

Componentes acidentais da madeira

Disciplina – Química da Madeira

Dr. Umberto Klock

Professor Associado

UFPR – DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA E TECNOLOGIA FLORESTAL

Composição química dos constituintes da madeira

	Coníferas	Folhosas	Gramíneas
Celulose	42 ± 2	45 ± 2	36 ± 5
Polioses ou Hemiceluloses	27 ± 2	30 ± 5	27 ± 3
Lignina	28 ± 3	20 ± 4	11 ± 3
Componentes acidentais	5 ± 2	8 ± 2	26 ± 5

Composição química da madeira

Componentes fundamentais

Componentes acidentais

Componentes fundamentais

Componentes que formam a parede celular:

- Celulose;
- Polioses ou Hemiceluloses;
- Lignina.

Componentes acidentais

- São substâncias que **NÃO** fazem parte da parede celular ou lamela média.

Possuem baixa massa molecular

Diversos nomes

- Componentes estranhos da madeira;
- Substâncias extraíveis e solúveis;
- Extrativos;
- Substâncias voláteis.

Divisão em classes dos componentes acidentais

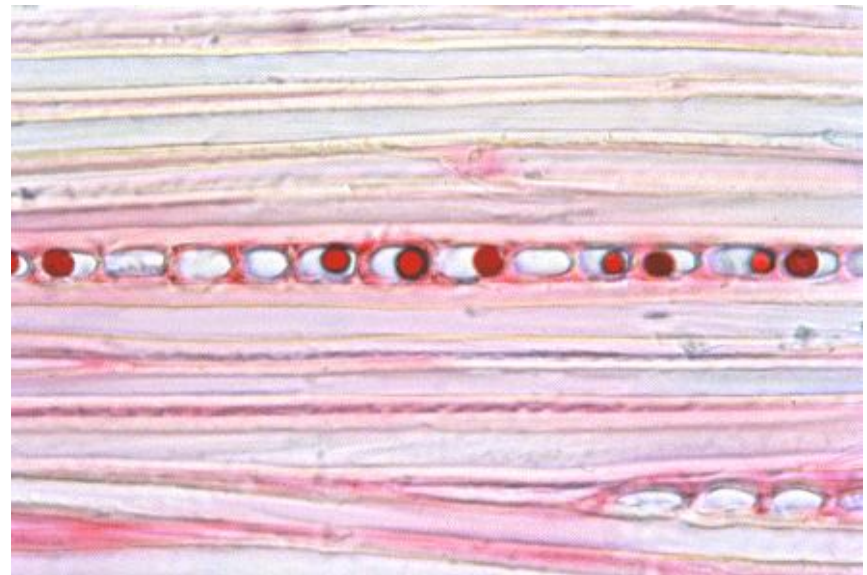
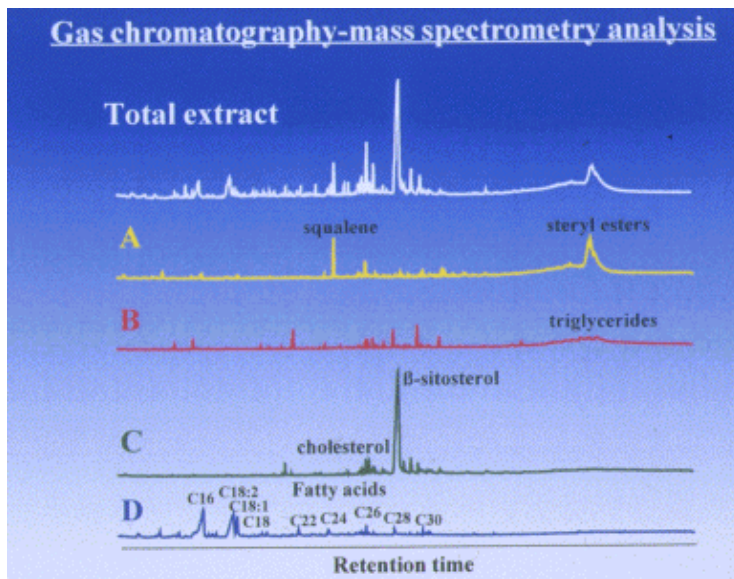
1º Classe: Extrativos por serem maioria solúvel em:

- Materiais voláteis com vapor d'agua,
- Solúveis em solventes orgânicos e
- Solúveis em água.

