

Tecnologia de Conversão de Biomassa Vegetal

Prof. André Ferraz

Período letivo - 2º semestre 2017

**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: 4

Carga Horária Total: 60 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 será feita por meio de **provas escritas**.

Critério

A nota final (NF) será calculada da seguintes maneira:
NF=(P1+P2). *Pontos de prova serão atribuídos com dinâmicas de grupo para a solução de problemas.*

Valor da prova = 10 – pontos de dinâmica de grupos

FORMAR GRUPOS DE 5 ALUNOS PARA DINÂMICAS DE GRUPO

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;

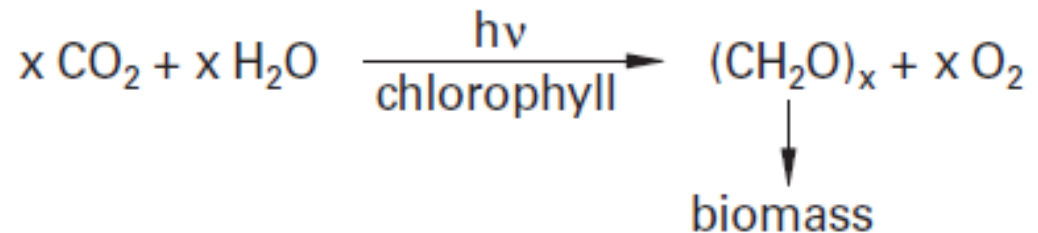
**Fengel D, Wegener G. *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions.*
Berlin, Walter de Gruyter, 1989**

**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 CO₂. Ou seja, são eles que através da fotossíntese, convertem o CO₂ em moléculas extremamente complexas como veremos dentro desse curso.**



Na natureza, em algum momento, as moléculas complexas são novamente convertidas em CO₂ e água quer por processos de biodegradação ou pela queima.

Esse ciclo: **CO₂ fixado pelas plantas > CO₂ 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 CO_2 e H_2O .

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



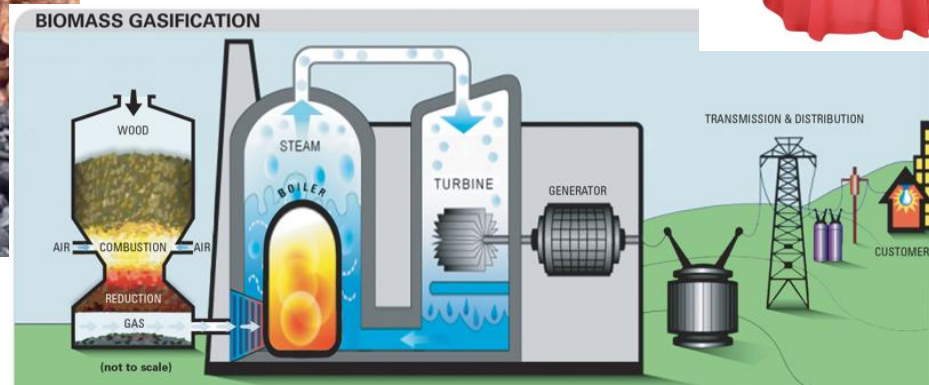
derivados de celulose



**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 CO₂ na atmosfera

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

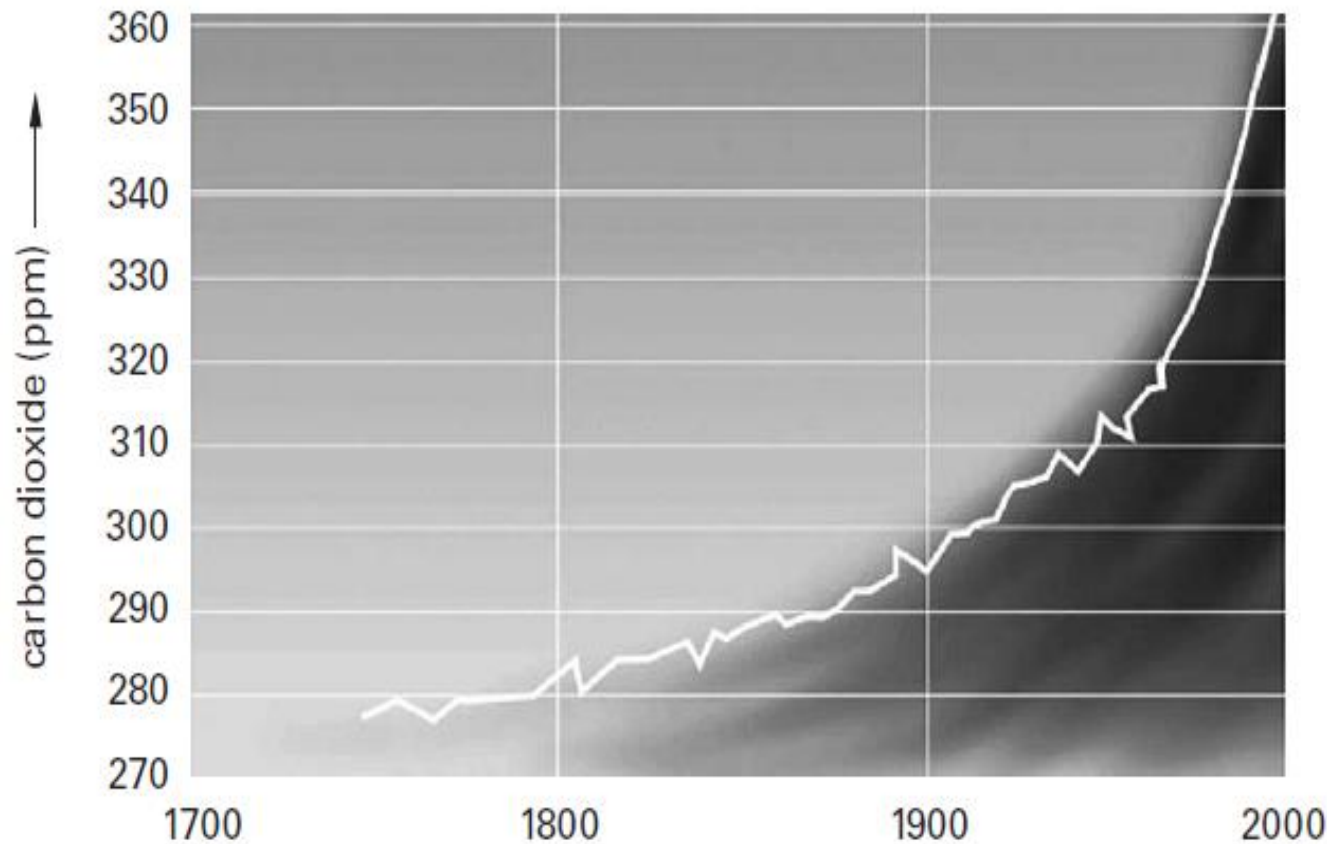


Figure 1.3. Change in the content of atmospheric carbon dioxide during 250 years. Source: Skogsindustrierna.

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

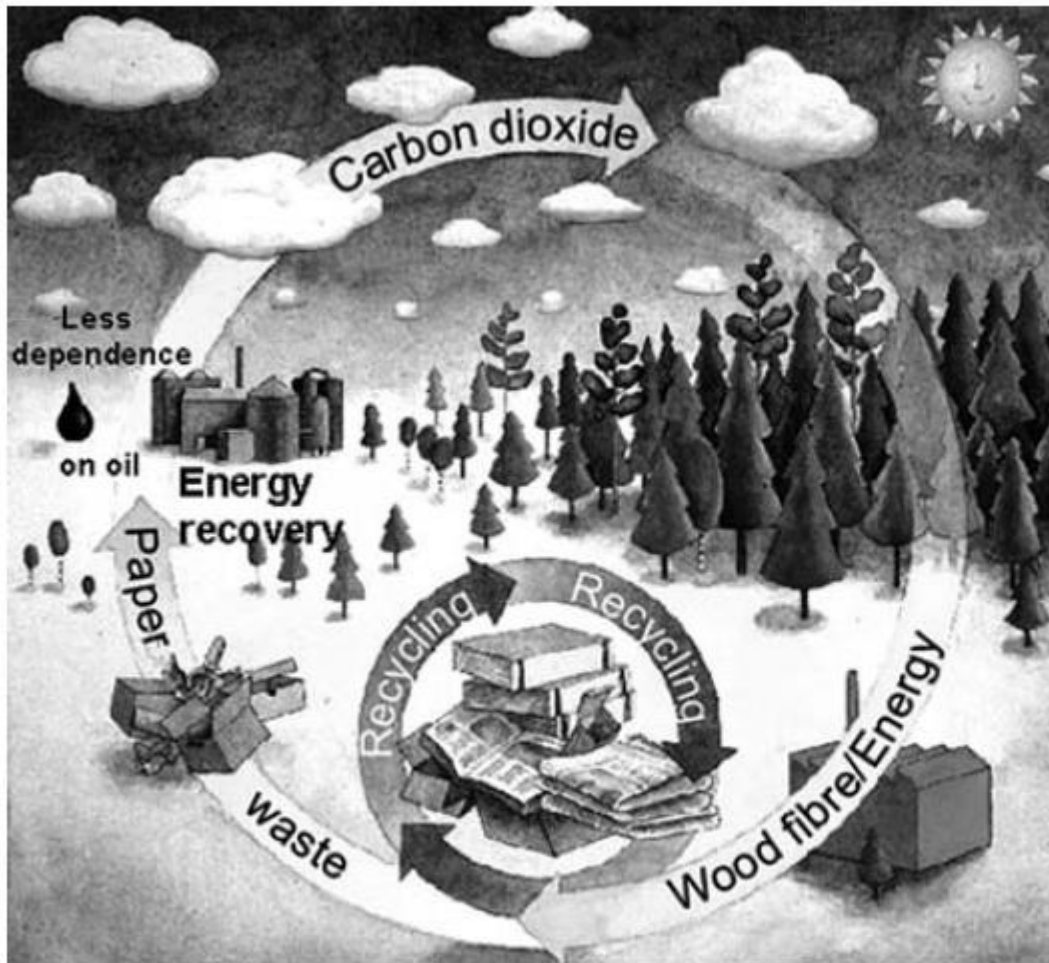


Figure 1.4. The forestry industry is in balance with nature since wood is a renewable resource and all end products, viz. carbon dioxide and minerals, can be returned to the growing forest. Source: Skogsindustrierna.

Uso da madeira em várias regiões do mundo

(dados de 2005 - Livro Ek et al. 2009)

tipo de uso versus desenvolvimento

Table 1.1. Total quantity of felled or otherwise removed roundwood (million m³/year). The wood fuel is used for cooking, heating and power production. Wood for charcoal production is also included. The term pulpwood includes roundwood for pulp, particleboard and fibreboard production. Other industrial uses include e.g. wood for fences, posts and for tanning purposes.

Region	Roundwood, total	Fuel	Sawlogs	Pulpwood	Other industrial use
World	3.300	1.750	930	450	200
Africa	550	450	50	20	30
North/Central America	750	130	400	200	20
South America	300	160	80	50	10
Asia	1.150	900	150	30	70
Europe	500	100	230	140	30
Oceania	50	10	20	10	10

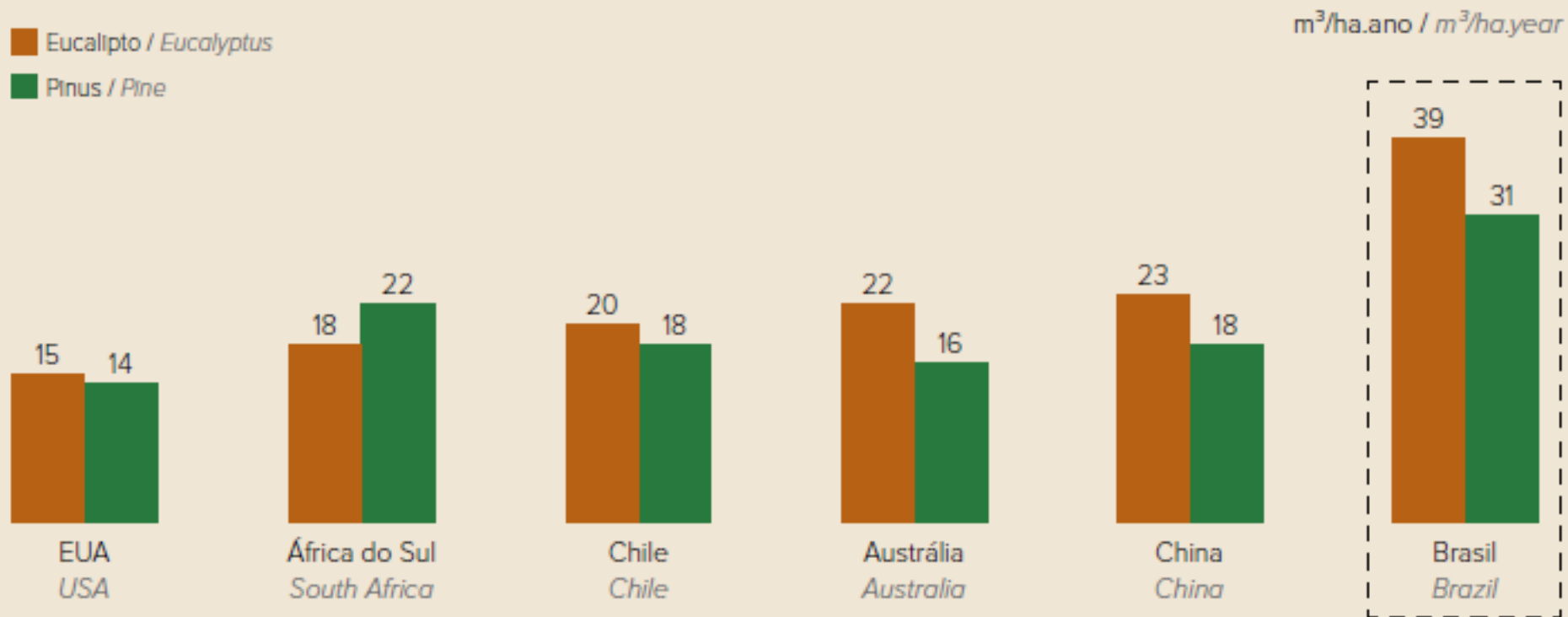
**queima
direta**

**madeira
serrada**

**polpa
celulósica**

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

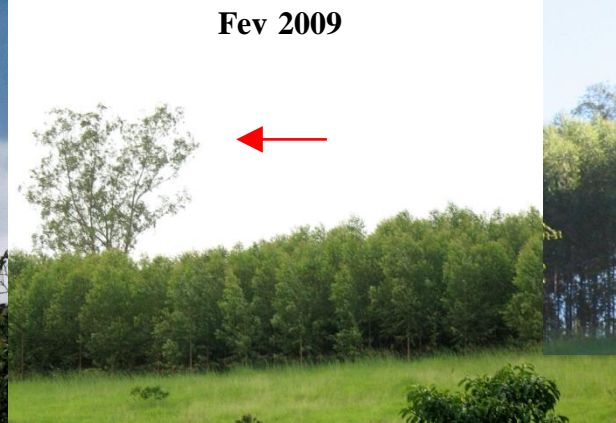


Eucalipto no Brasil

- Maior produtividade: de **35 para 45-50 m³/ha.ano**,
chegando a 60 m³/ha.ano
- Madeira de maior densidade
(*pense em um reator industrial*)

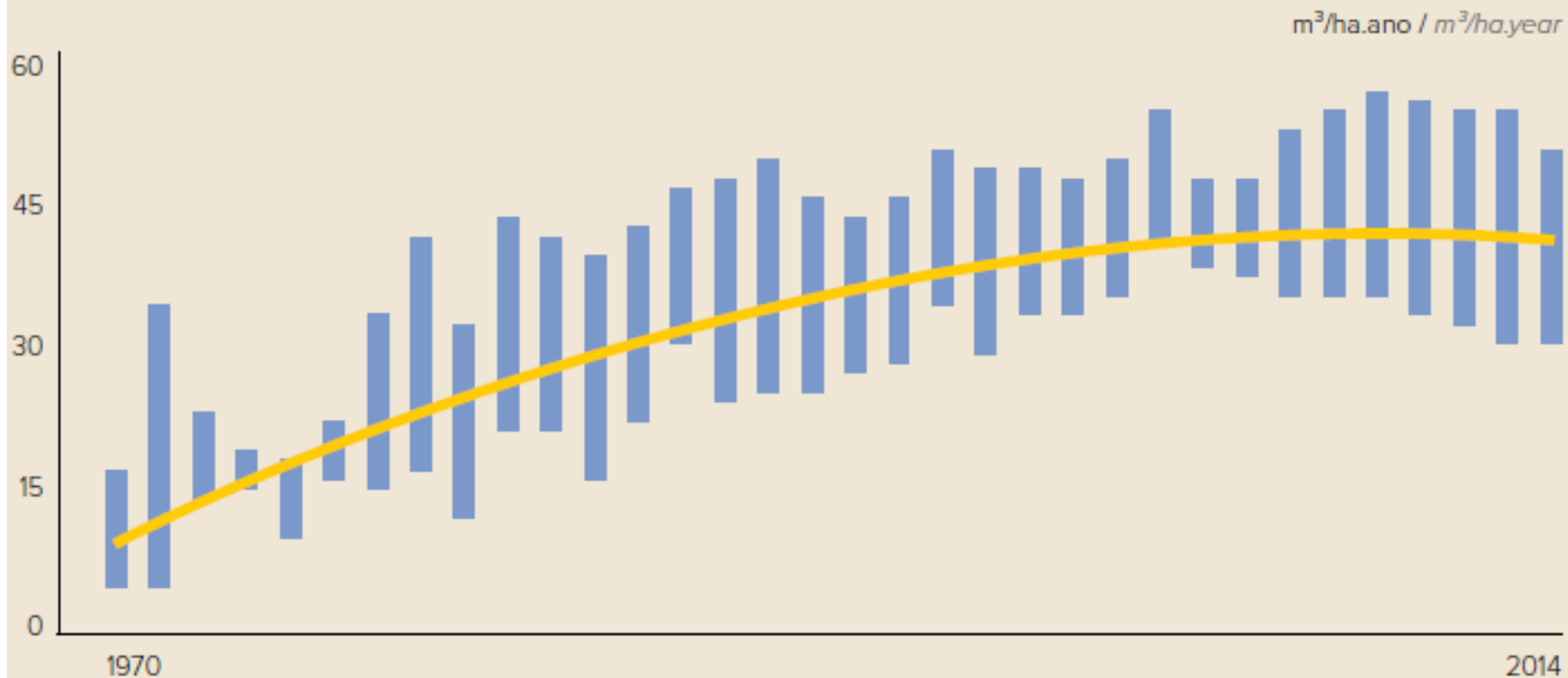
***E. grandis*: 0,35-0,45 g/cm³** versus
***Híbrido E. urophila X E. grandis*: 0,45-0,60 g/cm³**

