	Arabinoglucuronoxylan	7–15	$\beta$ -D-Xylp	10	1→4
			4-OMe- $\alpha$ -D-GlcpA	2	1→2
			$\alpha$ -L-Araf	1.3	1→3
Larch wood	Arabinogalactan	3–35	$\beta$ -D-Galp	6	1→3, 1→6
			L-Araf	2/3	1→6
			$\beta$ -D-Arap	1/3	1→3
Hardwood	Glucuronoxylan	15–35	$\beta$ -D-Xylp	10	1→4
			4-OMe- $\alpha$ -D-GlcpA	1	1→2
			O-Acetyl	7	
Hardwood	Glucomannan	2–5	$\beta$ -D-Manp	1–2	1→4
			$\beta$ -D-Glcp	1	1→4
			O-Acetyl	1	

<sup>1)</sup> By dry weight;

<sup>2)</sup> Approximate values

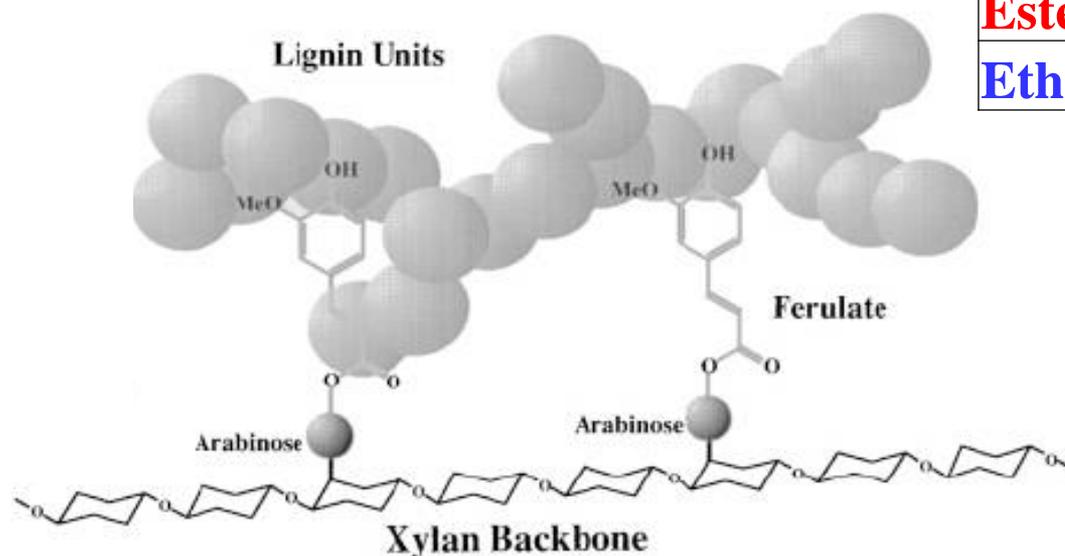


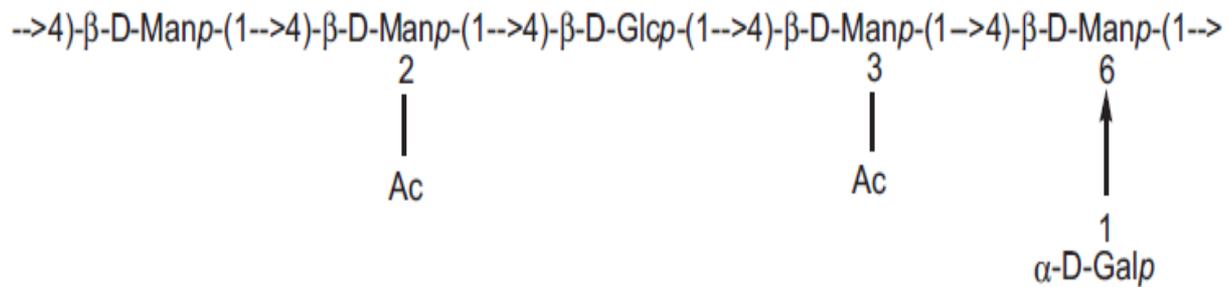
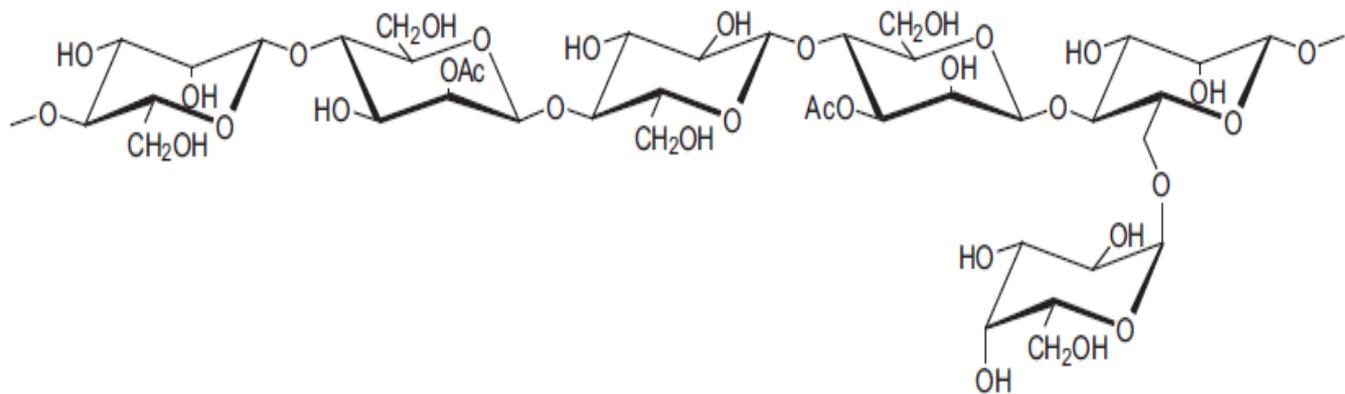




Total ferulic and coumaric acids in sugar cane

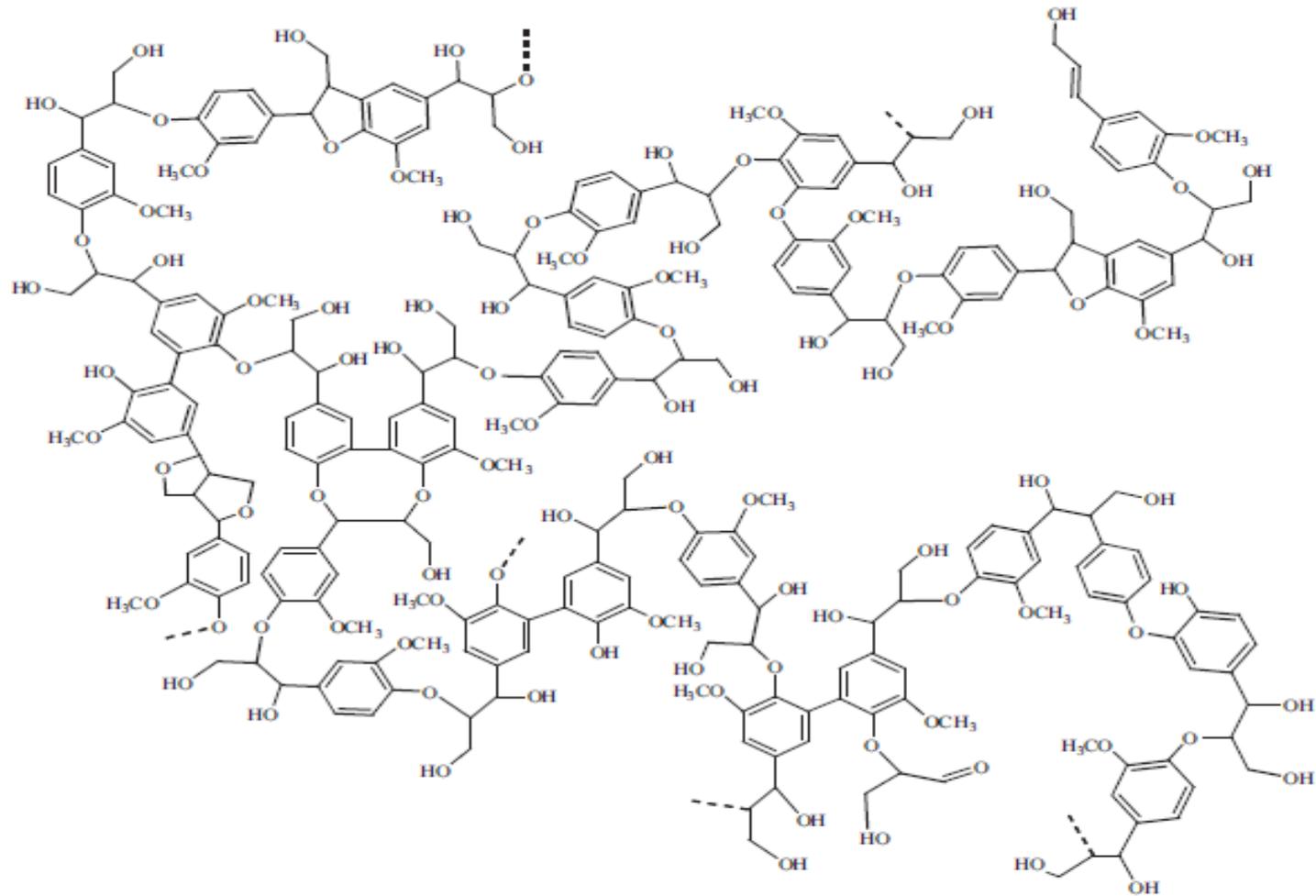
Type	% (w/w)
<b>Ester</b>	<b>2.5</b>
<b>Ether and Ester</b>	<b>5.2</b>