2º Classe: Engloba materiais não extraíveis nos agentes da 1º classe.

Substâncias de Baixo Peso Molecular

- Junto com os componentes da parede celular existem numerosas substâncias que são chamadas de materiais acidentais ou estranhos da madeira.



Métodos de extração

EXTRAÇÃO	GRUPOS PRINCIPAIS	SUBGRUPOS	SUBSTÂNCIAS INDIVIDUAIS
Destilação a vácuo	Terpenos - fenóis - hidrocarbonos - lignanas	Monoterpenos - sesquiterpenos -di, tri, tetraterpenos - politerpenos	Conifeno Careno Limoneno Pineno Borneol
Éter	Ácidos graxos - óleos, gorduras - ceras, resinas - ácidos resinosos - esteróis.	Ácidos graxos não saturados, Ácidos graxos saturados.	Ácido oleico Ácido linoleico
Extração alcoólica	Pigmentos coloridos - flobafenos - taninos - estilbenos	Flavonóides Antociaminas.	Taxifolin Quercetin
Extração com H ₂ O	Carboidratos - proteínas - alcalóides Matéria inorgânica	Monosacarídeos - amido -material péctico. Catíons e aníons.	Arabinose Galactose Rafinose Ca, K, Mg, Na, Fe.

Influência dos componentes acidentais na madeira

- Cor;
- Cheiro;
- Resistência ao ataque de agentes deterioradores;
- Diminuição da permeabilidade;
- Diminuição da higroscopicidade;



Classificação química dos extrativos

- Terpenos e terpenóides;
- Compostos alifáticos, graxas e ceras.
- Compostos fenólicos.
- Compostos inorgânicos.

Localização dos principais extrativos

- Ácidos resínicos localizam-se nos canais resiníferos (cerne);
- As ceras e graxas encontram-se nas células dos raios de parênquima;
- Os extrativos fenólicos encontram-se principalmente no cerne e casca.

Canais de resina – axial e radial

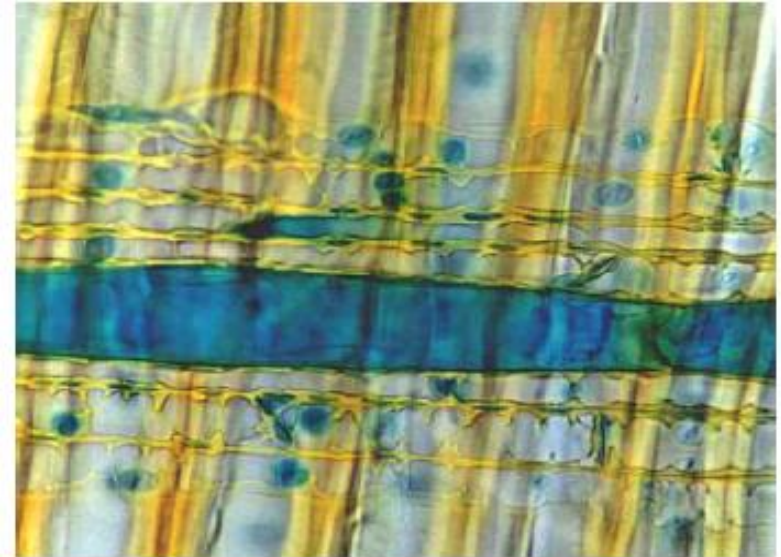
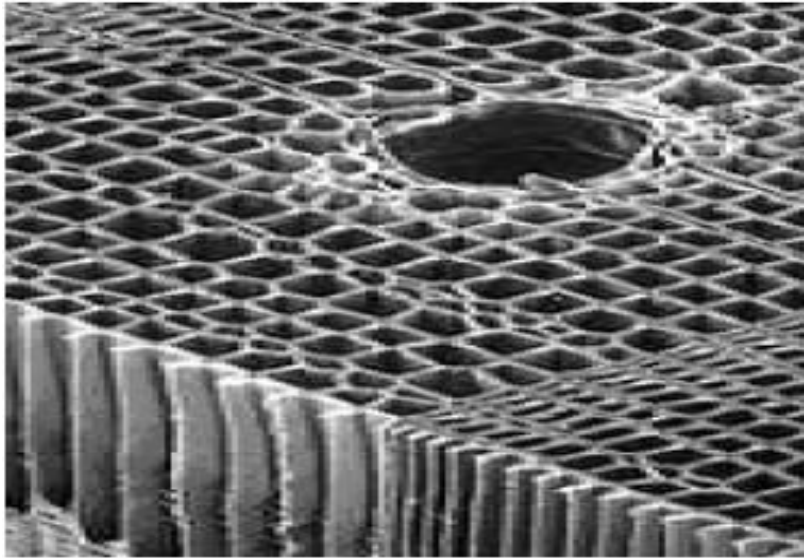