- 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



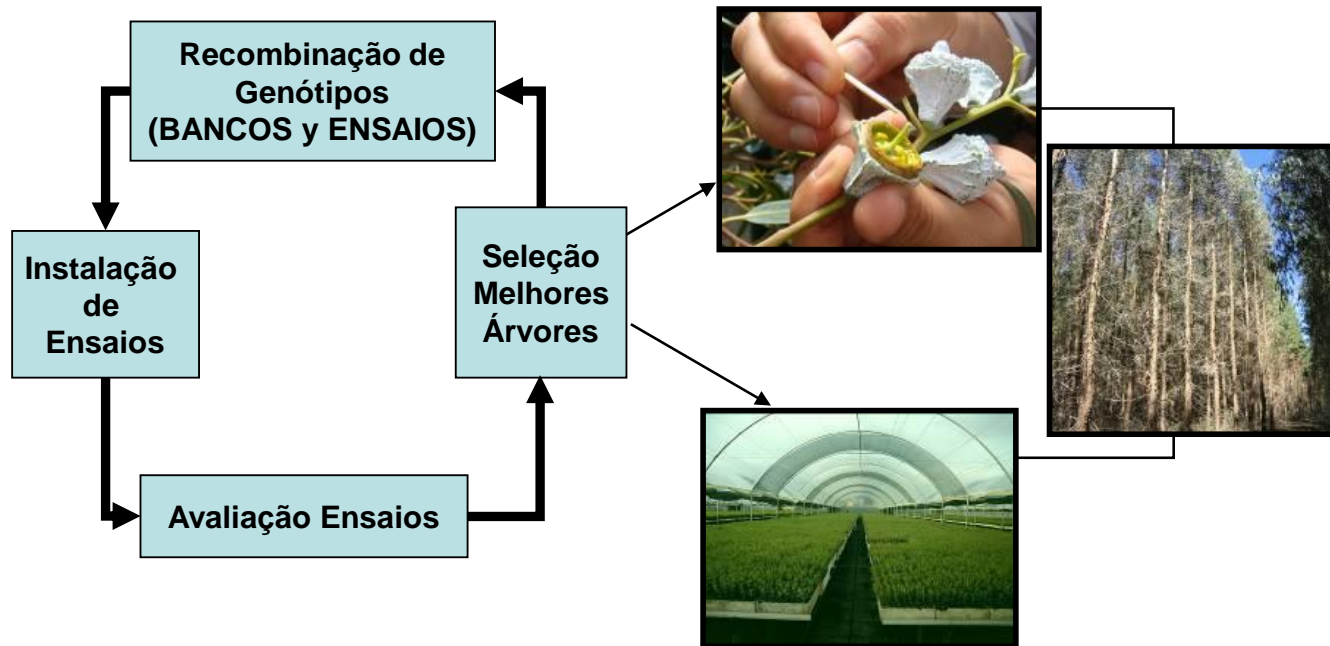
Melhoramento genético tradicional – Seleção de
árvores de elite

Tecnologia florestal desenvolvida



Ciclo de Melhoramento Genético

PRODUÇÃO de GENÓTIPOS



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



**Estabelecimento
(híbridos)**



**Multiplicação
(*E. nitens*)**

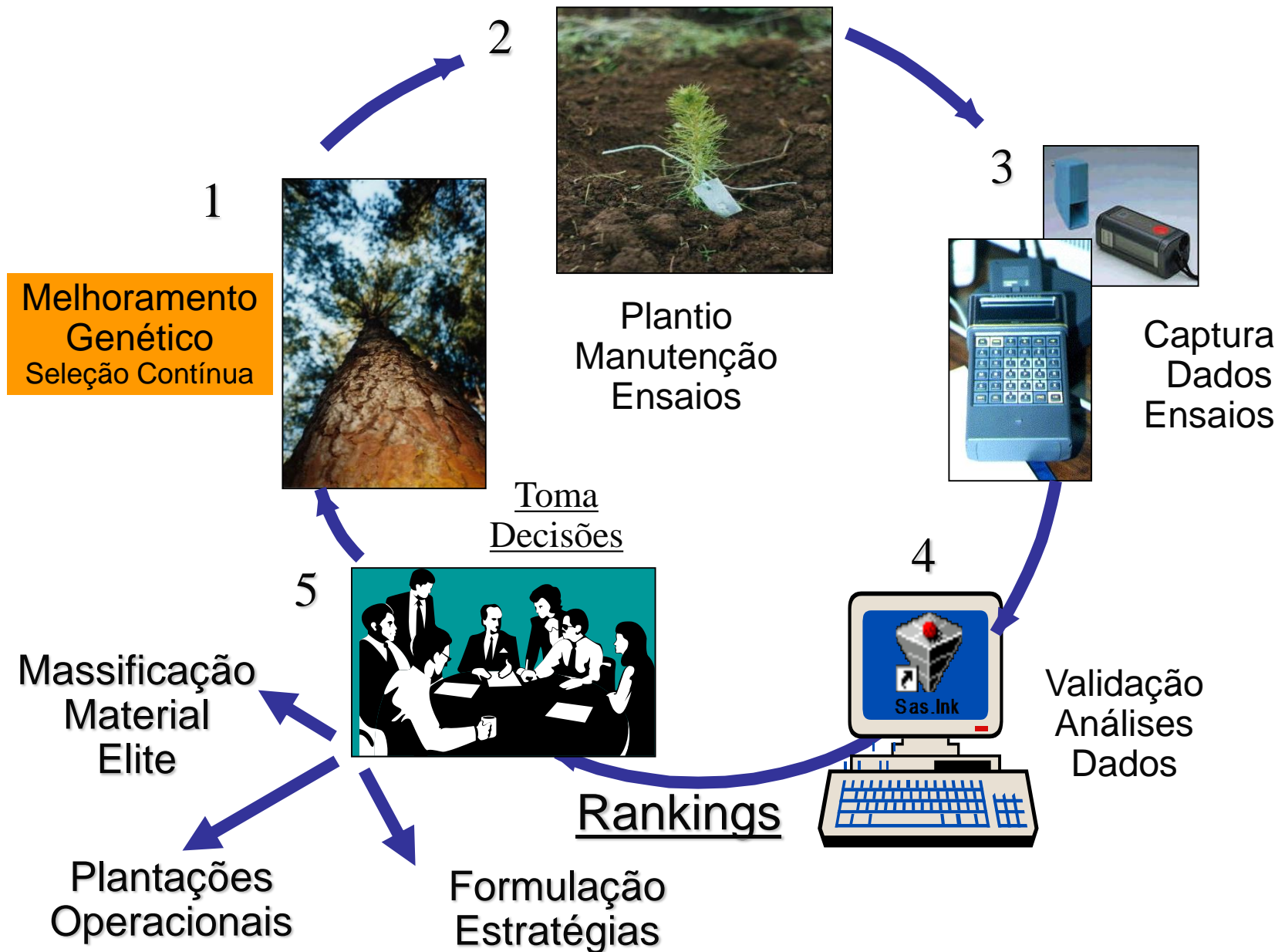


**Aclimação e
enraizamento
(*E. globulus*)**

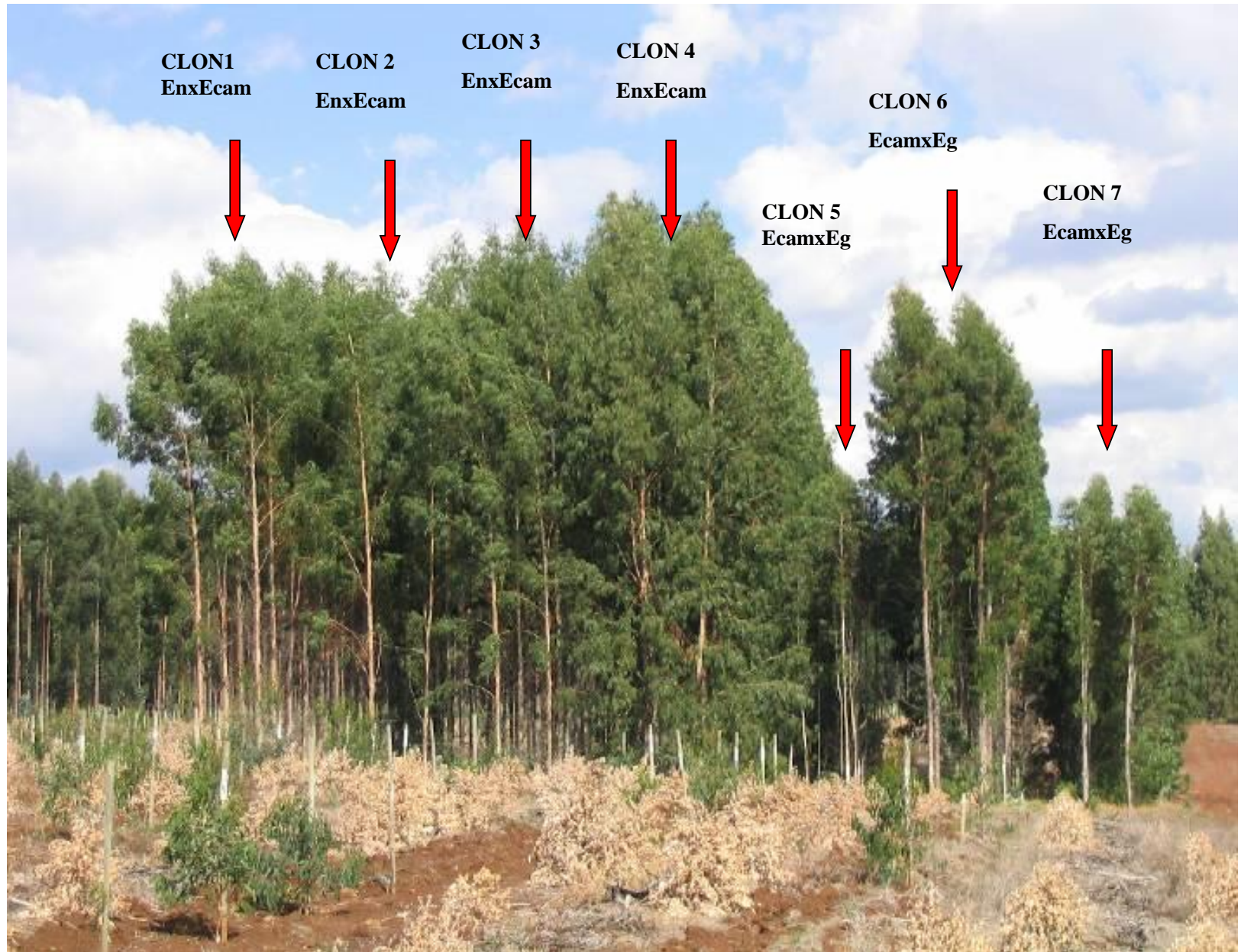


**Alongação
(*E. globulus*)**

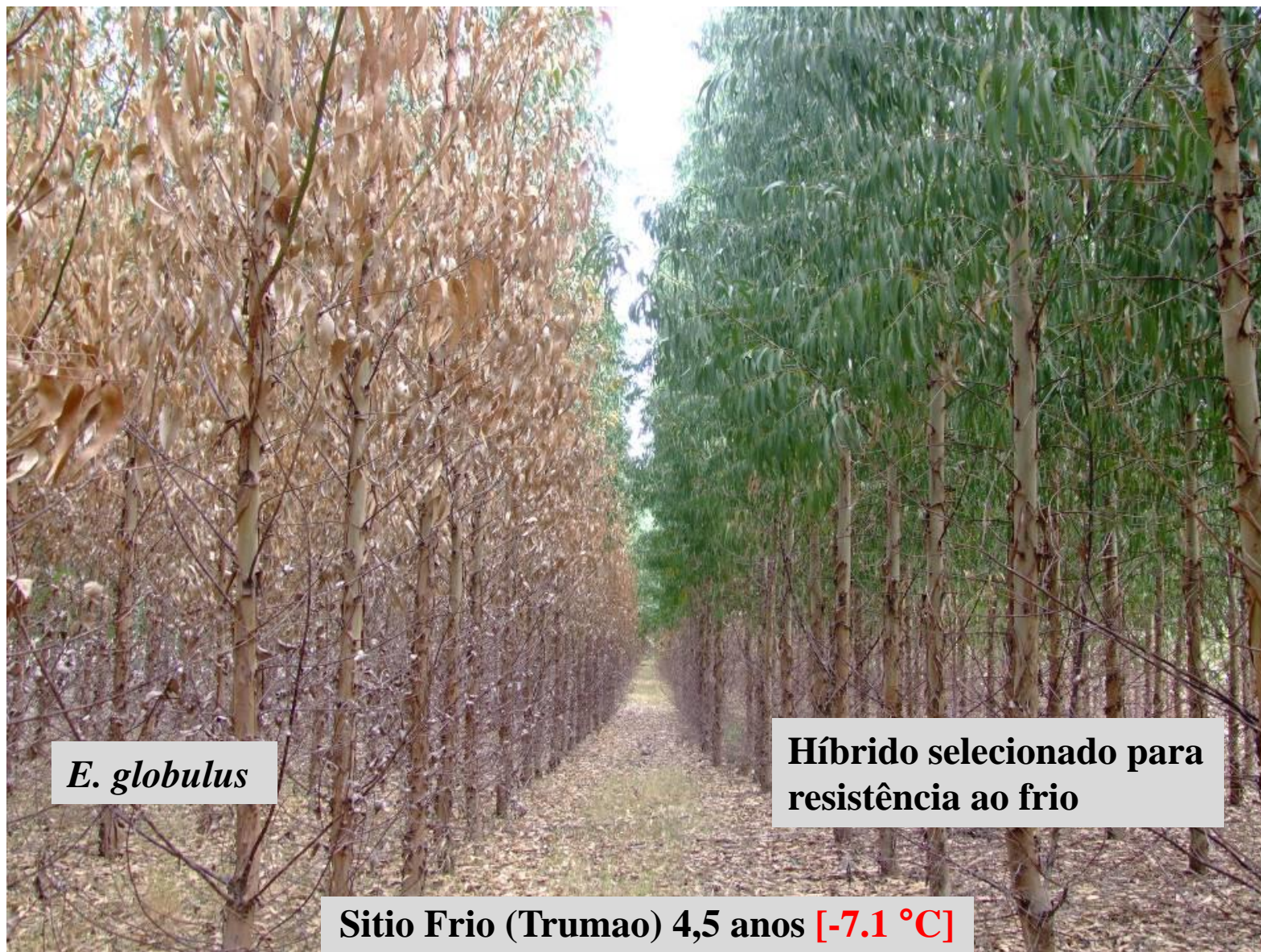
Ciclo típico de melhoramento genético



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) 4,5 anos [-7.1 °C]

Programa Clonal

Ano

Nº Candidatos

Prioridade de Seleção

0

2000

- Enraizamento

1

400

- Volume (m³/arb)

5

40

- **Densidade Básica (Kg/m³)**

7

20

- Rendimento de Polpação

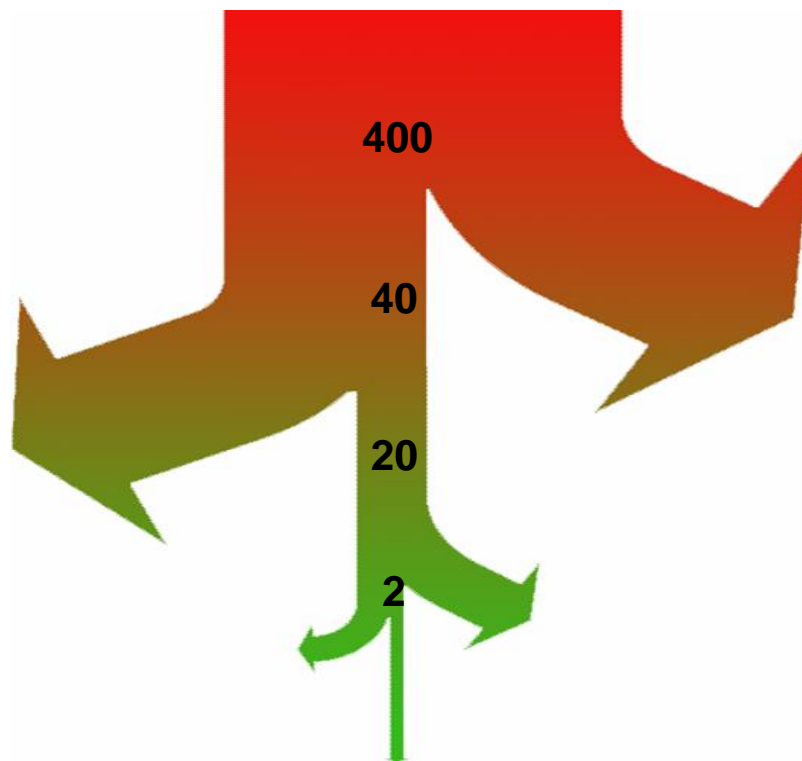
8

2

10

1-2

Clones Operacionais



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



Importância econômica do setor

<http://www.bracelpa.org.br/web/pt/arvores-plantadas>



A Iba reúne **70 empresas**



Receita bruta de R\$ 60 bilhões: **6%** do PIB Industrial



Exportações de US\$ 8 bilhões: **3% das exportações do País**



5 milhões de empregos: **5% da população** economicamente ativa



Investimentos: **R\$ 53 bilhões** de 2012 a 2020



Duplicar a base florestal

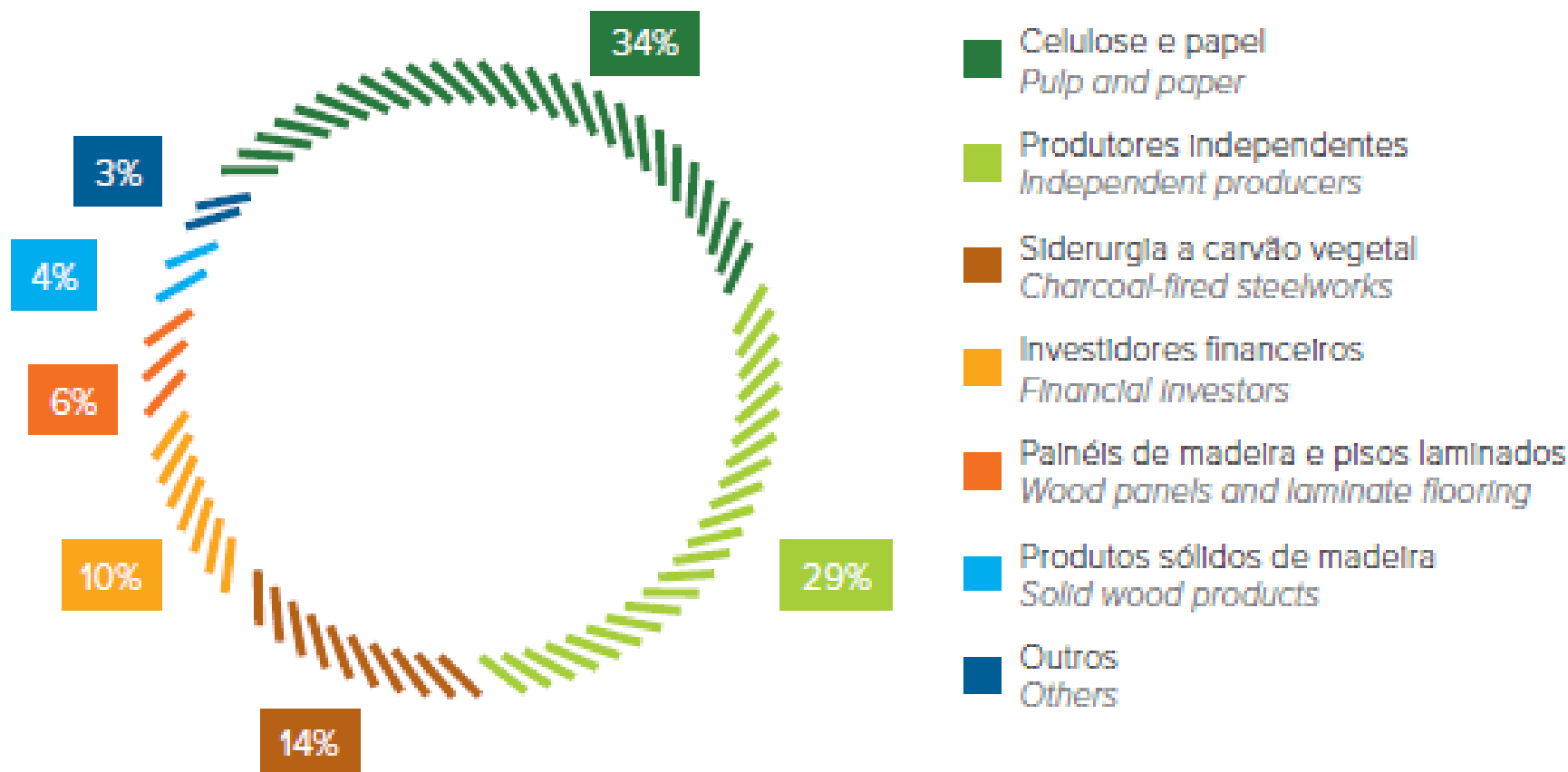


Ampliar unidades industriais



Novas unidades

Área plantada com árvores no Brasil >> fonte de matéria prima para a conversão de biomassa (*dados de 2016*)

