

JOSÉ WILLIAM KIMO

ASPECTOS QUÍMICOS DA MADEIRA DE Eucalyptus grandis, W. Hill ex-Maiden,
VISANDO A PRODUÇÃO DE PULPA CELULÓSICA

Tese Apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, como Parte das
Exigências do Curso de Ciência Flo-
restal, para Obtenção do Título de
"Magister Scientiae".

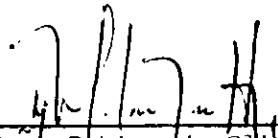
VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
DEZEMBRO - 1986

JOSÉ WILLIAM KIMO

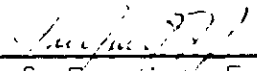
ASPECTOS QUÍMICOS DA MADEIRA DE Eucalyptus grandis, W. Hill ex-Maiden,
VISANDO À PRODUÇÃO DE POLPA CELULÓSICA

Tese Apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, como Parte das
Exigências do Curso de Ciência Flo-
restal, para Obtenção do Título de
"Magister Scientiae".

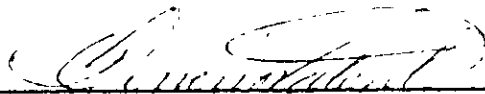
APROVADA: 14 de novembro de 1986



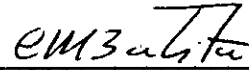
Prof. João Sabino de Oliveira
(Conselheiro)



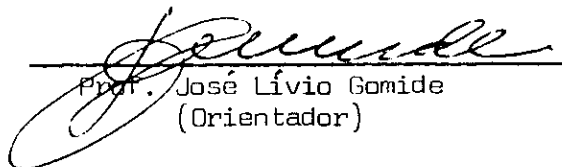
Prof. Francisco Franco Feitosa Teles
(Conselheiro)



Prof. Oswaldo Ferreira Valente



Prof. Cid Martins Batista



Prof. José Lívio Gomide
(Orientador)

À minha esposa e aos meus filhos, fatores
preponderantes dos meus esforços.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Orientador, José Lívio Gomide, pelos ensinamentos ministrados durante o curso e pela orientação durante a realização deste trabalho.

Ao Professor João Sabino de Oliveira, pela orientação na execução das análises cromatográficas.

Ao Professor Francisco Franco Feitosa Teles, pela orientação na execução das análises dos carboidratos não-estruturais.

Aos Professores Cid Martins Batista e Benedito Rocha Vital, pelo incentivo.

Ao Departamento de Química, pela oportunidade que me concedeu.

A Universidade Federal de Viçosa, através do Departamento de Engenharia Florestal, pela oportunidade de realização do Curso de Pós-Graduação.

Ao Corpo Técnico da Celulose Nipo-Brasileira S.A. (CENIBRA), pelos ensinamentos.

Aos funcionários do Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa pela cooperação.

BIOGRAFIA

JOSÉ WILLIAM KIMO, filho de Emílio Abdhala Kimo e Almira Kimo, nasceu em Carlos Chagas, Estado de Minas Gerais, em 22 de junho de 1946.

Fez o curso primário no Grupo Escolar "Dr. João Beraldo"; o curso ginásial, no Colégio Arquidiocesano, em Ouro Preto, Minas Gerais; e o curso científico, no Colégio "Arnaldo", em Belo Horizonte.

Em 1975, obteve o título de Licenciado em Ciências pela Universidade Federal de Minas Gerais.

Em 1977, obteve o título de Licenciado em Química pela Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais.

Em março de 1978, foi contratado, para o cargo de professor auxiliar, pelo Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa.

Em 1981, iniciou o Curso de Mestrado em Ciência Florestal, na Universidade Federal de Viçosa.

Em outubro de 1986, concluiu os requisitos necessários à obtenção do grau de "Magister Scientiae".

CONTEÚDO

	Página
LISTA DE QUADROS	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
EXTRATO	ix
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Classificação dos Constituintes Químicos da Madeira ...	2
1.2. O Eucalipto no Brasil e a sua Composição Química	5
1.3. O <u>Eucalyptus grandis</u> e a sua Constituição Química	5
2. MATERIAL E MÉTODOS	9
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	12
3.1. Constituição Química Básica do <u>Eucalyptus grandis</u>	12
3.2. Extrativos Presentes na Madeira de <u>Eucalyptus grandis</u> ..	15
3.3. Elementos Minerais Presentes na Madeira de <u>Eucalyptus</u> <u>grandis</u>	18
3.4. Análise dos Carboidratos da Madeira de <u>Eucalyptus</u> <u>grandis</u>	20
3.5. Alfa-Celulose e Hemiceluloses Presentes na Madeira de <u>Eucalyptus grandis</u>	21
4. RESUMO E CONCLUSÃO	25
BIBLIOGRAFIA	26
APÊNDICE	30

LISTA DE QUADROS

		Página
1	Composição Química de Algumas Madeiras de Eucaliptos do Brasil	6
2	Constituição Química da Madeira de <u>Eucalyptus grandis</u> ..	8
3	Análises Químicas da Madeira de <u>Eucalyptus grandis</u>	10
4	Constituição Química Básica da Madeira de <u>Eucalyptus grandis</u>	13
5	Extrativos Presentes na Madeira de <u>Eucalyptus grandis</u> ..	16
6	Elementos Minerais Presentes na Madeira de <u>Eucalyptus grandis</u>	19
7	Análises dos Carboidratos na Madeira de <u>Eucalyptus grandis</u> por Cromatografia Gasosa	23
8	Alfa-Celulose e Hemiceluloses Presentes na Madeira de <u>Eucalyptus grandis</u>	24

LISTA DE FIGURAS

	Página
1 Aparelhagem para Destilação de Metanol Anidro	38
2 Aparelhagem para Esterificação	39

EXTRATO

KIMO, JOSÉ WILLIAM, M.S., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 1986. Aspectos Químicos da Madeira de *Eucalyptus grandis*, W. Hill ex-Maiden Visando à Produção de Polpa Celulósica. Professor Orientador: José Lívio Gomide. Professores Conselheiros: João Sabino de Oliveira e Francisco Franco Feitosa Teles.

A madeira de *Eucalyptus grandis* foi estudada com o objetivo de analisar, detalhadamente, a sua constituição química, visando à produção de polpa celulósica.

A determinação da holocelulose, utilizando-se a deslignificação com clorito de sódio e ácido acético, apresentou teor de 73,01%.

Os teores de alfa-celulose e hemiceluloses A e B foram de 45,01% e 10,04%, respectivamente, além de 11,15% de carboidratos solúveis em ácido acético/etanol (1/1). O teor de hemicelulose A (13,26%) indica que as hemiceluloses presentes na madeira de *Eucalyptus grandis* são, principalmente, de baixo peso molecular e menos estáveis em meio alcalino. O teor de 3,58% para as hemiceluloses B demonstrou que essa espécie de eucalipto possui em sua constituição poucas hemiceluloses de alto peso molecular.

x

Os teores de lignina insolúvel e solúvel em ácido sulfúrico 72% somaram 27,68%, tendo como base a madeira original, valor ligeiramente elevado quando comparado com outras espécies de folhosas. Entretanto, sua deslignificação processa-se facilmente na polpação kraft.

Os extrativos apresentaram teor relativamente baixo (3,60%), o que não deve prejudicar, sensivelmente, o rendimento em polpa.

O baixo teor de cinzas (0,20%) e a análise dos elementos minerais indicam que os riscos de incrustações nas paredes e tubulações da seção de recuperação do licor residual da polpação kraft deverão ser mínimos.

O teor de grupamento acetil (1,58%) foi comparativamente baixo, o que não deve afetar, significativamente, o consumo de álcali durante a polpação.

Este estudo específico da madeira de Eucalyptus grandis deverá ser interpretado como informações adicionais para uma utilização ainda mais eficiente da conhecida potencialidade tecnológica dessa espécie como fonte de matéria-prima fibrosa para a produção de polpa celulósica.

1. INTRODUÇÃO

Na segunda metade do século XVII tiveram início, na França, os primeiros ensaios para se conhecer a constituição química da madeira. Foram, inicialmente, conduzidas reações entre amostras de madeira e ácidos e álcalis fortes, para se verificar o comportamento geral da madeira. Esses experimentos iniciais motivaram a realização de estudos mais detalhados, estudos estes que possibilitaram um melhor conhecimento da constituição química da madeira.

Dentre os experimentos de maior interesse realizados naquele século, destacam-se os de Braconnt, citado por SANDERMANN (22), que tratou a madeira com ácidos minerais fortes e obteve a glucose e um resíduo, demonstrando que a madeira não era constituída por uma única substância.