FIGURA – Canais de resina em *Pinus* spp. A – Canal axial e B- Canal em raio.

Função dos extrativos na árvore

- As graxas constituem as **fontes de energia** das células da madeira.
- Os terpenóides, ácidos resínicos e substâncias fenólicas têm a função de ***proteção contra ataques microbiológicos ou ataques por insetos.***
- Alguns íons metálicos estão presentes normalmente como **parte funcional das enzimas que são necessários como catalisadores da biossíntese de componentes.**

Divisão dos extrativos

- **Frações lipofílicas:** São extraíveis com solventes apolares (éter, diclorometano, etc).
(ricas em diterpenos, esteróis e ácidos graxos, principalmente)
- **Frações hidrofílicas:** São extraíveis em água ou em solventes polares (acetona, álcool etílico, etc)
 - (corantes, amidos, açúcares simples, taninos, etc.)

Terpenos - terpenóides - esteróides

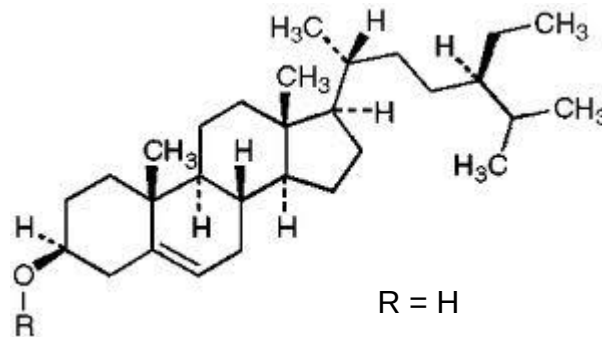
- Pertencem a este grupo as substâncias voláteis e as secreções da madeira.
- Representam grande variedade de produtos naturais.
- Produtos de condensação de 2 ou mais moléculas de Isopreno (C_5H_8 2 – metil butadieno).
- Unidades de isopreno podem formar dímeros e outros oligômeros. Fórmula elementar $(CH_{10}H_{16})_N$

Terpenos - Terpenóides

- Terpenos:
- São os hidrocarbonetos detectados no aguarrás, que é o **óleo volátil da terebentina**.
- Terpenóides:
- Incluem os poliprenos que contêm grupos característicos de vários tipos, como: hidroxilas, carbonilas e ésteres.

Esteróides

- São compostos complexos que possuem anéis de 5 a 6 átomos de carbono e caracterizam por possuírem cadeia lateral de oito ou mais átomos.
- Os esteróides são substâncias alcoólicas, sendo o mais comum na madeira o **β -sitosterol**.



