

MÉTODO PRÁTICO PARA DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE GRUPOS CARBOXÍLICOS EM POLPA DE CELULOSE

Cristiane de M. Cazal^{1*}, Luiz Cláudio A. Barbosa²,
Célia Regina A Maltha³, Jorge L. Colodette², Efraim
Lázaro Reis³, Vagner R. de Mendonça⁴

¹ Estudante Doutorado, ² Professor Titular, ³ Professor Adjunto, ⁴ Estudante Graduação
[*criscazal@yahoo.com.br](mailto:criscazal@yahoo.com.br), Departamento de Química, Laboratório de Análise e Síntese de Agroquímicos, Universidade Federal de Viçosa, Av. P.H. Rolfs, s/n, Viçosa, MG 36571.000, Brasil.

RESUMO

A presença de grupos carboxílicos na polpa de celulose tem sido relatada como um parâmetro de grande importância para avaliar a qualidade da celulose. Este trabalho apresenta a determinação quantitativa de grupos carboxílicos em polpas de celulose kraft branqueada, utilizando o método de titulação potenciométrica e o método TAPPI. A comparação entre os resultados obtidos mostrou boa correlação entre os dois métodos. O método da titulação potenciométrica foi mais apropriado, considerando-se menor tempo de análise, custo de reagentes e precisão dos resultados.

Palavras-chave: Titulação potenciométrica, carboxila,

INTRODUÇÃO

A oxidação de grupos funcionais na celulose tem sido descrita como a principal causa de perda de resistência da polpa, parâmetro de grande importância na qualidade de materiais celulósicos (RÖHRLING et al, 2002). Os grupos carboxílicos presentes em polpas celulósicas facilitam reações de hidrólise das ligações glicosídicas durante o branqueamento, levando à degradação da celulose (LEWIN e EPSTEIN, 1962). O processo de envelhecimento das pastas celulósicas, conhecido como reversão de alvura, também está associado com a presença de grupos carboxílicos (RAPSON e SPINNER, 1979).

Para a determinação do conteúdo de grupos carboxílicos de polpa celulósica, vários métodos foram desenvolvidos: titulação alcalimétrica (SAMUELSON, 1963), iodométrica (NABAR e PADMANABHAN, 1950), potenciométricas (FRAS et al, 2005), condutimétricas (BUCHERT et al., 2001) e complexométricas (FRAS et al., 2004); método do cálcio trocável (SOBUE e OKUBO, 1956), acetato de cálcio (KUMAR e YANG, 1999), azul de metileno (DAVIDSON, 1948), ¹³C CP/MAS NMR (KUMAR e YANG, 1999) e TAPPI (T 237 om-93),

Dentre todos estes métodos, os mais utilizados são o do azul de metileno e as titulações potenciométrica e condutimétrica. O método do azul de metileno é limitado, pois os cátions do corante azul de metileno

interagem também com grupos hidroxilas presentes na polpa, contribuindo assim, para erro da análise. O método de titulação potenciométrica descrito na literatura é bastante preciso, porém, trata-se de titulações muito demoradas. No método da titulação condutimétrica, a determinação do ponto de equivalência para pequenas quantidades de ácido fraco é pouco precisa. Assim, propõe-se nesse trabalho o desenvolvimento de uma nova metodologia para a determinação quantitativa de grupos carboxílicos em polpas de celulose kraft branqueada, utilizando a titulação potenciométrica, validada a partir da metodologia TAPPI (T 237 om-93), reconhecida pela Technical Association of Pulp and Paper Industry e amplamente utilizada pelas indústrias.

PARTE EXPERIMENTAL

Foram analisadas amostras de polpas de celulose kraft branqueada, sendo sete amostras obtidas de indústrias brasileiras: (BP, SO, CE, RI, SU, VO, BS) e cinco amostras obtidas pela oxidação, em laboratório, da polpa SO nas seguintes condições: Ozônio 0,5% (MO), 2,5% (DO), 5% (CO); NaIO₄ 0,01 mol L⁻¹ (NI) e NaIO₄ 0,01 mol L⁻¹/NaClO₂ 0,2 mol L⁻¹ (NC).

A determinação dos grupos carboxílicos foi realizada seguindo os procedimentos descritos nas normas TAPPI (T 237 om-93), e pelo método de determinação potenciométrica direta (FRAS et al, 2005).

Para a titulação potenciométrica a amostra de polpa (0,5 g a.s.) foi colocada em 60 mL de solução de HCl 0,1 mol L⁻¹. A mistura foi mantida sob agitação magnética até completa dispersão. Em seguida, essa amostra foi deixada em repouso à temperatura ambiente por 2 h. Após este tempo, foi filtrada e lavada com água deionizada saturada com CO₂. Todas as amostras de polpa celulósica foram transferidas para uma cubeta de 100 mL, onde foram adicionados 50 mL de água deionizada. A suspensão foi mantida sob agitação magnética, em seguida borbulhou-se N₂ na mistura. A titulação foi feita, em triplicata, com solução padronizada de NaOH 0,02 mol L⁻¹.