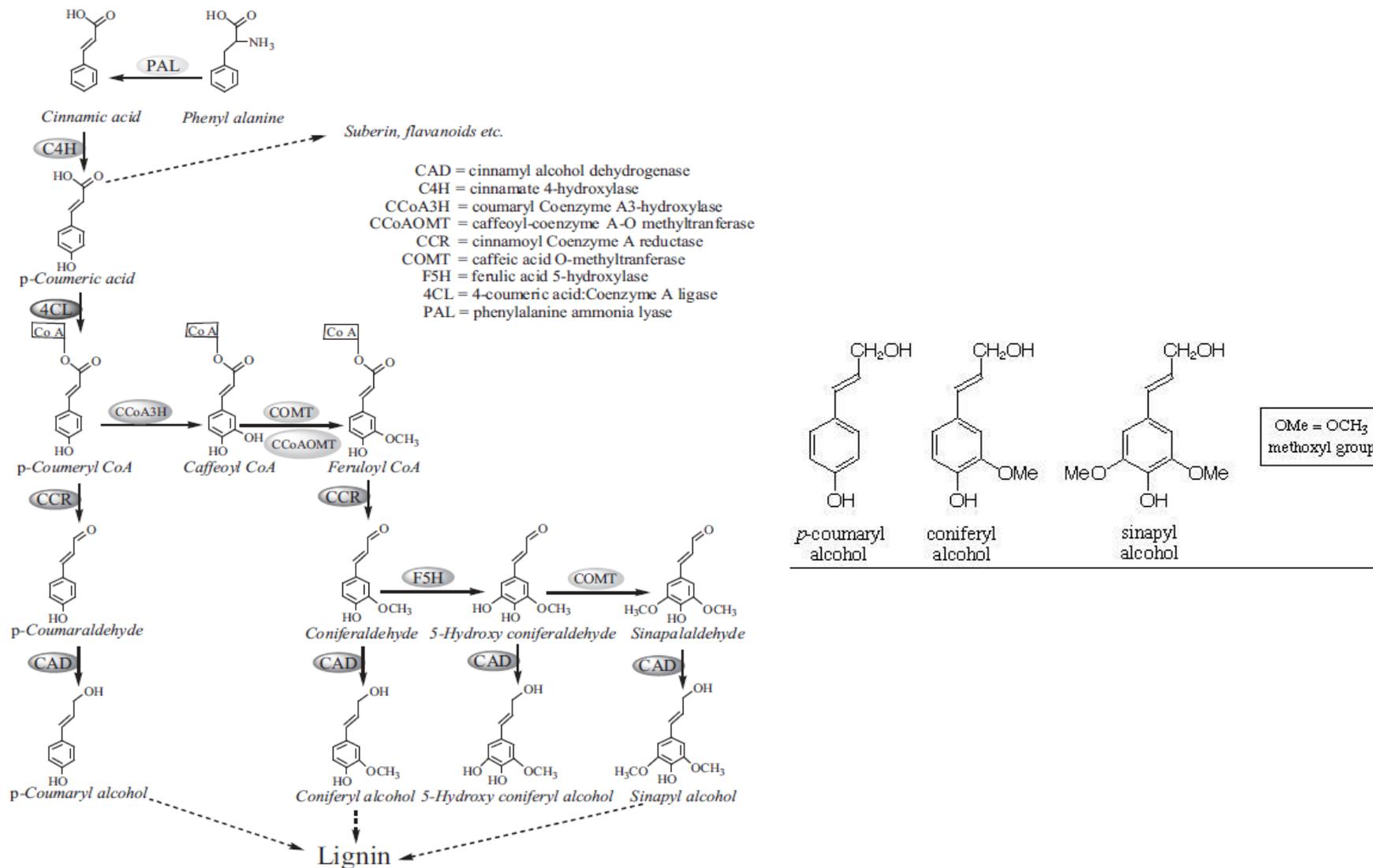


**Figure 5.9.** Representative structural formula for softwood galactoglucomannan.

# Lignina



**Figure 6.1.** A suggested structure of soft wood lignin. The lignins in hardwoods and monocotyledons differs mainly in the content of methoxy groups ( $-OCH_3$ ).