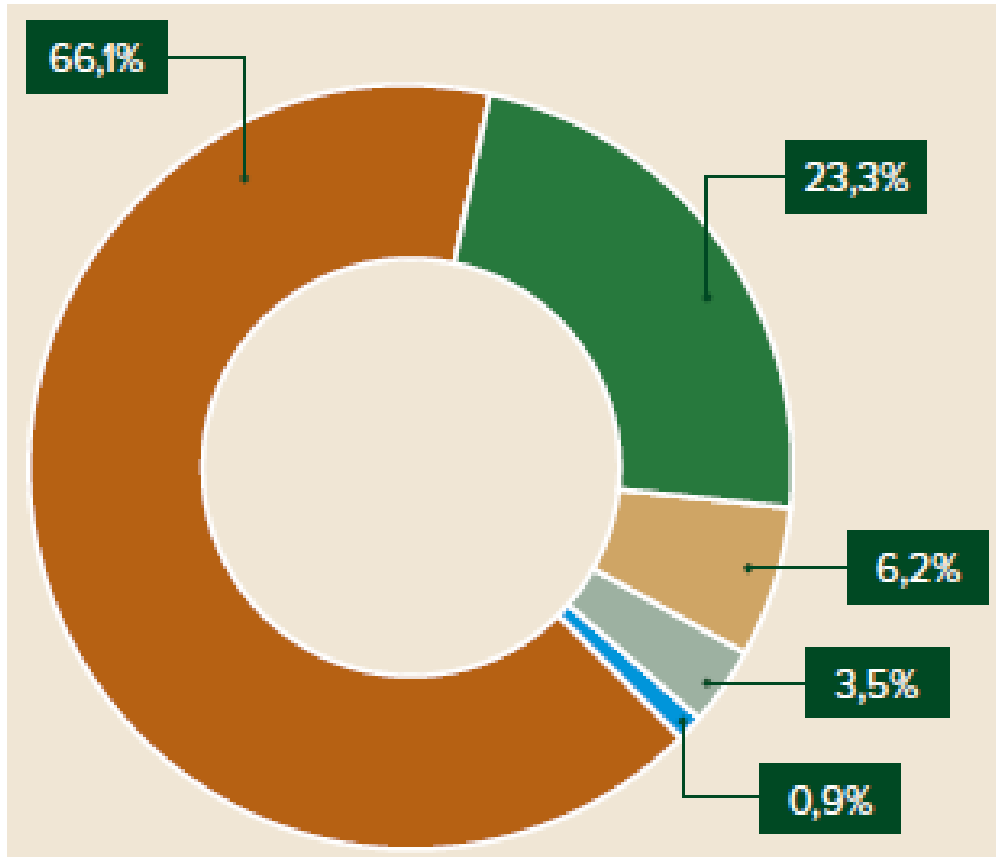


Origem da matéria prima no Brasil (dados de 2016)



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 (dados de 2016)

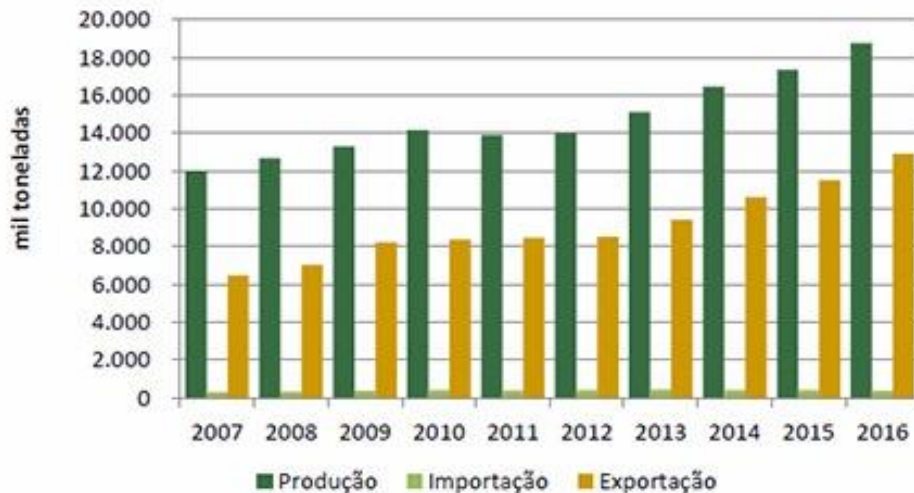
Celulose - mil toneladas

Ano	Produção	Importação	Exportação
2007	11.998	292	6.484
2008	12.697	325	7.040
2009	13.315	359	8.229
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

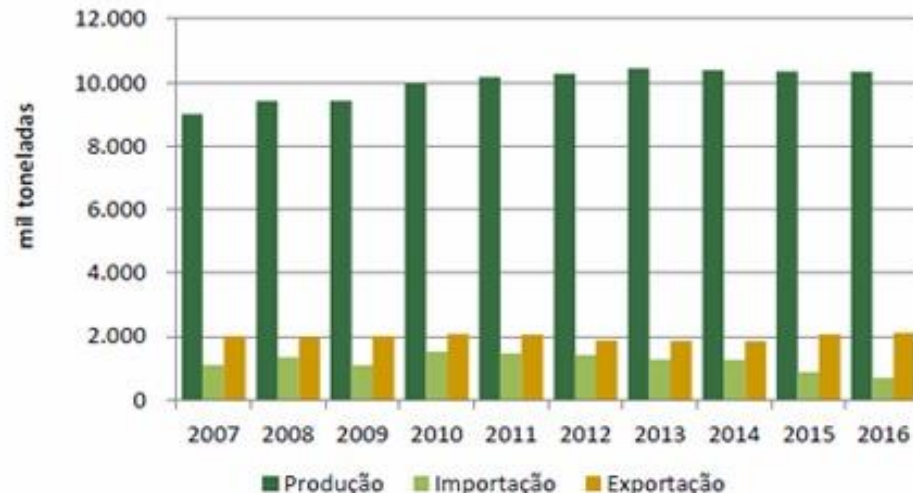
Papel - mil toneladas

Ano	Produção	Importação	Exportação
2007	9.008	1.097	2.006
2008	9.409	1.328	1.982
2009	9.428	1.085	2.008
2010	9.978	1.502	2.074
2011	10.159	1.455	2.052
2012	10.260	1.396	1.875
2013	10.444	1.274	1.866
2014	10.397	1.262	1.846
2015	10.357	866	2.058
2016	10.335	688	2.103

Celulose



Papel

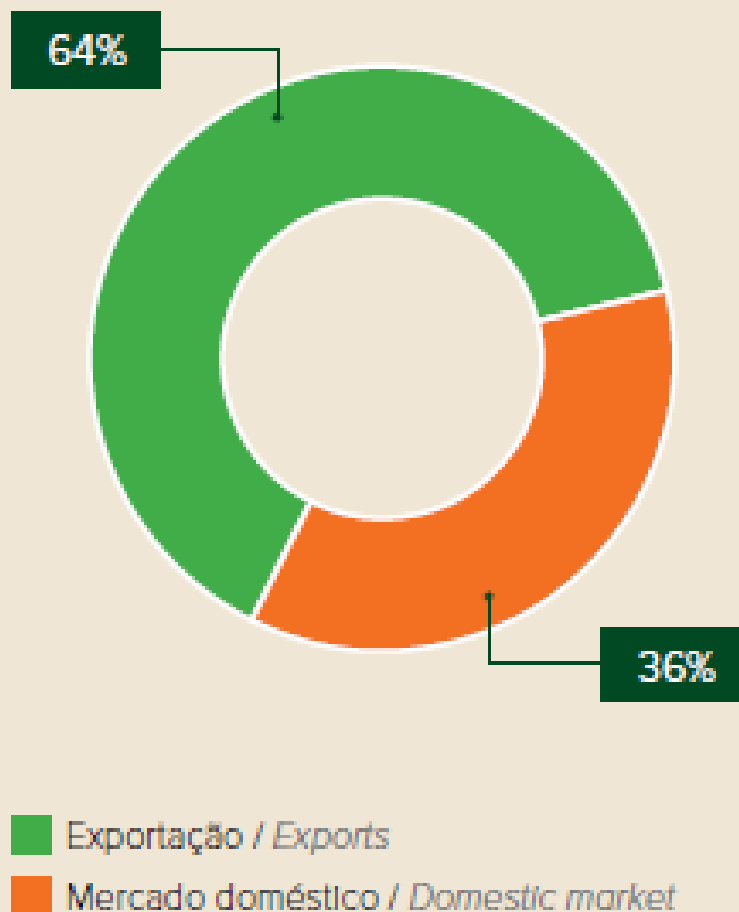


Principais produtores de polpa celulósica no mundo

Principais países produtores
Main producers

	País / Country	Milhões (t) Million (t)
1º	EUA USA	57,42
2º	China China	18,88
3º	Canadá Canada	17,29
4º	Brasil <i>Brazil</i>	16,46
5º	Suécia Sweden	11,50

Destino da celulose brasileira
Destination of Brazilian pulp



Empresas do setor \$\$\$\$

Adami S.A. – Madeiras
Ahlstrom Brasil Indústria e Comércio de Papéis Especiais
AMATA
Aperam BioEnergia
Arauco Forest Brasil S.A.
ArcelorMittal BioFlorestas
Berneck S.A. Painéis e Serrados
Bignardi Indústria e Comércio de Papéis e Artefatos Ltda.
Brookfield
BSC – Bahia Specialty Cellulose
Celulose Irani S.A.
Celulose Nipo-Brasileira S.A. – Cenibra
CMPC Celulose Riograndense
CMPC Melhoramentos
Copapa – Cia. Paduana de Papéis
Duratex S.A.
ECTX S.A. (Eucatex)
Eldorado Brasil Celulose S.A.
Facepa – Fábrica de Papel da Amazônia S.A.
Fedrigoni Brasil Papéis Ltda.
Fibraplac Painéis de Madeira S.A.
Fibria
Floraplac MDF Ltda.
Floresteca
Gerdau Aços Longos S.A.
Guararapes Painéis S.A.
Ibema – Cia. Brasileira de Papel
Iguaçu Celulose, Papel S.A.
International Paper do Brasil Ltda.

Kimberly-Clark Brasil Indústria e Comércio de Produtos de Higiene Ltda.
Klabin S.A.
Lwarcel Celulose Ltda.
MD Papéis Ltda.
Melhoramentos Florestal
Munksjö Brasil Indústria e Comércio de Papéis Especiais Ltda.
MWV Rigesa
Oji Papéis Especiais Ltda.
Papirus Indústria de Papel S.A.
Pisa Indústria de Papéis Ltda.
Plantar
Primo Tedesco S.A.
Ramires Reflortec S.A.
RMS do Brasil Administração de Florestas
Santa Maria Cia. de Papel e Celulose
Santher – Fábrica de Papel Santa Therezinha S.A.
Sonoco do Brasil Ltda.
Stora Enso
Sudati Painéis Ltda.
Suzano Papel e Celulose S.A.
SWM Schweitzer-Mauduit do Brasil Indústria e Comércio de Papéis Ltda.
Trombini Embalagens S.A.
TTG Brasil Investimentos Florestais Ltda.
Unilin Arauco Pisos Ltda.
Vallourec
Veracel Celulose S.A.

Setor sucro-energético no Brasil

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

Tabela 2: Estimativa do Produto Interno Bruto do setor sucroenergético na safra 2013/14.

Produto		Mercado Interno (MI)	Mercado Externo (ME)	Total (MI + ME)
		US\$ (milhões)	US\$ (milhões)	US\$ (milhões)
Etanol	Hidratado ^a	12.861,31	590,65	13.451,96
	Anidro ^b	8.890,08	1.075,71	9.965,79
	Não-Energético ^c	654,85	-	654,85
Açúcar ^d		6.926,80	11.109,85	18.036,65
Bioeletricidade ^e		894,05	-	894,05
Bioplástico ^f		90,00	210,00	300,00
Levedura e Aditivo ^g		21,20	34,13	55,33
Crédito de Carbono ^h		-	0,27	0,27
Total		30.338,29	13.020,61	43.358,90



Comparativo aproximado

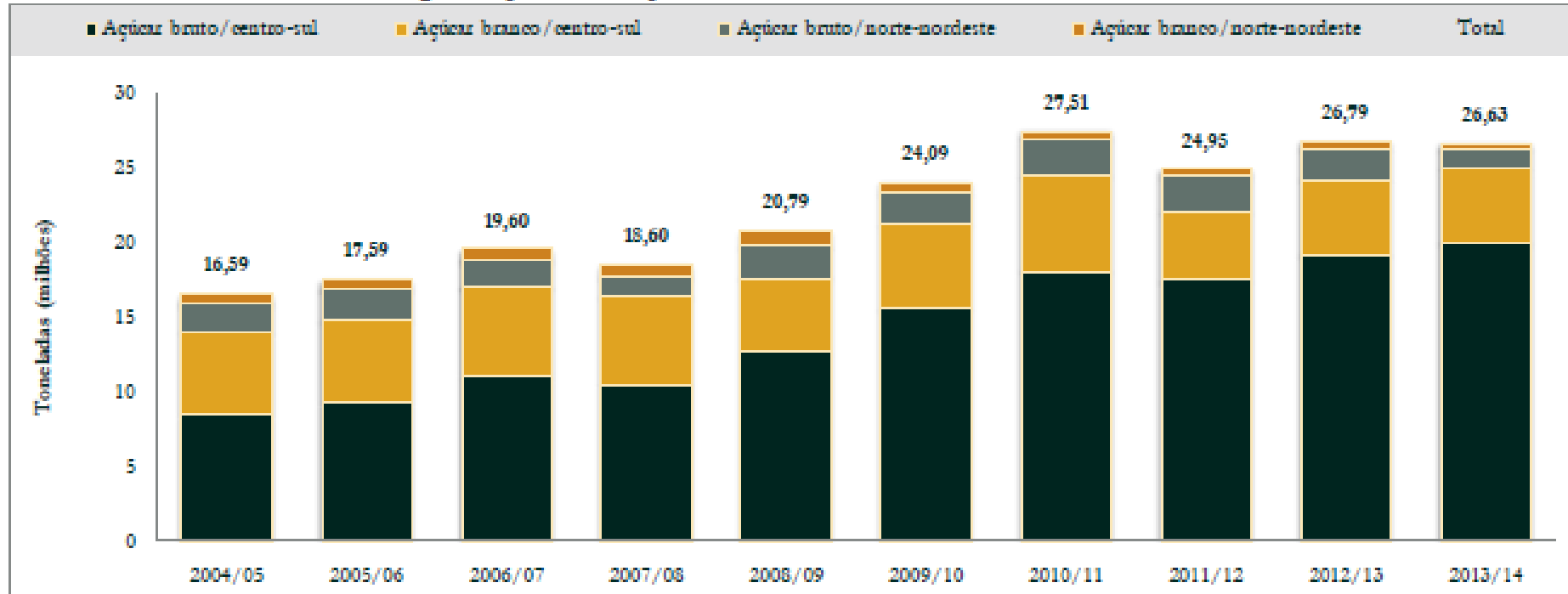
R\$ 86 bilhões

SucroEnergético 8.6% PIB

R\$ 60 bilhões **Árvores 6% PIB**

Produção nacional de cana (mil ton) >>	2014/2015	2015/2016
	573.145	666.824

Gráfico 15: Volumes das exportações de açúcar.



Fonte: Elaborado pela Markestrat a partir de Secex.