A. Payen (1838), citado por SANDERMANN (22), tratou uma amostra de madeira com ácido nítrico, depois com álcali, álcool e éter, verificando que parte da madeira, constituída por lignina e hemiceluloses, era solúvel e que a outra parte, que permanecia como resíduo, apresentava a fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$ e era idêntica à celulose. Em outro experimento, ele descobriu que a celulose, quando tratada com solução de ácido sulfúrico 66%, na presença de iodo, adquiria coloração azul e que a mesma reação não ocorria quando se submetia um pedaço de madeira ao mesmo tratamento. Payen concluiu que a celulose na madeira encontrava-se

impregnada de lignina, o que impedia a sua reação.

F. Schulze (1957), citado por SANDERMANN (22), tratando a madeira com uma mistura de clorato de potássio e ácido nítrico, conseguiu isolar a celulose. A mistura de clorato de potássio e ácido nítrico ficou conhecida como "Mistura de Maceração de SCHULZE", que ainda é usada pelos anatomistas de madeira.

Da segunda metade do século XVII em diante, os estudos foram intensificados, tendo os pesquisadores concluído que a madeira era constituída por três componentes principais:

1. Celulose $(C_6H_{10}O_5)_n$ - fração de carboidrato da madeira resistente a álcalis, ácidos diluídos e a mistura de Schulze, porém solúvel em soluções aminocúpricas.
2. Hemiceluloses - frações de carboidrato mais fáceis de serem hidrolisadas por ácidos diluídos.
3. Lignina - fração de madeira solúvel na mistura de Schulze, e, de acordo com KLASON (1890), a lignina é a parte da madeira insolúvel em ácido sulfúrico a 70% (07).

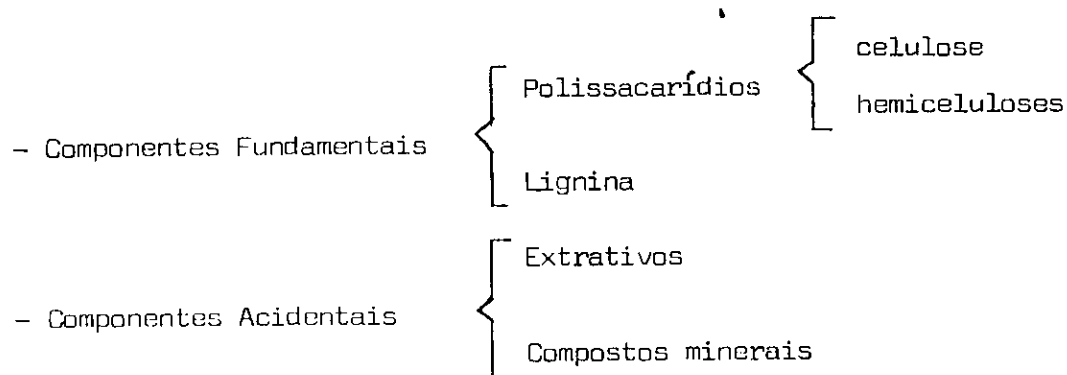
A constituição química da madeira é de grande importância para os processos de produção de polpa celulósica, por estar diretamente relacionada com as propriedades físicas do papel, um dos principais produtos finais da utilização da polpa.

A madeira possui constituição química bastante complexa, sendo constituída por diversos componentes químicos intimamente ligados entre si e distribuídos desuniformemente pela árvore.

1.1. Classificação dos Constituintes Químicos da Madeira

Os constituintes químicos da madeira são normalmente analisados após agrupá-los em classes, o que facilita as realizações das análises e o estudo das propriedades de cada classe de constituintes.

A constituição química geral da madeira pode ser resumida na seguinte classificação (06):



- Componentes Fundamentais - Esses componentes são os que aparecem em toda e qualquer madeira, que, sem os quais, perderia a identidade. Esses constituintes são de natureza orgânica e não podem ser removidos por meio de solventes, sem que haja degradação na estrutura física da madeira.

Os polissacarídios são os principais componentes da madeira, incluindo a celulose, que, por hidrólise, libera β -D-glucose, e as hemiceluloses, que, por hidrólise, liberam, além dos grupos acetil e ácido urônico, pentoses e hexoses. As pentoses na madeira são constituídas pela D-xilose e L-arabinose e as hexoses, pela D-glucose, D-manose e D-galactose. Esses açúcares estão combinados na forma de polímeros que, com a perda de uma molécula de água por molécula de açúcar, formam longas cadeias lineares. A fração de polissacarídio pode ser isolada da madeira, removendo-se os extrativos e solubilizando-se a lignina por meio de reações de degradação hidrolítica ácidas.

A lignina é o constituinte da célula vegetal de natureza polimérica e tridimensional, formada pela polimerização desidrogenativa, catalizada por enzimas via radical livre dos precursores do álcool cinâmico (12). Ainda não se conseguiu obter a lignina em sua forma original como uma substância pura e de composição definida. Entretanto, é sabido que a sua estrutura é fundamentalmente de origem aromática e, basicamente, constituída por unidades de fenilpropanóide. A lignina é

insolúvel em ácidos, nas condições usadas para a hidrólise dos polissacarídeos, sendo os principais métodos de sua quantificação na madeira baseados na pesagem do resíduo que permanece insolúvel após a hidrólise ácida (06). A lignina é mais fácil de ser degradada por agentes oxidantes que os polissacarídeos, e alguns processos de deslignificação são baseados na remoção oxidativa de lignina. Estudos recentes têm demonstrado que polissacarídeos não-celulósicos estão quimicamente ligados, pelo menos parcialmente, com a lignina.

- Componentes Acidentais - Os componentes acidentais da madeira são os considerados não-essenciais na formação da estrutura da madeira. Entre outros, destacam-se os solúveis em solventes orgânicos (álcool, tolueno, éter etc.) e em água quente ou fria. Como exemplo, podem ser citados taninos, materiais corantes e alguma substância de caráter aromático, caracterizando-se pela presença de grupos hidroxílicos fenólicos parcialmente metilados. Outros componentes englobam os ácidos alifáticos (ácidos graxos superiores que se encontram na forma de ésteres) e os grupos acetílicos, que são ligados aos polissacarídeos na forma de éster. Esses componentes são geralmente chamados de "extrativos da madeira", sendo responsáveis por determinadas características desta, como cor, cheiro, resistência natural ao apodrecimento, gosto etc. As suas composições químicas e as suas quantidades relativas variam com a espécie, idade e região de procedência. São também componentes acidentais da madeira os sais minerais presentes, como carbonatos de metais alcalinos e alcalinoterrosos, os quais constituem mais de 80% das cinzas. Os metais ocorrem na madeira como oxalatos ou formando sais com os grupos carboxílicos dos carboidratos oxidados. Os fosfatos estão presentes na forma de éster e têm papel ativo no metabolismo da madeira. A sílica ocorre combinada aos carboidratos, formando ésteres, ou depositada na forma de cristais.

1.2. O Eucalipto no Brasil e sua Composição Química

O eucalipto começou a ser utilizado no Brasil há cerca de 50 anos, sendo, no início, as espécies plantadas destinadas, principalmente, à produção de lenha e carvão, uma vez que, nessa época, o eucalipto era considerado como matéria-prima de qualidade inferior para a produção de polpa celulósica. O desenvolvimento de tecnologia adequada e o esgotamento dos recursos fibrosos fizeram com que a situação se invertesse, e atualmente a polpa de eucalipto é considerada como de excelente qualidade, conseguindo competir vantajosamente no mercado mundial com polpas de outras espécies de madeira.

Apesar da grande diversidade de espécies adequadas para a produção de polpa, somente algumas têm sido utilizadas no Brasil. Dentre elas destacam-se: E. saligna, E. grandis, E. alba, E. tereticornis, E. viminalis, E. robusta e E. camaldulensis (03).

Há na literatura especializada diversas referências sobre as análises químicas das madeiras de eucaliptos brasileiros. Entretanto, no aspecto geral, as análises são bastante simples, não fornecendo informações de caracterização química dos constituintes.

No Quadro 1 são apresentadas as composições químicas de algumas madeiras de eucaliptos no Brasil.

1.3. O Eucalyptus grandis e a sua Constituição Química

O Eucalyptus grandis começou a ser amplamente plantado no Brasil há cerca de 30 anos, quando técnicos de uma ferrovia do Estado de São Paulo observaram em alguns locais à margem da ferrovia que o seu crescimento em altura e diâmetro era surpreendente em relação às demais espécies. Alertados pela curiosidade, especialistas em manejo florestal realizaram estudos comparativos do E. grandis com outras espécies, nas mesmas condições de clima e solo, em diferentes cidades e Estados. Os resultados obtidos foram bastante animadores, demonstrando a superioridade silvicultural dessa espécie.