Estrutura básica de terpenos

NOME	UNIDADES ISOPROPENO	EXEMPLOS
Monoterpenos	2	α e β pinenos, limoneno e borneol
Sesquiterpenos	3	Cadineno, cedreno
Diterpenos	4	Ácidos pimárico e abiético
Triterpenos	6	Abienol, ácido pinifólico, β -epimanol

Terpenos

- Os terpenos estão provavelmente presentes em todas as coníferas como óleos voláteis (terebentina) e resinas não voláteis (breu).
- Diterpenos e seus derivados estão presentes na resina das madeiras de coníferas.
- Os triterpenóides são encontrados na resina do parênquima da madeira de folhosas e estão relacionados com os esteróides.

Oleoresina de Pinus

Parte volátil

Contém 25% de terebentina.

Principalmente de monoterpenos

α -pineno, β -pineno e limoneno.



Parte fixa

Formada principalmente de ácidos resinosos.
(breu ou colofônio).

Decomposição sob destilação da resina

- A oleoresina das árvores é uma mistura de terpenóides
- 1) Fração volátil: Terebentina, constituído principalmente por terpenos que são tóxicos para insetos e micróbios .

Líquido oleoso, transparente e têm aplicação como: solvente de tintas especiais e principalmente como matéria prima da indústria química e farmacêutica.

Decomposição sob destilação da resina

Principais componentes: pineno utilizado como matéria prima = cânfora; óleo de pinho, borneol, etc.

- Terebentina atua como solvente no transporte dos diterpenos de alto peso molecular do breu até o local onde ocorre um ferimento na árvore.
- Quando exposta volatiliza deixando uma massa semicristalina que polimeriza oxidativamente para formar uma barreira que sela o ferimento.

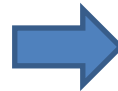
Terebentina



Decomposição sob destilação da resina

- Fração fixa: Breu ou colofônio

É um sólido aplicado na fabricação de tintas, vernizes, plásticos, lubrificantes adesivos inseticidas germicidas, bactericidas etc. mas seu principal emprego fabricação de cola de breu.



Classificação dos terpenos de acordo com o nº de cadeia de isopreno

- **Monoterpenos** constituídos principalmente por óleos essenciais como α e β pinenos, limoneno, mentol, cânfora. = 2 x 5C
- **Sesquiterpenos** têm a função de proteger contra fungos e bactérias. Ex. óleo de madeira do cedro, óleo de gengibre. = 3 x 5C
- **Diterpenos**: originam os hormônios de crescimento vegetal. Salientam-se os ácidos resínicos (resina de pinus) . = 4 X 5C

Monoterpenos



α -pineno



β -pineno



mirreno



limoneno



canfeno



Δ^3 -careno

Classificação dos terpenos de acordo com o nº de cadeia de isopreno

- Triterpenos: Abienol, ácido pinifólico e β -epimanol.

Têm uma gama de função como: germinação de sementes, inibição de crescimento da raiz em Folhosas.

- Tetraterpenos e
- Politerpenos

Saponinas

- As saponinas, também chamadas saponosídeos, derivados dos triterpenos tetracíclicos e esteróides.
- Têm capacidade de formar espuma.
- Esta propriedade decorre de sua estrutura química, na qual açúcares solúveis estão ligados a esteróides lipofílicos

Compostos alifáticos

Localização:

- Na resina do parênquima existe grande variedade de compostos alifáticos.
- Entre eles pequena quantidade de alcanos e álcoois (lignocerol, araquinol e o behenol).
- São compostos lipofílicos e estáveis.

Ésteres mais importantes

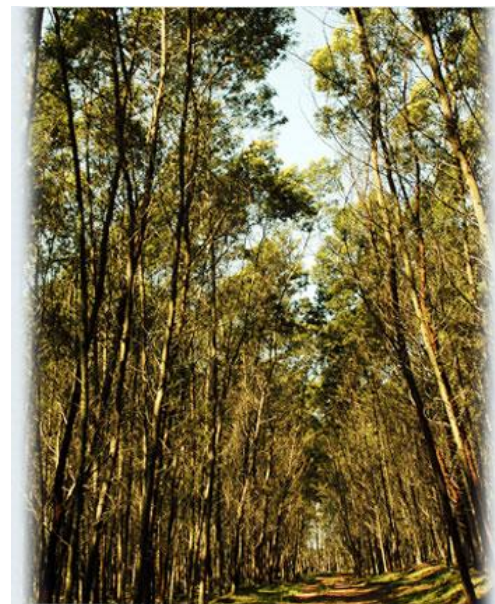
- **Graxas** = São ésteres de ácidos graxos de cadeia longa com glicerol (gordura e óleo), normalmente presentes como triglicerídeos
- Incluem ácidos oleico, linoleico, linolênico, palmítico e esteárico.
- Os ácidos graxos são utilizados na fabricação de óleos secativos, na formulação de tinta de impressão e na indústria de sabão.