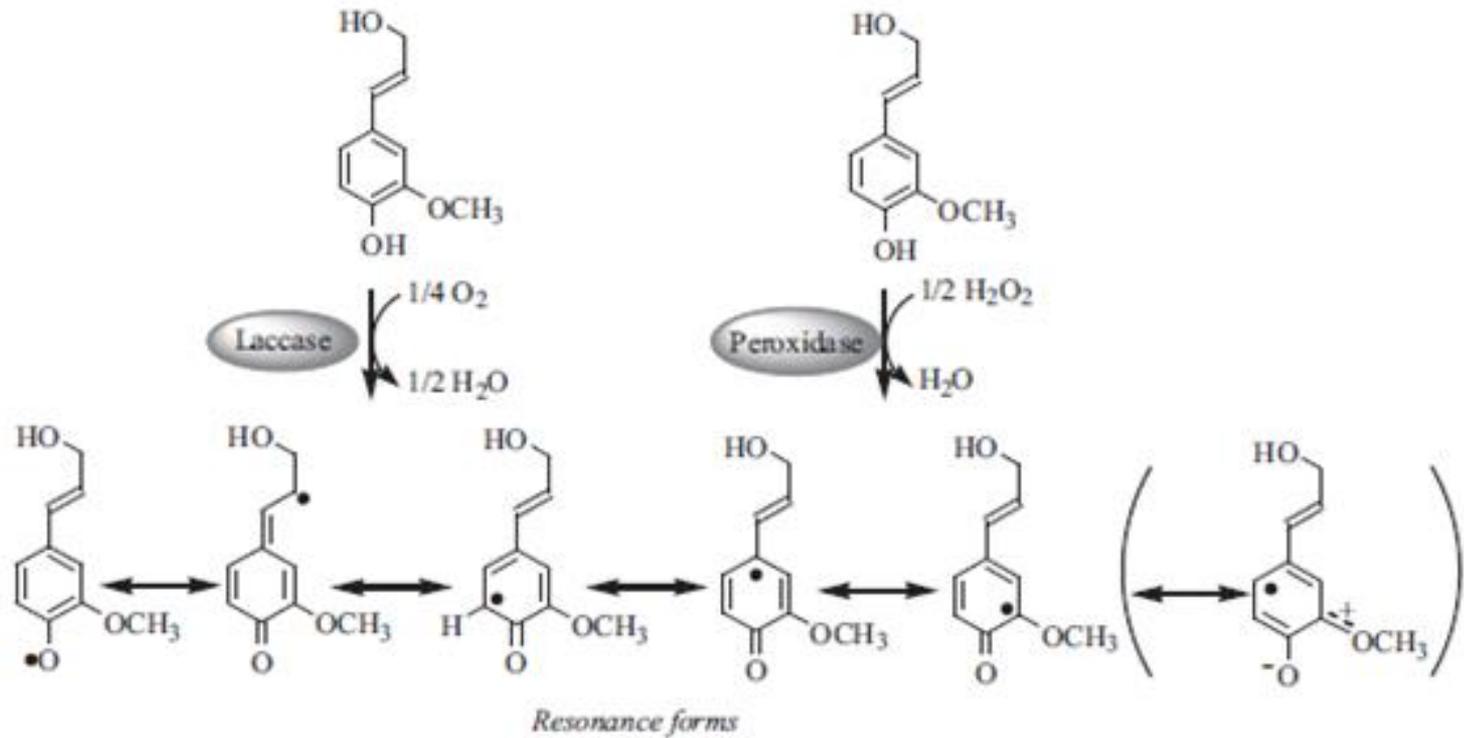


**Figure 6.17.** Pathways for the biosynthesis from phenylalanine to monolignols. In the conversion from the amino acid phenylalanine to monolignols, the reducing power of 2 NADPHs and the free energy of one ATP are consumed.

**Tabela 1.** Proporção dos precursores em ligninas de diferentes tipos de plantas

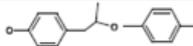
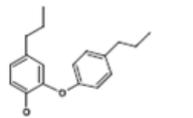
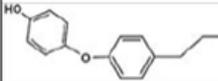
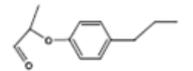
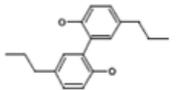
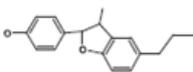
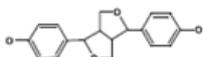
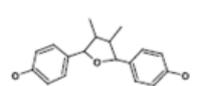
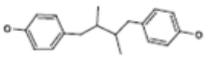
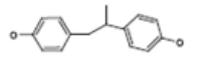
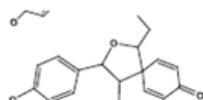
**Table 6.1.** Composition of monolignols (lignin monomers) in different plants.

