

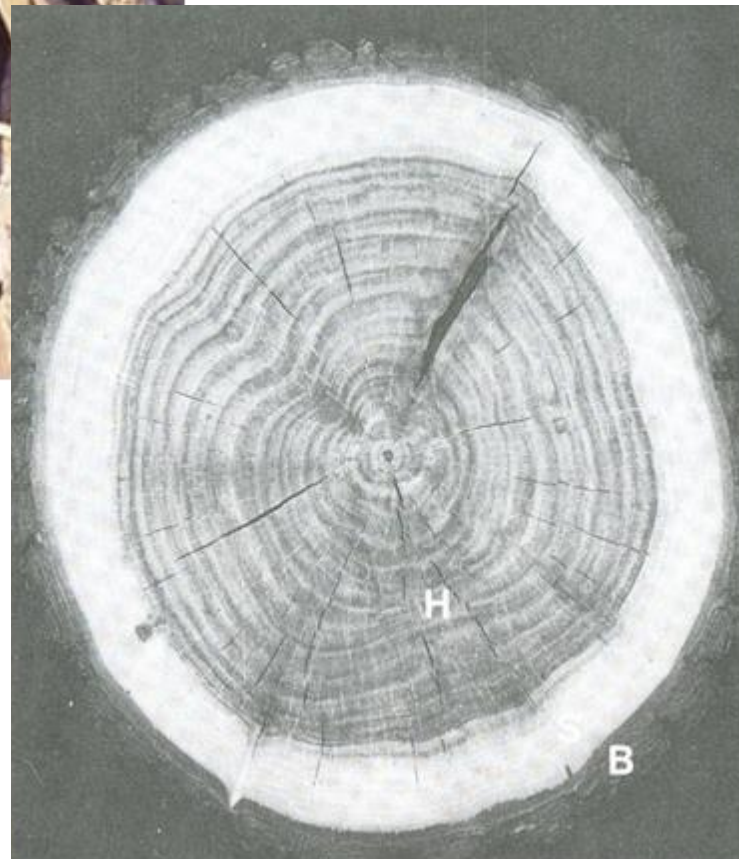
Reações em meio ácido (continuação)

4. Metodologia analítica baseada em reações em meio ácido

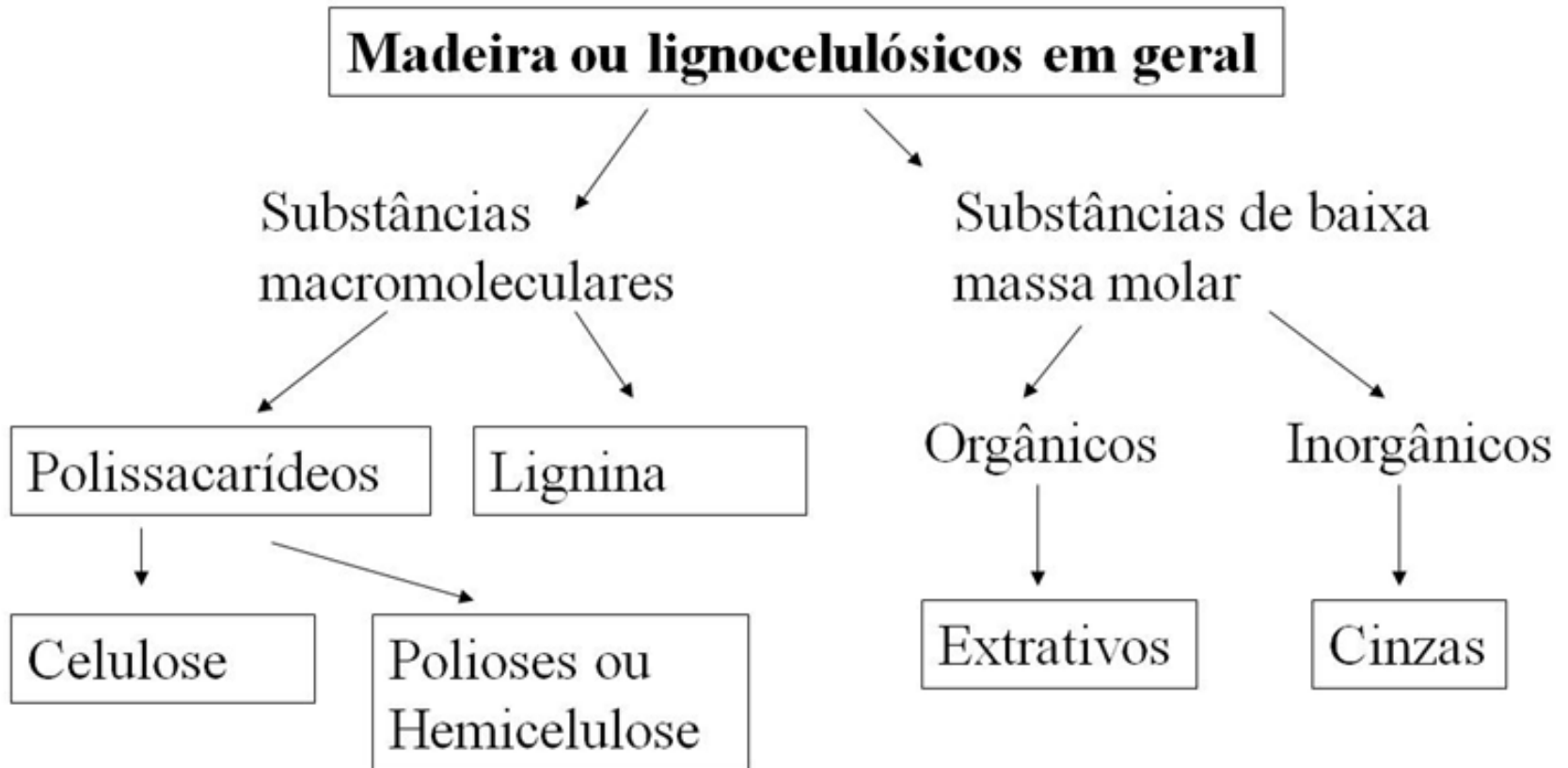
- determinação de componentes
- tioacidólise (avaliação estrutural de lignina)

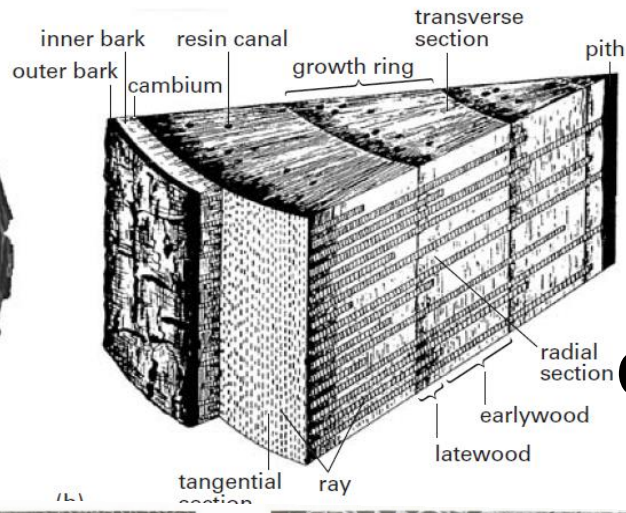
Composição química

Pense: Quais seriam os componentes deste material coeso, resistente e leve?



