

LIGNINA

Disciplina Química da Madeira

UFPR/DETF
Prof. Dr. Umberto Klock

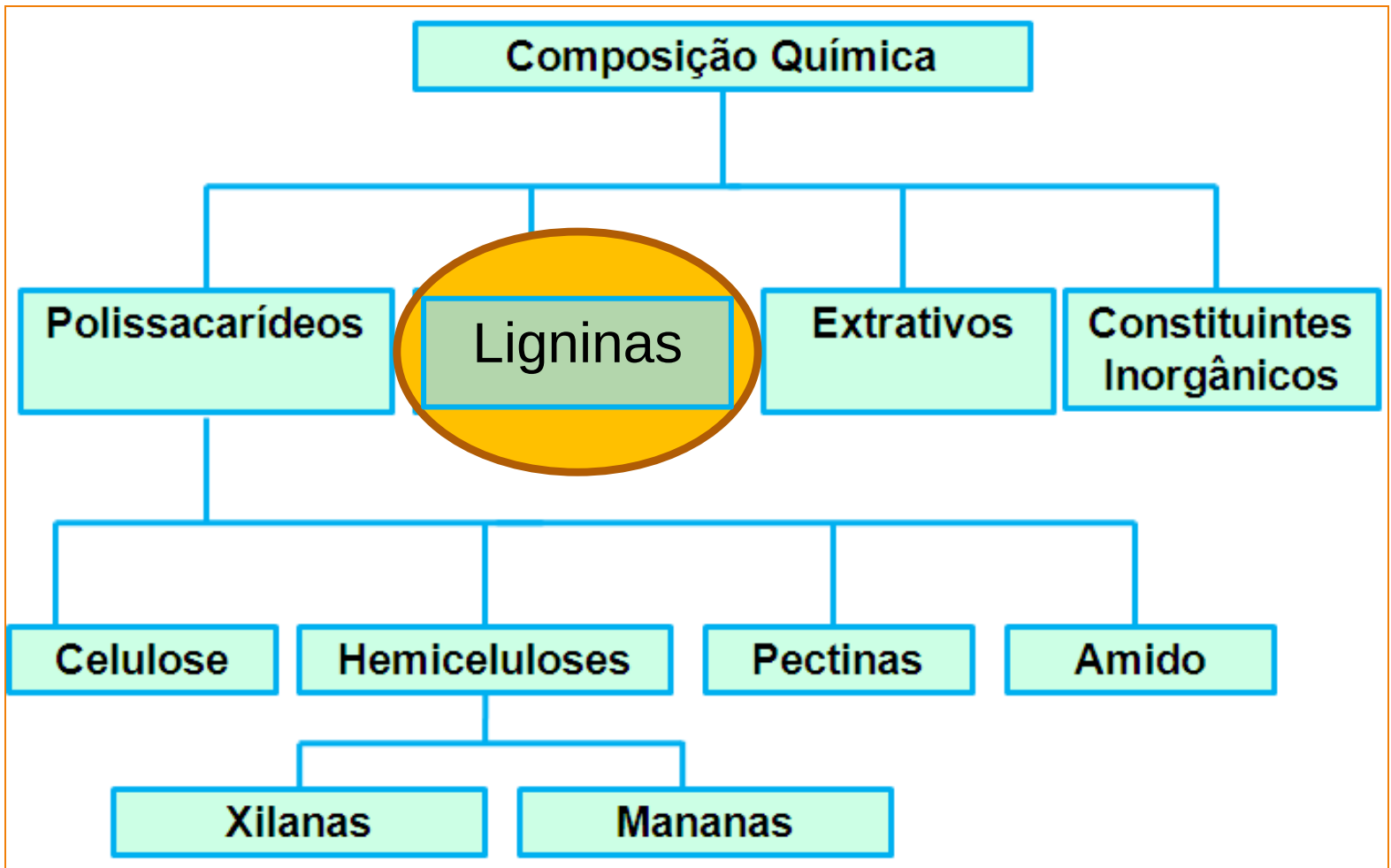
QUÍMICA DA MADEIRA

LIGNINA

Introdução

A lignina é o terceiro componente fundamental da madeira, ocorrendo entre 15 e 35% de seu peso.

Madeira

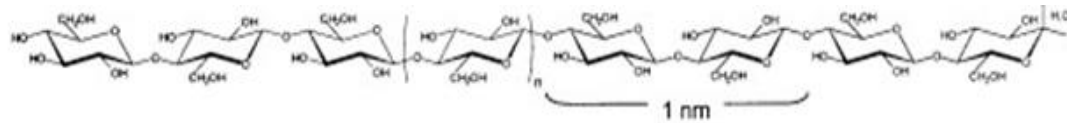


Camadas da Parede Celular

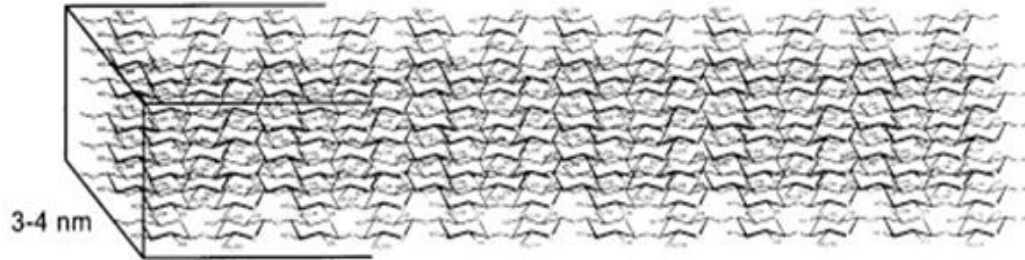
Camada	Espessura, μm	Composição
LM	0,2-1,0	lignina, pectinas
P	0,1-0,2	celulose, hemiceluloses, pectinas, proteínas, lignina
S1	0,2-0,3	celulose, hemiceluloses, lignina
S2	1,0-5,0	celulose, hemiceluloses, lignina
S3	0,1	celulose, hemiceluloses, lignina

Camadas da Parede Celular

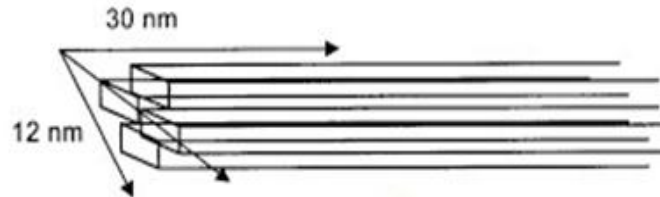
Camada	Espessura, μm	Composição (%)		
		Celulose	Hemiceluloses	Lignina
Lamela media	0.2 – 1.0	0	10	90
P	0.1 – 0.2	10	20	70
S ₁	0.2 – 0.3	35	25	40
S ₂	1 – 5	55	30	15
T	0.1 – 0.25	55	40	5



Molécula de celulose, com a indicação da unidade básica “celobiose”.

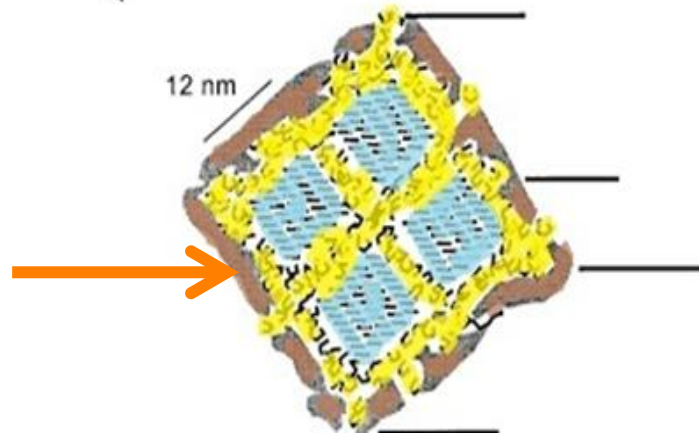


Arranjo da celulose na fibrila elementar (36 moléculas).