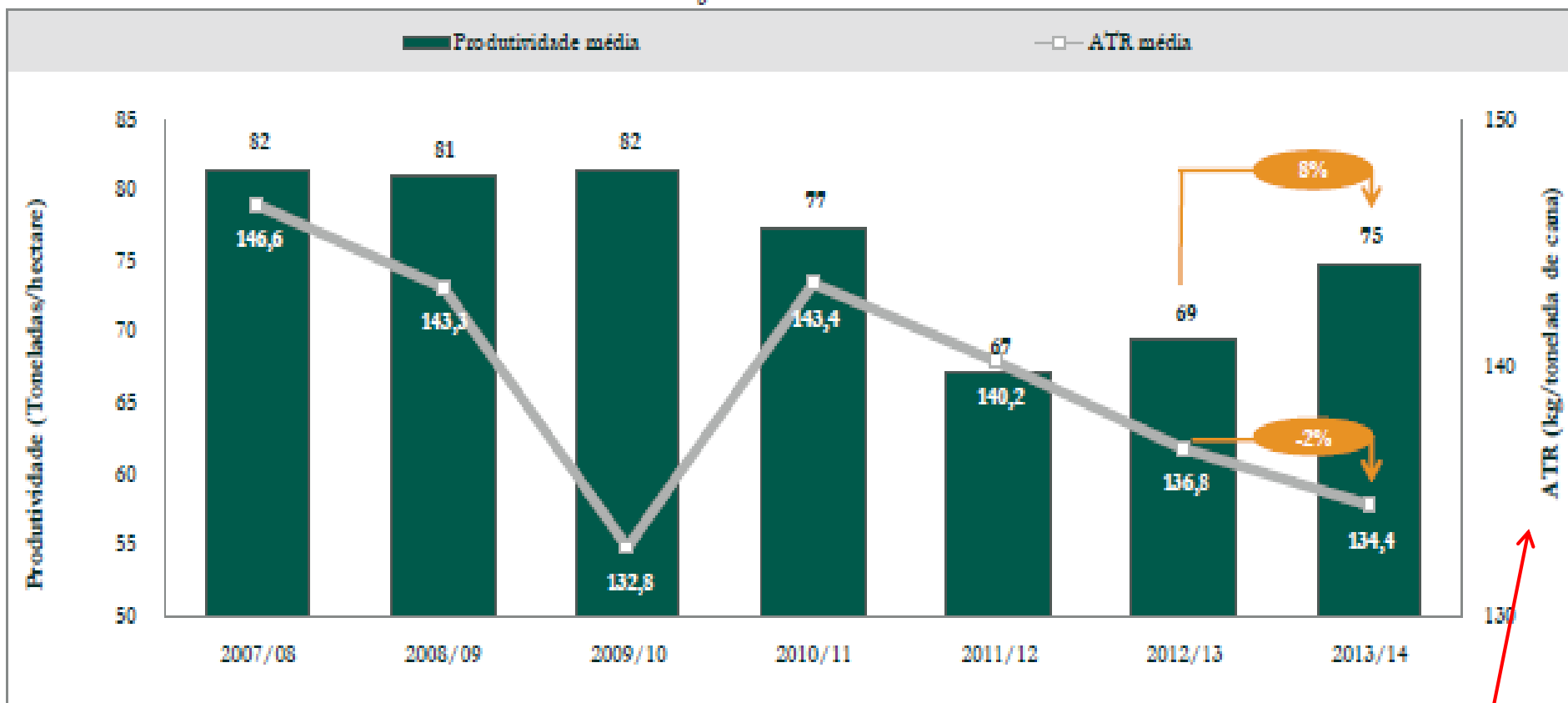
Gráfico 17: Oferta de bioeletricidade para o sistema interligado.



Fonte: MME (2013). Dado de 2013 previsto pela UNICA a partir de dados da CCEE (2014).

Produtividade da cana de açúcar nos últimos anos

Gráfico 9: Produtividade média de cana de açúcar e ATR média.



Fonte: UNICA, 2014.

Açúcar total recuperável

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 %

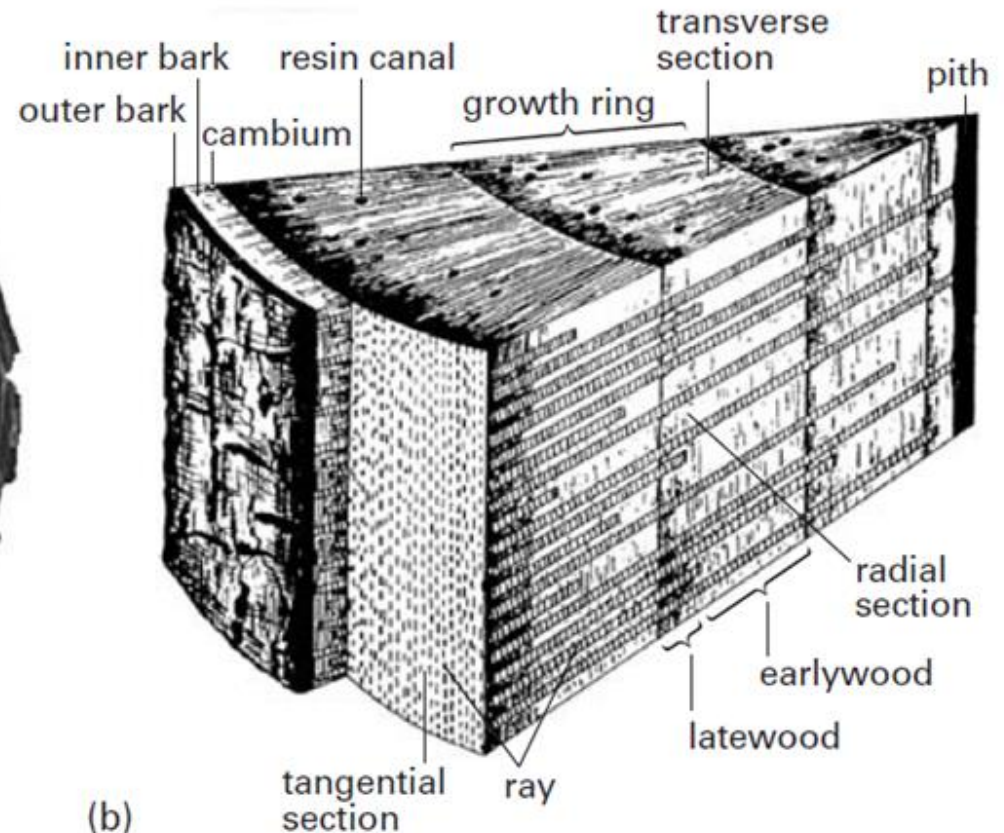


Noções básicas sobre anatomia e composição química da biomassa vegetal lignificada (*revisão*)

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



(a)



(b)

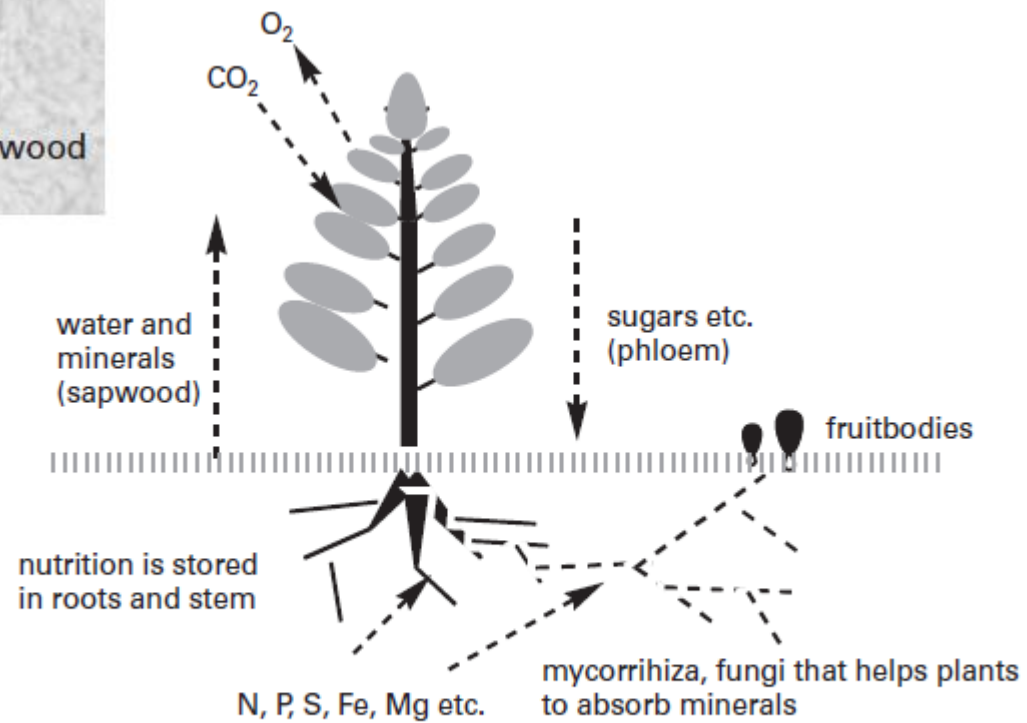
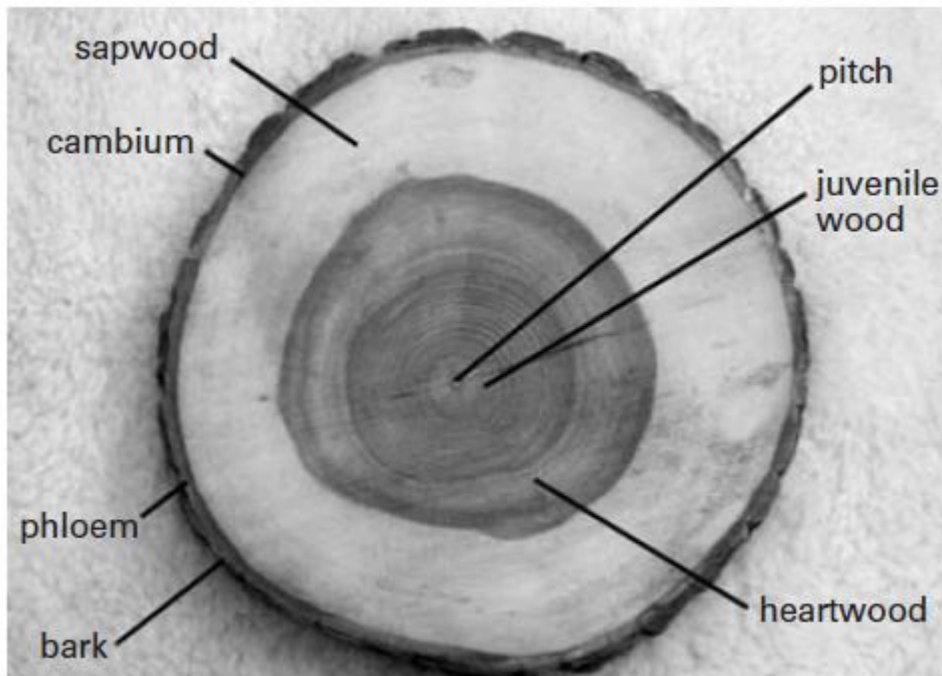


Figure 2.15. Schematic presentation of flows in a tree.

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



C >> fusiform cell in the cambium

B >> bark cell

W >> xylem cell

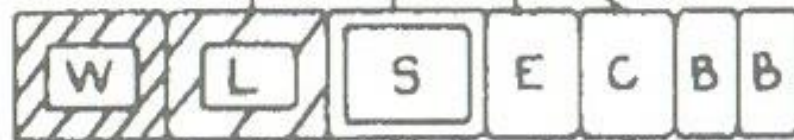
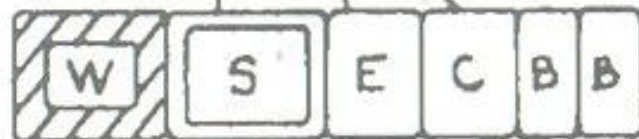


Growing steps:

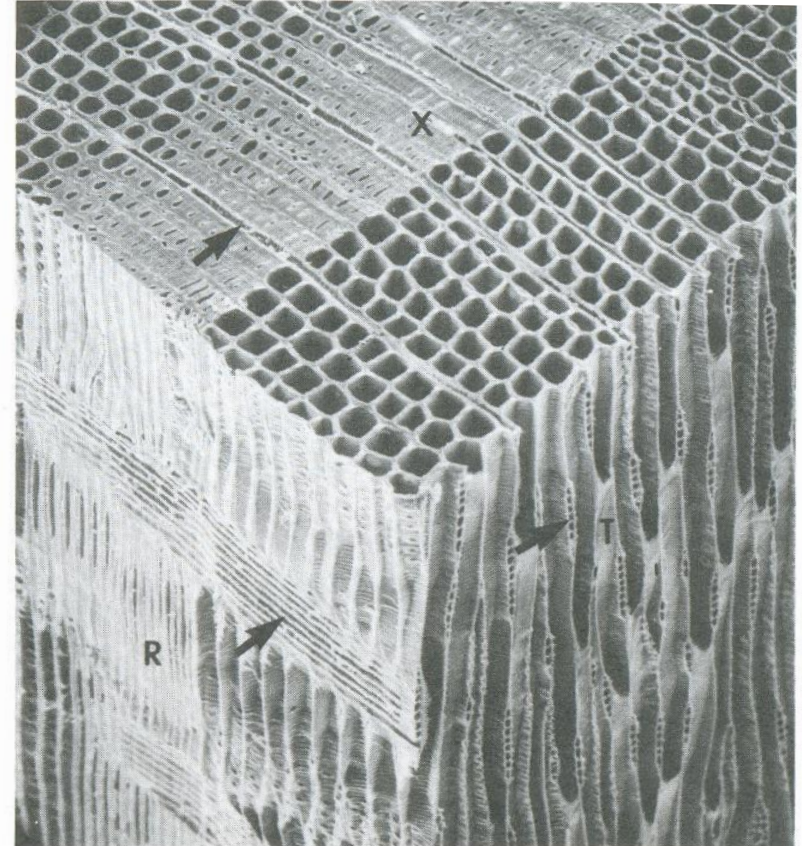
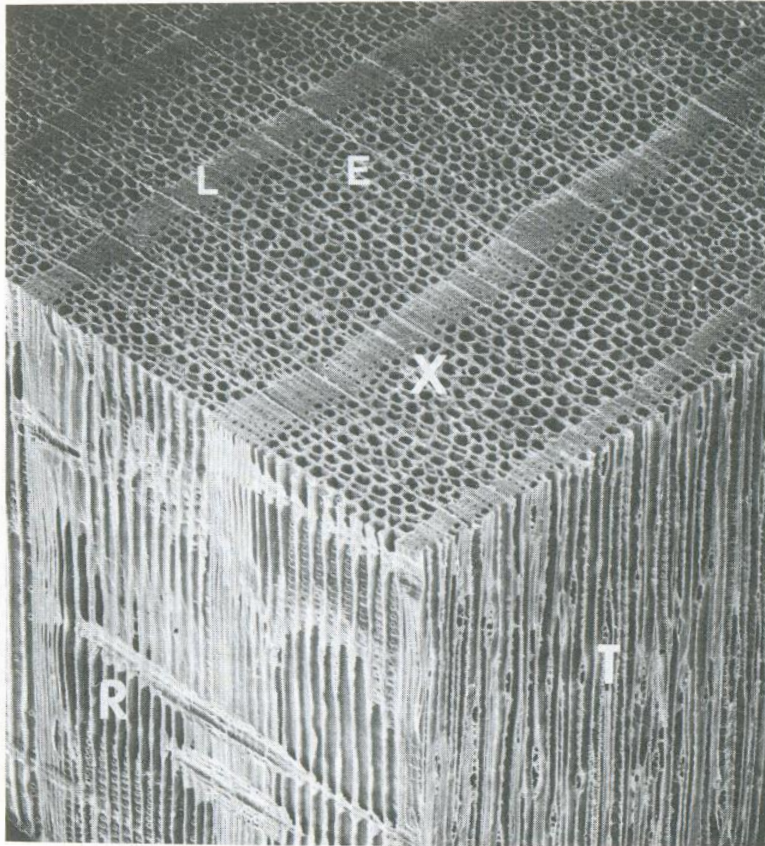
E: elongation

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><i>A. Função de suporte ou condução ou ainda ambos</i></p> <p>1. Traqueídeos longitudinais</p> <p>2. Traqueídeos fibrilares</p>	<p><i>A. Função de suporte ou condução ou ainda ambos</i></p> <p>1. Traqueídeos do raio</p>
<p><i>B. Função de secreção ou estocagem</i></p> <p>1. Parênquima longitudinal</p> <p>2. Células epiteliais</p>	<p><i>B. Função de secreção ou estocagem</i></p> <p>1. Parênquima do raio</p> <p>2. Células epiteliais</p>

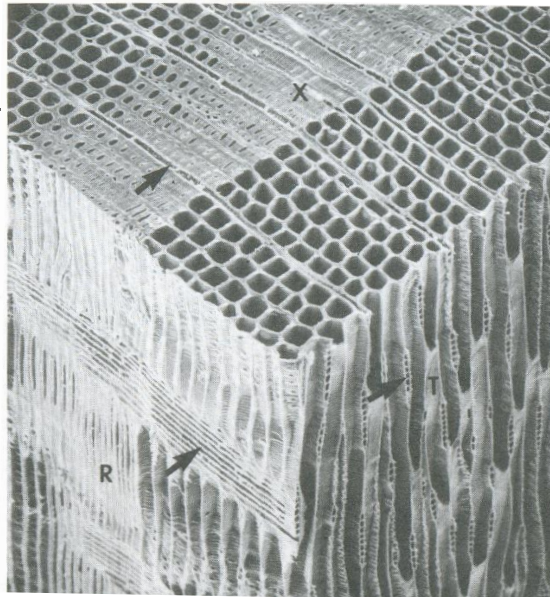
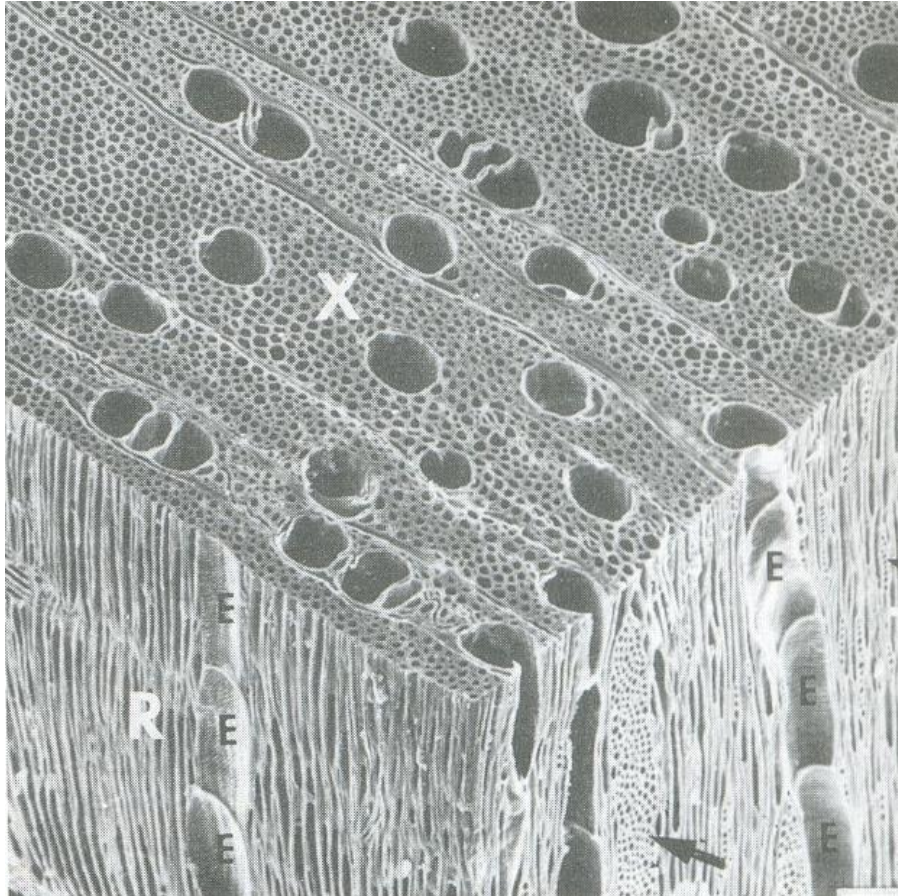


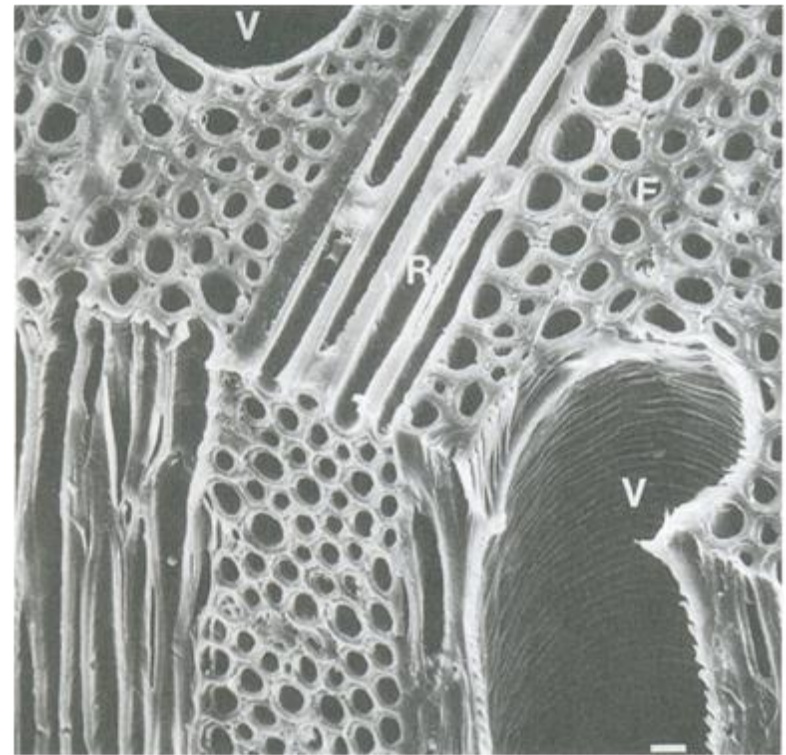
Table 3.2. Length and width of typical softwood tracheids.