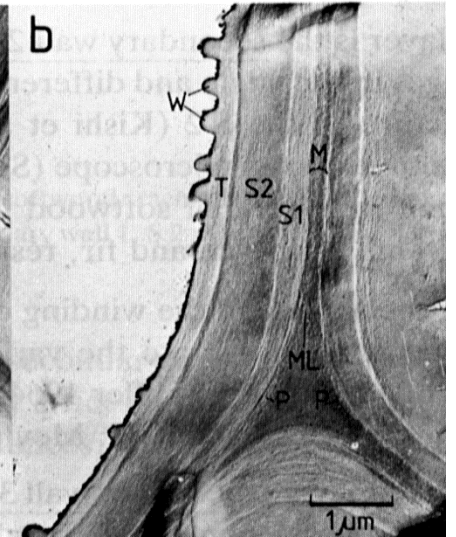
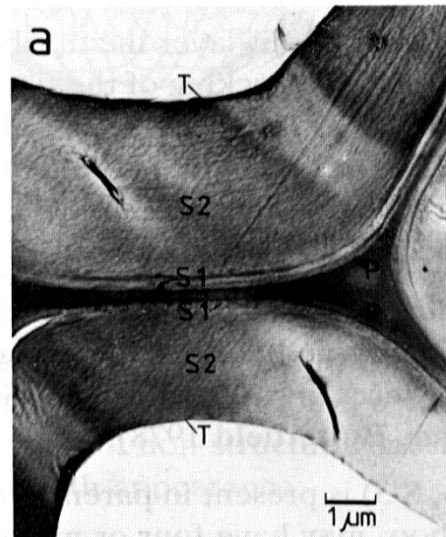
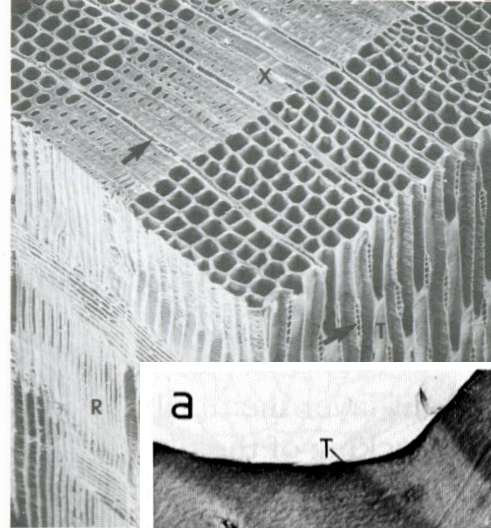
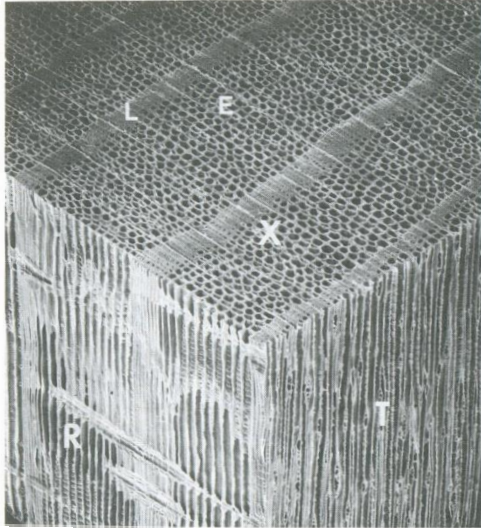
Tipos de componentes existentes na madeira





O que vamos analisar?

(a)



Amostragem >>> Qual é o objetivo da análise??

ex 1: Conhecer características composicionais de uma determinada espécie

Informações relevantes sobre a origem da amostra:

- Gênero e espécie da planta
- Local de plantio
- Idade da planta
- cultivar



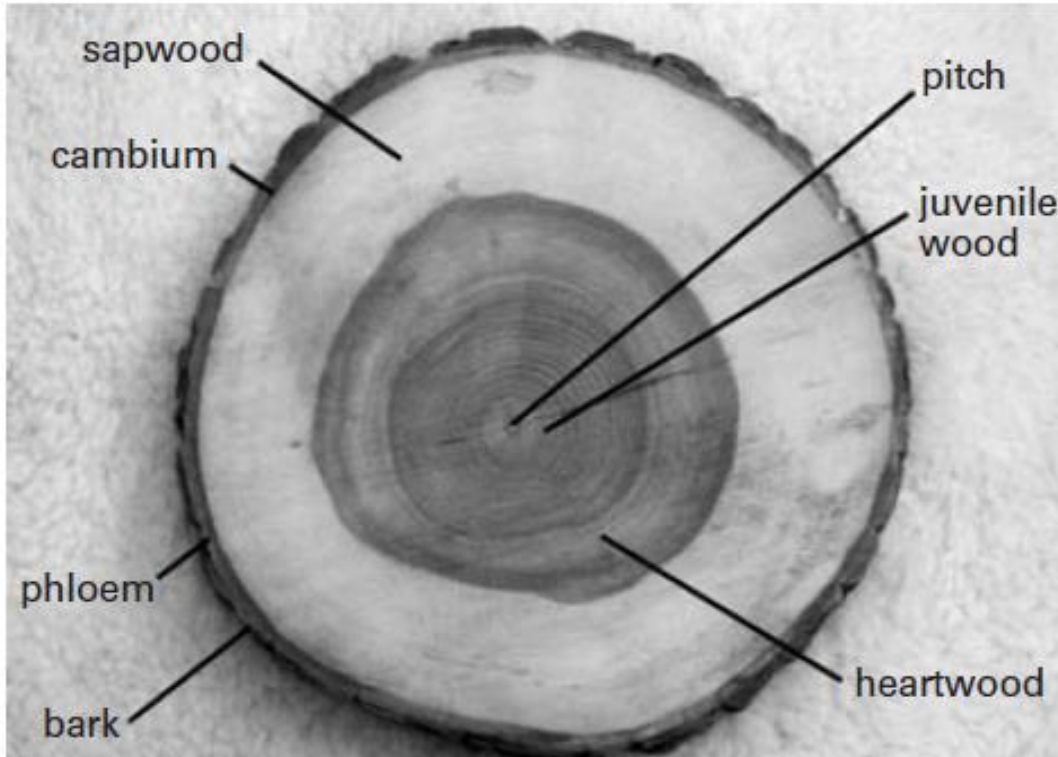
Amostragem com a planta morta:

- fracionamento do tronco em terços
- obtenção de duas zonas circulares completas com cerca de 3 cm a $1/3$ e $2/3$ do comprimento do tronco
- conversão destas frações em cavacos
- moagem até 40 mesh

Amostragem com a planta viva:

- amostragem do tronco com trado mecânico na altura de 1,5 m desde o solo (a profundidade do corte de amostragem deve ser aquela que atinja a zona central do tronco)
- moagem até 40 mesh
- alternativamente: amostragem com broca e coleta da serragem

Amostragem dos fragmentos de tronco



**Alburno + cerne
tipicamente
misturados**

**Galhos e cascas
usualmente são
desprezados ou
analisados
separadamente.**

ex 2: Conhecer as características composicionais de um lote representativo de madeira empregada em processo industrial



Informações relevantes sobre a origem da amostra:

- Gênero e espécie da planta
- Local de plantio
- Idade aproximada das plantas
- cultivar (se possível)

Amostragem

- fracionamento do tronco em cavacos (preferencialmente no processador industrial)
- obtenção de uma amostra composta a partir de uma pilha de cavacos recém cortados (5 a 7 pontos distintos de amostragem)
- moagem até 40 mesh

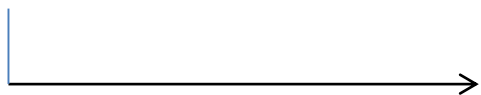


Determinação de cinzas;

Remoção e quantificação da fração de extrativos

Amostra moída seca ao ar (40 mesh)

Determinação de umidade



Calcinação direta/gravimetria

Extração com solventes orgânicos

Teor de cinzas



Sol. contendo extrativos

Madeira livre de extrativos



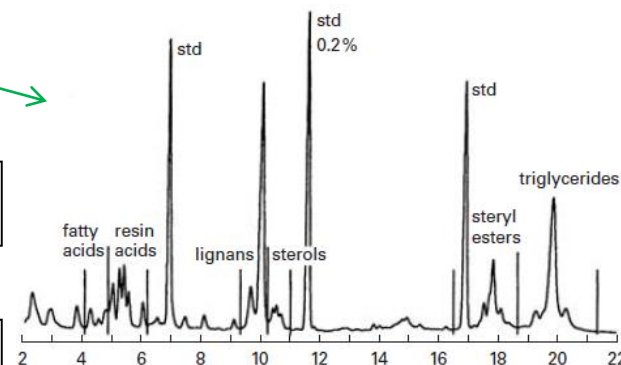
Secagem ao ar

Evaporação do solvente



Gravimetria e det. de umidade

Gravimetria e det. massa de extrativos



Teor de extrativos

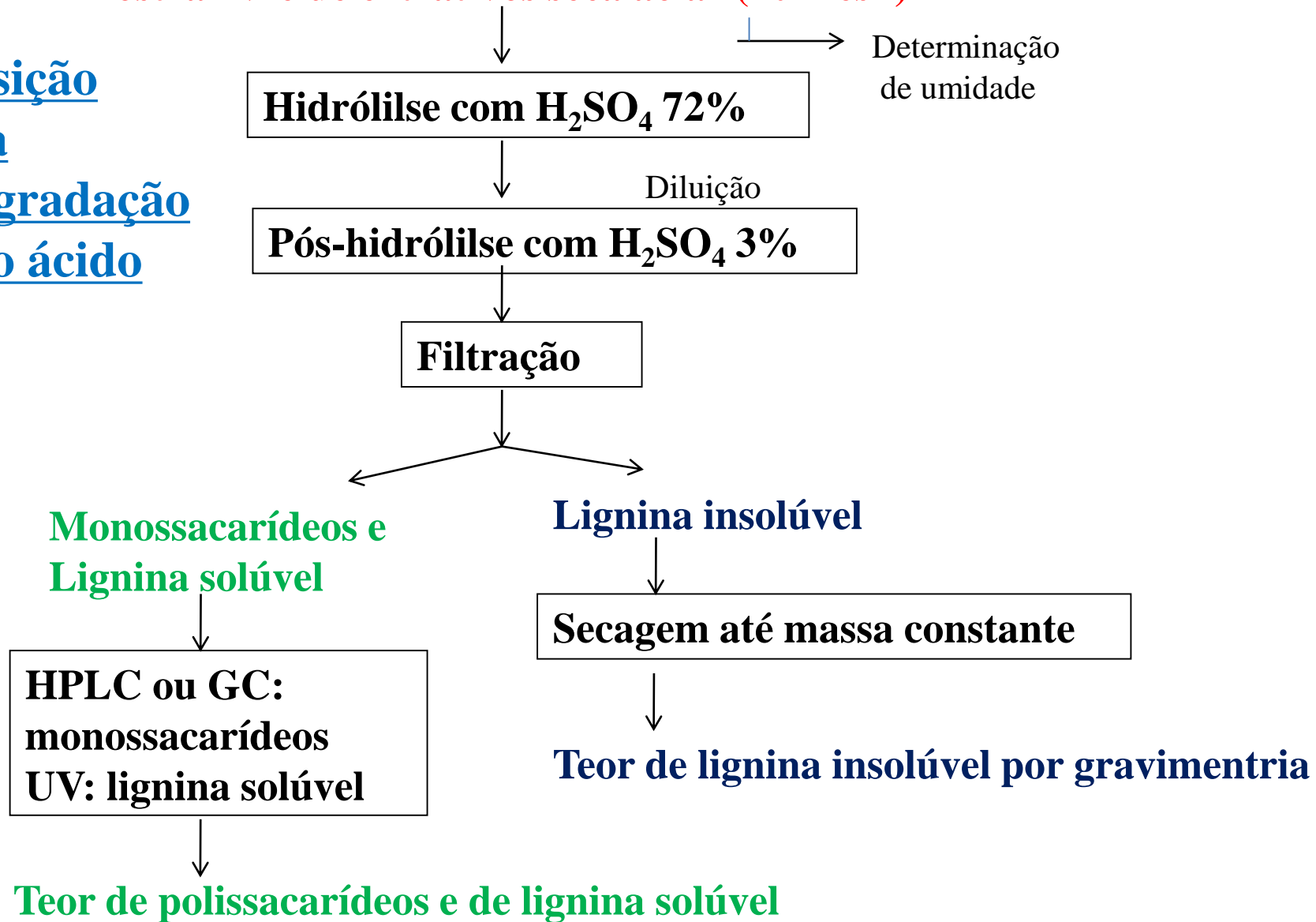
(calc. por diferença de massas)