Cristalitos de celulose

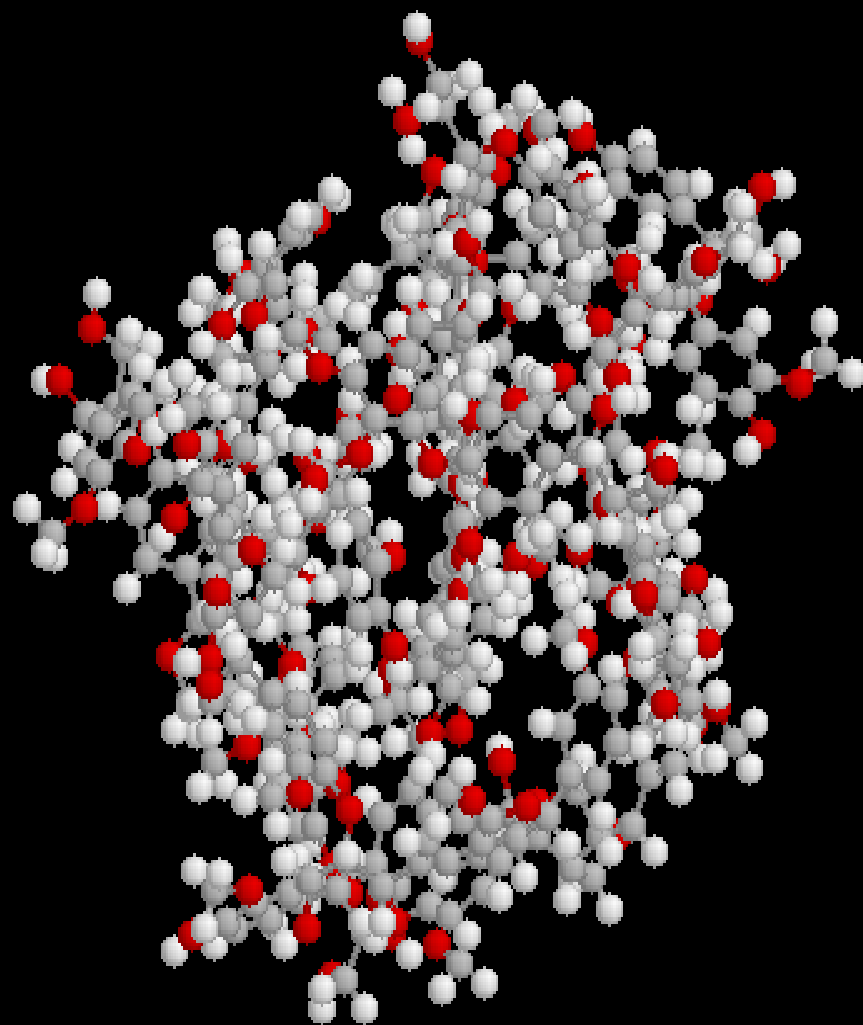
Lignina

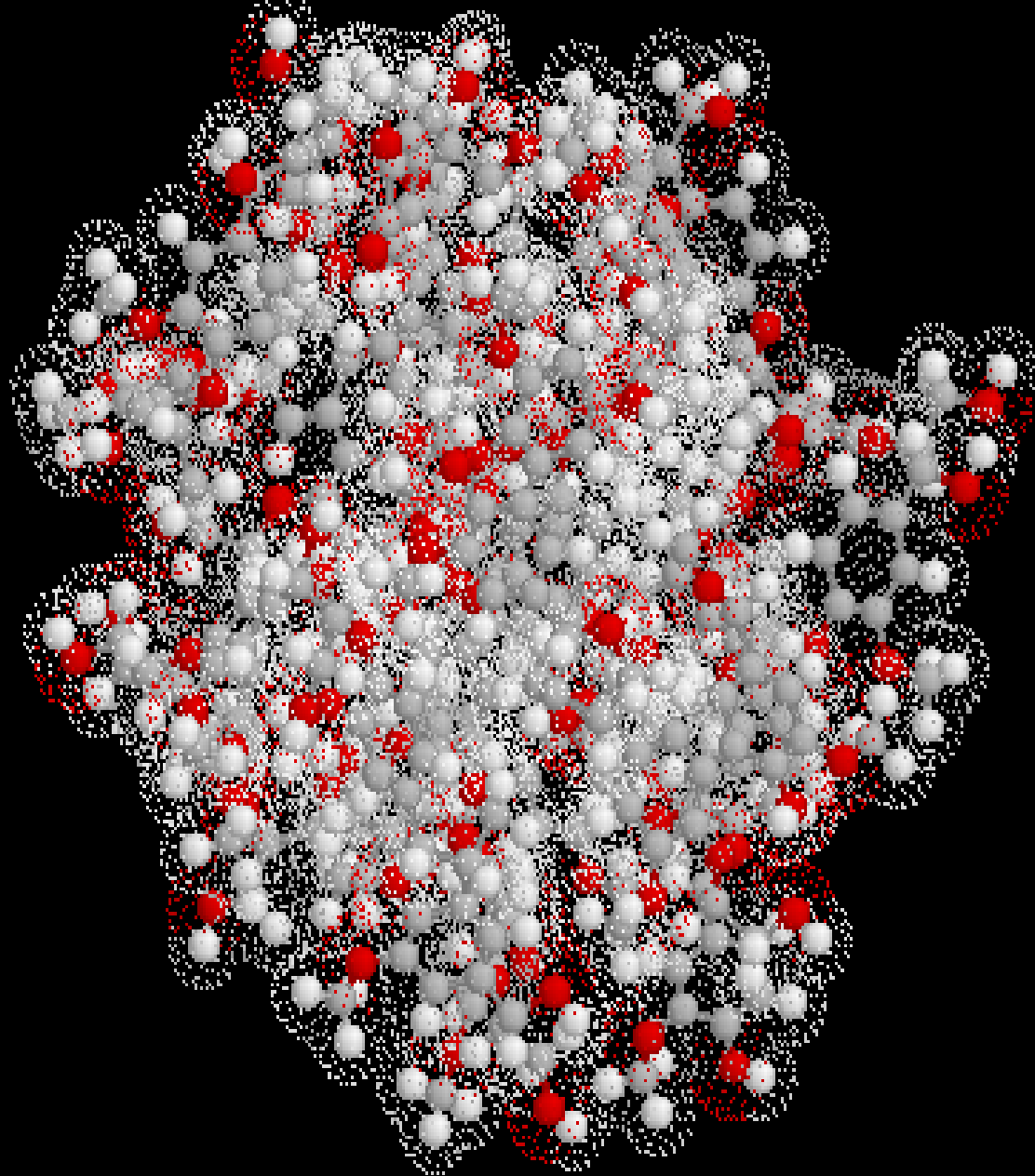


Corte transversal de uma microfibrila, mostrando feixes de celulose embebidos em uma matrix de hemiceluloses e lignina.

Por que tanto interesse?

Simplesmente....a lignina é a substância que os produtores de celulose e papel querem fora da Madeira; a manipulação genética de árvores para produzirem menos lignina ou um tipo de lignina diferente, que poderia ser mais facilmente retirada são de tremendo interesse econômico.





LIGNINA : GENERALIDADES

- Descoberta por Anselme Payen em 1838.
- Klason em 1897, propôs que a lignina estava relacionada a unidades de álcool coniferílico,
- Em 1907: substância macromolecular,
- Em 1917: unidades de álcool coniferílico com ligações éter,
- Em 1940: concluiu que a lignina é constituída por unidades de fenilpropano com ligações tridimensionais.
- A lignina difere da celulose porque:
 - é uma macromolécula aromática,
 - altamente irregular em sua constituição e por ser amorfa.
- Composição elementar: carbono, hidrogênio e oxigênio.



Payen



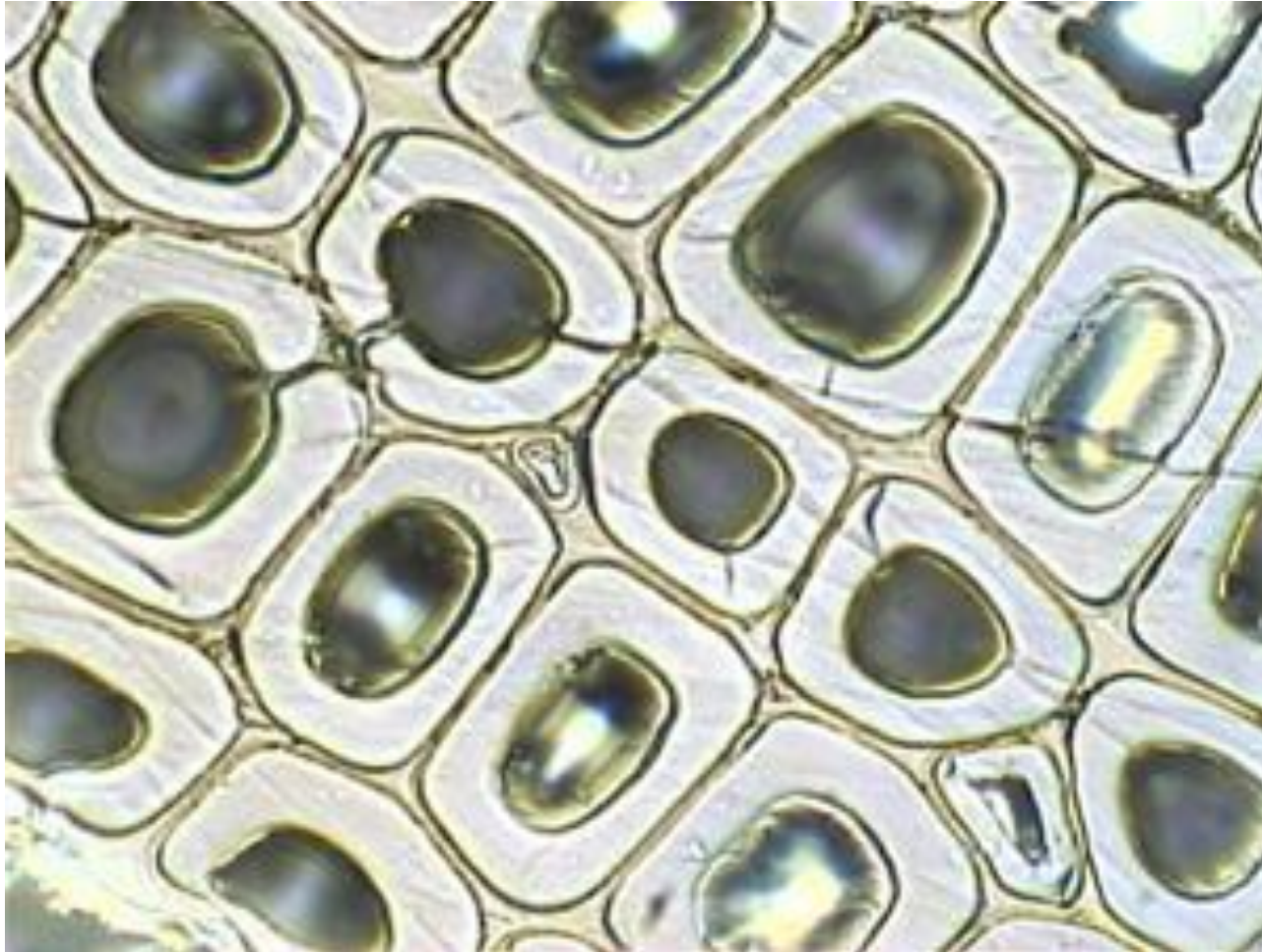
Klason

LIGNINA

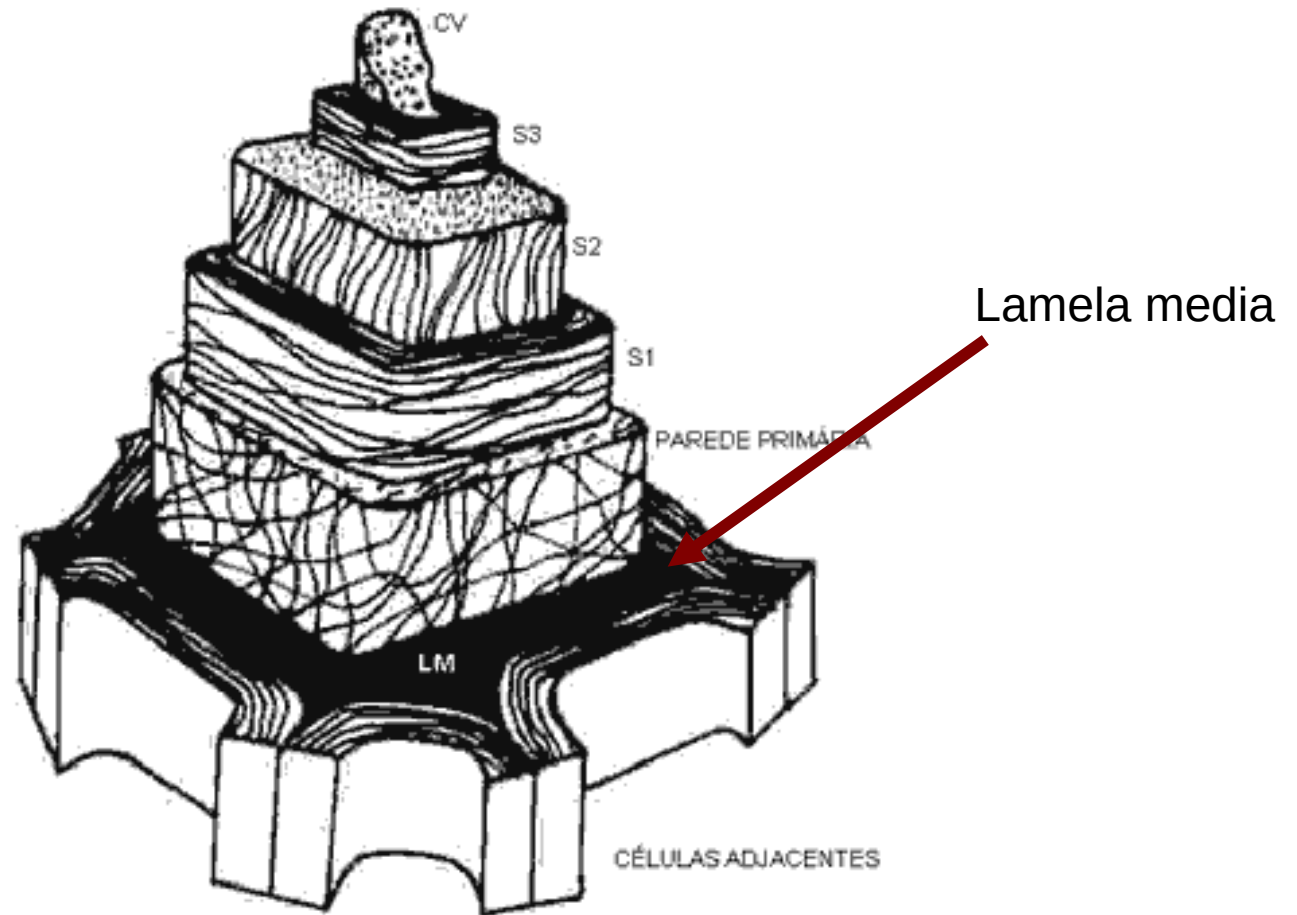
- Localiza-se principalmente na lamela média onde é depositada durante a lignificação do tecido vegetal. Quando o processo de lignificação é completado, geralmente coincide com a morte da célula formando o que se denomina tecido de resistência.