O conteúdo de grupos carboxílicos nas amostras foi determinado segundo a expressão:

$$C_0 = \left(\frac{N * V * 100}{M} \right)$$

onde C₀ = conteúdo de ácidos carboxílicos (meq/100g)

N = concentração do titulante (N)

V = volume (mL) no ponto de equivalência

M = massa (g) da polpa absolutamente seca.

A determinação do conteúdo de ácidos hexenurônicos e ácidos urônicos foi realizada segundo Vuorinen et al. (1996) e de Scott (1979), respectivamente, com adaptações.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para testar a validação do método de titulação potenciométrica foi necessário inicialmente preparar polpas com alto grau de oxidação para obtenção de amostras com diferentes conteúdos de grupos carboxílicos.

Durante a titulação potenciométrica o volume do titulante adicionado e o pH da solução foram registrados após cada adição. A solução titulante foi adicionada lentamente (0,1mL por adição), de maneira que as curvas de titulação foram plotadas com 51 pontos, com exceção das polpas BP e NC, em que foram necessários 31 e 151 pontos, respectivamente.

O ponto final da titulação, ou seja o volume de equivalência, foi determinado através do ponto de inflexão das curvas de titulação, bem definido para todas as amostras. A Figura 1 apresenta a curva de titulação potenciométrica e as curvas da primeira (dpH/dv) e segunda (d^2pH/dv^2) derivadas, e também o volume de equivalência calculado a partir da segunda derivada para a amostra SO.

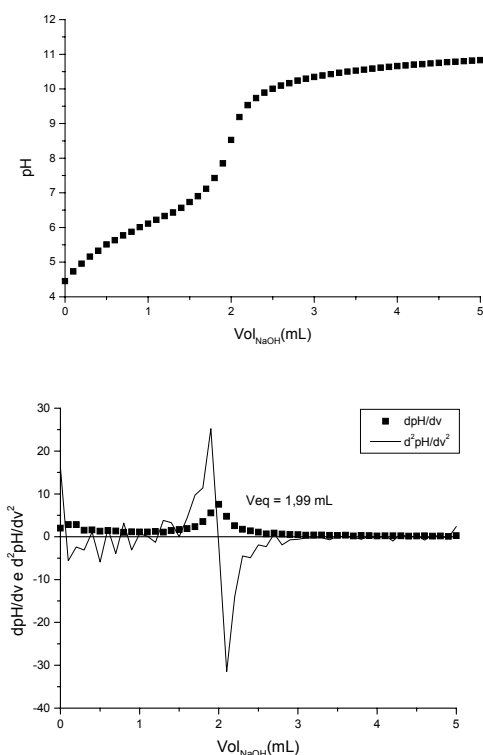


Figura 1 - Curva de titulação potenciométrica e curvas da primeira (dpH/dv) e segunda (d^2pH/dv^2) derivada da amostra SO.

O método TAPPI foi utilizado para fins de comparação, ou seja, para confirmar a tendência dos resultados obtidos pelo método da titulação potenciométrica direta.

Uma excelente correlação ($r = 0,9956$) foi observada entre os métodos usados para determinação de grupos carboxílicos (Figuras 2 e 3). A titulação potenciométrica mostrou-se mais apropriada para determinação de grupos carboxílicos, devido ao menor tempo de análise, menor custo de reagentes, e menor erro de medida, uma vez que é uma análise direta. O método TAPPI fundamenta-se em uma determinação indireta, o que torna a análise bastante susceptível a fontes de erro.

O teor de grupos carboxílicos relatados na literatura para polpa kraft branqueada varia de 4,0 a 8,7 mmol/100g de polpa. Neste trabalho foi encontrado valor médio de 5,83 mmol/100g de polpa (método TAPPI) e 6,57 mmol (método da titulação potenciométrica) para as polpas CE, RI, BS, SO, SU, VO. O menor conteúdo de grupos carboxílicos foi encontrado na polpa BP, que foi submetida a uma seqüência de branqueamento específica para a remoção máxima de hemiceluloses (Figura 3). Esse resultado mostrou que a maior parte dos grupos carboxílicos presentes na polpa provém das hemiceluloses.