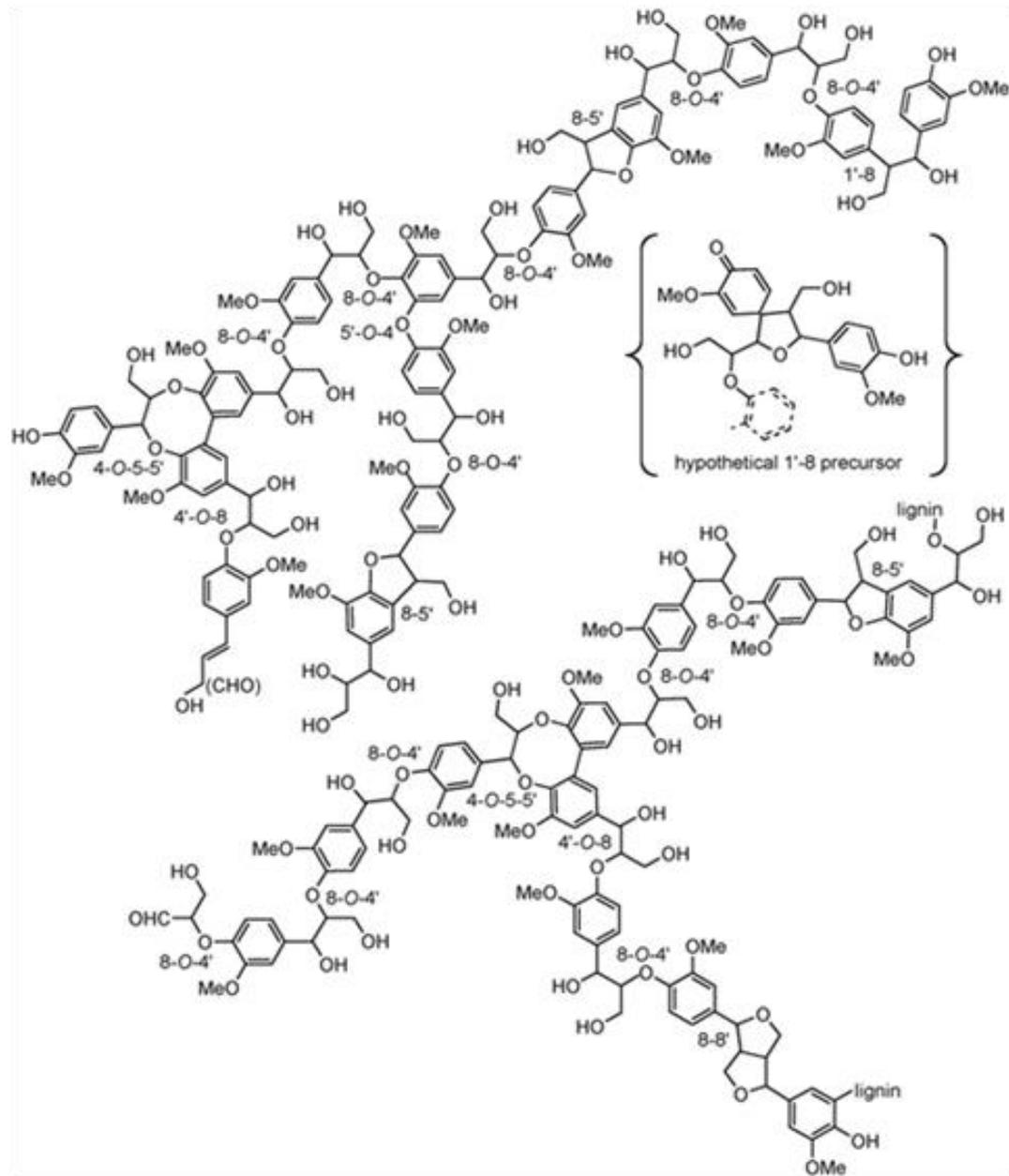
Plant	p-Coumaryl alcohol (%)	Coniferyl alcohol (%)	Sinapyl alcohol (%)
Coniferous softwood	<5	>95	None or Trace
Eudicotyledonous hard- wood	0–8	25–50	46–75
Monocotyledonous grass	5–33	33–80	20–54