Etanol:tolueno (1:2); Etanol 95%; Água ou Etanol 95% ou Acetona

Protocolos experimentais detalhados: normas TAPPI; NREL, USA

Amostra livre de extrativos seca ao ar (40 mesh)

Composição química
- via degradação em meio ácido



Protocolos experimentais detalhados: normas TAPPI; Effland (1977); NREL, USA

Açúcares monoméricos por HPLC ou CG

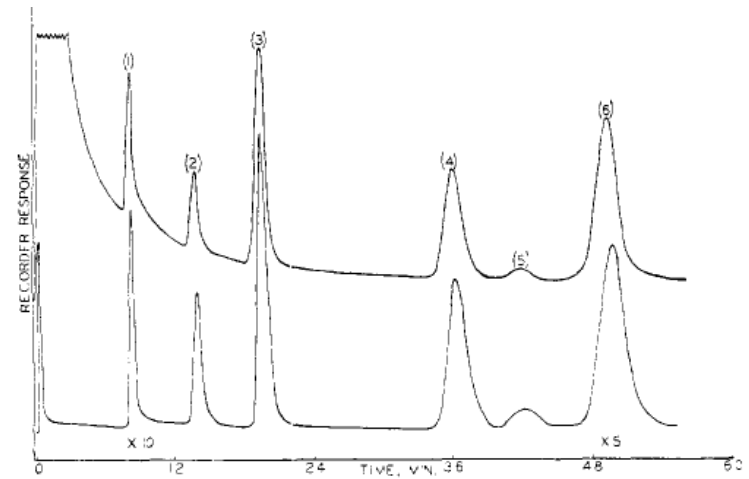
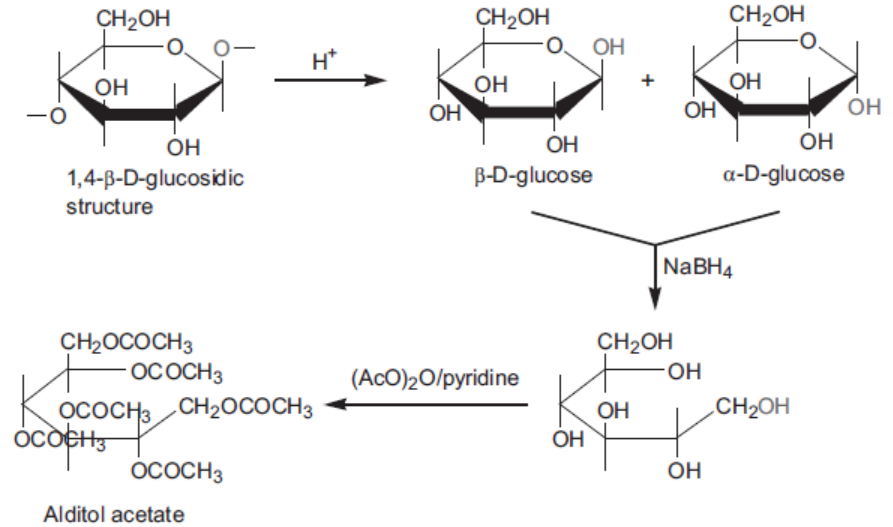
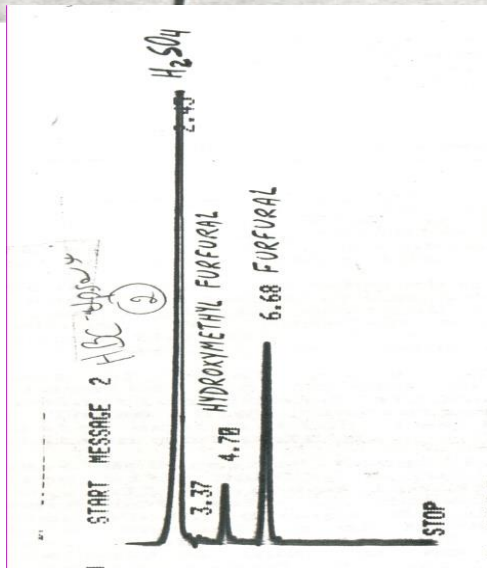
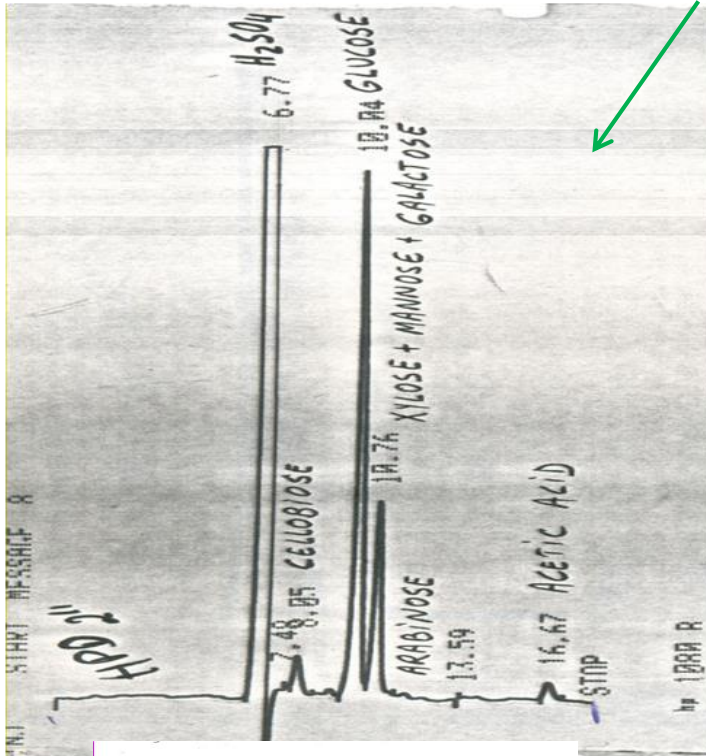
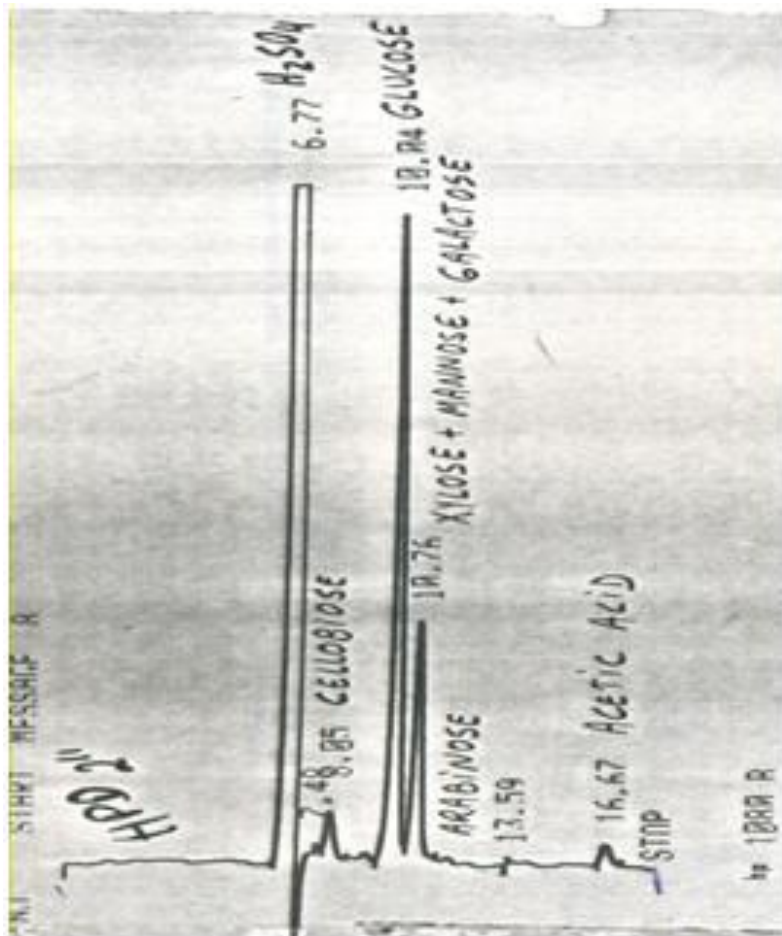