QUADRO 1 - Composição Química de Algumas Madeiras de Eucaliptos do Brasil

Espécies	Idade (Anos)	Solub.		Solub. Alcool/ Benzeno	Celulose%	Lignina%	Pentosanas %	Cinzas%	Referências
		Água	Quente						
<u>E. grandis</u>	7	3,2	3,2	2,6	55,0	26,2	17,3	-	(04)
<u>E. saligna</u>	8	2,8	2,8	1,6	49,5	24,5	16,2	0,4	(09)
<u>E. paniculata</u>	10	5,5	5,5	1,3	58,4	26,5	19,6	0,6	(09)
<u>E. citriodora</u>	7	4,1	4,1	2,0	61,4	15,3	23,5	0,2	(09)
<u>E. decaisnenana</u>	3	1,9	1,9	1,4	52,7	23,6	18,9	-	(04)
<u>E. dunnii</u>	5	1,8	1,8	1,6	56,3	22,6	-	0,5	(21)
<u>E. maculata</u>	7	4,6	4,6	2,1	58,8	17,5	24,7	0,5	(09)
<u>E. tereticornis</u>	7	5,0	5,0	0,6	60,2	22,8	19,2	0,3	(09) -
<u>E. deanei</u>	7	1,6	1,6	1,4	53,8	26,8	-	0,4	(21)
<u>E. viminalis</u>	11	3,8	3,8	1,6	56,3	22,6	-	0,5	(04)

Existem várias referências sobre as análises químicas da madeira de E. grandis. Entretanto, de maneira geral, os componentes analisados são bastante reduzidos, não atendendo plenamente às necessidades das indústrias de polpa celulósica. Um exemplo da constituição química do E. grandis normalmente descrita na literatura é apresentada no Quadro 2 (03).

Uma análise química mais completa e detalhada da madeira de E. grandis proporcionará maiores conhecimentos sobre a conversão dessa madeira em polpa celulósica, o que resultará, conseqüentemente, em polpa de melhor qualidade.

O objetivo deste trabalho foi estudar a análise química da madeira de E. grandis, concentrando-se, principalmente, na fração de carboidratos.

QUADRO 2 - Constituição Química da Madeira de Eucalyptus grandis (03)

Constituintes	Teores, %
Holocelulose	76,87
Pentosanas	18,68
Lignina	23,29
Cinzas	0,14
Solúveis em:	
. água fria	2,04
. água quente	2,93
. álcool/benzeno	2,76
. NaOH 1%	14,04

2. MATERIAL E MÉTODOS

Foi utilizada madeira de Eucalyptus grandis, com nove anos de idade, coletada num plantio experimental localizado em Viçosa-MG, proveniente de sementes oriundas de Coff's Harbour N.S.W., Austrália (Longitude 152 55'W, latitude 30 0' S e altitude de 300 metros). Viçosa está localizada a 652 metros de altitude, e, segundo a classificação de Koppen, o clima é do tipo Cwa, com temperatura média anual de 19°C, mínima absoluta de 0°C e precipitação média anual de 1.341 mm.

Foram amostradas seis árvores de E. grandis, com altura média de 24,3 m e diâmetro à altura do peito (DAP médio) de 29,0 cm. As árvores foram seccionadas em toras de 2,0 m de comprimento, descascadas manualmente e transformadas em cavacos por meio de picador industrial. Os cavacos, após classificados em peneiras manuais de 1,9 x 1,9 cm e 0,5 x 0,5 cm, foram secos ao ar e armazenados em sacos de polietileno.

Os cavacos foram amostrados, utilizando-se a técnica de quarteramento, e transformados em serragem, por meio de moinho Wiley, e a serragem classificada em peneiras de 40 e 60 mesh, eliminando-se as frações sub e superdimensionadas.

As análises químicas realizadas são apresentadas no Quadro 3, juntamente com as respectivas normas.

QUADRO 3 - Análises Químicas da Madeira de Eucalyptus grandis

Análise Química	Normas, Técnicas
Solubilidade em:	
Água fria	ABCP M4/68
Água quente	ABCP M4/68
NaOH 1%	ABCP M5/68
NaOH 5%	ABCP M5/68
Álcool/tolueno	ABCP M6/68*
Álcool etílico	ABCP M3/69
Diclorometano	TAPPI T.204/05 76
Éter etílico	TAPPI T5m-59
Cinzas	ABCP M11/77
Extrativos	ABCP M3/69
Elementos minerais:	
P	BRAGA e DEFELIPO (05)
N	A.O.A.C. (01)
K	Espectrofotometria de chama
Zn, Mg, Mn, Fe, Ca	Absorção atômica
Holocelulose	GOMIDE (13)
Alfa-celulose Hemiceluloses A e B	GOMIDE (15)
Lignina:	
Solúvel	GOLDSCHMID (11)
Insolúvel	GOMIDE (14)
Açúcares redutores	LEROY e BORCHARDT (19)*
Pentosanas	ABCP M12/83
Grupo acetil	GOMIDE (16)
Carboidratos não-estruturais	SILVEIRA e TELES (23)

* Norma modificada.

As solubilidades em água fria e quente, NaOH 1% e 5%, álcool etílico e os teores de cinzas, extrativos e pentosanas foram determinados de acordo com as normas da Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel - ABCP (02). A solubilidade em álcool/tolueno foi realizada conforme norma ABCP para álcool/benzeno, substituindo-se o benzeno pelo tolueno, conforme recomendação de GOETZLER (10). As solubilidades em diclorometano e o éter etílico foram determinados segundo as normas da "Technical Association of the Pulp and Paper Industry" - TAPPI (24). Os teores de holoceluloses, lignina insolúvel em ácido sulfúrico, grupo acetil na madeira e hemiceluloses A e B e alfa-celulose na holocelulose foram determinados em consonância com as normas propostas por GOMIDE (13, 14, 15 e 16), respectivamente), conforme descrito nos Apêndices A, B, E e G. Os teores dos elementos minerais (Ca, Zn, Mg, Mn e Fe) foram determinados por absorção atômica, conforme descrito no Apêndice D. O teor de K foi determinado por espectrofotometria de chama, conforme descrito no Apêndice D; e o teor de P, determinado de acordo com o método de BRAGA e DEFELIPO (05), enquanto o de N foi determinado de acordo com o "Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists", A.O.A.C. (01). Os teores dos açúcares redutores (raminose, arabinose, xilose, manose, glucose e galactose) foram determinados por cromatografia gasosa, adaptando-se o método proposto pela TAPPI, conforme descrito no Apêndice F. O teor de lignina solúvel em ácido sulfúrico foi calculado por meio de determinação espectrofotométrica da concentração de lignina no filtrado obtido na determinação da lignina insolúvel, utilizando-se a fórmula descrita por GOLDSCHMID (11) e um espectrofotômetro Micronal, modelo B 382.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O eucalipto, como qualquer outra planta superior em constante atividade fisiológica, possui uma constituição química que, além de complexa, é diretamente afetada por vários fatores, como espécie, idade, região dentro da árvore, características do solo, condições atmosféricas e época do corte.

Por causa da grande variedade de espécies existentes, a variação na constituição química da madeira de eucalipto deve ser maior que as observadas em outras espécies de folhosas. Este estudo específico da constituição química da madeira de Eucalyptus grandis deverá ser interpretado como informações adicionais para uma utilização ainda mais eficiente da conhecida potencialidade tecnológica dessa espécie como fonte de matéria-prima fibrosa para a produção de polpa celulósica.

3.1. Constituição Química Básica do Eucalyptus grandis

No Quadro 4, é apresentada a constituição química básica da madeira de E. grandis. Os resultados obtidos demonstraram que os principais constituintes da madeira de E. grandis são os carboidratos, determinados como holocelulose, e a lignina, seguidos pelos carboidratos não-estruturais, extrativos e cinzas.

QUADRO 4 - Constituição Química Básica de Madeira de Eucalyptus grandis

Constituintes	Teores (%)			Ref. Madeira Original
	Ref. Holocelulose	Ref. Madeira Livre de Extrativos		
Holocelulose				
Total, com lignina e cinzas residuais	100,00	-		79,10
Lignina insolúvel em ácido	0,20	-		-
Lignina solúvel em ácido	7,47	-		-
Cinzas	0,03	-		-
Total corrigido, sem lignina e cinzas	92,30	-		73,01
Pentoseanas	-	18,12		17,47
Lignina	-			
Insolúvel em ácido	-	25,10		24,20
Solúvel em ácido	-	3,61		3,48
Total	-	28,71		27,68
Extrativos	-	-		3,60
Cinzas	0,03	-		0,20
Grupamentos acetil	-	-		1,58
Carboidratos não-estruturais	-	-		16,07%

O alto teor de holocelulose nessa madeira (73,01%) constitui uma das vantagens dessa espécie para a produção de polpa celulósica. Nesse resultado estão incluídos os teores de celulose e hemiceluloses. Uma concentração elevada de hemicelulose é desejável porque facilita a hidratação das fibras e favorece a velocidade de refino das mesmas. Como uma das frações de polissacarídios, a madeira de E. grandis apresentou teor relativamente alto de pentosanas (17,47%), o que deverá favorecer o refino da polpa e, conseqüentemente, o desenvolvimento das resistências físico-mecânicas do papel.