Wood Species	Tracheid length (mm)		Tracheid width (μm)	
	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

Longitudinais	Transversais
<i>A. Função de suporte ou condução ou ainda ambos</i> 1. Elementos de vasos 2. Fibras 3. Traqueídeos	A. Função de suporte ou condução ou ainda ambos 1. Não há
B. Função de estocagem 1. Parênquima longitudinal	B. Função de estocagem 1. Parênquima do raio

Dimensões proporcionais em células de angiospermas

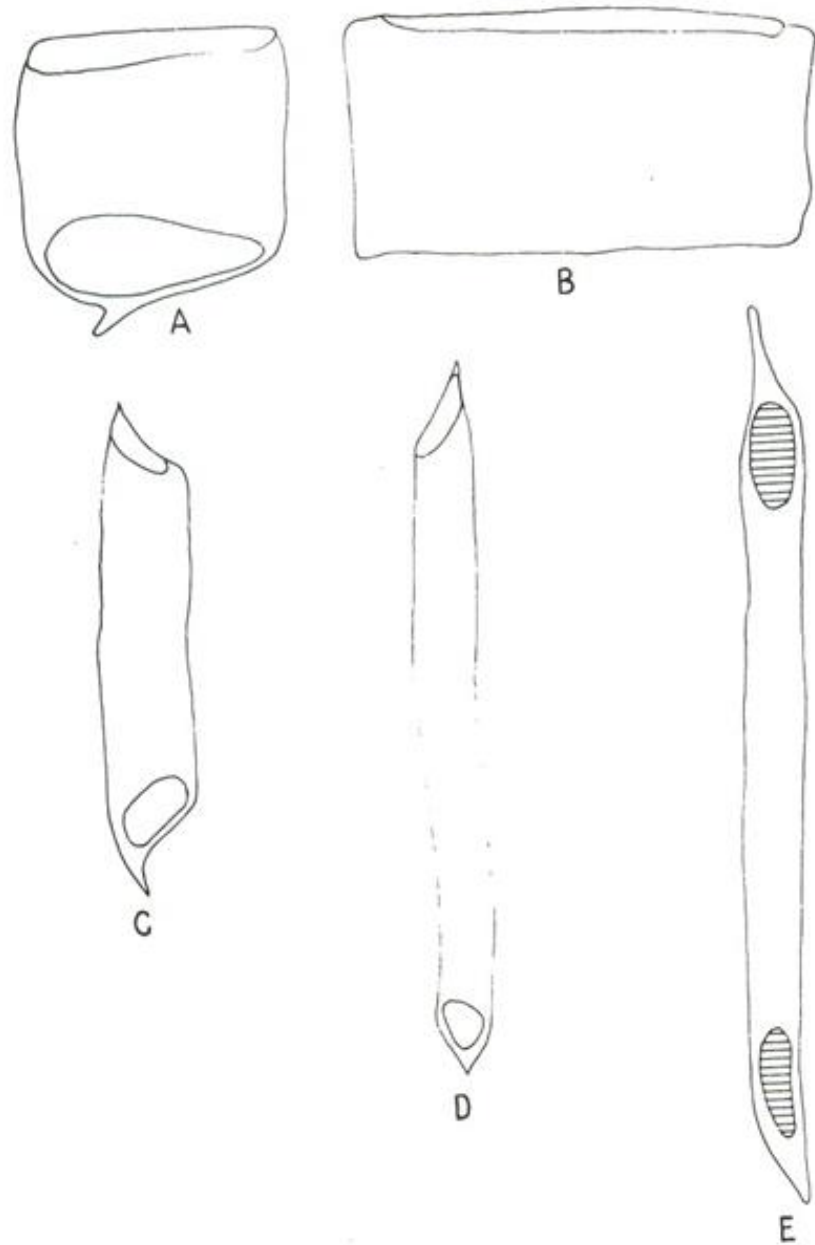
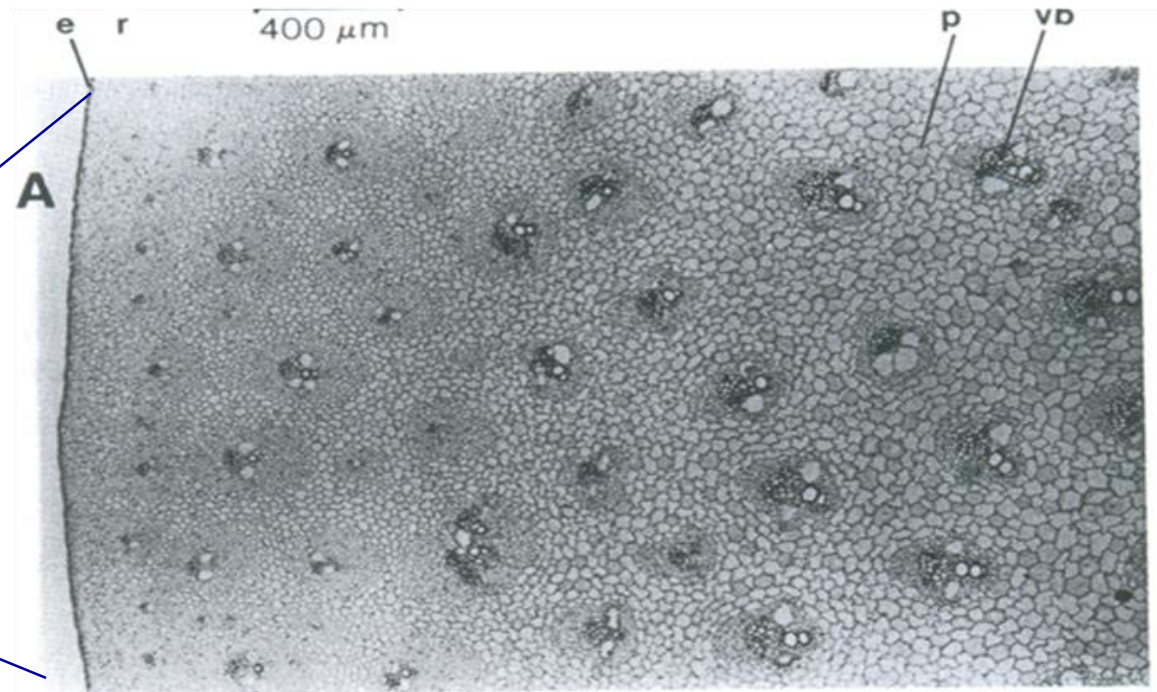
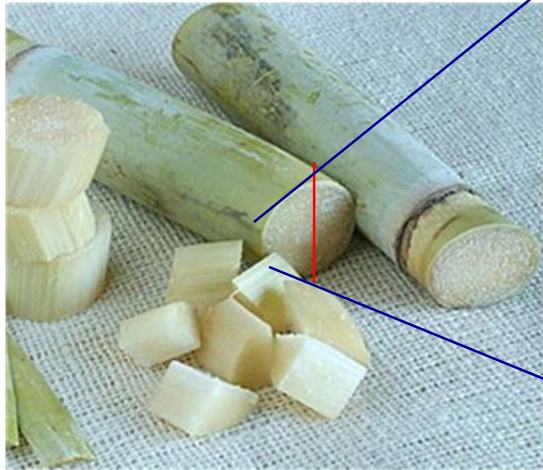
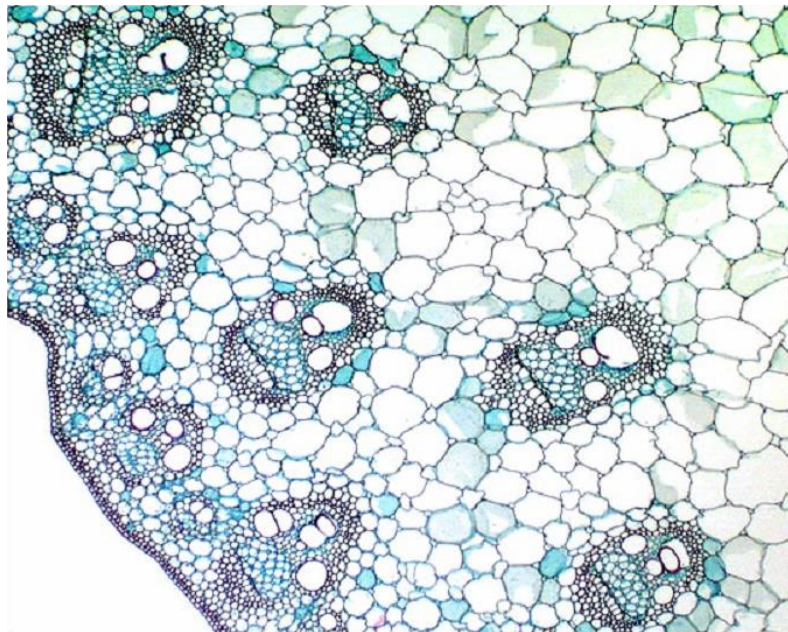


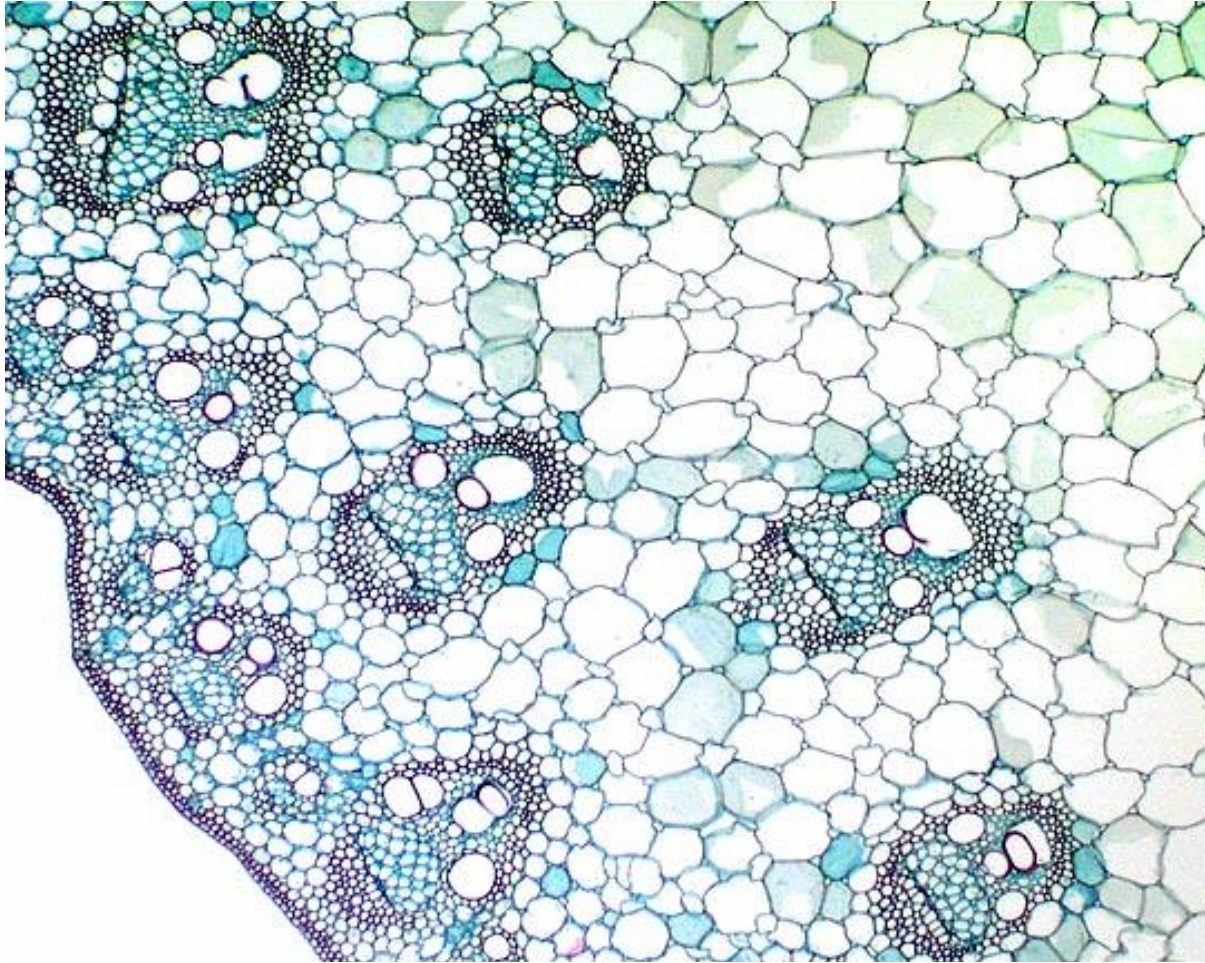
Table 3.6. Length and width of Scandinavian hardwood libriform fibres (Ezpeleta and Simon, 1970).

Wood species	Fibre length (mm)		Fibre width (μm)	
	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