Figure 2. Chromatograms of pulp sugar sample

Top chromatogram: acetylation mixture injected directly
 Bottom chromatogram: methylene chloride solution of acetates
 Components: (1) rhamnose; (2) arabinose; (3) xylose; (4) mannose;
 (5) galactose; (6) glucose

Análise dos monossacarídeos em solução por cromatografia

HPLC - col HPX87H (catiônica)



GC dos derivados acetilados
col capilar (separação completa)

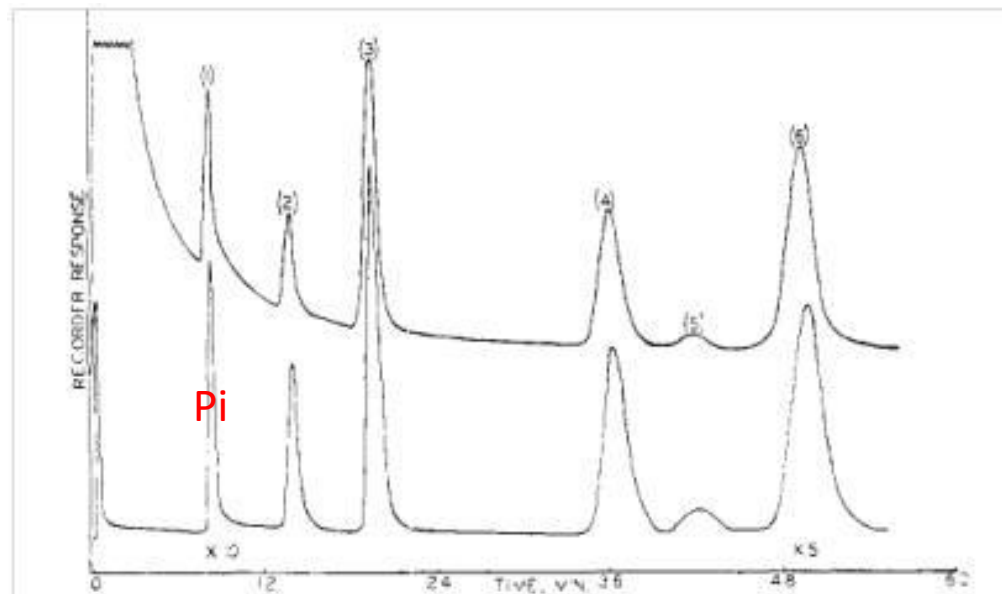
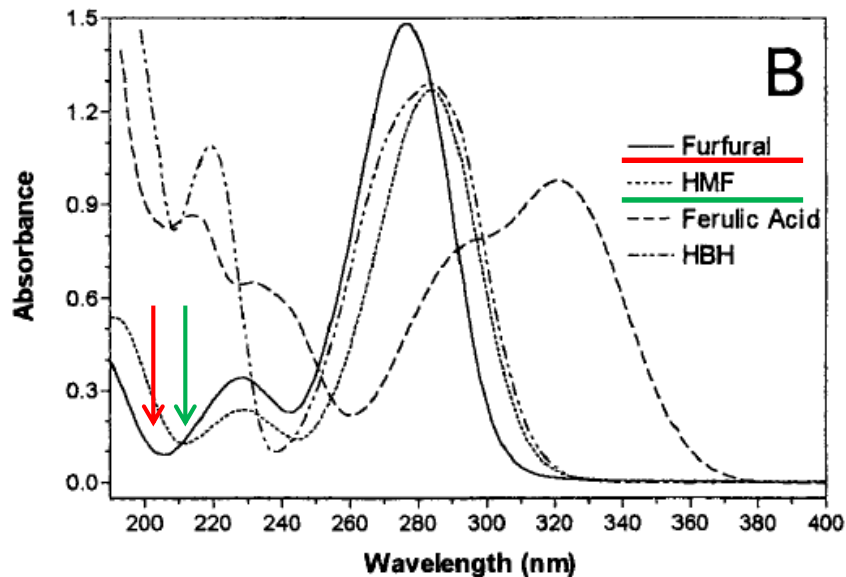
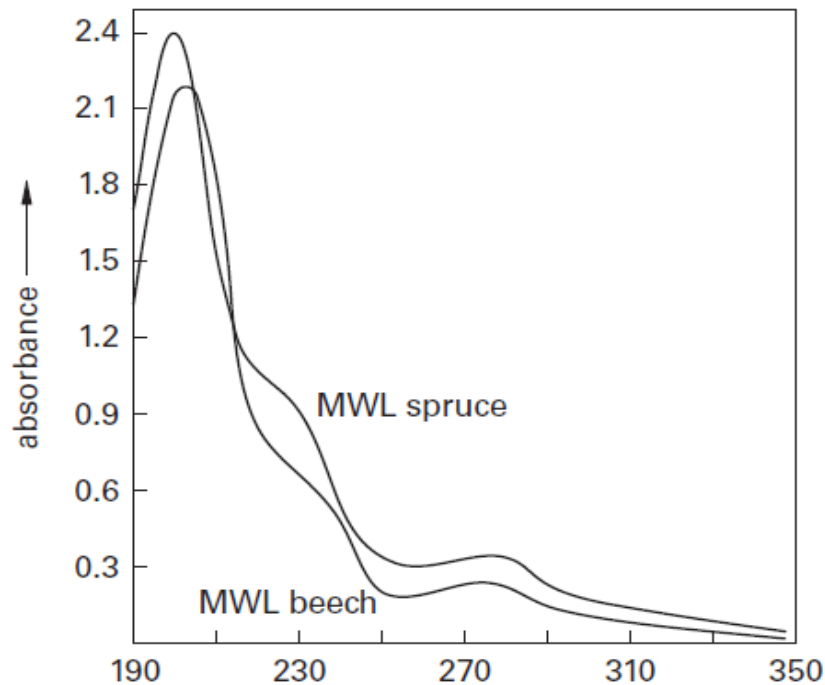