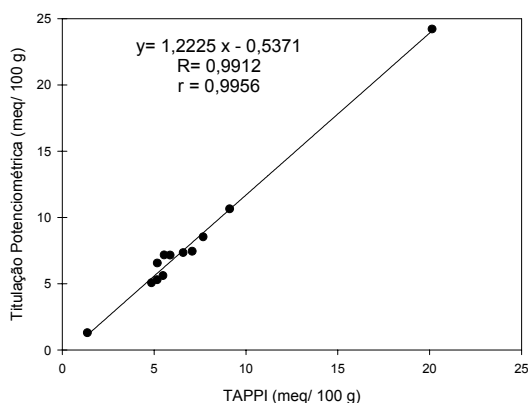


Figura 2 - Correlação entre os resultados obtidos na determinação de grupos carboxílicos (meq/100g de polpa) utilizando o método TAPPI e titulação potenciométrica direta.

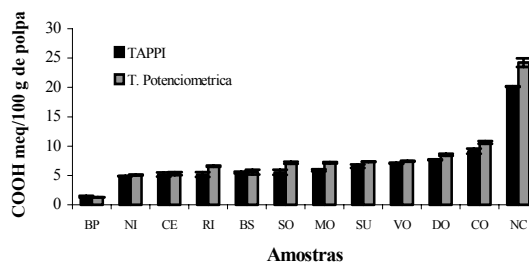


Figura 3 - Concentração em meq/100 g de polpa de grupos carboxílicos das 12 amostras utilizando-se os métodos TAPPI e titulação potenciométrica direta.

Dentre as polpas oxidadas, o maior teor de grupos carboxílicos foi observado nas polpas DO,

CO e NC, resultado esperado de acordo com a condição de oxidação a que cada uma das polpas foi submetida.

Nas polpas oxidadas NI e MO o conteúdo de grupos carboxílicos foi próximo ao da polpa original (SO). Nesse caso, a utilização de NaIO_4 , um reagente específico que leva à formação de grupos aldeídicos, não levou à ocorrência de reações laterais significantes (VICINI *et al*, 2004). Por outro lado a oxidação com ozônio (0,5%) foi mais branda, e também não resultou em aumento significativo no conteúdo de grupos carboxílicos.

Os grupos carboxílicos presentes na polpa foram agrupados em três classes: ácidos 4-O-metil- α -D-glicourônicos, ácidos hexenurônicos e outros grupos carboxílicos (Figura 4). Os ácidos 4-O-metil- α -D-glicourônicos são encontrados na madeira nativa, ligados à cadeia de xilanas. Os ácidos hexenurônicos são resultantes da conversão parcial dos ácidos 4-O-metil- α -D-glicourônicos, durante a polpação kraft (LAINE *et al.*, 1996; BUCHERT *et al.*, 2001). Os outros grupos carboxílicos são oriundos de grupos terminais redutores que foram oxidados durante a polpação kraft e branqueamento, e também de grupos carboxílicos introduzidos nos polissacarídeos.

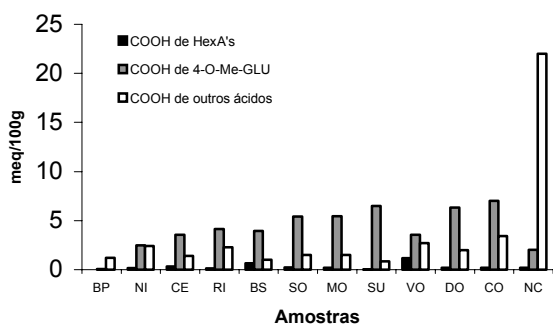


Figura 4 - Concentração em meq/100 g de polpa de grupos carboxílicos totais: ácido hexenurônico, ácido 4-O-metil- α -D-glicourônico e outros ácidos.

De maneira geral, a quantidade de grupos carboxílicos relativos aos ácidos hexenurônicos representa a menor porção do conteúdo de grupos carboxílicos totais em todas as amostras. Os ácidos 4-O-metil- α -D-glicourônicos representaram a maior porcentagem dos grupos carboxílicos encontrados, exceto para as polpas BP e NC.

As polpas oxidadas com ozônio (polpas MO, DO e CO) apresentaram pequena diminuição no conteúdo dos ácidos hexenurônicos. O aumento observado no conteúdo de ácidos 4-O-metil- α -D-glicourônico corresponde à oxidação do grupo CH_2OH no anel da glicose com formação do ácido glicourônico, sendo então contabilizado na determinação dos ácidos urônicos e somado ao total dos ácidos 4-O-metil- α -D-glicourônicos. Os outros grupos carboxílicos mostraram aumento de 0,06%, 31,5%, 126,8% para as amostras MO, DO e CO, respectivamente, em relação à polpa SO.

Por comparação com a polpa SO, a polpa NI apresentou queda de 30,5% no conteúdo total de ácidos

hexenurônicos e 54,6% no conteúdo de ácidos 4-O-metil- α -D-glicourônicos.