Daí concluir-se que a lignina **é um produto final do metabolismo da planta.**

Localização da lignina



Localização da lignina



LIGNINA

- A lignina como a celulose, também é um polímero mas difere desta porque é predominantemente um composto aromático, e porque é altamente irregular em sua constituição e estrutura molecular.
- As ligninas presentes nas paredes celulares das plantas estão sempre associadas com as polioses, não só através da interação física como também de ligações covalentes.

LIGNINA

É bem aceito o fato da lignina ter sua origem a partir da polimerização dehidrogenativa (iniciada por enzimas) dos seguintes precursores primários:
álcool trans-coniferílico,
álcool trans-sinapílico e,
álcool para-trans-cumárico.

É constituída de unidades de fenil-propano unidas por ligações C-O-C e C-C e com diferentes teores de grupos alcóolicos e metoxílicos dependendo da madeira.

LIGNINA

A lignina é encontrada em muitas plantas do reino vegetal, porém, sua constituição não é a mesma em todas elas.

Portanto a lignina não deve ser considerada como uma substância química única, mas sim como uma classe de materiais correlatos.

LIGNINA

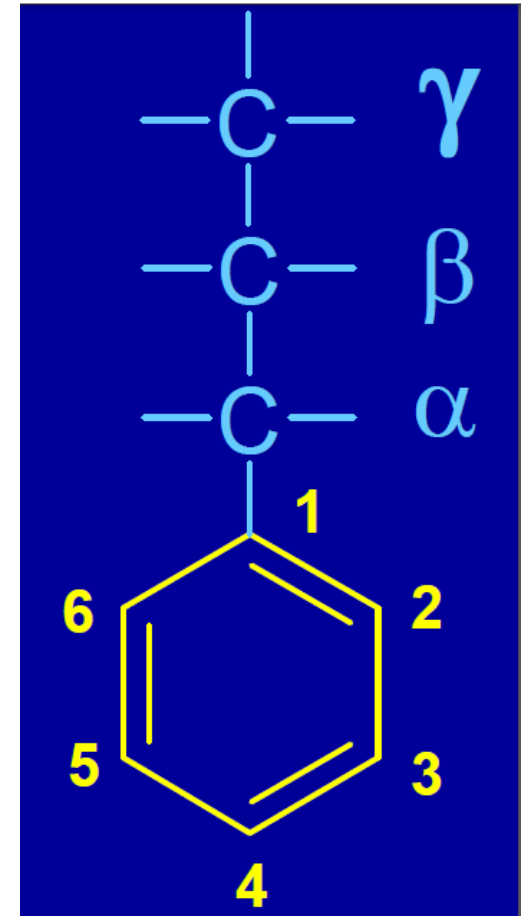
- O termo lignina, em um senso mais amplo, refere-se à lignina componente de várias plantas, que diferem uma da outra de acordo com a espécie e localização na planta.
- O termo **protolignina** ou lignina “*in situ*” refere-se à lignina associada ao tecido da planta, uma vez que para separar a lignina da sua associação natural na parede celular há, pelo menos, ruptura das ligações lignina-polissacarídeos e uma redução no peso molecular

LIGNINA - Conceito

·A lignina é um *polímero de natureza aromática* com alto peso molecular que tem como *base estrutural unidades de fenil-propano* e provavelmente está ligada aos polissacarídeos (polioses) da madeira.

LIGNINA : fenilpropano

- A unidade básica de fenilpropano consiste de um anel aromático e de uma parte alifática (cadeia lateral) de 3 átomos de carbono, denominados α , β e γ ; (C_6-C_3 ou C_9 , unidas por ligações éter e C-C).
- Composição distinta dependendo da espécie vegetal.



Estrutura da Lignina



A Figura mostra a estrutura tridimensional de um fragmento do polímero de lignina de *Picea* spp. composto de 4 unidades repetidas, vistas de um ângulo ao eixo axial do polímero. São visíveis as 4 cadeias de xilanas (amarelo) estão ligadas a cada unidade repetida.

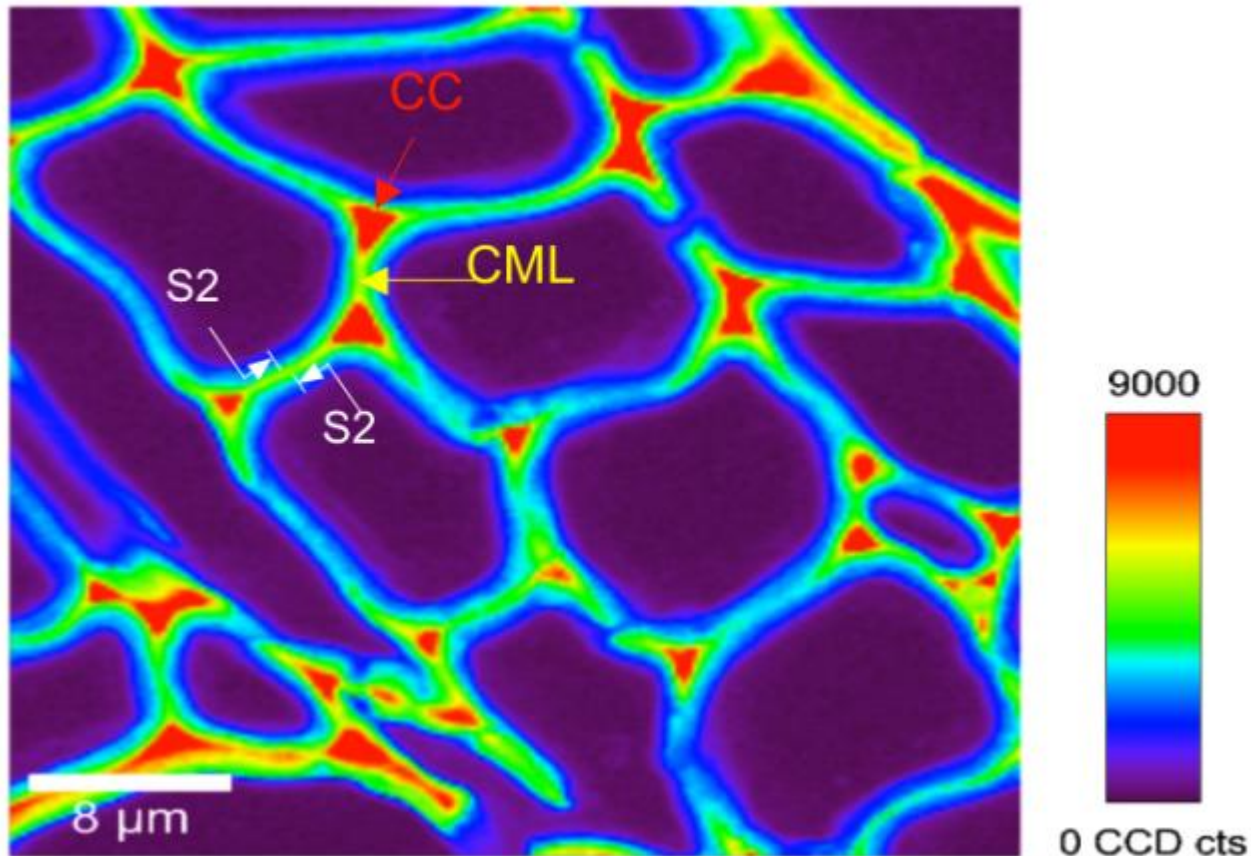
Fonte, Kaj G. Forss, 2006

LIGNINA – Distribuição na parede celular de um traqueóide

Madeira	Região morfológica	Volume do tecido (%)	Lignina (% do total)	Concentração da lignina (%)
LI	S	87	72	23
	ML	9	16	50
	CC	4	12	85
LT	S	94	82	22
	ML	4	10	60
	CC	2	9	100

LI - lenho de início de estação; LT - lenho de fim estação; S - parede secundária ; ML - lamela média composta e CC - canto das células

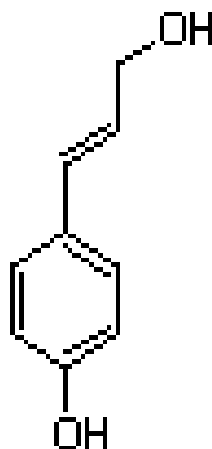
Chemical imaging of lignin in stem secondary xylem cells of *Populus trichocarpa* by confocal Raman microscopy (Schmidt et al. 2009. *Planta*, 230:589-597). Lignin signal intensity is the strongest in CC, followed by compound middle lamella (CML). Lignin is also distributed in the S2 layer of the cell wall, with a higher concentration in the outer wall (towards CML).



LIGNINA: BIOSSÍNTESE

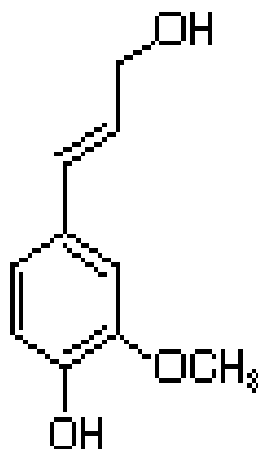
- Proveniente do metabolismo secundário da planta
- Derivada de 3 precursores primários:
 - Álcool *p*-coumarílico
 - Álcool coniferílico
 - Álcool sinapílico
- Os precursores primários são gerados a partir de:
 - Rota metabólica do ácido chiquímico
 - Rota metabólica do ácido cinâmico