Figure 2. Chromatograms of pulp sugar sample

Top chromatogram: acetylation mixture injected directly
Bottom chromatogram: methylene chloride solution of acetates
Components: (1) rhamnose; (2) arabinose; (3) xylose; (4) mannose;
(5) galactose; (6) glucose

Lignina solúvel por espectroscopia UV



Máximos de absorção no UV:

205 nm

- + maior absorvidade
- + não sobrepõe com absorção de produtos de degradação de açúcares
- exige equipamento e cubetas de excelente qualidade

280 nm

- menor absorvidade
- requer correção para absorção simultânea de produtos de degradação de açúcares
- + menor exigência quanto a equipamento e cubetas

Composição química determinada por degradação em meio ácido

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	16,0 ± 0,2	18,7 ± 0,6
(total de monossacarídeos diferentes de glicose x 0,88)		
Celulose	43,70 ± 0,7	36,7 ± 0,8
(total de glicose x 0,9)		
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
Somatório	93,2	92,4

Composição química determinada por degradação em meio ácido

Table 5 Summative Analysis Data for Woods (42, 594)^a

Component	Sweet gum	Hickory	White oak	Slash pine ^b	Longleaf pine ^b
Lignin ^c	26.0	25.3	26.0	26.8	26.1
Acetyl	3.9	3.1	3.7	1.4	1.3
Uronic acid	4.4	4.9	5.2	2.0	2.0
Arabinan	0.4	0.6	0.6	1.0	1.0
Xylan	17.5	21.3	16.1	6.5	6.4
Mannan	2.4	0.6	2.2	10.2	12.1
Galactan	0.6	1.4	1.1	2.3	2.7
Glucan	44.5	41.7	45.1	49.5	48.2
Ash	0.3	1.1	0.2	0.2	0.2

^a All values as percentage of extractive-free wood.

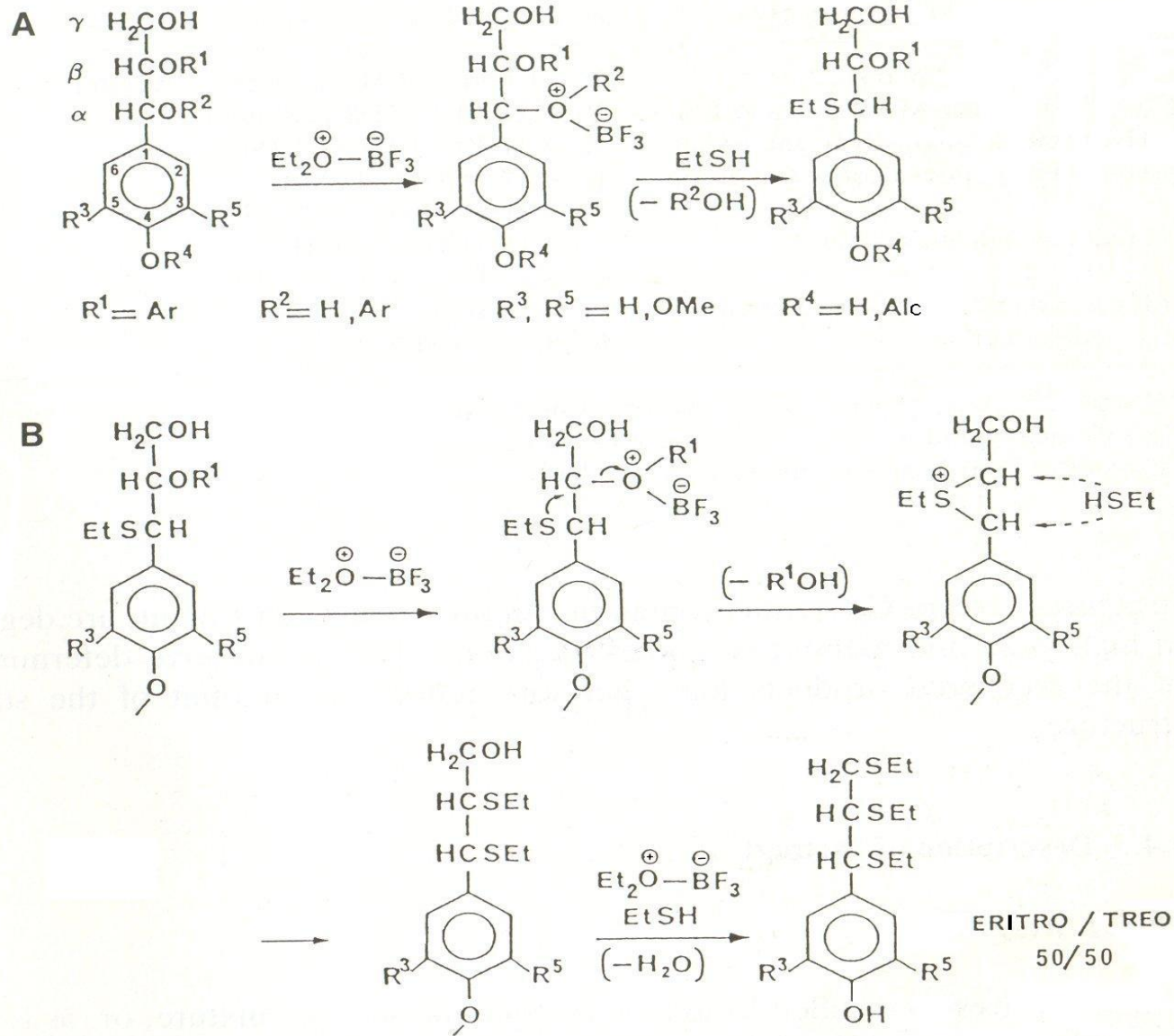
^b Sapwood, summerwood.