Ceras

- **Ceras** são ésteres de de outros álcoois que geralmente são alifáticos de cadeia longa com álcool.
- Alta massa molecular, de natureza terpenóide e são componentes majoritários da resina de parênquima.
- Ambos são extraíveis da madeira com solventes orgânicos (éter de petróleo, acetona, éter etílico)

Compostos fenólicos

- Classificação:
 - ✓ Taninos hidrolizáveis;
 - ✓ Taninos condensáveis;
 - ✓ Flavonóides
 - ✓ Lignanas;
 - ✓ Quinonas;
 - ✓ Estilbenos.



Compostos Fenólicos

Localização

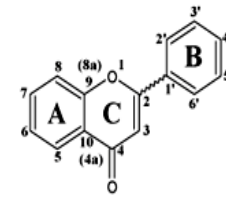
- Pequena quantidade no xilema e se concentram mais no cerne.
- Maiores concentração na folha e casca do que na madeira.



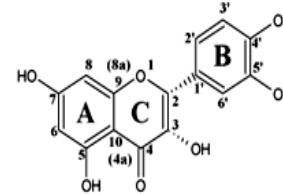
Tanino

- O termo **tanino** foi o nome dado à infusão de cascas de árvores como o carvalho e a castanheira,
- na qual as peles de animais eram tratadas para obtenção de couros maleáveis e de grande durabilidade.

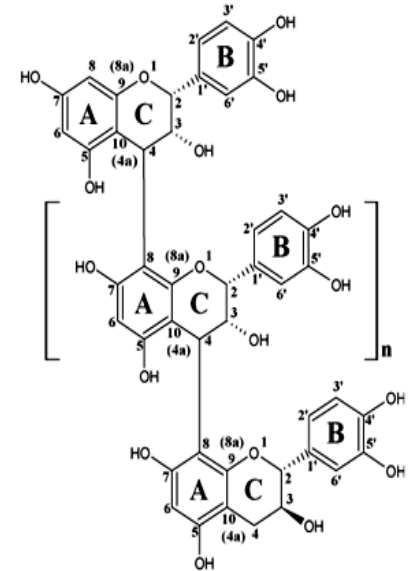
Taninos



Flavonoide (a)



Flavan-3-ol (b)



Procianidina (c)

Figura 2 – Fórmulas estruturais: a) um flavanóide genérico, b) flavan-3-ol e c) procianidina (tanino)

Figure 2 – Structural formulas: a) generic flavanoid, b) flavan-3-ol, c) procyanidin (condensed tannin).



Taninos

- Os taninos são compostos que se oxidam em contato com o ar,
- Inodoro e de sabor ácido, solúvel em água, álcool e acetona sendo pouco tóxico por ingestão ou inalação.
- Identificados primeiramente,
 - Sabor adstringente
 - Capacidade de precipitar proteínas solúveis.

Utilizações dos taninos

- Coagulantes/floculantes para tratamento de águas residuais.