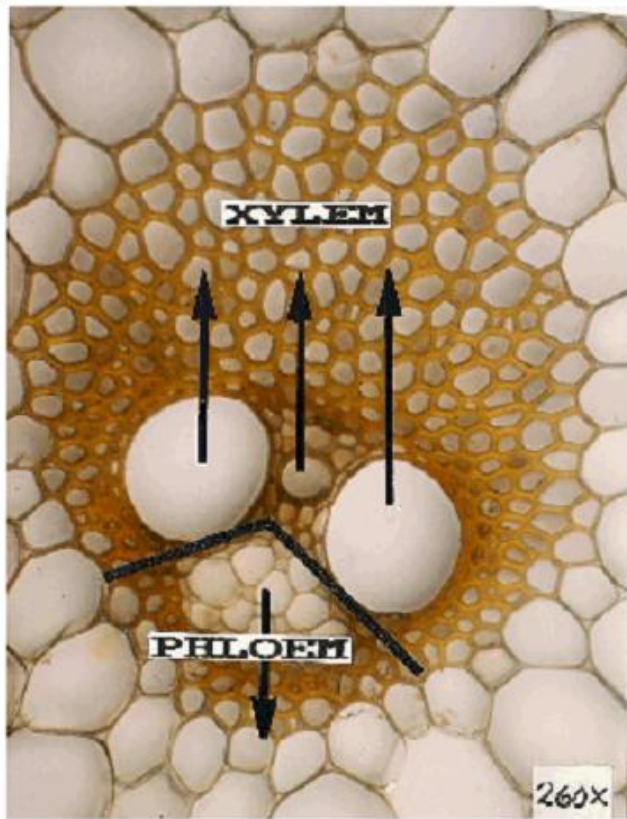


Anatomia em gramíneas

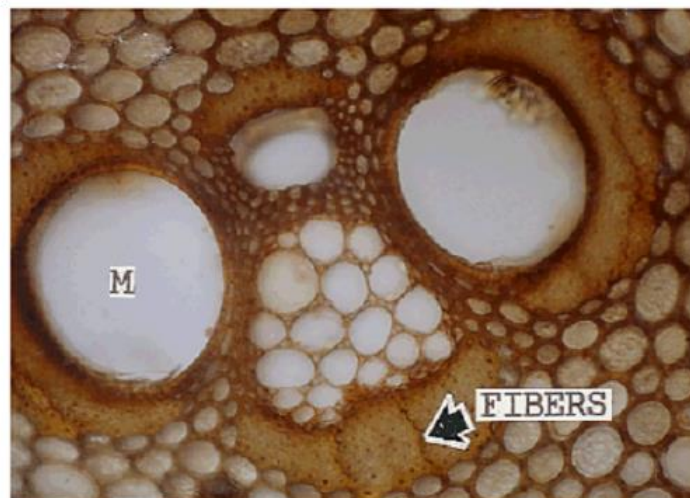




Grass non-wood



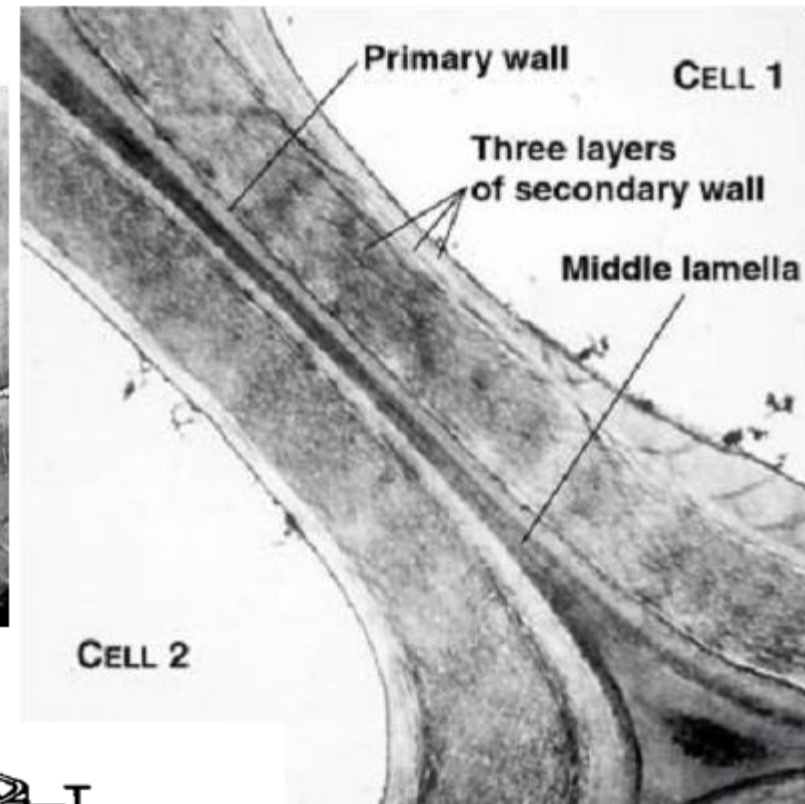
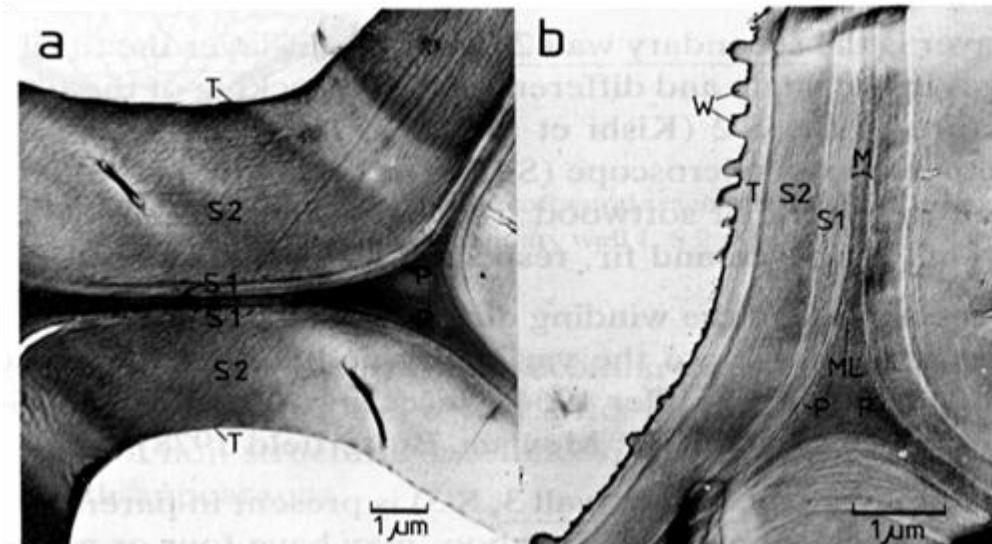
Cana



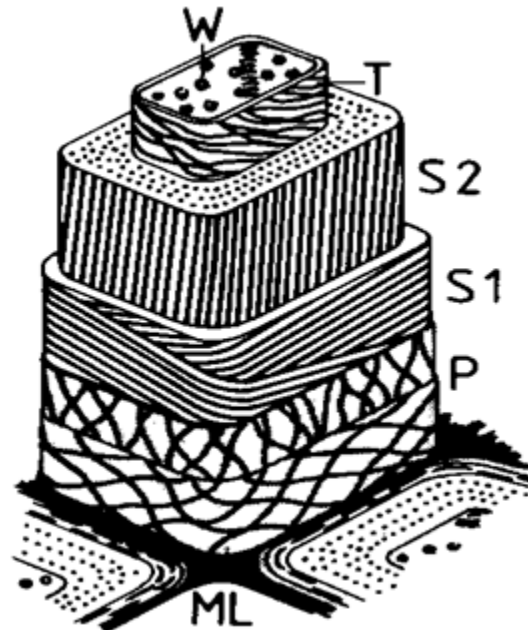
Arroz

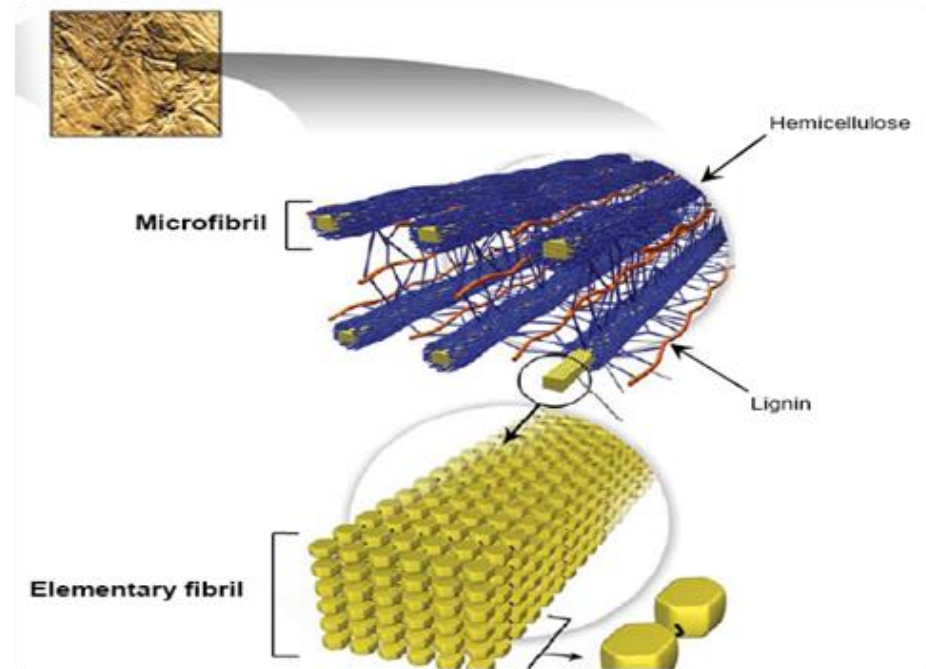
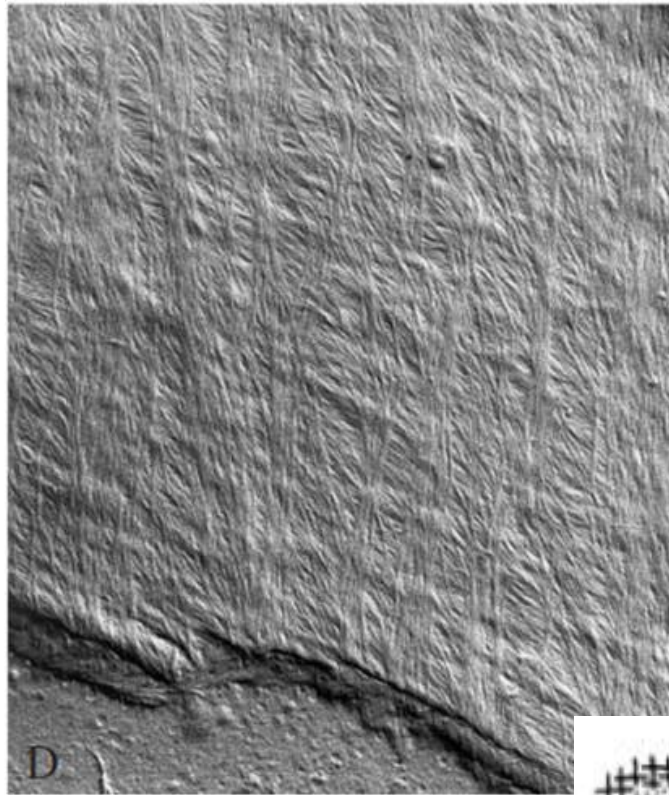
Table 2-1. Relative Amounts of Cells Present in Biomass (%)

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

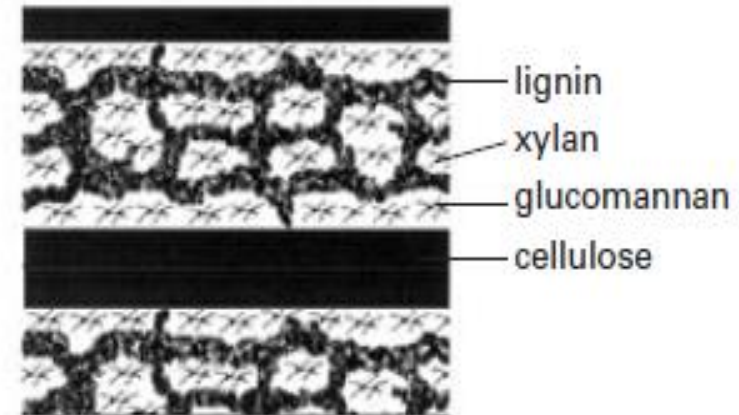
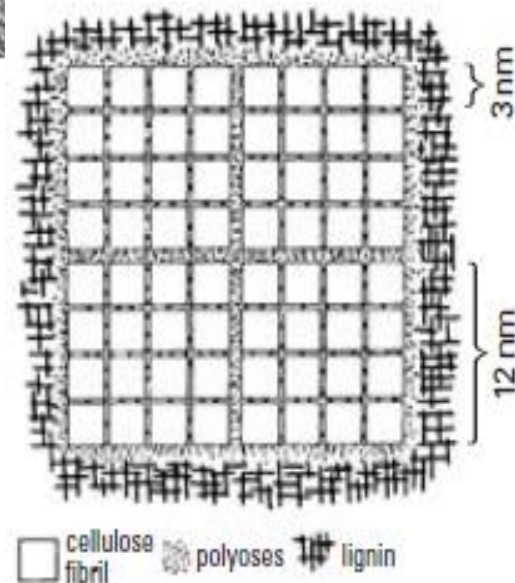


Table 3.8. Distribution of cellulose in different cell wall layers (Meier, 1964).

Wood species	ML + P	S1	S2(outer)	S2(inner)+ S3
	% of total polysaccharide			
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. (%)
Loblolly pine tracheids (Softwood)				
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
White birch (Hardwood)				
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

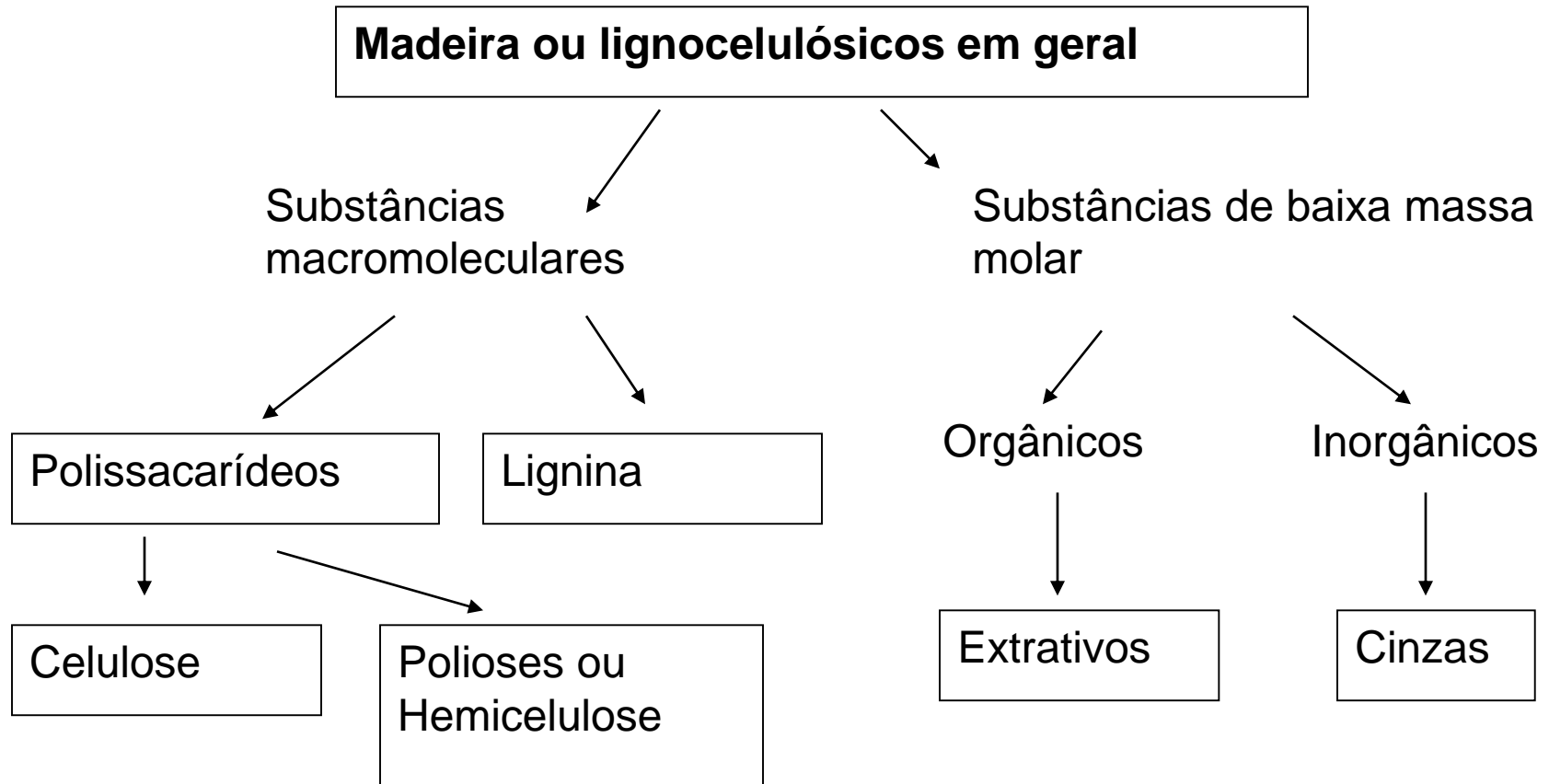


Table 2.2. Chemical composition of some wood species (mass %).

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.

Componente (% em g/100 g de material seco)	Amostra de <i>Polulus deltoides</i> (madeira de folhosa)	Amostra de Bagaço de cana de açúcar (<i>Saccharum officinarum</i>)
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
Hidroximetil furfural	0,30 ± 0,01	0,28 ± 0,01
Correção para celulose	0,50 ± 0,01	0,36 ± 0,01
Somatório	93,2	92,4

Table 6 Chemical Composition of Wood (42,594)^a

Component	Sweet gum	Hickory	White oak	Slash pine ^b	Longleaf pine ^b
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

^a Percentages based on oven-dry weight of unextracted wood.^b Sapwood, summerwood.

Celulose

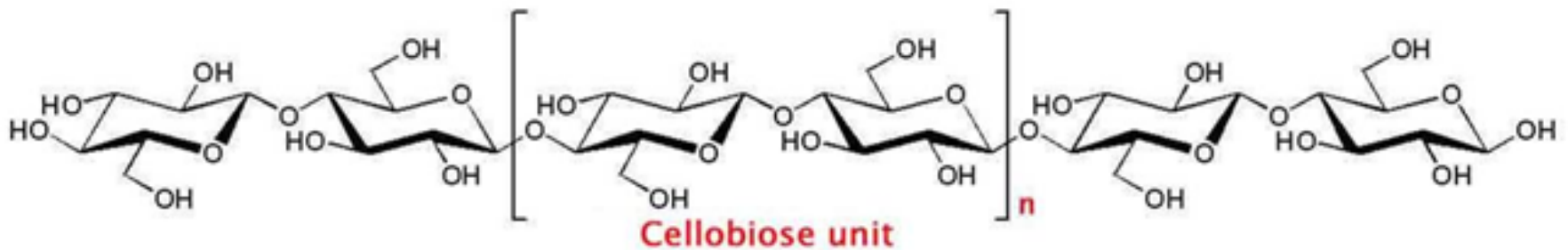
- principal polímero nos materiais lignocelulósicos
- pode ser encontrado na forma quase pura nas flores do algodão e também como um produto de secreção extracelular em algumas espécies de bactéria.

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

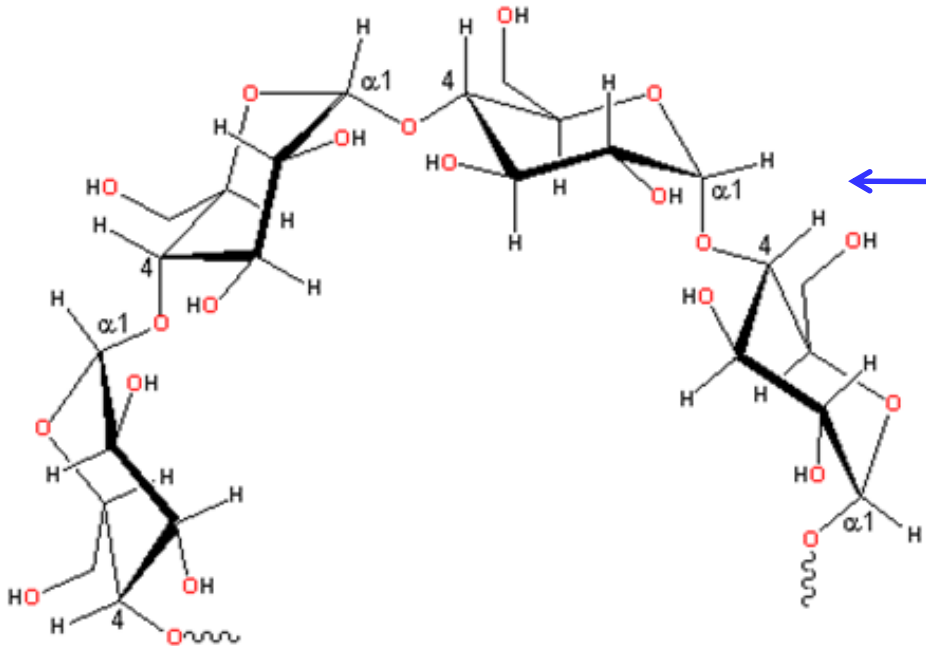
Tabela 1. Ocorrência de celulose em diferentes tipos de materiais

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

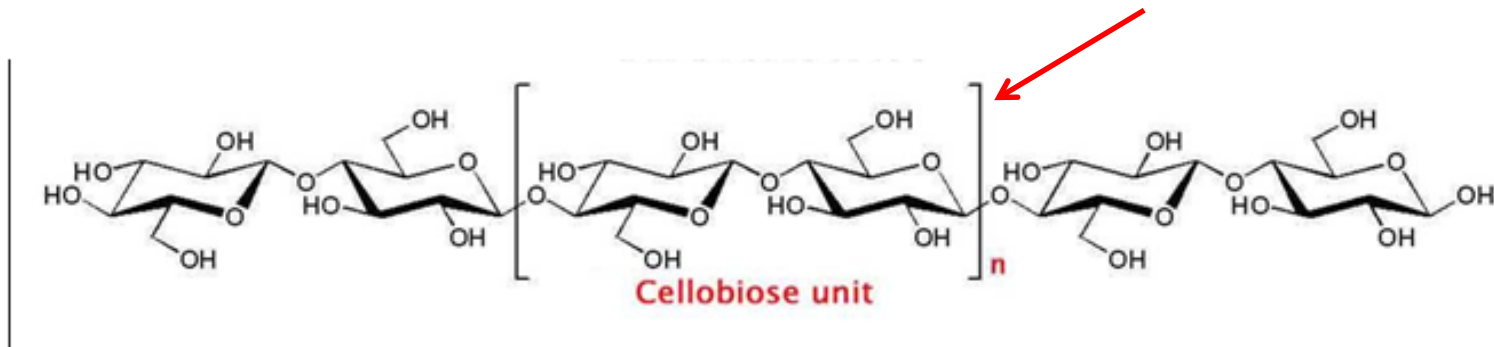
- polímero formado por unidades repetitivas de anidroglicose
- monômeros de anidro-glicose são unidos por ligações nas quais o oxigênio glicosídico ocupa sempre uma posição equatorial em relação ao plano do anel
- a ligação entre duas moléculas adjacentes de glicose ocorre a partir da eliminação de uma 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 β -1-4. A denominação β 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.