LIGNINA - Precursores



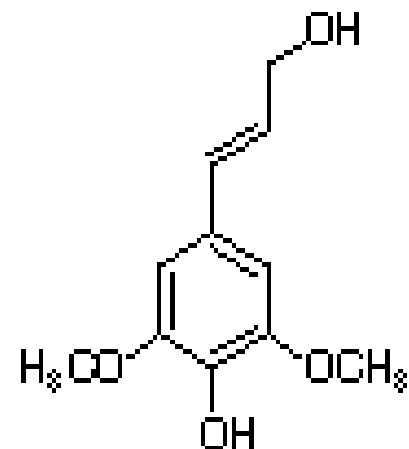
p-coumaryl
alcohol

$C_9H_{10}O_2$
Mol. Wt.: 150.17



coniferyl alcohol

$C_{10}H_{12}O_3$
Mol. Wt.: 180.20

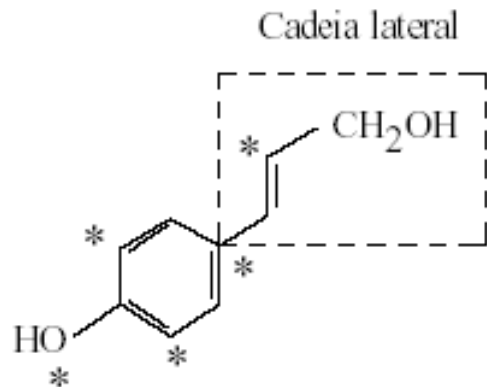


sinapyl alcohol

$C_{11}H_{14}O_4$
Mol. Wt.: 210.23

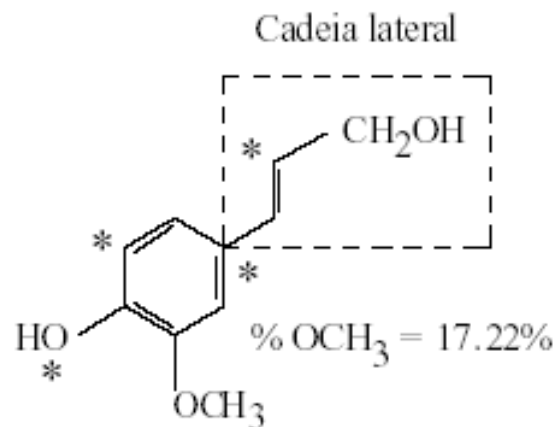
Lignificação

✓ Preccursores Majoritários da Lignina



Álcool cumarílico

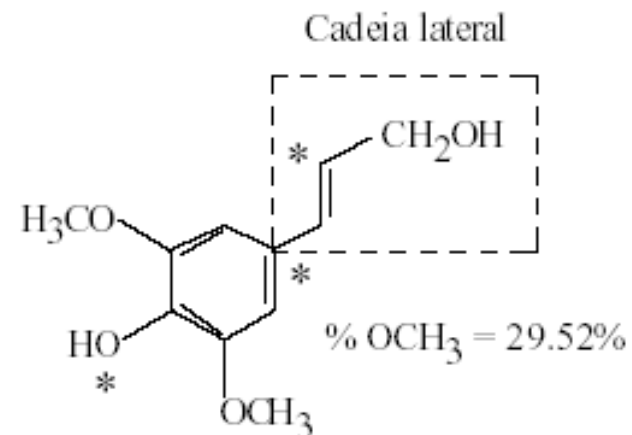
5 sítios ativos



Álcool coniferílico

Anel guaiacílico

4 sítios ativos

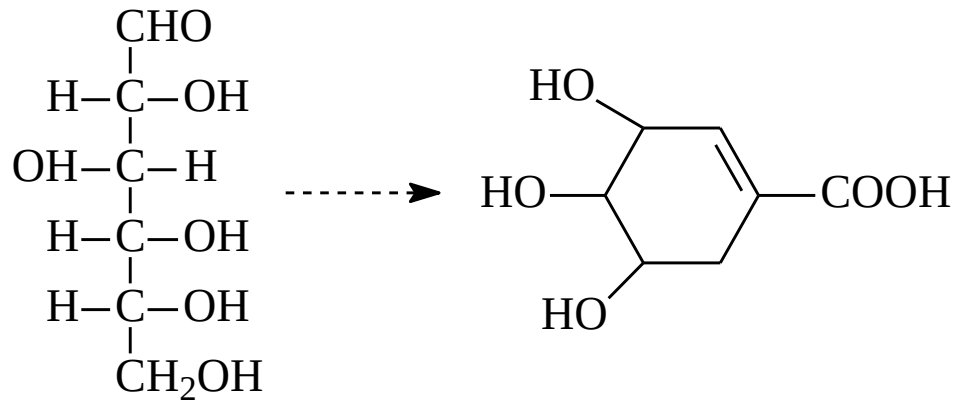


Álcool sinapílico

Anel siringílico

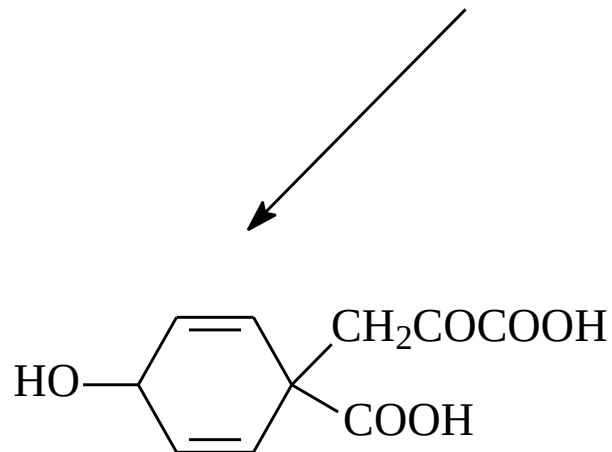
3 sítios ativos

LIGNINA - Rota do Ácido Chiquímico

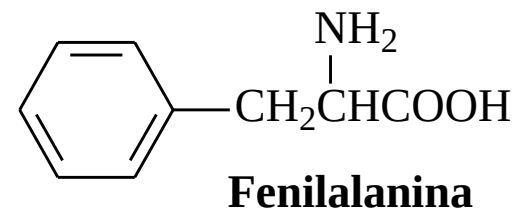
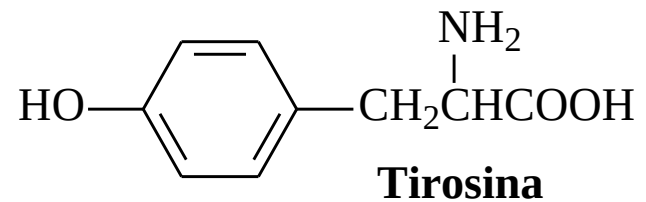


Glicose

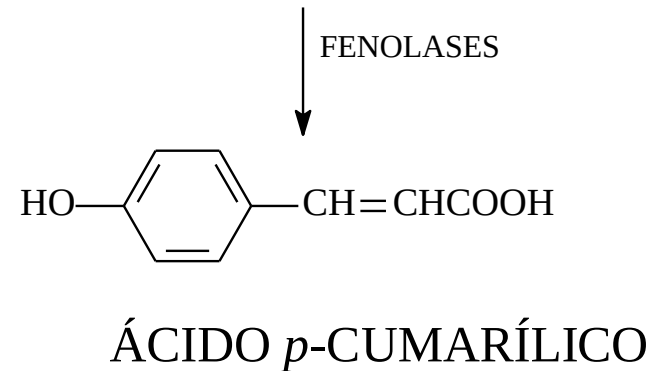
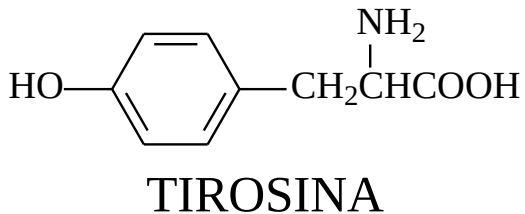
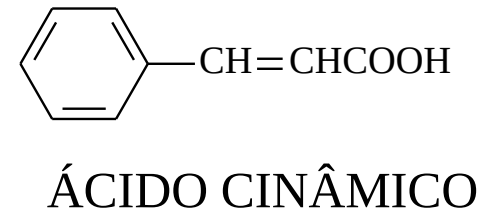
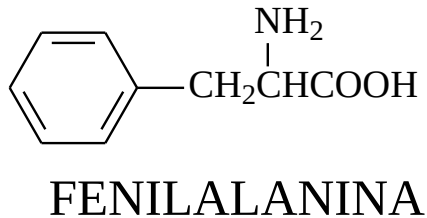
Ácido chiquímico



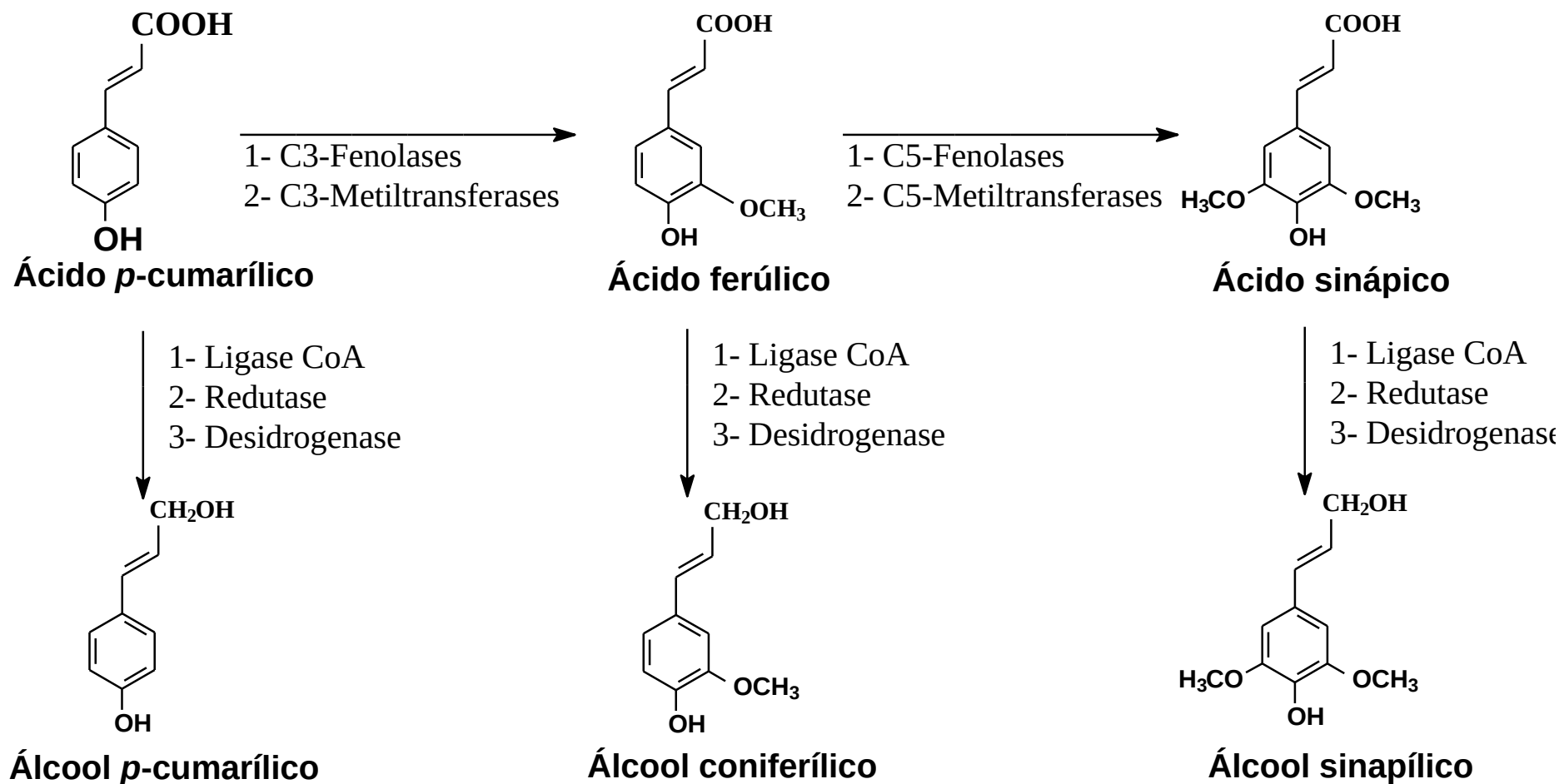
Ácido prefênico



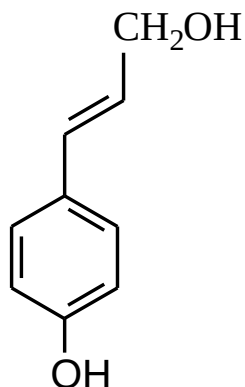
LIGNINA - Rota do ácido cinâmico



LIGNINA - Biossíntese dos precursores



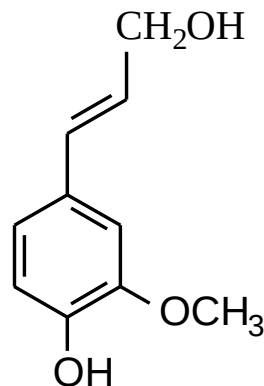
Álcoois precursores das ligninas



Álcool *p*-cumarílico



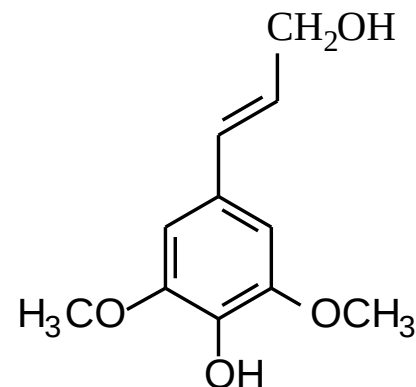
**Lignina
p-hidroxifenila**



Álcool coniferílico



**Lignina
Guaiacila**

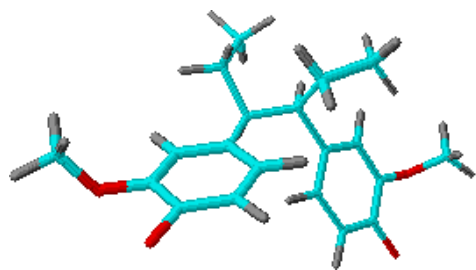


Álcool sinapílico

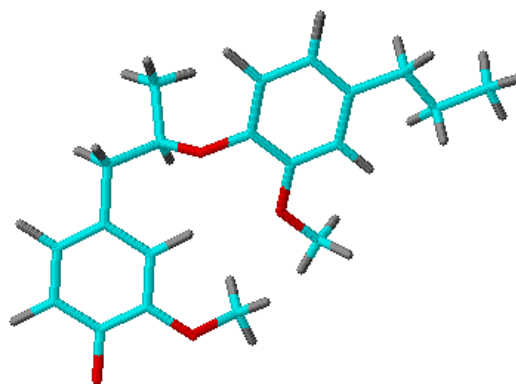


**Lignina
Siringila**

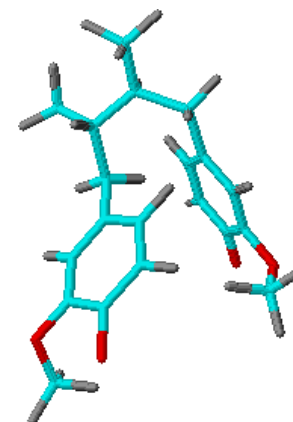
Ligações presentes na estrutura molecular das Ligninas