CONCLUSÕES

Observa-se pelos resultados que o método de titulação potenciométrica desenvolvido mostrou-se uma excelente ferramenta para quantificação do conteúdo de grupos carboxílicos em polpa celulósica kraft branqueada. É uma metodologia bastante viável para a determinação de grupos carboxílicos, quando comparada com o método TAPPI, considerando-se a facilidade de execução, tempo de análise, custo de reagentes e precisão dos resultados.

AGRADECIMENTO

CNPQ, CAPES

REFERÊNCIAS

- RÖHRLING, R.; POTTHAST, A.; ROSENAU, T.; LANGE, T.; BORGARDS, A.; SIXTA, H.; KOSMA, P. A novel method the determination of carbonyl groups in celluloses by fluorescence labeling. 2. Validation and applications. **Biomacromolecules**. 3, p 969, 2002.
- RÖHRLING, R.; POTTHAST, A.; ROSENAU, T.; LANGE, T.; EBNER, G.; SIXTA, H.; KOSMA, P. A novel method the determination of carbonyl groups in celluloses by fluorescence labeling. 1. Method development. **Biomacromolecules**. 3, p 959, 2002.
- LEWIN, M.; EPSTEIN, J. Functional Groups and Degradation of Cotton Oxidized by Hypochlorite. **J. Polym. Sci.** 58, p 1023, 1962.
- RAPSON, W. H.; SPINNER, I. H. The Bleaching of pulp, Editor SINGH, R.P. **Tappi Press**, Atlanta, USA. p 357, 1979.
- SAMUELSON, O. Determination of carboxylic groups. In: Whistler, R.L., BeMiller, J.N., Wolfrom, M.L. (Eds.), **Methods in Carbohydrate Chemistry**, vol. III. Academic Press, New York. p 31, 1963.
- NABAR, G. M.; PADMANABHAN, C. V. Estimation of COOH groups in cellulose materials. **Proc. Indian Acad. Sci.** 31A, p 371, 1950.
- FRAS, L.; JOHANSSON, L.; STENIUS, P.; LAINE, J.; STANA-KLEINSCHEK, K.; RIBITSCH, V. Analysis of the oxidation of cellulose fibres by titration and XPS. **Colloids Surf A: Physicochem. Eng. Aspects**. 260, p 101, 2005.
- BUCHERT, J.; TENKANEM, M.; TAMMINEN, T. Characterization of carboxylic acids during kraft and super batch pulping. **TAPPI J.** 84, p 1, 2001.
- FRAS, L.; STANA-KLEINSCHEK, K.; RIBITSCH, V.; SFILIGOJ-SMOLE, M.;

KREZE, T. Quantitative Determination of carboxyl groups in cellulose polymers utilizing their ion exchange capacity and using a complexometric titration. **Mat Res Innovat.** 8, p 145, 2004.

10. SOBUE, H.; OKUBO, M. Determination of carboxyl group in cellulosic materials with the dynamic ion-exchange method. **TAPPI.** 39, p 415, 1956.

11. KUMAR, V.; YANG, T. Analysis of carboxyl content in oxidized celluloses by solid-state ¹³C CP:MAS NMR spectroscopy. **Int. J. Pharm.** 184, p 219, 1999.

12. DAVIDSON, G. F. The acidic properties of cotton cellulose and derived oxycelluloses. Part II. The absorption of methylene blue. **J. Textile Inst.** 39, p 65, 1948.

13. **TAPPI T 237 om-93**, Carboxyl content of pulp, 2000.

14. VUORINEM, T.; BUCHERT, J.; TELEMAN, A.; TENKANEN, M.; FAGERSTRÖM, P. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF e TCF bleaching of Kraft pulps. **International Pulp Bleaching Conference.** p 43, 1996.

15. SCOTT, R. W. Colorimetric determination of hexuronic acids in plant materials. **Anal. Chem.** 51, p 936, 1979.

16. LINDBERG, W.; KOWALSKI, B. Evaluation of potentiometric acid-base titration by partial-least-squares calibration. **Anal. Chim. Acta.** 206, p 125, 1988.

17. VICINI, S.; PRINCI, E.; LUCIANO, G.; FRANCESCHI, E.; PEDEMONTE, E.; OLDAK, D.; KACZMAREK, H.; SIONKOWSKA, A. Thermal analysis and characterisation of cellulose oxidized sodium methaperiodate. **Thermochim. Acta.** 418, p 123, 2004.

18. LAINE, B. J.; BUCHERT, J.; VIKARI, L.; STENIUS, P. Characterization of Unbleached Kraft Pulps by Enzymatic Treatment, Potentiometric Titration and Polyelectrolyte Adsorption. **Holzforschung.** 50, p 208, 1996.