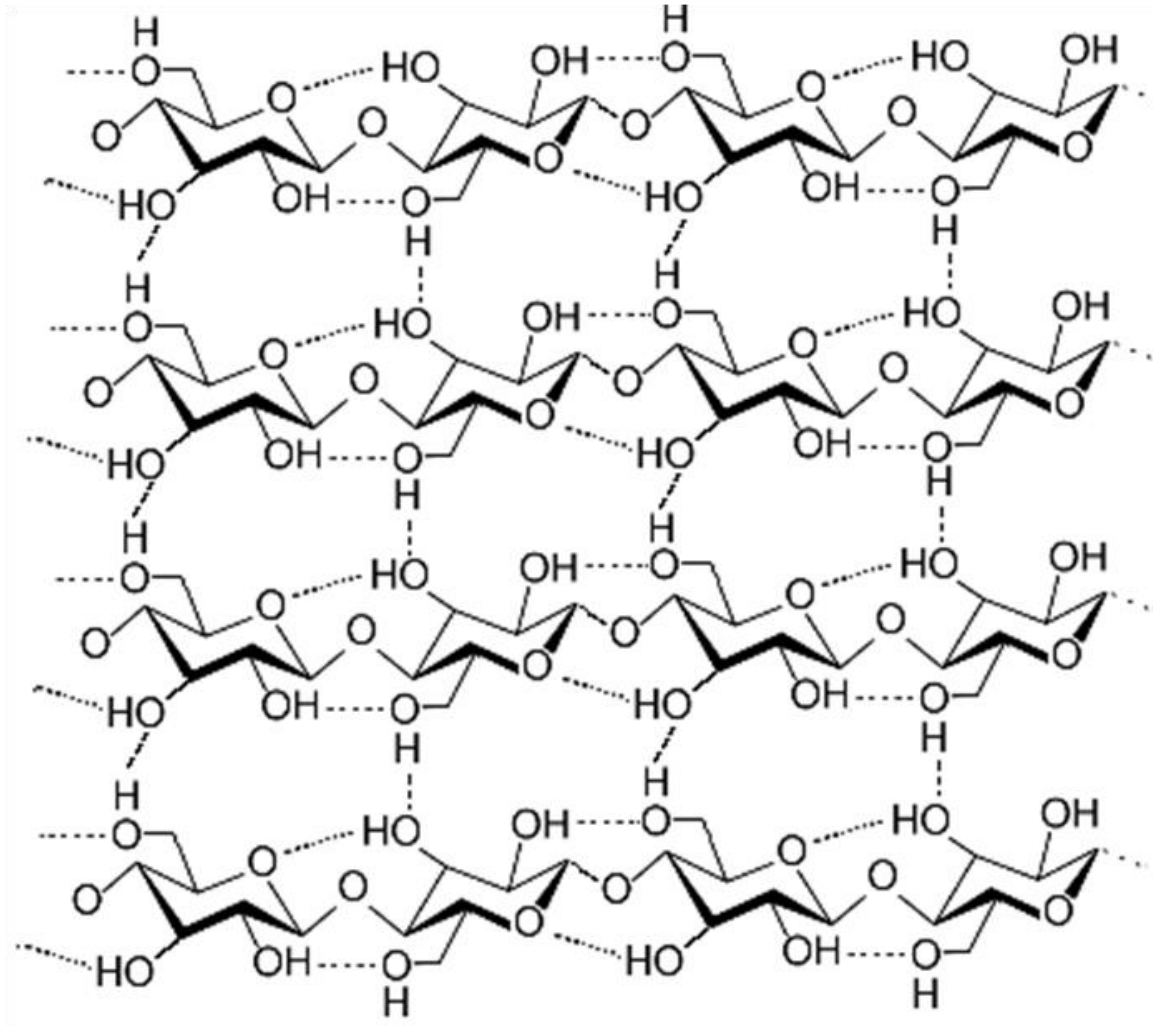
Uma consequência direta das ligações β -1-4 entre as unidades de anidroglicose é a formação de uma cadeia estruturada ao longo de uma linha, ou seja, a celulose é um polímero linear. Um contraponto simples de se fazer nesse momento é comparar as moléculas de amilose (formada por ligações α -1-4) com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



Comparativo entre um
fragmento de **amilose**,
formada por ligações α -1-4
e um fragmento de **celulose**,
formada por ligações β -1-4

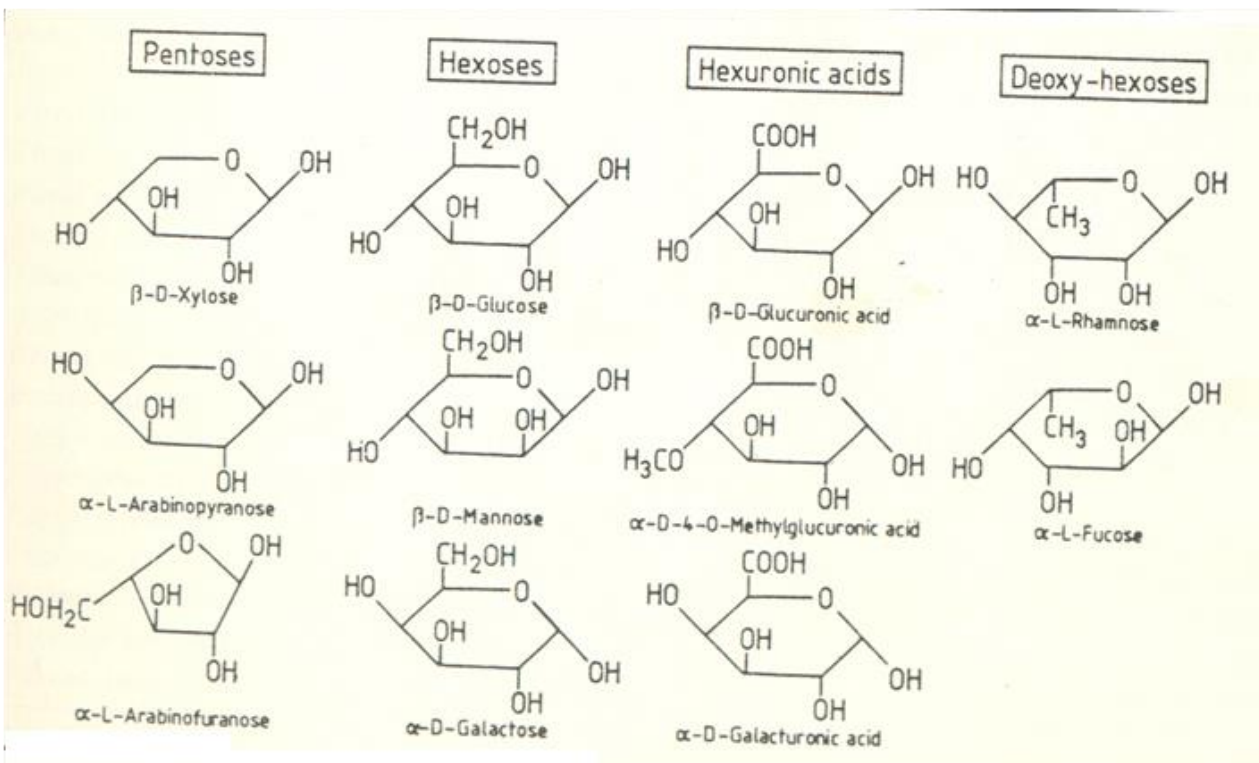


Como a celulose apresenta 3 hidroxilas livres a cada unidade monomérica, é muito previsível que possa haver pontes de hidrogênio (tanto intramoleculares como intermoleculares) entre esses grupos



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

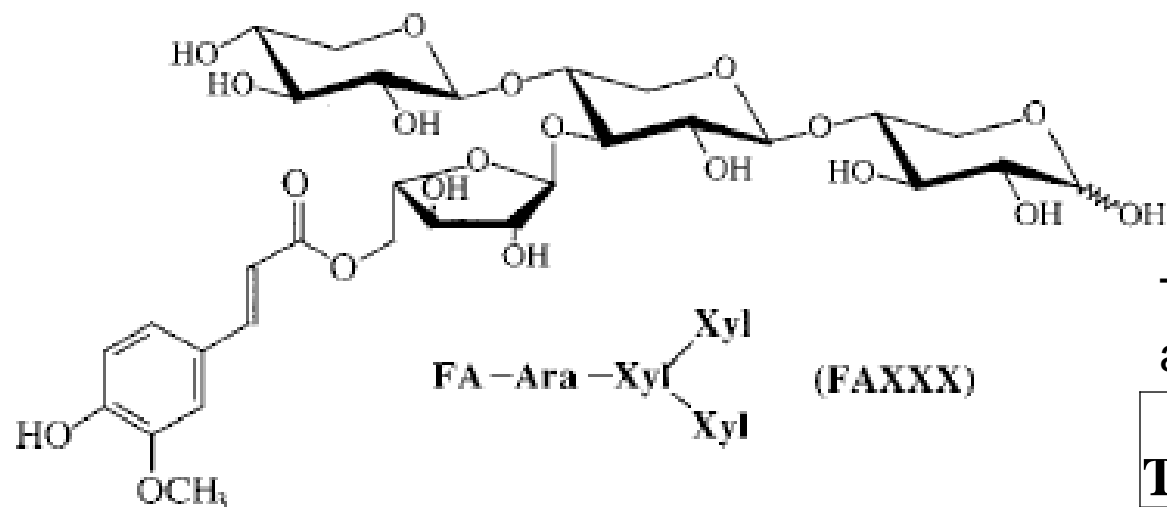
Espécie	Man	Xyl	Gal	Ara	UroA	Acetyl
Coníferas						
<i>Larix decidua</i>	11,5	5,1	6,1	2,0	2,2	não anal.
<i>Picea glauca</i>	12,0	7,0	1,9	1,1	4,4	1,2
<i>Pinus sylvestris</i>	12,4	7,6	1,9	1,5	5,0	1,6
Folhosas						
<i>Betula papyrifera</i>	2,0	23,9	1,3	0,5	5,7	3,9
<i>Populus tremuloides</i>	3,5	21,2	1,1	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, % ¹⁾	Units	Molar Ratio ²⁾	Linkage
Softwood	Galactoglucomannan	5–8	β -D-Manp	3–4	1→4
			β -D-Glcp	1	1→4
			α -D-Galp	1	1→6
			O-Acetyl	1	
Softwood	Glucomannan	10–15	β -D-Manp	3–4	1→4
			β -D-Glcp	1	1→4
			α -D-Galp	0.1	1→6
			O-Acetyl	1	
Softwood	Arabinoglucuronoxylan	7–15	β -D-Xylp	10	1→4
			4-OMe- α -D-GlcpA	2	1→2
			α -L-Araf	1.3	1→3
Larch wood	Arabinogalactan	3–35	β -D-Galp	6	1→3, 1→6
			L-Araf	2/3	1→6
			β -D-Arap	1/3	1→3
Hardwood	Glucuronoxylan	15–35	β -D-Xylp	10	1→4
			4-OMe- α -D-GlcpA	1	1→2
			O-Acetyl	7	
Hardwood	Glucomannan	2–5	β -D-Manp	1–2	1→4
			β -D-Glcp	1	1→4
			O-Acetyl	1	

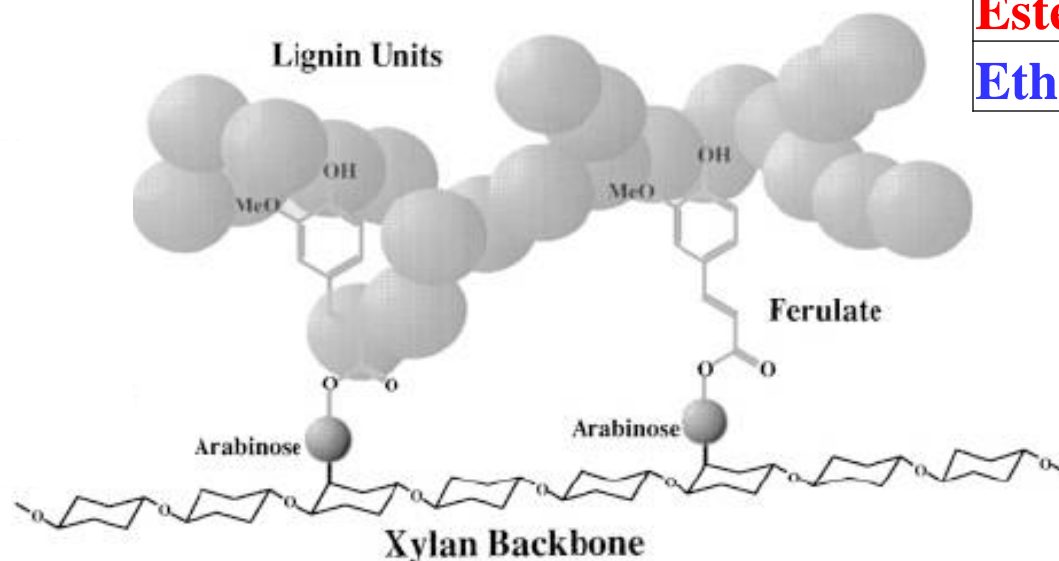
¹⁾ By dry weight;

²⁾ Approximate values



Total ferulic and coumaric acids in sugar cane

Type	% (w/w)
Ester	2.5
Ether and Ester	5.2



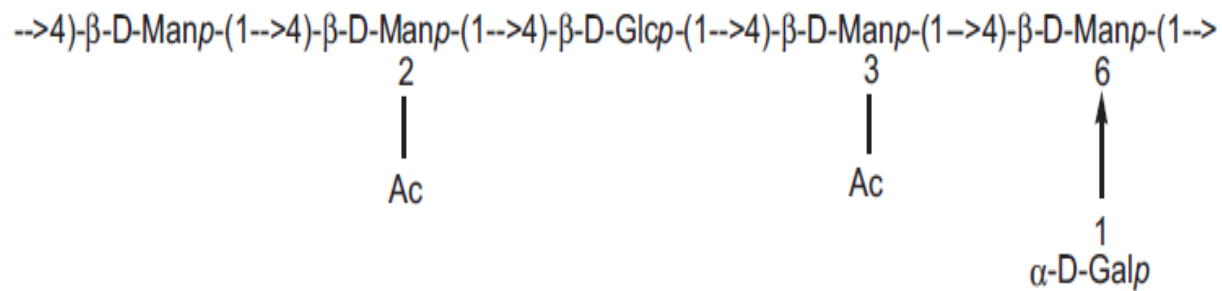
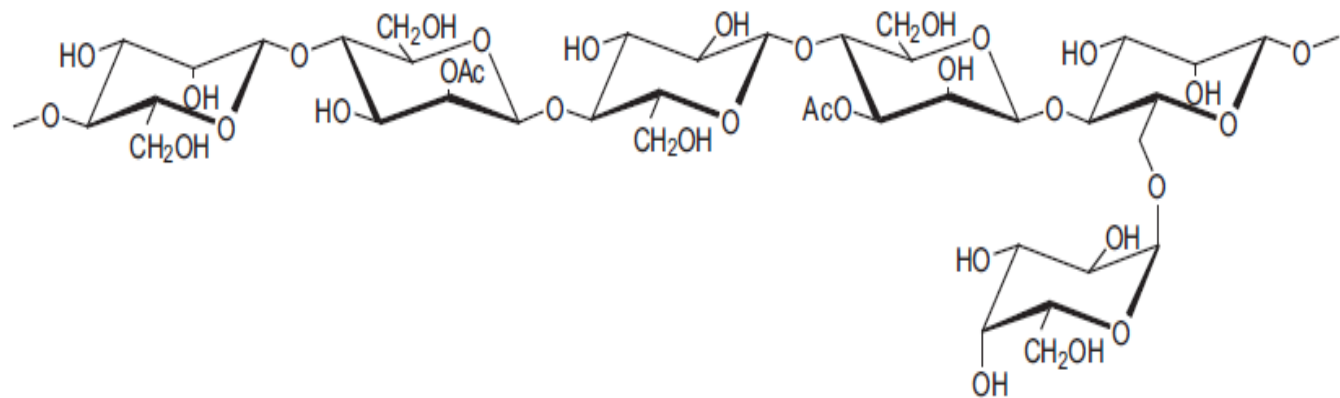


Figure 5.9. Representative structural formula for softwood galactoglucomannan.