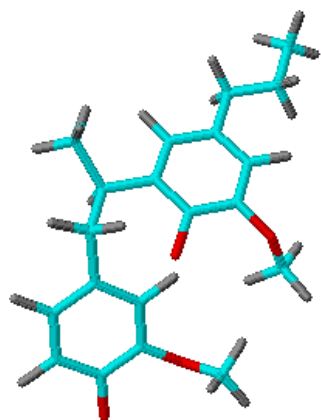
Ligação $\alpha-\alpha$



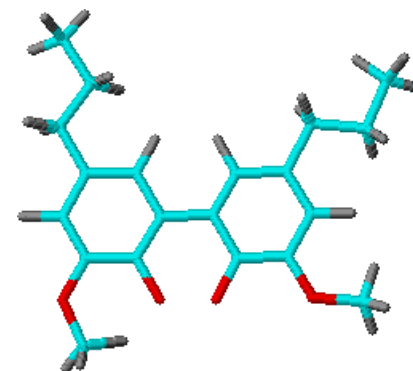
Ligação $\beta-O-4$



Ligação $\beta-\beta$

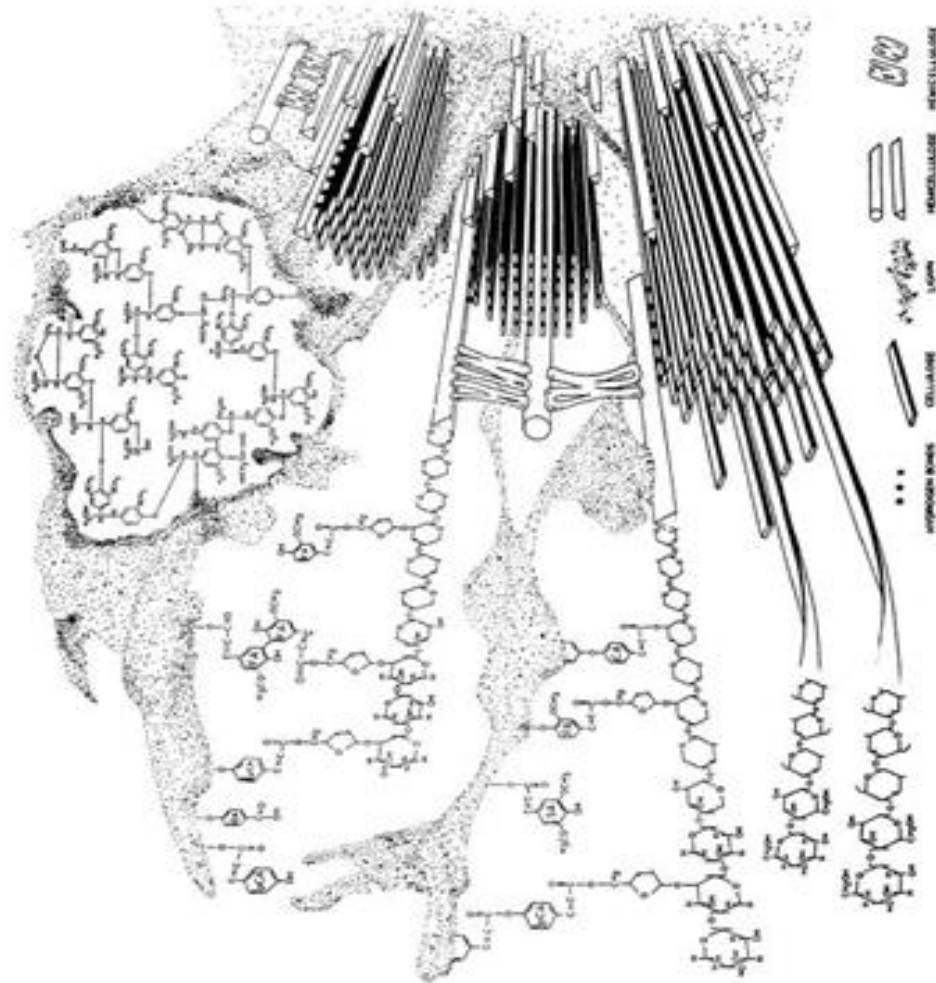


Ligação $\beta-5$



Ligação 3-5

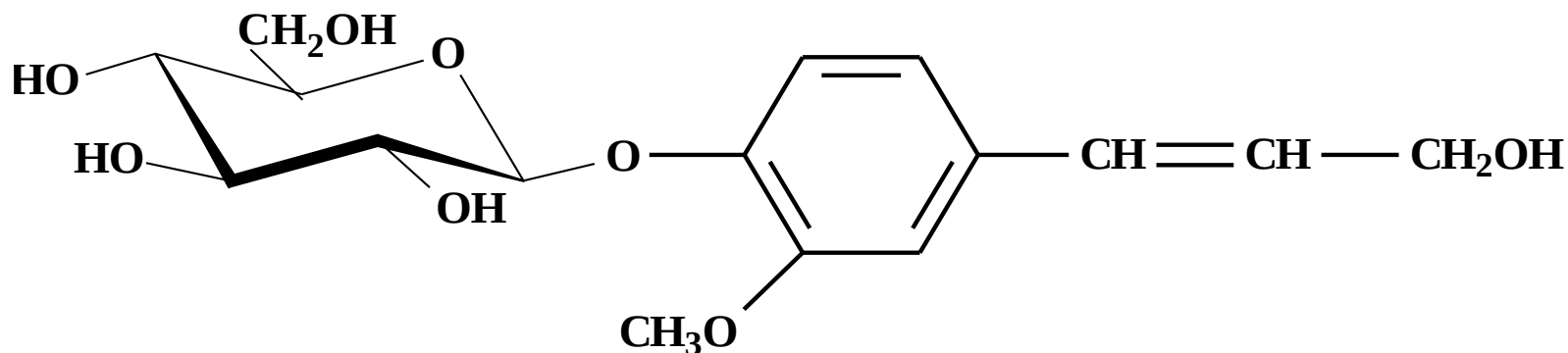
A LIGNINA E SUA INTERAÇÃO COM A CELULOSE E POLIOSES



O Processo de Lignificação

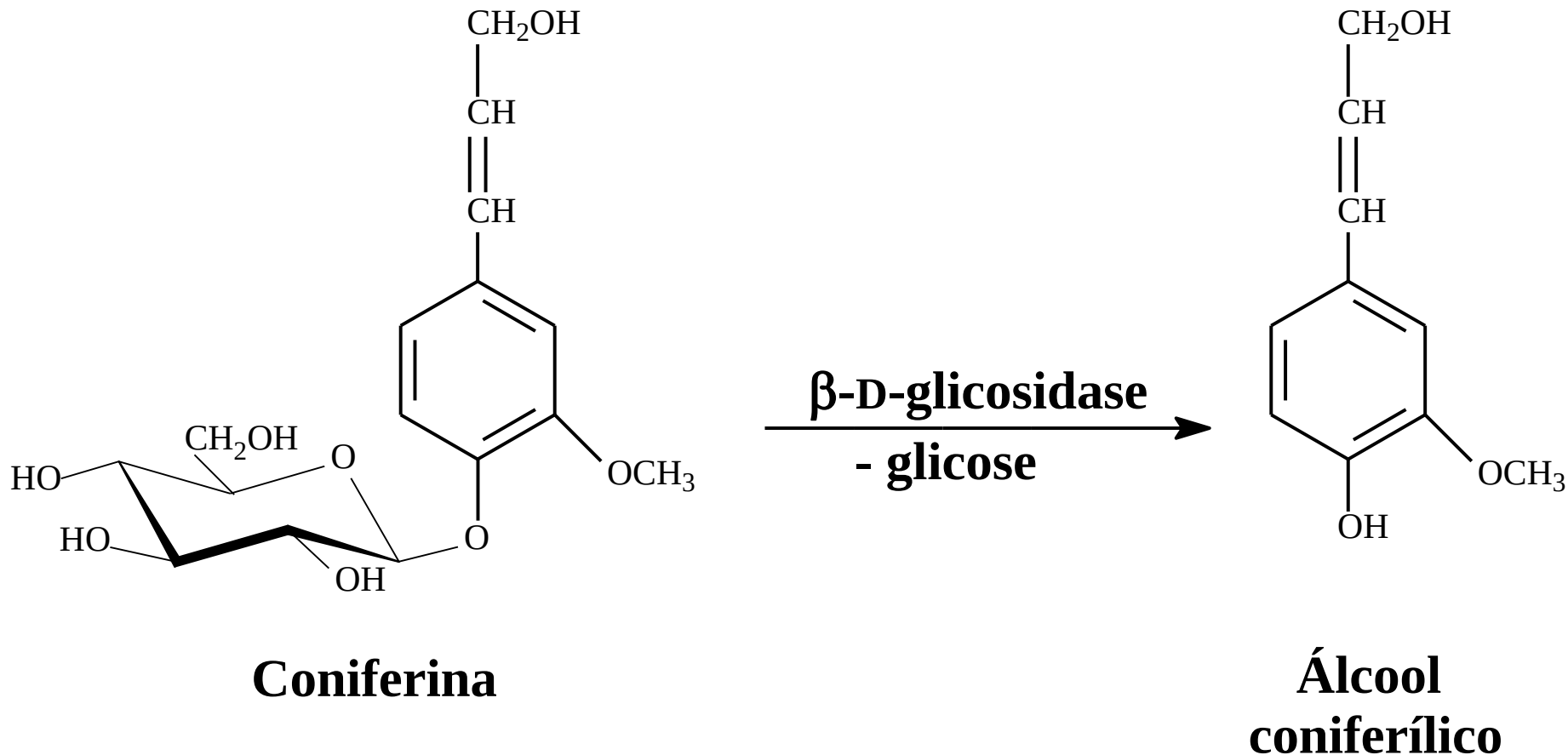
- Geração dos álcoois *p*-hidroxi-cinâmílicos nas vesículas de Golgi;
- Armazenamento dos precursores no câmbio na forma de um glicosídeo (estável);
- Transporte dos precursores através da membrana até sítios de lignificação na parede celular;
- Liberação do precursor no sítio de lignificação pela enzima β -glicosidase : A β -glicosidase existe somente na parede celular das células em fase de lignificação.