Os teores de lignina solúvel (7,47%) e insolúvel (0,20%), determinados na fração de holocelulose, apontam um alto teor de lignina residual, com conseqüente elevação do teor de holocelulose. O teor de lignina residual poderia ser diminuído por tratamentos mais intensos com clorito de sódio e ácido acético, o que, entretanto, poderia causar maior degradação da holocelulose. Nesse estudo, preferiu-se preservar a holocelulose, deixando um teor relativamente alto de lignina residual e fazendo uma correção matemática do teor de holocelulose, após a determinação do teor de lignina residual. O baixo teor de cinzas na holocelulose (0,03%) demonstra que os tratamentos com clorito de sódio e ácido acético, apesar de serem relativamente suaves, causaram uma remoção de cerca de 85% dos compostos minerais presentes na madeira.

Os teores de lignina insolúvel e solúvel em ácido, na madeira, somaram um total de 27,68%, valor este inferior aos geralmente encontrados para as espécies de Pinus, demonstrando que durante a polpação a deslignificação do eucalipto é realizada mais facilmente. Entretanto, quando esse resultado é expresso em relação à madeira livre de extrativos, técnica geralmente adotada, o teor é elevado para 28,71%, sendo, mesmo assim, inferior aos limites das variações normais do teor de lignina nas madeiras de coníferas. Concentrações elevadas de lignina são indesejáveis para espécies de madeiras destinadas à produção de polpa celulósica, pois, além de causarem baixo rendimento em polpa, ocasionam aumento no consumo dos reagentes químicos, podendo ainda dificultar o branqueamento da polpa.

O teor de extrativos totais na madeira de E. grandis foi de 3,60% (Quadro 4), indicando que essa espécie é constituída por baixa concentração de compostos solúveis em água e outros solventes orgânicos neutros. O teor de extrativos é de grande importância, pois essas substâncias são solubilizadas durante o processo de polpação, afetando diretamente o rendimento.

O teor de elementos minerais presentes na madeira de E. grandis, representado pelas cinzas, foi de 0,08%. Esse resultado demonstra que a madeira dessa espécie tem baixa concentração de compostos minerais, o que constitui uma vantagem, pois esses compostos são parcialmente solubilizados durante o cozimento.

O teor de grupos acetil na madeira de E. grandis (1,58%) demonstra que essa madeira possui teor relativamente baixo desses grupamentos quando comparado com os geralmente encontrados em outras madeiras de folhosas. A determinação do teor de grupamentos acetil é de grande valia, uma vez que esses grupamentos, quando solubilizados, transformam-se em ácido acético, consumindo álcali no cozimento.

3.2. Extrativos Presentes na Madeira de Eucalyptus grandis

Os teores de extrativos da madeira de E. grandis, extraíveis com diversos solventes, são apresentados no Quadro 5. O baixo teor de substâncias solúveis em água fria (1,41%) indica que a madeira de E. grandis é constituída por pequenas quantidades de açúcares de baixo peso molecular, amido, gomas, substâncias pécnicas, mucilagens, taninos ou pigmentos coloridos solúveis em água fria.

QUADRO 5 - Extrativos Presentes na Madeira de Eucalyptus grandis

Extrativos Solúveis em:	Porcentagem (Base Madeira Seca)
Água fria	1,41
Água quente	2,64
NaOH 1%	12,88
NaOH 5%	18,05
Álcool/Tolueno	3,41
Álcool etílico	2,80
Diclorometano	0,04
Éter etílico	0,15

A solubilidade de E. grandis em água quente (2,64%) foi maior que em água fria, o que se explica levando em conta que a água quente, além de extrair as mesmas substâncias que a água fria, extrai também frações de polissacarídeos mediante a hidrólise de, notadamente, hemiceluloses. Essa hidrólise é atribuída aos grupamentos acetil, que são solubilizados e provavelmente fazem baixar o pH do meio, em virtude da formação de ácido acético. O ácido acético formado ataca as hemiceluloses, hidrolizando uma fração das mesmas. De maneira geral, o resultado da solubilidade na água quente indica que relativamente muito pouco das hemiceluloses seriam atacadas em condições de hidrólise ácida suave.

As substâncias solubilizadas em solução de NaOH 1%, num total de 12,88% do peso da madeira, são constituídas, em parte, pelos extrativos e pelos carboidratos de baixo peso molecular. Elevado teor de material solúvel em NaOH 1% é desvantajoso, pois, além de aumentar o consumo do álcali durante a polpação, ocasiona diminuição no rendimento.

O teor de material solúvel em NaOH 5% (18,05%), presente na madeira de E. grandis, foi bem mais alto que o solúvel em NaOH 1%. Isso indica que soluções alcalinas de maior concentração, além de solubilizarem os mesmos compostos que as de menores concentrações, solubilizam também outras frações dos polissacarídeos da madeira, provavelmente as pentosanas. Essas determinações de solubilização em NaOH são geralmente realizadas para se obterem indicações do grau de apodrecimento da madeira, uma vez que elevados teores indicam a ação dos fungos ou outros agentes de deterioração.

As ceras, graxas, resinas, polifenóis e alguns compostos também solúveis em água são extraídos pela mistura álcool/tolueno. A madeira de E. grandis apresentou baixo teor (3,41%) dessas substâncias, o que constitui uma vantagem para a produção de polpa celulósica.

Os 2,80% dos compostos extraíveis pelo álcool etílico (Quadro 5) sugerem que, provavelmente, alguns deles são extraídos pela mistura álcool/tolueno (os de polaridade média). De qualquer madeira, altas concentrações desses compostos solúveis no álcool puro são indesejáveis em madeira destinada à produção de polpa celulósica. O teor relativamente

baixo desses compostos presentes na madeira de Eucalyptus grandis constitui uma das vantagens da espécie para a produção de polpa celulósica.

O teor pouco significativo (0,04%) de extrativos solubilizados pelo diclorometano indica a existência de apenas mínimas concentrações de constituintes capazes de interagirem com a fraca polaridade das moléculas de diclorometano. Esse teste de solubilidade indica que a madeira de E. grandis possui pequenas quantidades de esteróides, ceras, gorduras e resinas, o que é vantajoso para a produção de polpa celulósica.

Quanto à solubilidade em éter etílico, a madeira de E. grandis apresentou baixo teor (0,15%) de constituintes solúveis nesse solvente, indicando a quase inexistência de resinas, fitoesteróis e hidrocarbonetos não-voláteis presentes nessa espécie e capazes de, provavelmente, produzirem interações dipolo-dipolo entre este solvente e as suas moléculas.

3.3. Elementos Minerais Presentes na Madeira de Eucalyptus grandis

Os elementos minerais, geralmente encontrados como seus óxidos nas denominadas cinzas, são apresentados no Quadro 6, onde pode ser observado que a madeira de E. grandis possui baixos teores desses elementos, quando comparados com os normalmente encontrados em madeiras de folhosas. A cinza da madeira de E. grandis demonstrou ser constituída, principalmente, por nitrogênio, potássio, cálcio e, em quantidades bem menores, por magnésio, manganês, ferro, fósforo e zinco. Esses elementos analisados são os que teriam valor como fertilizante, caso as cinzas obtidas da carbonização da madeira em fornalhas fossem reincorporadas ao solo. Seriam necessários estudos edafo-silviculturais para verificar a conveniência do uso de cinza de E. grandis como fertilizante.

As determinações quantitativas e qualitativas dos compostos e/ou elementos minerais podem ser de grande importância tecnológica, podendo prevenir e até mesmo evitar uma série de problemas, dentre os quais incrustações nas paredes e tubulações da seção de recuperação do licor residual da polpação kraft. Os elementos minerais presentes na madeira de E. grandis não constituem nenhum problema tecnológico para a produção de polpa celulósica.

QUADRO 6 - Elementos Minerais Presentes na Madeira de Eucalyptus grandis

Elementos Minerais	Teores, ppm Ref. Madeira
Nitrogênio	617,00
Potássio	375,0
Cálcio	325,0
Magnésio	85,0
Manganês	30,0
Ferro	25,0
Fósforo	18,6
Zinco	1,5

3.4. Análise dos Carboidratos da Madeira de *Eucalyptus grandis*

Os carboidratos que constituem a madeira de *E. grandis*, expressos como polissacarídeos, são apresentados no Quadro 7. Os resultados obtidos demonstraram que os carboidratos da madeira de *E. grandis* são formados, principalmente, por monômeros de glucose e xilose e, em quantidades bem menores, por arabinose e raminose. Os polímeros de glucose foram expressos como glucanas, sendo formados principalmente por celulose. O alto teor de glucanas (celulose) na madeira de *E. grandis* é uma indicação da potencialidade dessa espécie como matéria-prima para produção de polpa celulósica.

O teor relativamente alto de xilanas (23,85%) indica que a principal hemicelulose dessa espécie é a 4-O-metilglucuronoxilana. Esse alto teor constitui característica vantajosa do eucalipto, pois facilita a hidratação das fibras e, conseqüentemente, o favorecimento do refino da polpa para desenvolvimento das propriedades de resistência do papel.