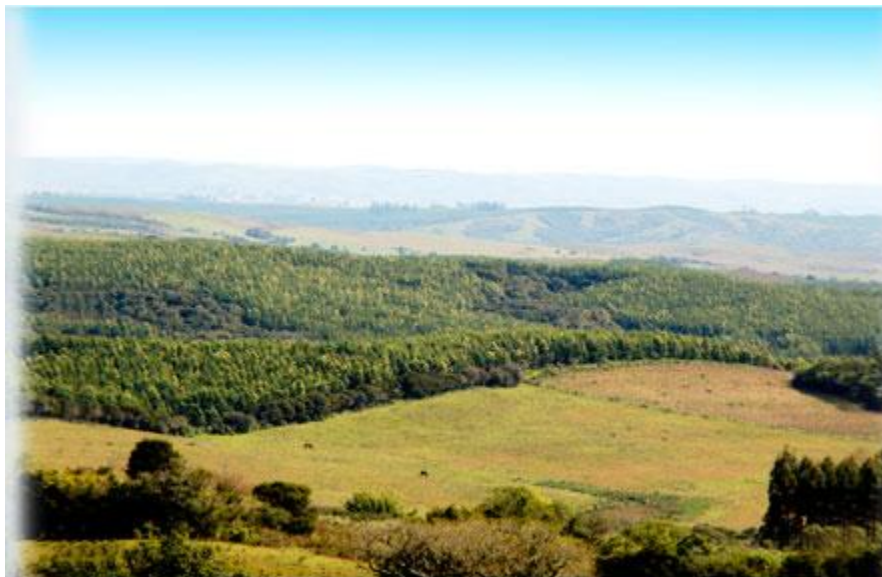


- Indústria de couros
- Redutores de viscosidade de massas cerâmicas, aglutinantes para negro-de-fumo, defloculantes em concreto, agentes de suspensão em formulações de agroquímicos.

Principal fornecedor de taninos - Acácia Negra (*Acacia mearnsii*)



Acácia Negra



Flavonóides

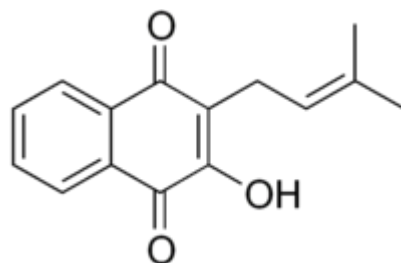
- São polifenóis com estrutura $C_6C_3C_6$ seus polímeros denominam taninos condensados.
- Principais compostos dos flavonóides: crisina e taxifolina.
- O termo flavonóide é utilizado para designar um amplo grupo de substâncias: Calconas, flavonas, flavanas etc.
- Ocorrem combinados com açúcares, através de um de seus grupos hidroxila, tornando-os mais solúveis, de forma a facilitar seu transporte na árvore.

Lignanas

- São formados pela condensação de duas unidades de fenilpropano, ligadas pelo carbono β da cadeia lateral C_6C_3 .
- Como a conidendrina isolada do abeto e da acuta possui propriedade oxidantes e farmacêuticas.
- Alguns destes compostos representam estruturas diméricas que também se encontra na lignina.

Quinonas

- São compostos coloridos que contribuem para a coloração das madeiras.
- Ex: compostos dessa classe têm a tectoquinona, que está presente na madeira de teca, e o lapachol, que ocorre em diversas espécies da família *Bigoniaceae* principalmente nos gêneros *Tabebuia* e *Tecoma*
- *Lapachol* é o nome dado a uma substância química do grupo das quinonas;



- O *Lapachol* é uma substância extraída da casca da árvore conhecida como Pau d'Arco ou Ipê Roxo, de uso popular consagrado, com ação antimicrobiana e anticancerígena, para alguns tipos de câncer, comprovadas através de pesquisas desenvolvidas, principalmente na Universidade Federal de Pernambuco.

Estilbenos

- São compostos extremamente reativos e estão particularmente presentes no cerne do Pinus.
- Os estilbenos são os principais responsáveis pelo escurecimento da madeira, induzido pela luz solar.
- Podem ser responsáveis pelos efeitos benéficos do vinho à saúde humana devido,
- principalmente, as suas propriedades antioxidantes.

Compostos inorgânicos

- Os constituintes minerais compreendem principalmente de potássio e cálcio que constituem até 50% dos cátions nas cinzas.
- Os ânions mais comuns são os carbonatos, fosfatos, silicatos e sulfatos.