Estabilização dos precursores contra polimerização: glicosídeos

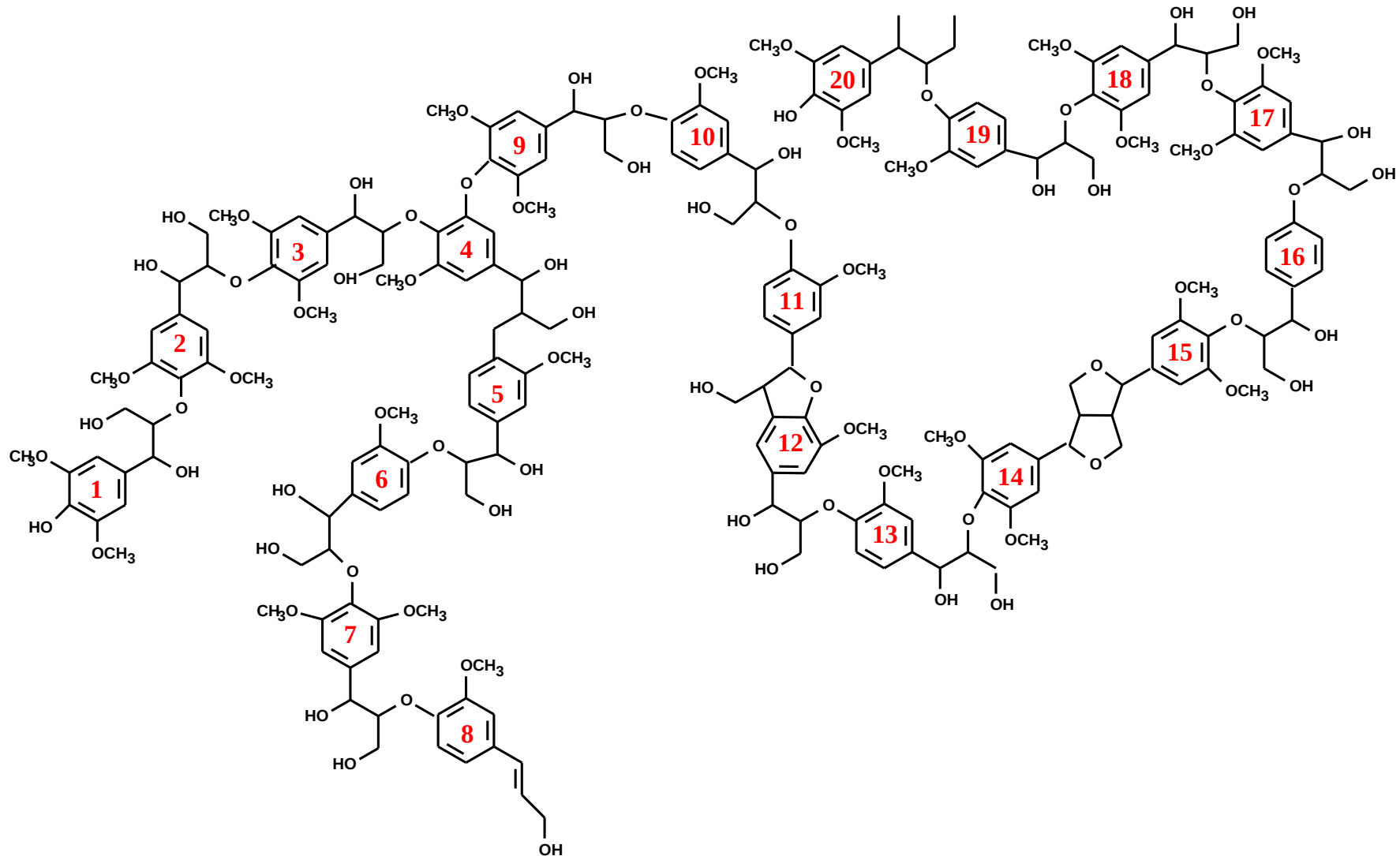


Coniferina = glicosídeo do álcool coniferílico

Liberação do álcool coniferílico na região de lignificação pela β -glicosidase



Modelo de Lignina

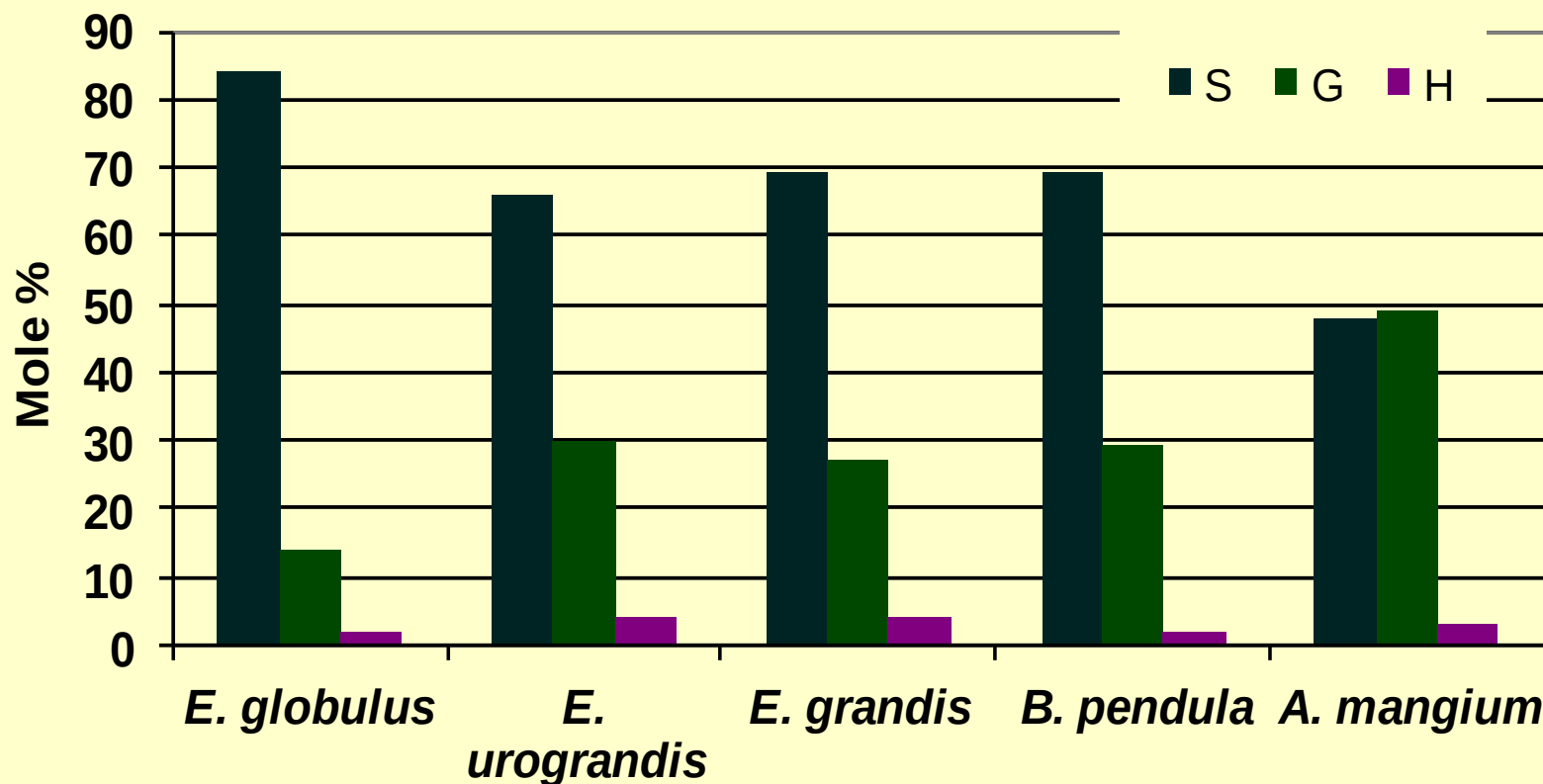


Classificação geral das Ligninas

1. Lignina guaiacila (G):coníferas
 - polimerização do álcool coniferílico.
2. Lignina guaiacila-siringila (G-S): folhosas
 - co-polimerização do álcool coniferílico + álcool sinapílico.
3. Lignina 4-hidroxifenil-guaiacila-siringila (H-G-S): gramíneas
 - co-polimerização do álcool coniferílico + álcool sinapílico + álcool p-coumarílico
4. Lignina 4-hidroxifenila-guaiacila (H-G): mad. de compressão
 - polimerização do álcool coniferílico
+ álcool p-coumarílico

Conteúdo de Ligninas Guaiacila, Siringila e *p*-hidroxifenila em várias madeiras folhosas

(Proporção molar de unidades estruturais (^{13}C NMR) de lignina dioxano da madeira)



LIGNINA

Estrutura química

- A estrutura química da lignina não é totalmente conhecida principalmente pelo fato das alterações que sofre durante as práticas bastante drásticas de seu isolamento da madeira.

LIGNINA

Composição elementar

- É fato comprovado que na composição química elementar da lignina ocorrem única e exclusivamente **carbono, hidrogênio e oxigênio**. A composição elementar percentual varia principalmente se a lignina for obtida de coníferas ou de folhosas e com o método de isolamento da mesma.

LIGNINA

Elementos	Coníferas (%)	Folhosas (%)
C	63 - 67	59 - 60
H	5 - 6	6 - 8
O	27 - 32	33 - 34

Ex.: Composição elementar de ligninas

Espécie	% C	% H	% O	% OCH ₃
CONÍFERAS:				
<i>Picea abies</i>	63,8	6,0	29,7	15,8
<i>Araucaria angustifolia</i>	59,1	5,6	35,3	17,8
<i>Pinus taeda</i>	61,6	5,9	32,5	14,0
FOLHOSAS:				
<i>Eucalyptus regnans</i>	59,2	6,3	33,6	22,9
<i>Populus tremuloides</i>	60,0	6,1	33,9	21,5
<i>Gmelina arborea</i>	58,7	5,8	35,5	19,3
<i>Eucalyptus grandis</i>	60,6	6,0	32,4	22,0

LIGNINA

Base estrutural

A base estrutural da lignina é o **fenil-propano**, tendo ligado ao anel benzenico um número variável de grupos hidroxílicos e metoxílicos.

Esses grupos fazem com que o fenil-propano tome a forma de radicais químicos bem definidos.

LIGNINA

- Assim é que na lignina que ocorre nas madeiras das gimnospermas predominam radicais de:
***guaiacil-propano* (metoxi--3-hidroxi-4-fenil-propano)**
- nas angiospermas predominam radicais de:
***siringil-propano* (dimetoxi-3-5-hidroxi-4-fenil-propano).**

LIGNINA - Grupos funcionais

a. Grupos metoxílicos (OCH_3)

- É o grupo funcional mais característico da lignina, e apesar de aparecer também nas polioses, cerca de 90% dos grupos metoxílicos da madeira são da lignina.

De maneira geral, a lignina das coníferas apresenta em torno de 16% de OCH_3 (0,95/unidade de fenil-propano) e das folhosas cerca de 22% (1,40/unidade de fenil-propano).

LIGNINA

b. Grupos hidroxílicos (OH)

- Os grupos hidroxílicos que ocorrem na lignina representam cerca de 10% de seu peso (1,1/unidade de fenil-propano) tanto para coníferas como para folhosas. Estes grupos em geral são de natureza fenólica ou alcoólica (álcoois primários, secundários e terciários)

LIGNINA

c. Outros grupos funcionais

- Na lignina ocorrem outros grupos funcionais entre os quais se destacam os grupos carboxílicos (COOH) em torno de 0,05/unidade de fenil-propano e grupos carbonilos (CO), 0,1 a 0,2/unidade de fenil propano.

LIGNINA - Propriedades

Massa molecular

- As massas moleculares dos derivados solúveis de lignina situam-se numa faixa bastante ampla.
- Na literatura há desde valores inferiores a 10^3 até valores acima de 10^6 , tanto para lignosulfonatos como para ligninas alcalinas.
- De um certo modo a molécula de lignina pode ser reduzida a um tamanho suficientemente pequeno, para ser considerado um composto químico que exhibe comportamento dos compostos solúveis ou suficientemente grande, para ter o comportamento de um alto polímero ou de um colóide.