A presença de outros carboidratos - arabinana e raminana - em concentrações relativamente baixas indica que a madeira de *E. grandis* possui baixos teores de outras hemiceluloses, como as arabinoglucuronoxilanas.

O teor total de carboidratos determinado por cromatografia gasosa (Quadro 7) foi bem mais alto que o teor de holocelulose determinado por deslignificação com dióxido de cloro e apresentado no Quadro 4 (89,33 e 73,01%, respectivamente). Por terem sido utilizadas técnicas diferentes, pode-se prever alguma variação nos resultados, uma vez que o método cromatográfico inclui, também, além da celulose, outros sacarídeos, tais como amido e glucanas de pequeno peso molecular. A determinação dos carboidratos como holocelulose pela técnica de deslignificação não é muito precisa, uma vez que não se tem um bom controle da remoção da lignina e de carboidratos pouco estáveis no meio ácido (pH 4,7). Entretanto, uma análise global da constituição da madeira, apresentada no Quadro 4, indica que um teor de holocelulose de 73% é perfeitamente

aceitável e está dentro dos limites normais do teor de holocelulose em madeira de folhosas. A utilização de cromatografia gasosa resultou em elevado teor de carboidratos na madeira de E. grandis (89%), um nível acima do normal, uma vez que foi determinado um teor de lignina de 27,68%. Entretanto, quando esse resultado é expresso excluindo o teor de carboidratos não-estruturais-técnica que foi adotada -, aqueles 89% caem para 73,26%, mesmo assim foram dos limites encontrados para as espécies de madeira, pois, quando se somam os teores de lignina (27,68%) com os dos carboidratos totais (89%) determinados pela cromatografia gasosa, o resultado atinge a 116,68%, valor este não condizente com a constituição química da madeira. Isso pode ser explicado pelas adaptações que foram introduzidas no método preconizado pela TAPPI (24), incluindo tipo de coluna, gás de arraste, temperaturas do injetor, coluna e detector. Entretanto, deve ser observado que nesse caso particular os resultados superestimados não inviabilizam o uso da cromatografia de gás em análises de carboidratos de madeira, técnica bastante difundida e que proporciona resultados mais exatos.

(ALFA-CELULOSE)

3.5. Alfa-Celulose e Hemiceluloses Presentes na Madeira de Eucalyptus grandis

No Quadro 8 pode ser verificado que a madeira de E. grandis é constituída por 45,01% de alfa-celulose e 16,84% de hemiceluloses, além de outros carboidratos solúveis em ácido acético/etanol (1/1). As hemiceluloses foram isoladas em duas frações, denominadas hemiceluloses A e B. O teor comparativamente elevado de hemicelulose A (13,26%) indica que E. grandis é constituído por um alto teor de hemiceluloses de baixo peso molecular, que são menos estáveis em meio alcalino, podendo ser dissolvidas e degradadas durante o processo de produção de polpa celulósica. Como as hemiceluloses do E. grandis são constituídas principalmente por acetato de 4-O-metilglucuronoxilanas (Quadro 7), cuidados especiais deverão ser observados durante a polpação dos cavacos, procurando-se favorecer a retenção das hemiceluloses. Quimicamente, sabe-se

que os grupamentos acetil e de ácido glucurônico são facilmente eliminados durante a polpação alcalina, resultando em cadeias de xilanas sem ramificações laterais. A utilização de licor de cozimento com pH final entre 12,5 e 13 favorecerá a reprecipitação e a adsorção dessas hemiceluloses nas cadeias de celulose, devendo, entretanto, serem evitadas altas cargas de álcali no digestor, pois são capazes de causar intensa hidrólise alcalina e, conseqüentemente, a degradação das hemiceluloses. O resultado de 3,58% encontrado para hemiceluloses de alto peso molecular (hemicelulose B) demonstra que a madeira de E. grandis possui em sua constituição teor relativamente baixo desse tipo de hemicelulose.

QUADRO 7 - Análises dos Carboidratos Totais na Madeira de Eucalyptus grandis por Cromatografia Gasosa

Carboidratos	Teores %
Glucana*	56,79
Xilanas*	23,85
Arabinanas*	6,12
Raminanas*	2,57
Total com carboidratos não-estruturais	89,33
Total sem carboidratos não-estruturais	73,26

* Determinado nas suas unidades monoméricas.

QUADRO 8 - Alfa-Celulose e Hemiceluloses Presentes na Madeira de Eucalyptus grandis

Polissacarídeos	Teores (%)	
	Ref. Holocelulose	Ref. Madeira
Alfa-celulose	61,65	45,01
Hemicelulose A	18,16	13,26
Hemicelulose B	4,91	3,58
Outros Compostos	15,28	11,15
Total	100,00	73,00

4. RESUMO E CONCLUSÃO

Este trabalho teve por objetivo analisar quimicamente a madeira de Eucalyptus grandis, com vistas a uma maximização de seu uso para a produção de polpa celulósica. A constituição química estabelecida para essa espécie foi a seguinte: holocelulose = 73,01%, pentosanas = 17,47%, carboidratos não-estruturais = 16,07%, lignina solúvel e insolúvel em ácido = 27,69%, extrativos (álcool/tolueno, álcool etílico, água quente e fria) = 3,60%, cinzas = 0,20%, grupamento acetil = 1,58%, elementos minerais: nitrogênio = 617 ppm, potássio = 375 ppm, cálcio = 325 ppm, magnésio = 85 ppm, manganês = 30 ppm, ferro = 25 ppm, fósforo = 18,6 ppm e zinco = 1,5 ppm. Os carboidratos determinados, como alfa-celulose e hemiceluloses, apresentaram composição química de 45,01 e 16,48%, respectivamente. As hemiceluloses foram isoladas em duas frações e determinadas quantitativamente (hemicelulose A, de baixo peso molecular = 13,26%, e hemicelulose B, de maior peso molecular = 3,58%). Outros compostos solúveis em ácido acético e etanol (1/1) = 11,15%.

Com esses resultados da análise química, a madeira de Eucalyptus grandis, cuja a potencialidade técnica é conhecida, coloca-se entre uma das melhores espécies fornecedoras de matéria-prima fibrosa para a produção de polpa celulósica.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

01. A.O.A.C. Association of Oficial Analytical Chemists. Oficial methods of analysis of the Association of Oficial Analytical Chemist. Washington, 1975.
02. ASSOCIAÇÃO TÉCNICA BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. Normas técnicas. São Paulo |s.d.|
03. BARRICHELO, L.E.G. & BRITO, J.O. Química da madeira. Piracicaba, ESALQ, 1983.
04. BARRICHELO, L.E.G. & FOELKEL, C.E.B. Estudos para a produção de celulose sulfato de seis espécies de eucalipto. In. SEMINÁRIO DE INTEGRAÇÃO FLORESTAL - INDÚSTRIA. Piracicaba, 1975. Trabalhos ... Piracicaba, IPEF, 1975. p. 34-68.
05. BRAGA, J.M. & DEFELIPO, G.V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solos e plantas. Revista Ceres, 21(113): 73-85, 1974.
06. BRAUNS, F.F. Chemistry of lignin. New York, Academic Press, 1952.
07. BROWNING, B.I. The chemistry of wood. New York, Interscience Publishers, 1963. 689 p.
08. FAO. A preliminary survey of the wood panel industry in Latin America. Chile, June 1967.
09. FOELKEL, C.E.B. et alii. Estudo comparativo das madeiras de Eucalyptus saligna, E. paniculata, E. citriodora, E. maculata, E. tereticornis, para produção de celulose sulfato. Boletim Informativo, IPEF, (10): 13-37, 1975.

10. GOETZLER, M. Final inter-committee report on toluene substitution for benzene in TAPPI analytical procedures. TAPPI, 65(3): 150, 1982.
11. GOLDSCHMID, O. Ultraviolet spectra. In: SAKANEN, K.V. & LUDWIG, C.H. Lignins. New York, John Wiley Interscience, 1971. p. 241-66.
12. GOMIDE, J.L. Polpa de celulose, química dos processos alcalinos de polpação. Viçosa, UFV, Impr. Univ., 1979. 50 p.
13. GOMIDE, J.L. Determinação de holocelulose na madeira. Viçosa, UFV, Lab. de Celulose e Papel, 1985. 2 p. (Norma não publicada).
14. GOMIDE, J.L. & DEMUNIER, B.J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. O Papel, 47(8): 36-7, 1986.
15. GOMIDE, J.L. Determinação de alfa-celulose e de hemiceluloses "A" e "B" na holocelulose. Viçosa, UFV, Lab. de Celulose e Papel, 1985. 2 p. (Norma não publicada).
16. GOMIDE, J.L. Determinação do teor de grupo acetil na madeira. Viçosa, UFV, Lab. de Celulose e Papel, 1985. 6 p. (Norma não publicada).
17. GOMIDE, J.L. Estudos sobre a constituição química do Bambusa vulgaris, visando à produção de polpa celulósica. Viçosa, UFV, Lab. de Celulose e Papel, 1986. 14 p.
18. HILLIS, W.F. Wood extractives and their significances for the pulp and paper industries. New York, Academic Press, 1962. 513 p.
19. LEROY, G.B. & PIPER, C.V. A gas chromatographic method for carbohydrates as alditol - acetates. TAPPI, 53(2): 257-60, 1970.
20. MAZZEL, F.N. & OVFEBECK, W. Investigação da influência da idade nos caracteres físicos e químicos do lenho e das pastas celulósicas de Eucalyptus saligna. São Paulo, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1966. 29 p. (Publicação, 758).
21. Programa de Pesquisa em Eucalyptus spp e Pinus em Regiões Frias de Brasil: Aspectos de Qualidade e Utilização da Madeira de Eucalyptus spp. Boletim Informativo, IPEF, Piracicaba, 4(11): 27-40, 1976.
22. SANDERMANN, H.W. Las industrias químicas de la madeira. Turrialba, Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas de la O.E.A., 1958. (Publicacion Miscelanea, 59).