^c Acid-soluble and insoluble lignin.

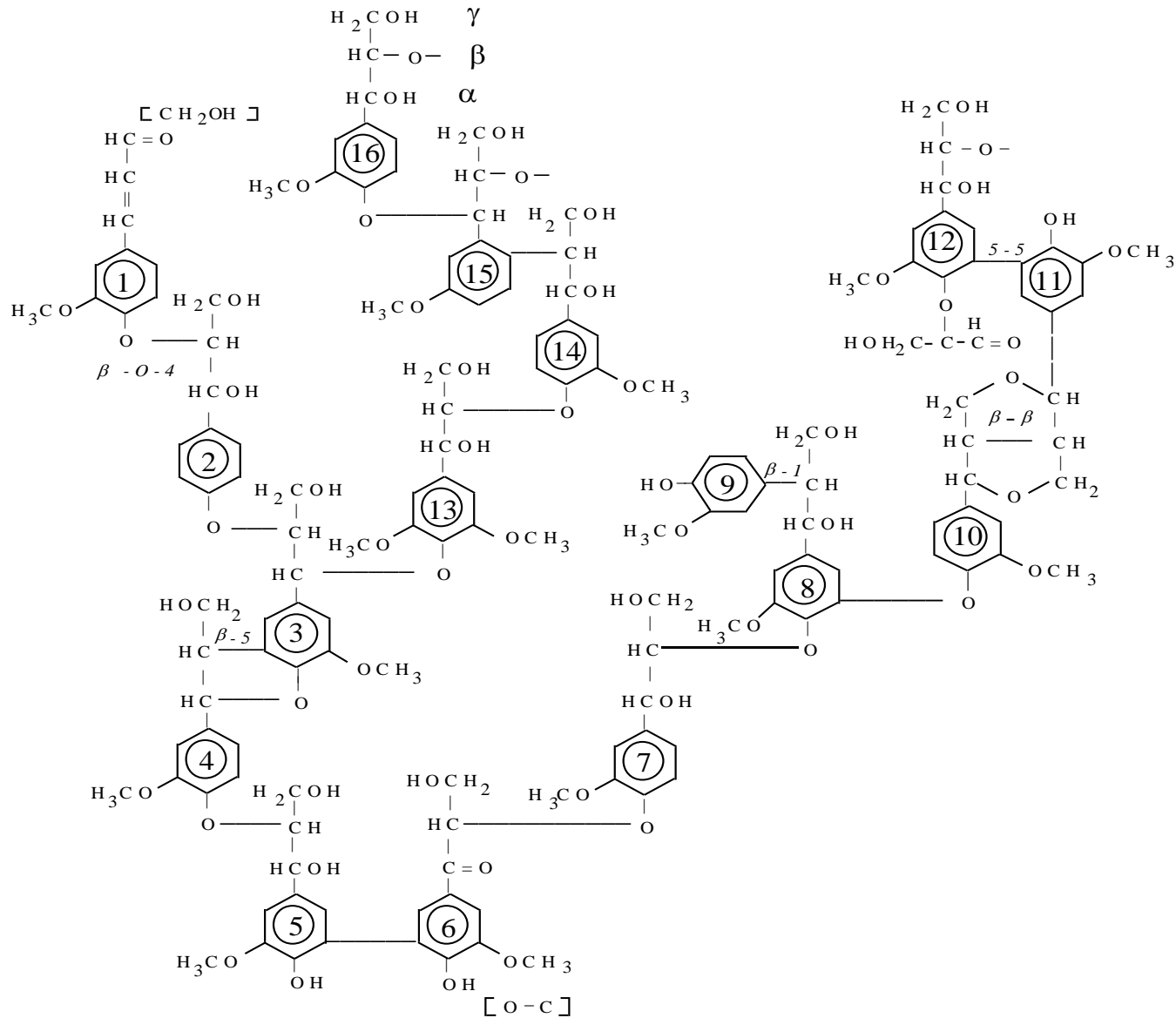
Composição química de materiais lignocelulósicos determinada por procedimento de hidrólise ácida dos polissacarídeos

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
<i>Correção para hemicelulose</i>	1,51 ± 0,03	1,88 ± 0,02
Hidroxi-metil furfural	0,30 ± 0,01	0,28 ± 0,01
<i>Correção para celulose</i>	0,50 ± 0,01	0,36 ± 0,01
Somatório	93,2	92,4