LIGNINA

- A maioria dos valores de massa molecular para ligninas isoladas está na faixa de 1.000 a 1.200, dependendo da intensidade da degradação química e/ou da condensação ocorrida durante o isolamento. Considerando a massa molecular do fenilpropano (unidade formadora) como 184, o grau de polimerização das ligninas isoladas encontra-se na faixa de 5 a 60.

LIGNINA

Transição vítrea

- A temperatura de fusão cristalina é a temperatura na qual um polímero cristalino se funde, enquanto que a temperatura de **transição vítrea** é a temperatura na qual um polímero amorfo começa a amolecer. Abaixo da temperatura o polímero apresenta as características de um vidro (rigidez, etc.).

Transição Vítrea

- **Polímeros amorfos**
- **Temperatura de amolecimento**
- **Lignina = 135 a 190°C**
- **Influenciada pelo teor de umidade**
> TU = < T°C
- **Maior a massa molecular = maior a temperatura de amolecimento**
- **Torna-se pegajoso – adesivo (varia T°)**
- **Importante: fabricação de papel/papelão não-branqueados e nas confecção de chapas de fibras.**

LIGNINA

A lignina sendo um polímero amorfo possui um ponto de transição vítrea (ou de amolecimento), que varia consideravelmente conforme a origem e o método utilizado para o seu isolamento, geralmente variando entre as temperaturas de **135 ~ 190°C**, sendo influenciada pela umidade

LIGNINA

Uma das causas da variação é a massa molecular, quanto maior for esta, mais alta é a temperatura de amolecimento.

A água também possui um efeito significativo na temperatura de amolecimento da lignina, esta decresce com o aumento do teor de umidade.

LIGNINA - Funções da lignina na planta

- Aumenta a rigidez da parede celular.
- Une (cimenta) as células umas as outras.
- Reduz a permeabilidade da parede celular à água.
- Protege a madeira contra microorganismos (sendo essencialmente fenólica, a lignina age como um fungicida).

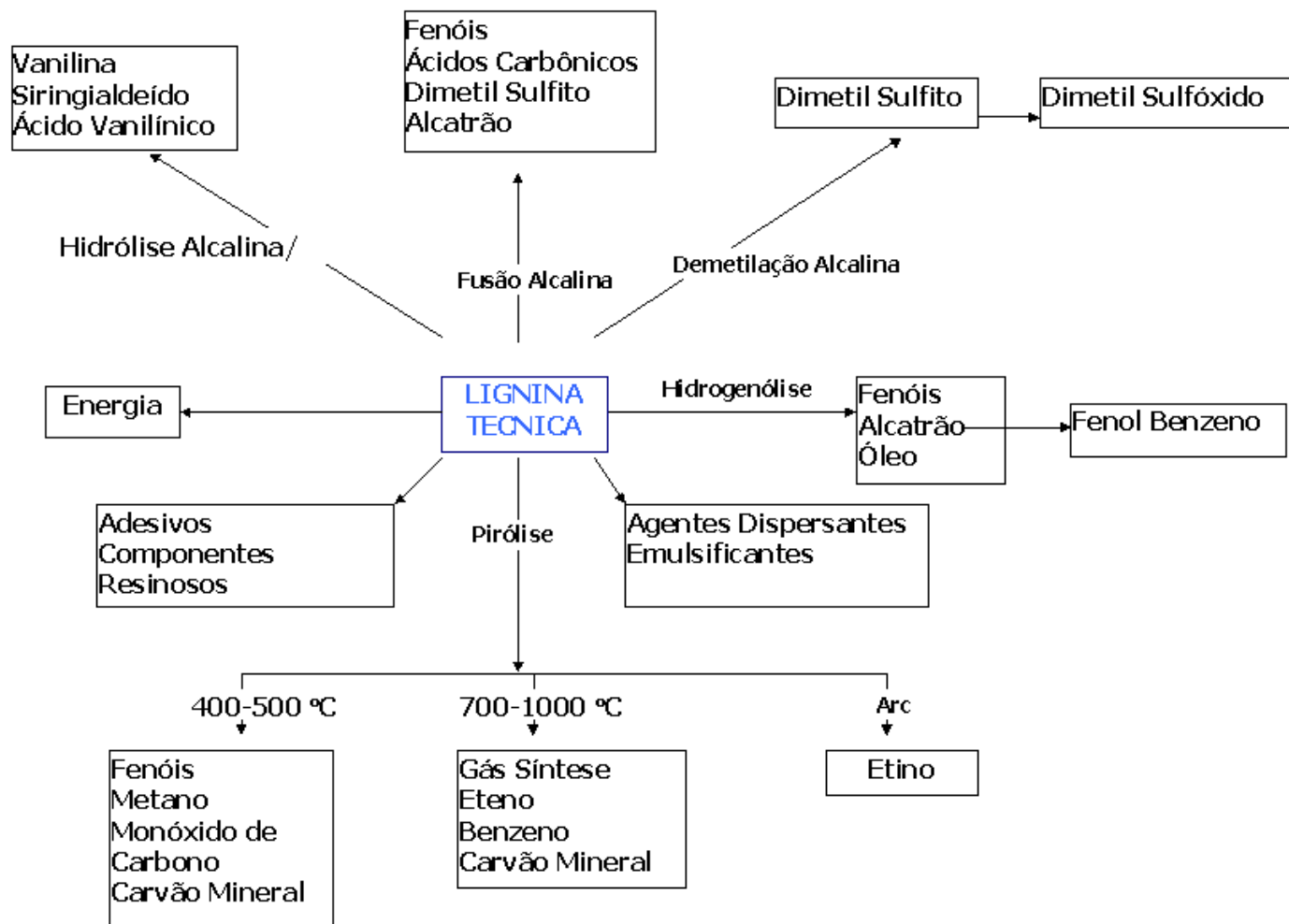
LIGNINA

Fórmula elementar da lignina

A análise elementar e determinação da lignina Bjorkman a partir da madeira de Abeto Norueguês sugerem a seguinte fórmula elementar baseada no C₉ (fenilpropano):



LIGNINA



LIGNINA

- REAÇÕES químicas

- As reações químicas da lignina tem sido estudadas a fim de elucidar sua estrutura química e explicar os fenômenos que ocorrem no cozimento da madeira para a produção de celulose, branqueamento da celulose, etc.

Reações Químicas

- Sulfonação
- Hidrólise ácida
- Hidrólise alcalina
- Condensação e mercaptação
- Halogenação
- Oxidação

LIGNINA

a. Sulfonação

Quando a madeira ou a própria lignina é tratada com sulfitos ou bissulfitos metálicos e ácido sulfuroso são formados produtos denominados ácidos lignossulfônicos ou lignosulfonatos, os quais ficam na solução enquanto os polissacarídeos permanecem insolúveis.

LIGNINA

b. Hidrólise ácida

- A lignina é bastante resistente à hidrólise ácida, porém quando aquecida em meio ácido sob condições específicas, pode ocorrer hidrólise, principalmente nas ligações éter.

LIGNINA

c. Hidrólise alcalina

- Quando a lignina é tratada com soluções alcalinas a temperaturas elevadas podem ocorrer rupturas nas ligações de éter entre as unidades de fenilpropano, formando grupos fenólicos, responsáveis por sua solubilização.

- A hidrólise alcalina ocorre principalmente durante os cozimentos soda de obtenção de celulose industrial. O processo soda usado para a produção de celulose utiliza solução de NaOH e temperaturas de cerca de 160°C.

LIGNINA

d. Condensação e mercaptação

- Condensação é a reação que os componentes hidrolizados da lignina podem sofrer entre si ou com outros componentes químicos. Pode levar a formação de compostos de elevado peso molecular e reverter a hidrólise e solubilização da lignina. Em alguns casos os produtos da condensação podem apresentar peso molecular superior ao da lignina original.

LIGNINA

Mercaptação vem a ser o resultado da reação de certos grupos da lignina com os íons hidrossulfeto ou sulfeto.

O nome mercaptação vem do fato de que entre os produtos da reação ocorrem mercaptanas. Esta reação é bastante importante sob o aspecto da ocorrência de reações de condensação.

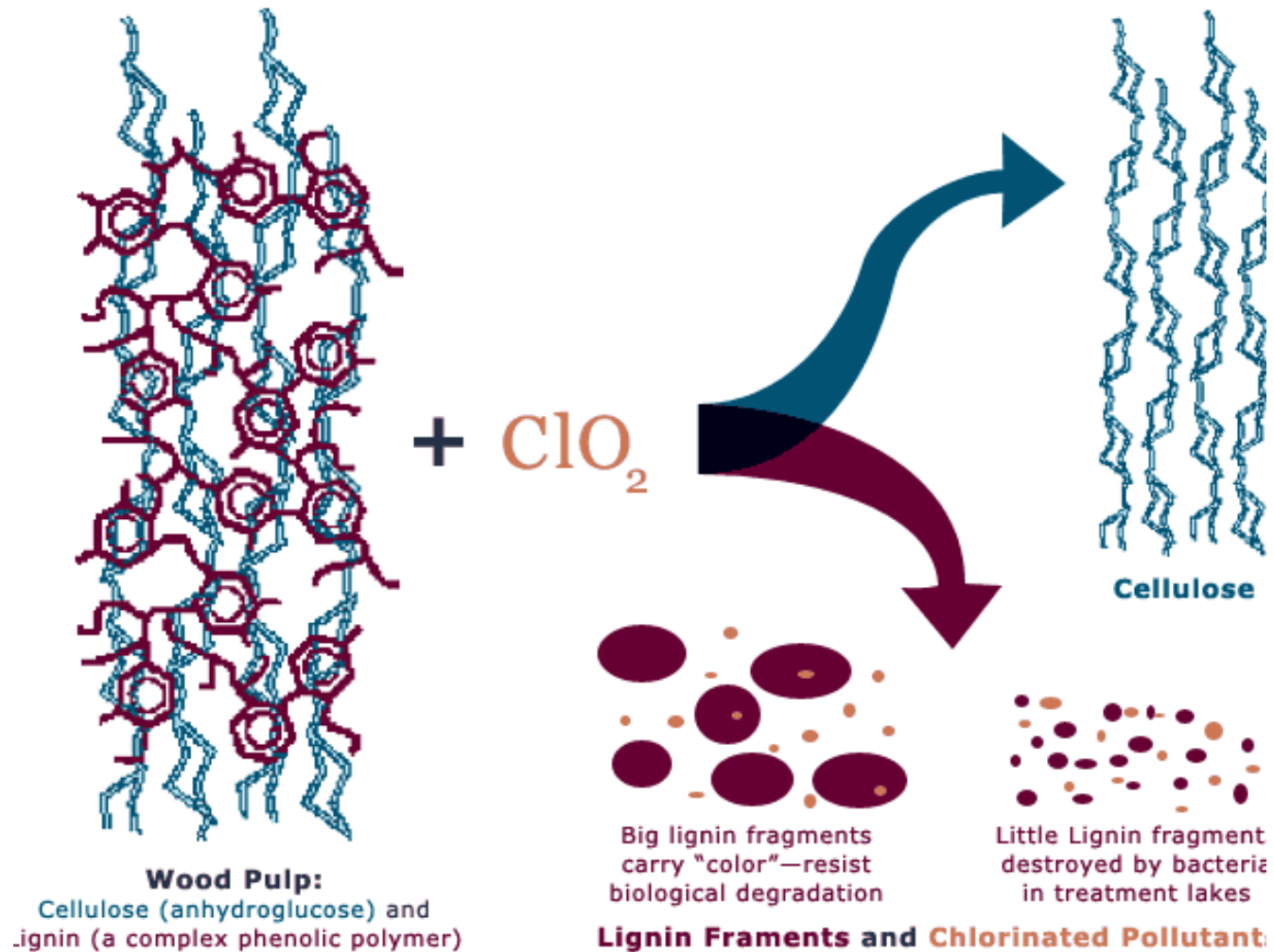
LIGNINA

e. Halogenação

- Do ponto de vista prático a reação mais importante é a **cloração**.