23. SILVEIRA, A.J., TELES, F.F.F.; STULL, J.W. A rapid technique for total monstructural carbohydrate determination of plant tissue. J. Agric. Food Chem., 26(3): 770-2, 1978.
24. TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. Test methods. Atlanta |s.d.|

APÊNDICES

APÊNDICE A

-- HOLOCELULOSE NA MADEIRA

Pesar 3 g a.s de serragem de madeira (40/60 mesh), ou de polpa, em frasco de vidro de 300 ml, com tampa de pressão. Adicionar 110 ml de água destilada, 3,0 ml de ácido acético glacial, 4,3 g de acetato de sódio (21,5 ml de solução a 20% p/v) e 3,3 g de clorito de sódio (8,5 ml de solução a 40% p/v). Homogeneizar a mistura e colocar o frasco em banho-maria, a 75°C, por 30 minutos, agitando frequentemente. Essa reação deverá ser feita em capela de exaustão, com o máximo cuidado, pois ocorrerá formação de dióxido de cloro, que é um gás tóxico e explosivo.

Repetir as operações anteriores, sem adicionar água, tantas vezes quanto necessário, até obter uma holocelulose de coloração branca.

Lavar a holocelulose em cadinho de vidro sinterizado, de 60 ml, porosidade grossa, tarado, com água destilada, usando um volume total de 1.000 ml de água e trompa de vácuo. A seguir, lavá-la duas vezes com pequenas quantidades de acetona e aspirar com vácuo até a holocelulose ficar relativamente seca. Secar o cadinho com a holocelulose em estufa, a 105°C ± 2, até peso constante. Não utilizar tempo excessivo de secagem, para evitar a degradação da holocelulose.

Para a determinação da percentagem de holocelulose na amostra de madeira, usar a seguinte fórmula:

$$\text{Holocelulose \%} = \frac{H \times 100}{P},$$

em que:

H = peso da holocelulose a.s., em g; e

P = peso da serragem a.s., em g.

APÊNDICE B

DETERMINAÇÃO DE LIGNINA KLASON INSOLÚVEL EM ÁCIDO
(Miniamostra)

Acondicionar a serragem, após a remoção dos extrativos, em ambiente de temperatura e umidade relativa constantes. A pesagem das amostras deverá ser realizada nesse mesmo ambiente, para a minimização dos erros de pesagem e de determinação do teor de umidade.

Pesar aproximadamente 300 mg de serragem, com precisão de 0,1 mg, e transferir quantitativamente para um tubo de ensaio de cerca de 60 mm de comprimento e 15 mm de diâmetro. Adicionar, por meio de pipeta, 3 ml de ácido sulfúrico 72% (resfriado a 10-15°C) e manter o conjunto, a 30 ± 0,2°C (banho-maria), por uma hora, misturando frequentemente com bastonete de vidro (130 mm x 4 mm). Após exatamente uma hora, diluir a mistura com água, transferindo-a, quantitativamente, com 84 ml de água destilada, para um frasco tipo "penicilina" de 100 ml de capacidade. Fechar o frasco, hermeticamente, com tampa de borracha e lacre de alumínio, utilizando um tipo de alicate específico para esse fechamento. Colocar o(s) frasco(s) numa autoclave com água, calibrada para 118°C e 27 psia. A autoclave poderá ser uma panela de pressão doméstica. Para uma panela de pressão de seis litros, deverão ser colocados 2,8 litros de água, podendo-se trabalhar com até 10 a 12 amostras de cada vez. Aquecer a autoclave, mantendo a temperatura máxima por 60 minutos (eucalipto) ou 90 minutos (Pinus e bambu). Filtrar a mistura, ainda quente, em cadinho de vidro sinterizado, previamente preparado com uma camada de amianto lavado com ácido (2 a 3 mm) e tarado. Lavar a lignina retida no cadinho com água destilada, até a completa remoção do ácido. Secar em estufa, a 105 ± 3°C, até peso constante, determinar o peso da lignina e, finalmente, o teor da mesma no material lenhoso.

APÊNDICE C

DETERMINAÇÃO DO TEOR DE LIGNINA SOLÚVEL EM ÁCIDO

Recuperar quantitativamente o filtrado da determinação do teor de lignina Klason (miniamostra), incluindo a água de lavagem, transferir para um balão volumétrico de 1.000 ml e completar o volume com água destilada.

Preparar a solução em branco, diluindo 3,0 ml de ácido sulfúrico 72% em um balão volumétrico de 1.000 ml. Selecionar, no espectrofotômetro, o comprimento de onda 215 nm. Utilizando cubetas de quartzo e solução em branco, ajustar o espectrofotômetro para 100% de transmitância e, a seguir, para 0% de absorbância, no comprimento de onda 215 nm. Depois do aparelho aferido, fazer a leitura de absorbância do filtrado diluído no comprimento de onda 215 nm.

Repetir a operação, usando o comprimento de onda 280 nm.

Para determinar o teor de lignina solúvel em percentagem do peso da madeira a.s., utilizar a seguinte fórmula matemática:

$$\text{Teor de lignina solúvel, \%} = \frac{4,53 \times A_{215} - A_{280} \times 100}{P},$$

em que:

A_{215} = Absorbância do filtrado a 215 nm;

A_{280} = Absorbância do filtrado a 280 nm; e

P = Peso a.s. da madeira (serragem), em g.

APÊNDICE D

ELEMENTOS MINERAIS

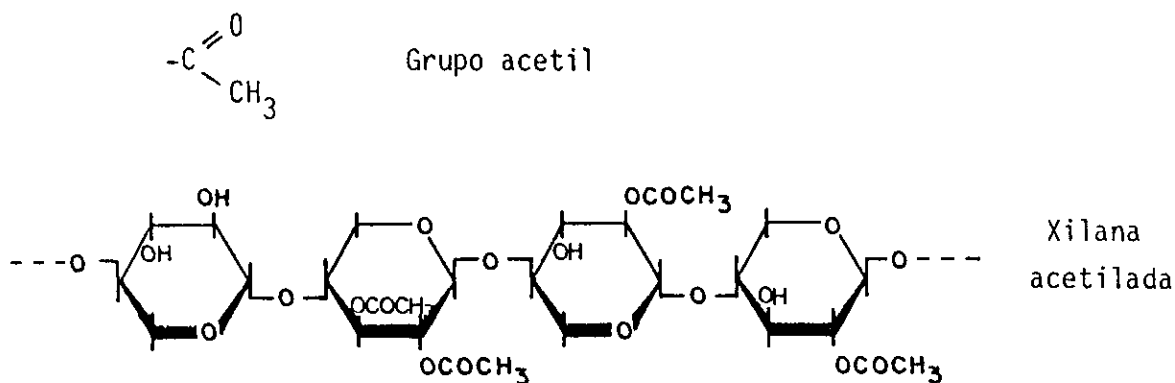
Fazer a digestão da serragem de madeira (40 a 60 mesh) com a "mistura nitroperclórica" (ácido nítrico e ácido perclórico). Utilizando a técnica de absorção atômica, determinar os teores de Mg, Ca, Mn, Fe e Zn e, para a determinação do potássio (K), utilizar espectrofotometria de chama.