Lignina

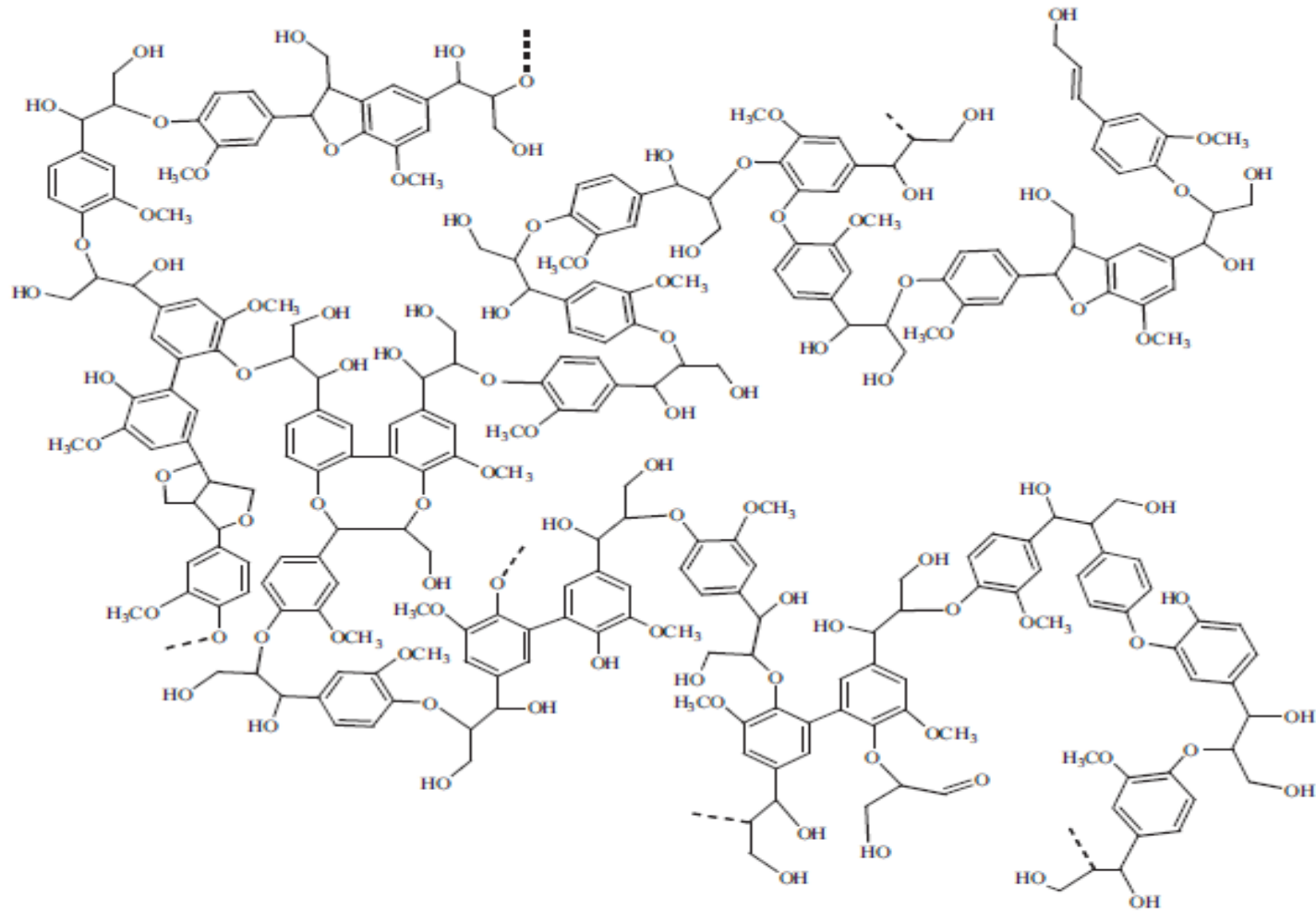


Figure 6.1. A suggested structure of soft wood lignin. The lignins in hardwoods and monocotyledons differs mainly in the content of metoxy groups ($-OCH_3$).

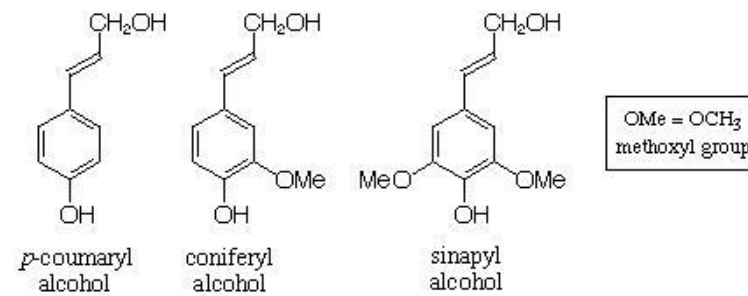
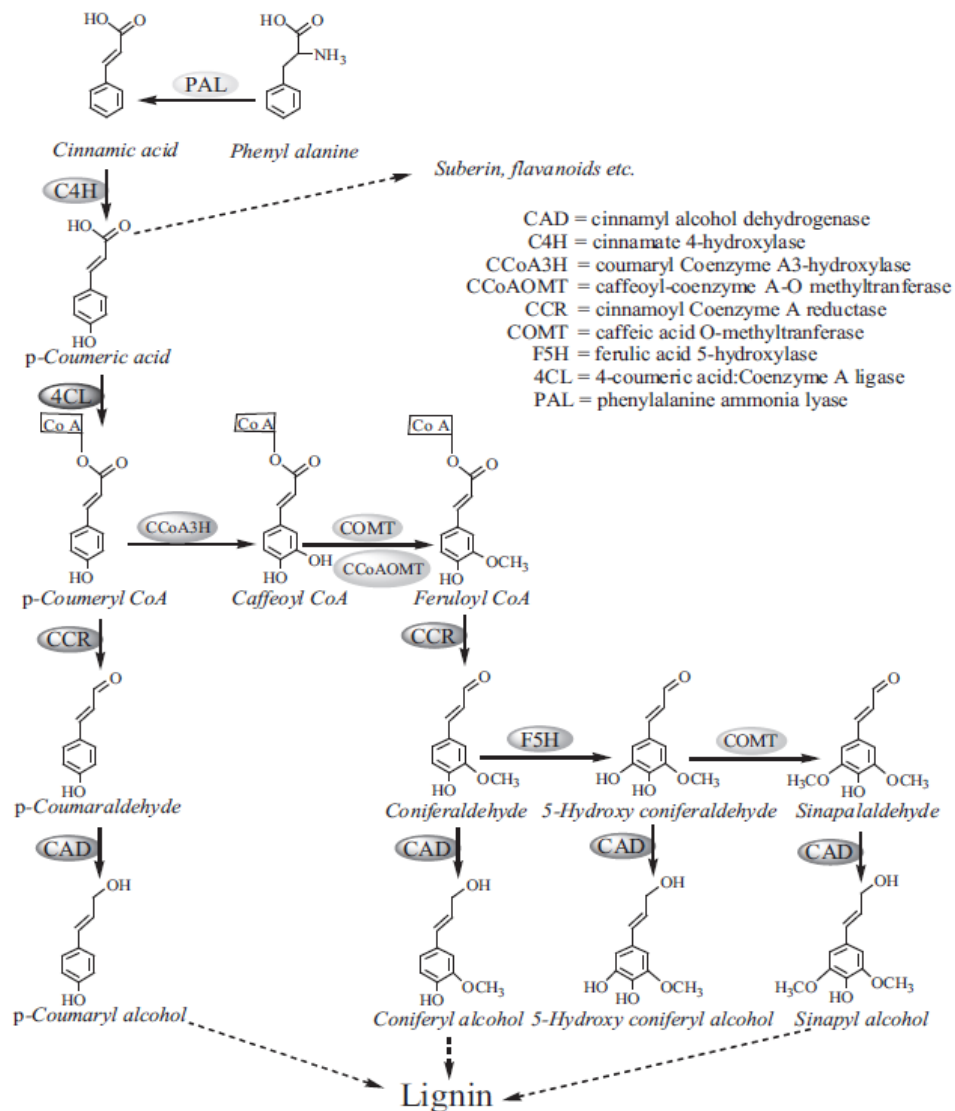


Figure 6.17. Pathways for the biosynthesis from phenylalanine to monolignols. In the conversion from the amino acid phenyl alanin to monolignols, the reducing power of 2 NADPHs and the free energy of one ATP are consumed.

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

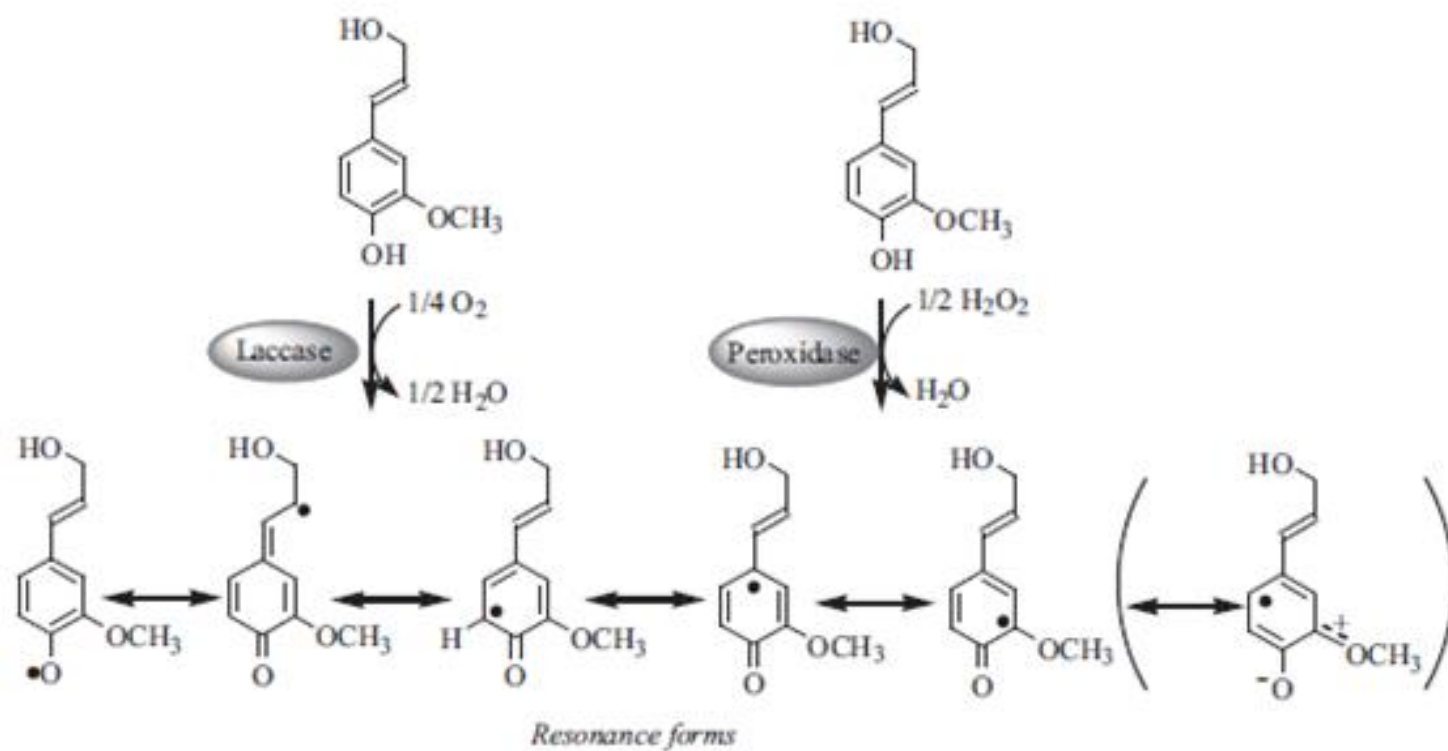
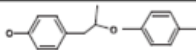
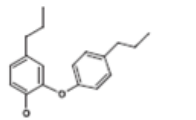
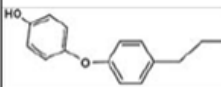
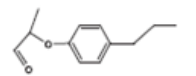
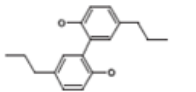
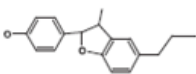
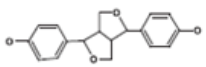
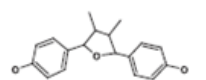
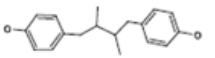
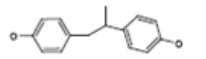
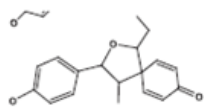
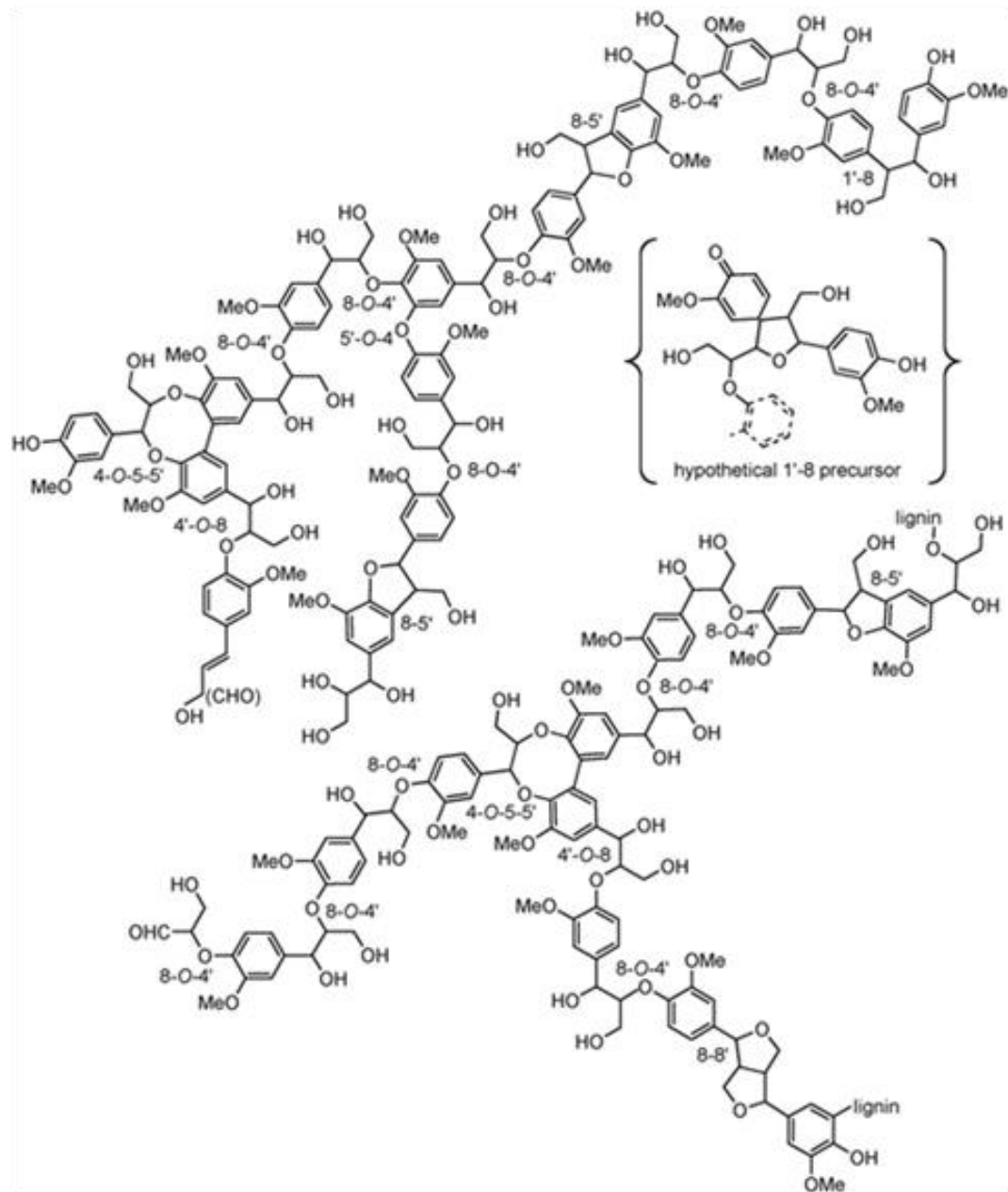


Figure 6.5. Enzymatic generation of resonance stabilized monolignol radicals.

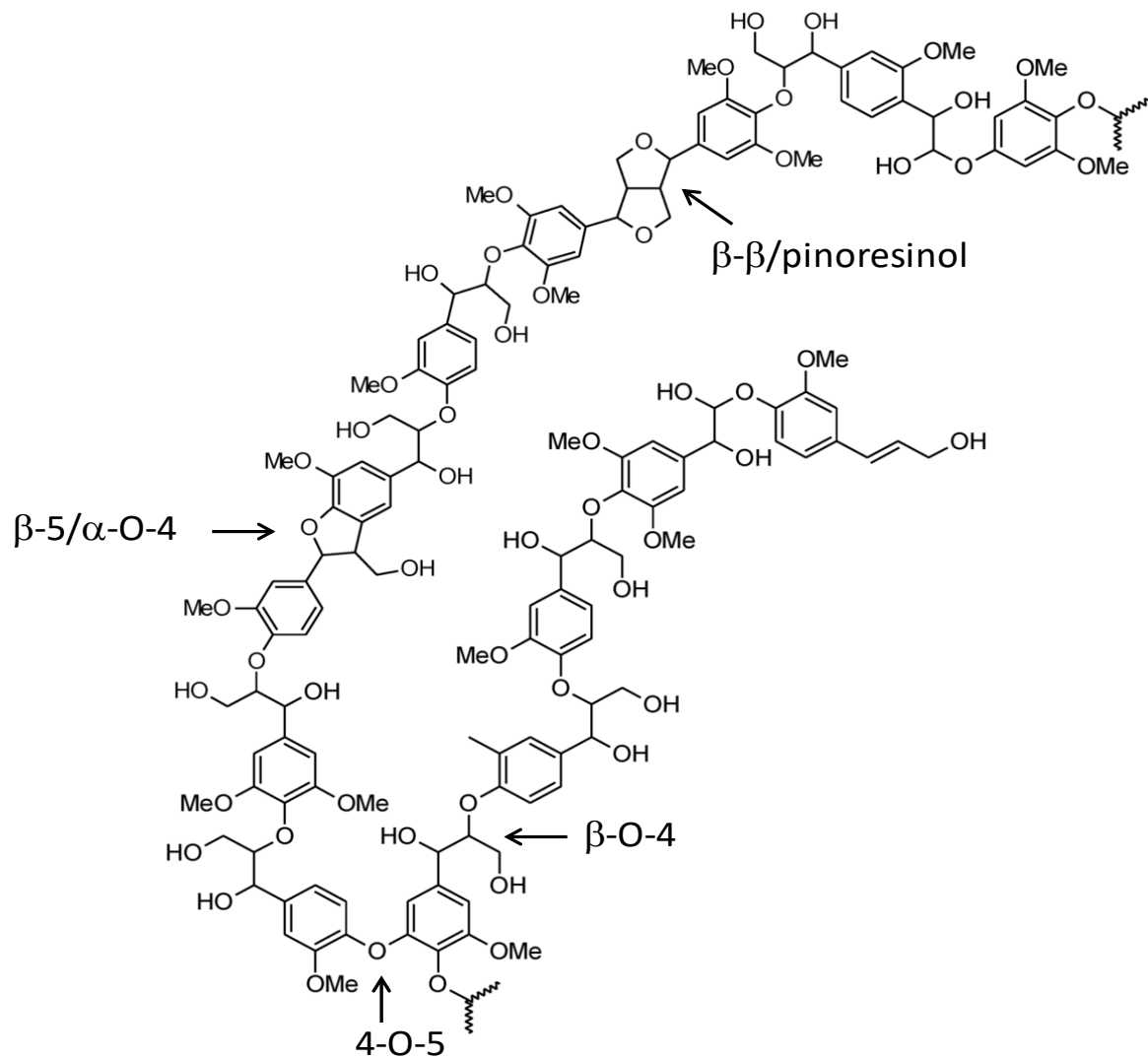
Table 6.2. Bonds between monolignols and lignin functional groups.

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