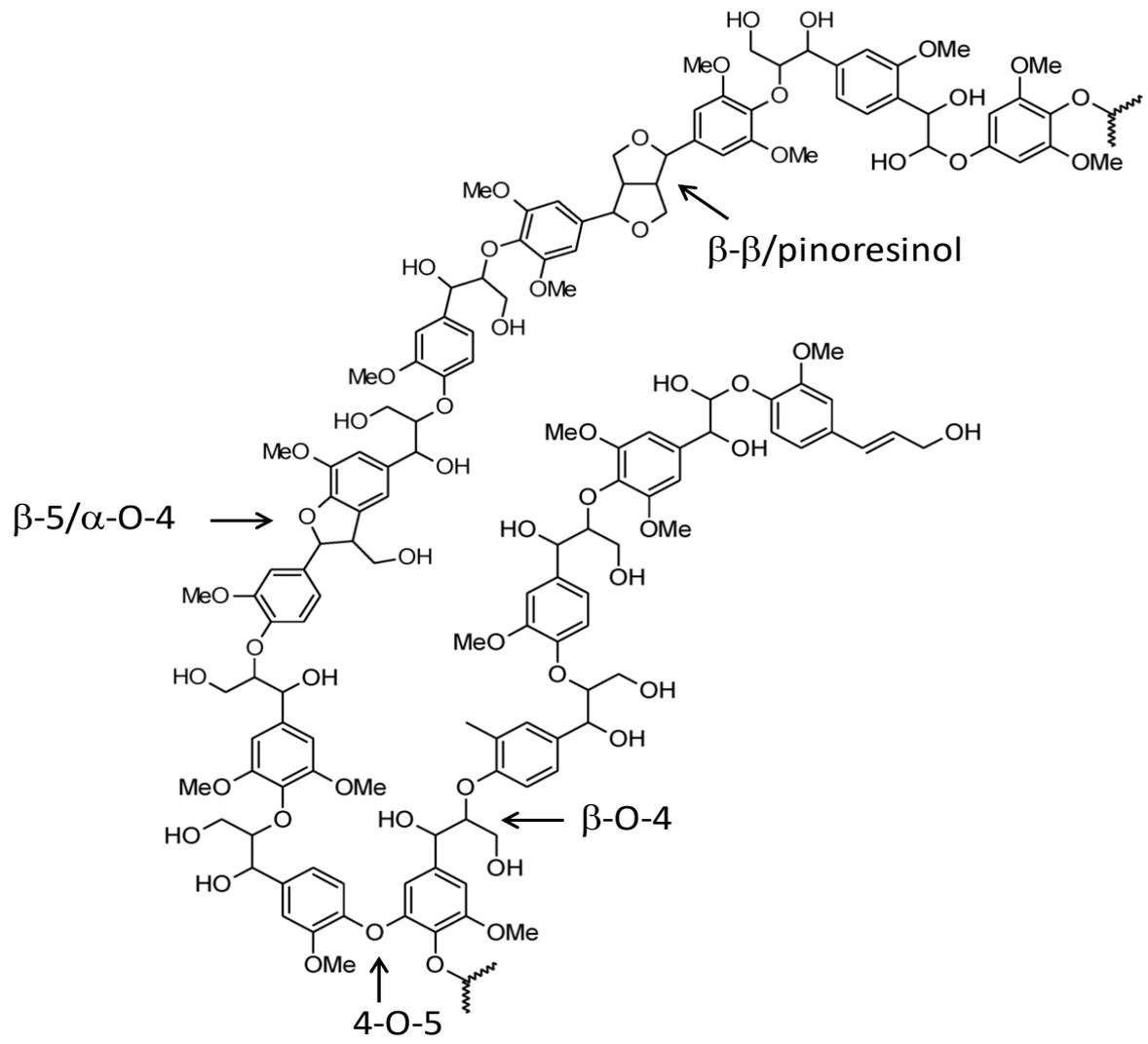
**Figure 6.5.** Enzymatic generation of resonance stabilized monolignol radicals.

**Table 6.2.** Bonds between monolignols and lignin functional groups.

Name	Bonds	Structure*	Frequency softwood (%)	Frequency hardwood (%)
<b>Ether bonds</b>				
$\beta$ -aryl ether	$\beta$ -O-4'		35-60	50-70
Diaryl ether	4-O-5'		<4	7?
	1-O-4'		low	low
Glyceraldehyde aryl ether	$\beta$ -O-4'		<1	<1
<b>Carbon-carbon bonds (condensed bonds)</b>				
Dihydroxy biphenyl	5-5'		10	~5
Phenyl coumarane	$\beta$ -5'		11-12	4-9
Pinoresinol	$\beta\beta$ '		2-3	3-4
	$\beta\beta$ '		<1	none
Secoisolariciresinol			1-2	none
	$\beta$ -1'		1-2	1
Spirodienon	$\beta$ -1'		1-3	2-3



Estrutura modelo de lignina de conífera  
 Note-se que nessa figura se emprega uma nomenclatura para a cadeia propânica que utiliza as numerações 7,8 e 9 para os carbonos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , respectivamente



Estrutura modelo de lignina de folhosas

# Visão geral sobre processos de polpação + polpação mecânica

**Ref. básica para estudo:** Capítulos 1 e 4: Ek M, Gellerstedt G, Henriksson G.

Pulping Chemistry and Technology (Volume 2). Berlin, Walter de Gruyter, 2009

- Polpação >> envolve a conversão da madeira (ou de plantas anuais) em um material desfibrado denominado **“polpa”**
- O desfibramento pode ser feito por **ação mecânica**, por reagentes **químicos** ou uma **combinação** dos dois processos

<https://www.youtube.com/watch?v=9-Arybl6evc>

De fato, há um gradiente >> Num extremo, polpação mecânica por refinamento (exclusivamente mecânico), no outro extremo, está o processo de polpação química desenhado para remover a totalidade da lignina (exclusivamente químico)