APÊNDICE E

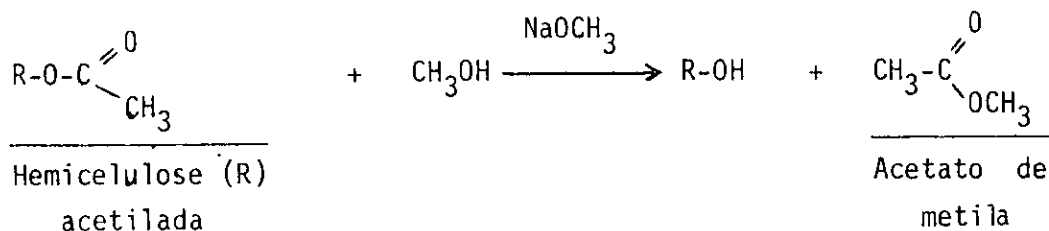
DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GRUPO ACETIL NA MADEIRA

Introdução

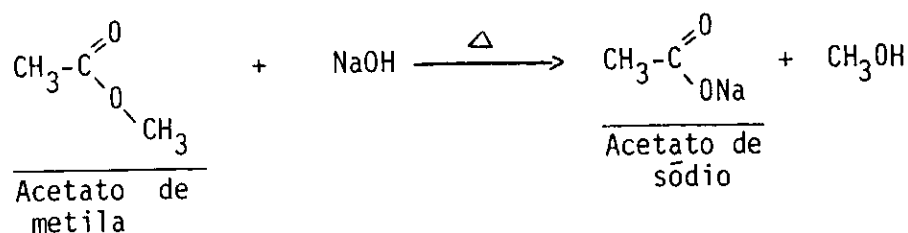
O teor de grupo acetil na madeira é variável, ocorrendo geralmente em teores de 3 a 5% nas folhosas e de apenas 1 a 2% nas coníferas. Nas folhosas, os grupos acetil estão quimicamente ligados aos monômeros de xilose, que formam as xilanas, e nas coníferas, aos monômeros de manose e glucose, que formam as galactoglucomanas.



Dentre os métodos utilizados para a determinação do teor de grupos acetil na madeira, o método de transesterificação é o mais aconselhável, possibilitando a utilização de condições de reações mais suaves, evitando-se a formação de subprodutos interferentes. O método consiste no tratamento da madeira com álcool e catalizador básico, ou seja, na transesterificação da madeira com metanol, na presença de metóxido de sódio (NaOCH_3), formando o acetato de metila.

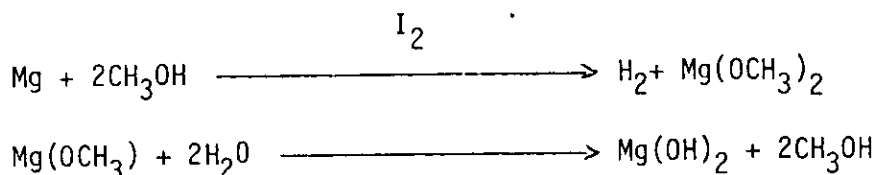


Por meio de reação com hidróxido de sódio (0,1N), a quente, o acetato de metila é saponificado para acetato de sódio e, por meio de titulação do excesso de NaOH com solução de HCl (0,1N), o teor do grupo acetyl na madeira é determinado indiretamente:



Reagentes:

- Hidróxido de sódio 0,1 N
- Ácido clorídrico 0,1 N
- Metanol puro anidro, preparado a partir de metanol puro (pró-análise) e isento de acetona, por meio de tratamento com fita de magnésio e ativado por iodo. A desidratação é em virtude essencialmente do metilato de magnésio formado:



A reação é exotérmica, o que requer cuidados especiais. Dez gramas de fita de magnésio seco e limpo e 0,5 g de iodo ressublimado são colocados em balão de destilação de dois litros. São adicionados 300 ml de metanol, adaptando-se um condensador de refluxo ao balão, e a mistura é aquecida, de preferência, em banho-maria, até o iodo desaparecer. Em geral, o hidrogênio desprende-se rapidamente, podendo haver a necessidade de remover o balão do banho-maria. Se não houver um desprendimento vigoroso do hidrogênio, deve-se adicionar mais 0,5 g de iodo, e a mistura é aquecida até que todo o magnésio tenha-se convertido em metóxido. Adiciona-se 1,5 litro de metanol pelo condensador, e a mistura é fervida, sob refluxo, por 30 minutos. A seguir, o produto é destilado, usando-se a aparelhagem da Figura 1, recheitando-se os primeiros 25 ml. O

metanol anidro, por ser higroscópico, deve ser armazenado em frasco e conservado em dessecador.

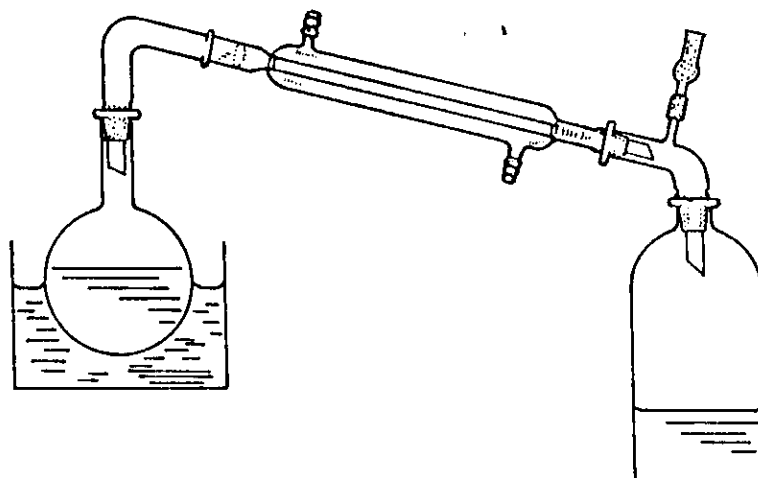


FIGURA 1E- Aparelhagem para Destilação de Metanol Anidro.

Metóxido de Sódio em Metanol Anidro a 0,2 N - Lavar uma quantidade suficiente de sódio metálico, mergulhando-o sucessivamente em três copos contendo metanol anidro (evitar umidade, pois o sódio explode em presença de água). Pesar 4,6 g de sódio lavado, cortar em pequenos pedaços e dissolver em 300 ml de metanol anidro em um balão volumétrico de 500 ml. Adicionar o sódio gradualmente, esfriando o balão com água corrente, pois a reação é exotérmica. Quando terminar o desprendimento de hidrogênio, arrolhar o balão. Após esfriar, completar o volume com metanol anidro e arrolhar novamente.

Equipamentos

Aparelhagem de Exterificação - Utilizar a aparelhagem descrita na Figura 2.

Aparelhagem de Saponificação - Frasco Erlenmeyer de 500 ml conectado a um condensador de refluxo.

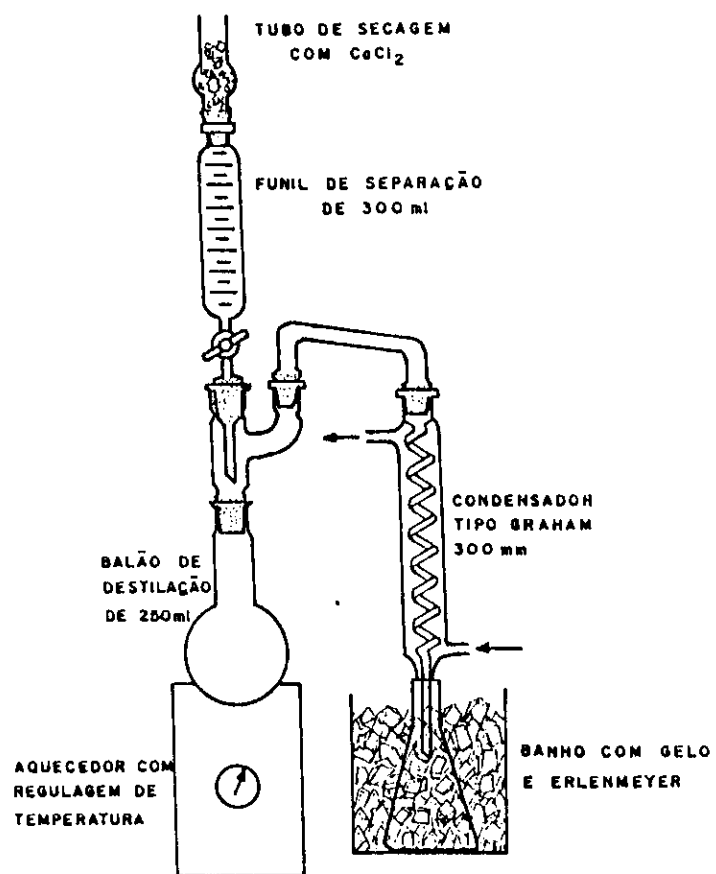


FIGURA 2E- Aparelhagem para Esterificação.

Metodologia

Pesar, com precisão de 0,1 mg, 1 g de serragem de 40 a 60 mesh, livre de extrativo (extração com álcool/tolueno e água fria), após a secagem total com pentóxido de fósforo, em dessecador a vácuo.