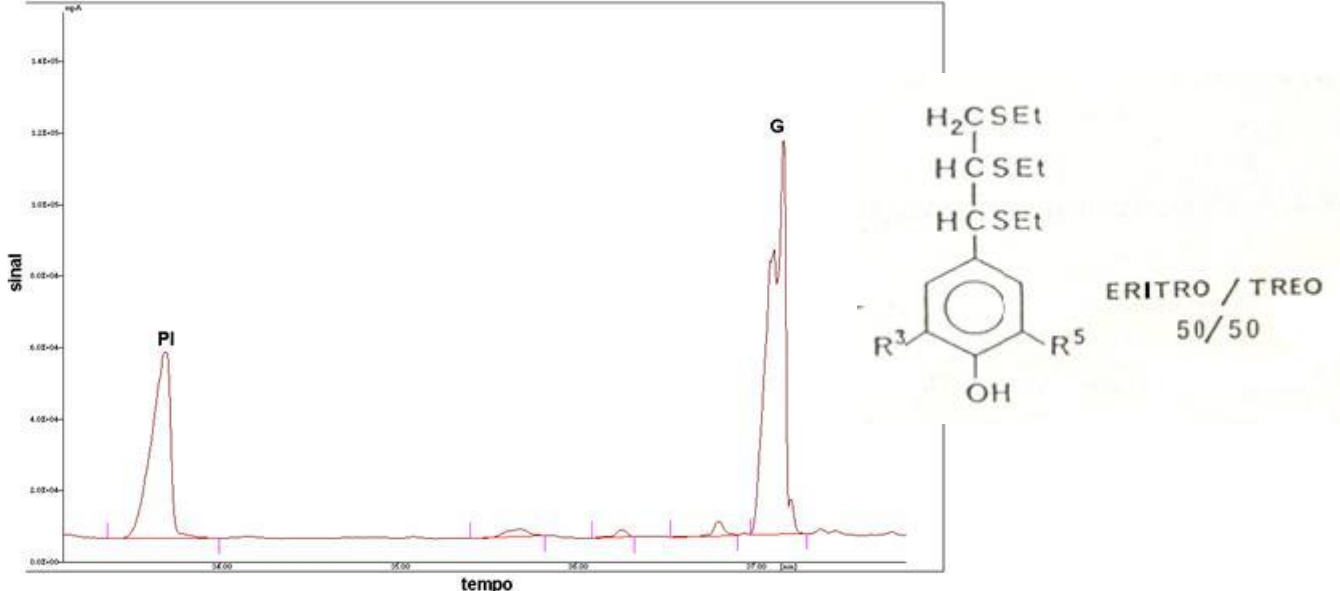
Acidólise analítica - tioacidólise



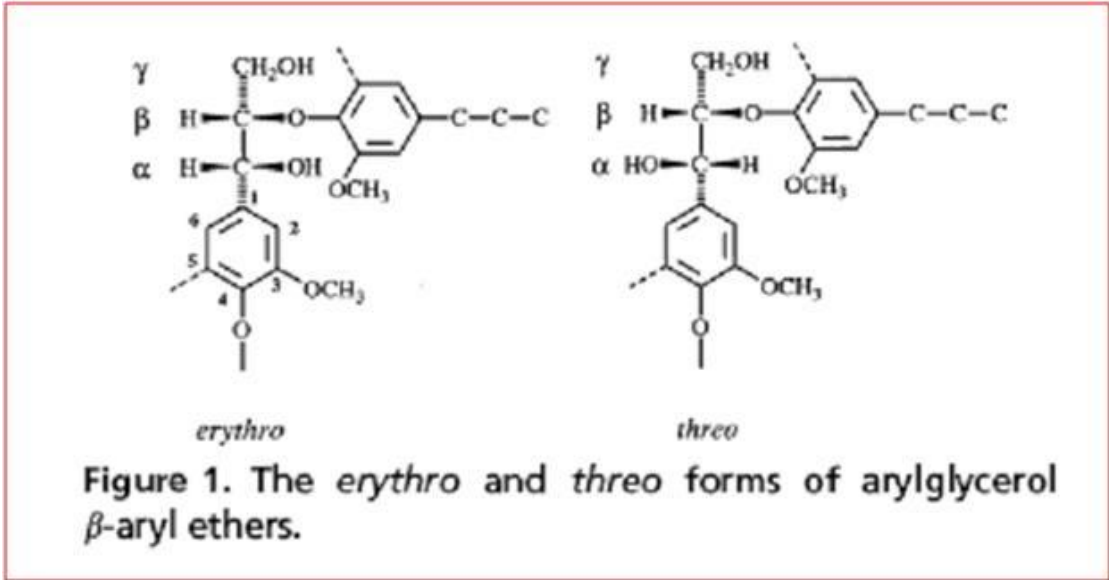
Pense: Quais seriam os produtos de tioacidólise da molécula de lignina mostrada abaixo?



Monômeros formados após a tioacidólise
 determinação por GC, amostra de *Pinus taeda*)



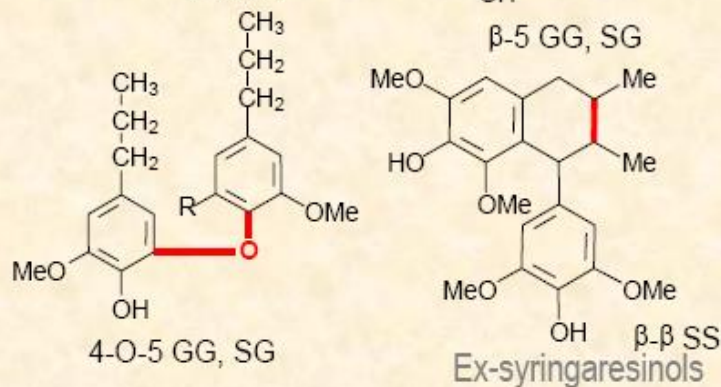
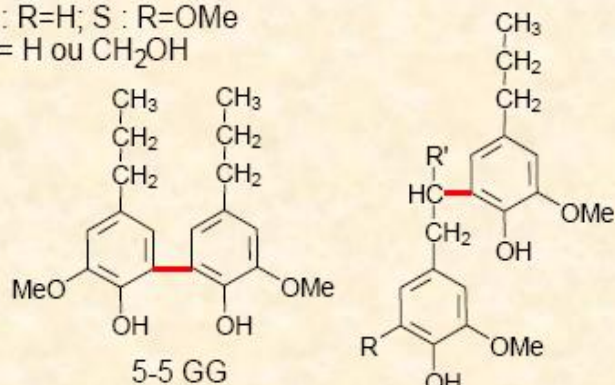
Estrutura eritro e
 treo em lignina



Dímeros formados após a tioacidólise

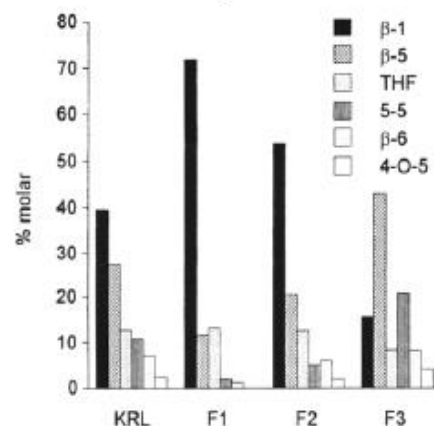
- Release of structures representative of the initial functions and bonding pattern

G : R=H; S : R=OMe
R' = H ou CH₂OH



Lapierre et al. Res. Chem. Intermed., 1995

Ex: Pine kraft lignin fractions



Baumberger et al., JAFIC 1998

Reações dos componentes de materiais lignocelulósicos em meio alcalino

- Fundamental para entender os processos de polpação alcalinos, que representam a quase totalidade dos processos industriais destinados a produção de celulose.

fato ↓

- A lignina é degradada extensivamente em meio alcalino, enquanto os polissacarídeos são relativamente resistentes. Como consequência, o tratamento de um lignocelulósico em meio básico pode dar origem a um resíduo insolúvel e enriquecido em polissacarídeos, o que tecnicamente é denominado como polpa celulósica.

Pense na frase anterior e tente entender porque os polissacarídeos resistem ao tratamento em meio alcalino e a lignina sofre fragmentação - QUAIS reações devem ocorrer?

FATO >>> Dissolução de lignina em concentrações crescentes de íons sulfeto em meio alcalino (processo kraft)

madeira de Spruce @ 160 °C