A cloração da lignina seguida de extração alcalina é utilizada comercialmente como estágios do processo de branqueamento de celulose a partir de palhas, bagaço de cana-de-açúcar, madeiras, etc.

CLORAÇÃO



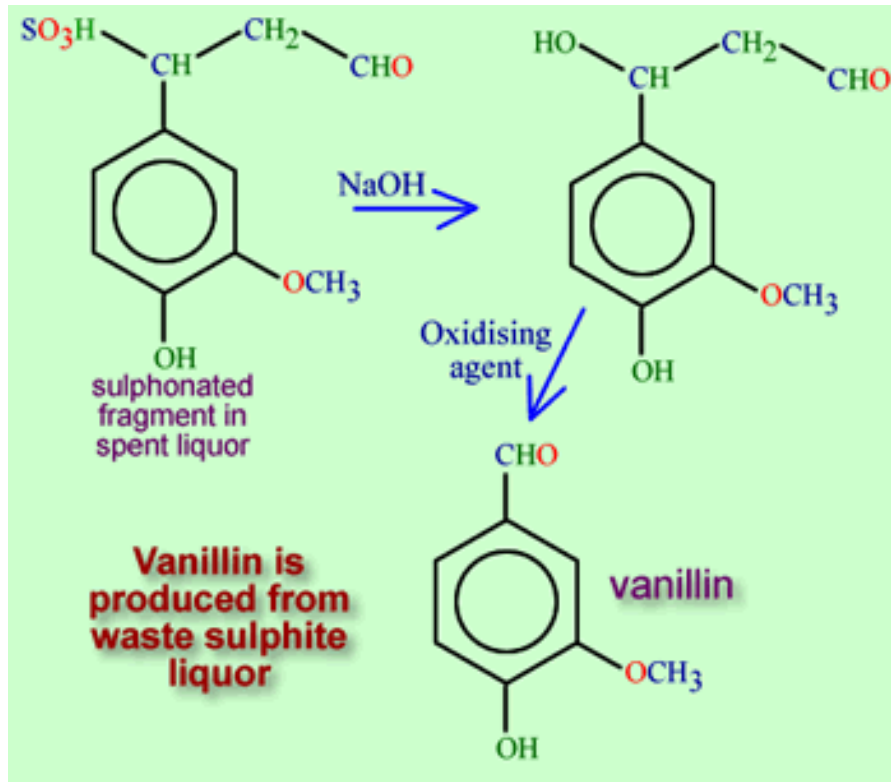
LIGNINA

f. Oxidação

- Uma série de agentes oxidantes atuam sobre a lignina e o emprego dos mesmos é sobretudo importante nos processos de produção de celulose.

Os principais são os seguintes: hipocloritos de sódio e cálcio, clorito de sódio, dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio e sódio. De uma maneira geral são empregados como agentes de branqueamento da celulose.

Produção de Vanila (baunilha)
a partir de licor negro processo Sulfite.



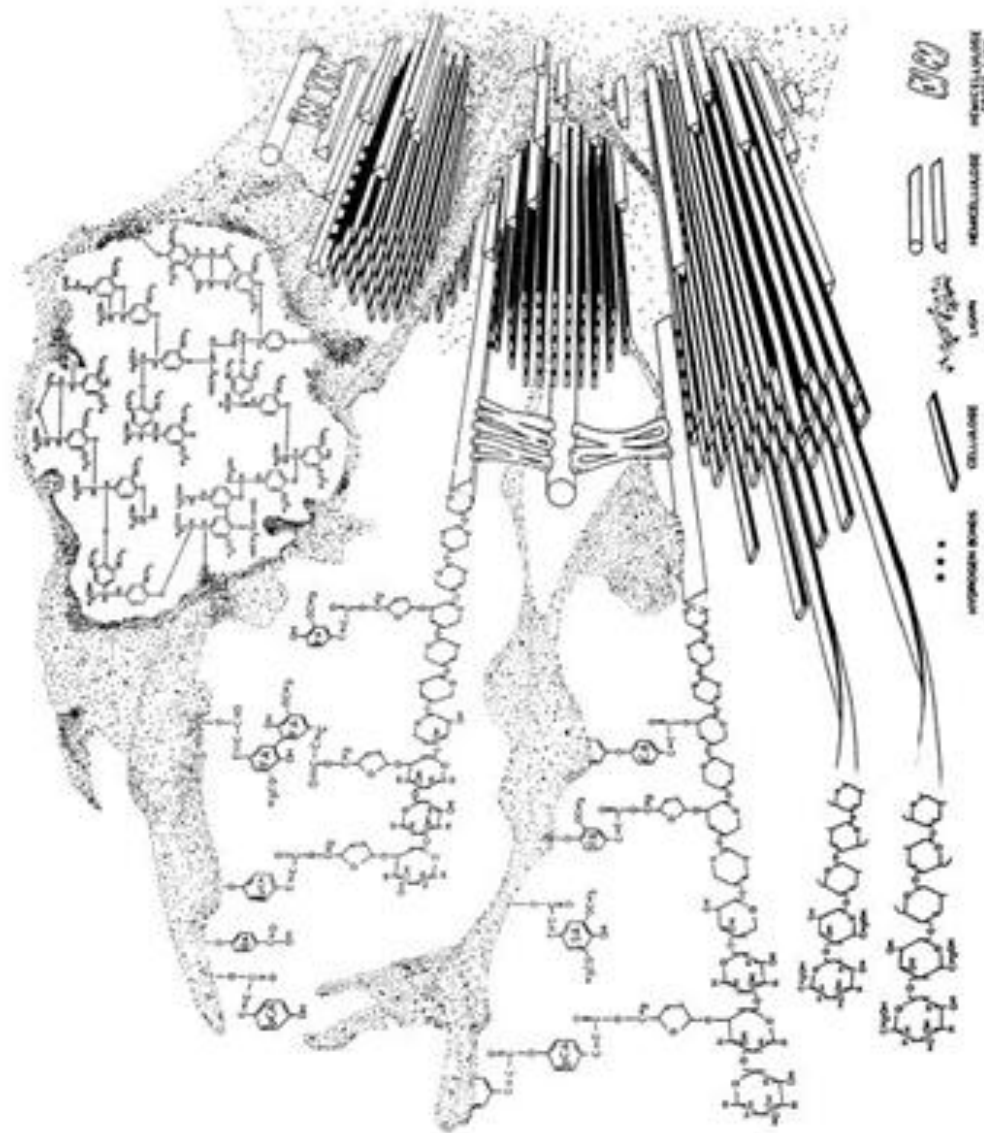
A lignina é tratada com álcali e oxidada para quebrar a estrutura; a mistura restante contém vanilina, que é separada dos outros produtos com extração por solventes e purificada, se o uso é para alimentação a purificação é essencial.

Analise Química

Tabela 1: Resultados das determinações químicas, em percentual, de algumas madeiras de eucalipto, espécies nativas e carvalho (*Quercus* sp).

Espécies	Análise Química (%)			
	Holocelulose	Lignina	Extrativos	Cinzas
<i>Quercus</i> sp	65,22	25,90	10,47	0,52
<i>E. grandis</i>	69,18	25,88	4,66	0,07
<i>E. dunnii</i>	66,14	24,97	6,85	0,74
<i>E. tereticornis</i>	56,37	32,22	10,73	0,09
<i>E. saligna</i>	64,45	26,08	9,43	0,09
<i>E. urophylla</i>	63,62	26,70	9,15	0,16
<i>E. robusta</i>	61,04	29,85	11,28	0,21
Angelim	67,54	26,01	8,88	0,05
Jatobá	59,78	28,70	13,32	0,48
Sucupira	68,25	24,83	8,24	0,20
Cerejeira	59,13	27,37	17,91	0,59
Angico Vermelho	62,02	24,31	15,31	1,26

A LIGNINA NA PAREDE CELULAR



USOS DA LIGNINA: GENERALIDADES

- Comercialmente produzida como um co-produto da indústria de celulose e papel;
- Liberada durante o processo de polpação química da madeira;
- Utilizada industrialmente desde 1880 em curtimento de couro e corantes;
- Atualmente utilizada em vários segmentos industriais.

LIGNINA DE PROCESSO KRAFT

Lignina sódica sulfonato





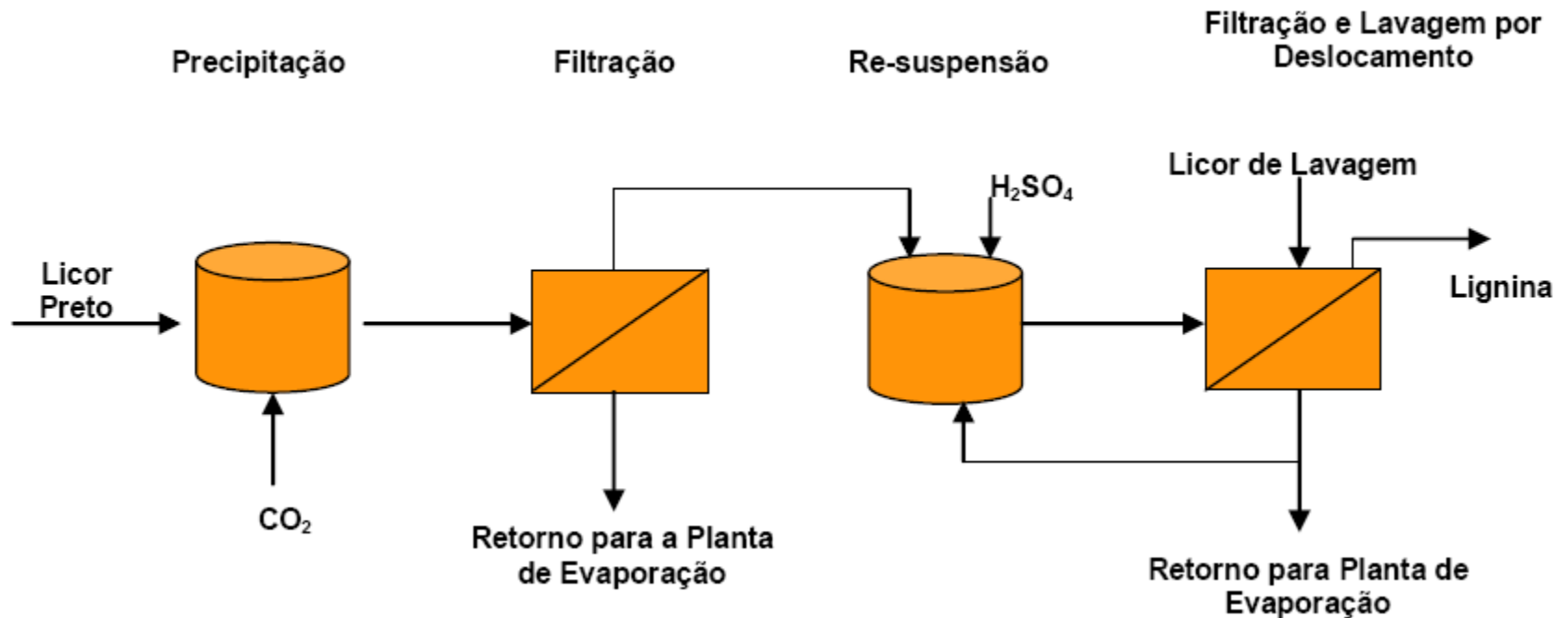
Briquete de lignina



Comercialização da
lignina sulfonato

PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE LIGNINAS

- **Lignina Kraft e a Biorefinaria : Processo LignoBoost**



PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE LIGNINAS

- **Lignina Kraft e a Biorefinaria : Processo LignoBoost**



Composição Elementar da Lignina
Isolada do Licor Negro:

C= 64,6%
O= 26,4%
H= 5,7%
Cl= 0,005%
Na= 0,03%
S= 1,5-2,5%