Transferir rápida e quantitativamente a serragem para o balão da aparelhagem de esterificação e adicionar algumas esferas pequenas de vidro. Lubrificar e montar a aparelhagem. Adicionar 50 ml da solução 0,2 N de metóxido de sódio em metanol. Colocar 300 ml de metanol puro anidro no funil de separação e vedá-lo com tubo de secagem com cloreto de cálcio. Transferir 100 ml de metanol anidro para o balão, o que poderá causar escurecimento da serragem. Iniciar a destilação suavemente e recolher o destilado (acetato de metil e metanol) em frasco Erlenmeyer de 500 ml. Para evitar perda de acetato de metil (ponto de ebulição de 57°C), a extremidade do condensador deverá atingir cerca da metade da altura do frasco Erlenmeyer. Fechar a boca do frasco Erlenmeyer com algodão e circundá-lo com água e gelo durante toda a operação de destilação. A destilação é conduzida de modo que, após 30 minutos, apenas um pequeno volume de álcool permaneça no balão de destilação que, entretanto, não deverá secar completamente, o que poderia causar a queima da madeira. Após essa destilação, transferir mais 100 ml de metanol anidro do funil de separação para o balão e continuar a destilação por mais 30 minutos. Finalmente, adicionar outros 100 ml de metanol, do mesmo modo anterior, e continuar a destilação por mais 30 minutos, perfazendo um tempo total de 90 minutos. A velocidade de destilação deve ser controlada, pois se for muito rápida haverá perda de acetato de metil.

Retirar o frasco Erlenmeyer da aparelhagem, adicionar 40,0 ml (bureta) de hidróxido de sódio 0,1 N e algumas esferas pequenas de vidro. Ferver a mistura, sob refluxo, por exatamente 20 minutos, para saponificar o acetato de metil a acetato de sódio. Tomar cuidado especial durante o aquecimento, uma vez que logo antes de iniciar a fervura poderá ocorrer a formação de espuma. Após 20 minutos, lavar o condensador com água destilada, esfriar o frasco Erlenmeyer e titular a mistura

com ácido clorídrico 0,1 N, utilizando fenolftaleína como indicador. Preparar uma solução para a titulação em branco, usando 250 ml de metanol anidro e 40 ml de hidróxido de sódio 0,1 N, repetindo a operação de refluxo durante exatamente 20 minutos. A titulação em branco tem que ser realizada, uma vez que uma pequena parte de álcali é consumida durante a operação de refluxo. A titulação em branco deve ser realizada com uma repetição, e os resultados devem ser próximos de 40 ml e não variarem em mais de 0,1 ml.

A determinação do teor de acetil deve ser realizada com uma repetição.

Cálculo do Teor de Grupo Acetil

$$\text{Grupo Acetil, \%} = \frac{(V_2 - V_1) \times N \times 43 \times 0,1}{P}$$

em que:

V_2 = ml de ácido gasto na titulação em branco (correspondente ao volume, em ml, de álcali remanescente após o refluxo);

V_1 = ml de ácido gasto na titulação da amostra (correspondente ao volume, em ml, de álcali remanescente após a saponificação do acetato de metila).

N = Normalidade exata do ácido clorídrico;

43 = Peso atômico do grupo acetil; e

P = Peso da amostra (sraçagem), em gramas.

APÊNDICE F

DETERMINAÇÃO, POR CROMATOGRAFIA DE GASES, DOS AÇÚCARES REDUTORES DA MADEIRA, EM COLUNA CAPILAR DE SÍLICA FUNDIDA

1. Equipamento

Cromatógrafo a gás, modelo Varian 3700, equipado com dois detectores de ionização de chama. Ao aparelho foi acoplado um processador integrador, marca Varian, modelo 4270.

Coluna - na determinação dos açúcares foi utilizada uma coluna do tipo "Cross Linked Methyl Silicone High Performance" de 25 m x 0,20 mm I.D.

Condições: A análise dos açúcares redutores foi efetuada nas seguintes condições: temperatura do injetor = 220°C; temperatura do detector = 240°C; temperatura da coluna = 170°C; atenuação = 1×10^{-11} ; razão de Splitter = 1/20 ml/min., e volume de injeção = 0,2 a 0,3 µl.

Gases: Para esta determinação foi utilizado nitrogênio como gás de arraste, na vazão de 330 ml/min. O detector foi alimentado com chama de hidrogênio, na vazão de 30,0 ml/min., e ar sintético, na vazão de 300,0 ml/min.

2. Preparo de Padrões

Na determinação dos açúcares redutores presentes na madeira de eucalipto foram utilizados padrões cromatográficos, para comparar os tempos de retenção com as amostras analisadas. Esses padrões foram obtidos sob a marca registrada da "Sigma Chemical Co." (arabinose 99%, raminose 95%, xilose 99%, manose 99%, glucose 98% e galactose 98%).

3. Injeção

Os padrões e as amostras analisados foram injetados com seringa cromatográfica S.G.E., tipo B, de 10 μ l. A injeção dos padrões, assim como a do padrão interno, moinositol, foi injetada individualmente, para a determinação dos tempos de retenção de cada componente. Depois os padrões foram misturados e injetados conjuntamente com o padrão interno e, novamente, anotados os tempos de retenção para cada pico. A injeção da amostra dos padrões obedeceu a um volume constante de 0,2 μ l. Após a injeção de cada padrão, a seringa foi lavada com diclorometano, e o mesmo procedimento foi observado para a injeção da amostra.

4. Parâmetros Cromatográficos Observados

Esses parâmetros foram: tempo de retenção e percentagem de área no cromatograma.

APÊNDICE G

DETERMINAÇÃO DE ALFA-CELULOSE E DE HEMICELULOSES

"A" E "B" NA HOLOCELULOSE

Pesar, com precisão de 0,1 mg, 5 g a.s. de holocelulose e transferir para um Erlenmeyer de 250 ml. Fazer a atmosfera de nitrogênio no Erlenmeyer e, com o auxílio de uma pipeta de 100 ml, adicionar solução de hidróxido de potássio 5%, na temperatura de $25 \pm 1^\circ \text{C}$, sem interromper o fluxo de nitrogênio. Com o auxílio de um agitador magnético, homogeneizar bem, quebrando todos os grumos, sem interromper o fluxo de nitrogênio. A seguir, interromper o fluxo e vedar imediatamente o frasco de Erlenmeyer com rolha e colocá-lo em banho-maria, a $25 \pm 1^\circ \text{C}$, por 120 minutos (tempo total desde a adição KOH), agitando-se o frasco a cada 10 minutos.

Filtrar a mistura em cadinho de vidro sinterizado de porosidade média, previamente tarado, recolhendo o filtrado em kitasato de 500 ml e lavando o resíduo fibroso com 50 ml de KOH 5% e, a seguir, com 150 ml de água destilada. Transferir o filtrado, inclusive as lavagens, para um frasco de Erlenmeyer de 1 litro, lavando o kitasato com uma solução de partes iguais de ácido acético e etanol 95% e completar o volume do Erlenmeyer (1 litro) com essa solução. Misturar bem. O precipitado obtido é denominado Hemicelulose A.

O resíduo fibroso retido no cadinho filtrante é transferido para um Erlenmeyer de 250 ml, e a operação de extração, do mesmo modo que a anterior, é reiniciada sob atmosfera de nitrogênio, mas, desta vez, usando solução de KOH 24%. Após a extração, filtrar a mistura no mesmo cadinho filtrante usado anteriormente, para a primeira extração, utilizando kitasato de 500 ml e lavando, em seguida, com 25 ml de solução de KOH 24%, depois com 50 ml de água destilada, a seguir com 25 ml de solução de ácido acético 10% e, finalmente, com 100 ml de água destilada. Transferir o filtrado, inclusive as lavagens, para um Erlenmeyer de um litro e precipitar a hemicelulose B, lavando-se o kitasato com uma solução de partes iguais de ácido acético e etanol 95% e completando-se o volume do Erlenmeyer com essa solução.

Lavar o resíduo insolúvel de alfa-celulose, retido no cadinho filtrante, com água destilada, até a água de lavagem ser neutra (testar com papel tornassol). Em seguida, lavar com 50 ml de acetona e secar em estufa, até peso constante, ou secar ao ar, depois de pesar determinar o teor de umidade, caso a alfa-celulose for ser utilizada para análises posteriores.

Deixar os precipitados flocculentos de hemicelulose, A e B decantarem, para retirar os líquidos sobrenadantes com sifonamento, e transferir quantitativamente os resíduos para tubos de centrífuga de 100 ml. Centrifugar as misturas e lavar os resíduos, usando centrífuga, com etanol absoluto, para retirar a água residual, e, a seguir, com éter, para eliminar o etanol. Transferir as misturas, espalhando-as, para vidro de relógio de 8 a 10 cm, previamente tarado, secá-los em dessecador com P_2O_5 , a vácuo, até peso constante, e, finalmente fazer a pesagem das mesmas.

Corrigir os teores das hemiceluloses e da alfa-celulose, determinando-se os respectivos teores de cinzas. Calcular os teores de alfa-celulose e os das hemiceluloses A e B, em relação aos pesos iniciais da holocelulose e aos da madeira original utilizada para a obtenção da holocelulose.