

# ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE VÁRIOS MÉTODOS DE QUANTIFICAÇÃO DE HEMICELULOSES DA MADEIRA DE EUCALIPTO

Livia P. S. Palmeiras<sup>1\*</sup>, Jorge L. Colodette<sup>2\*</sup>,  
Andréia S. Magaton<sup>3\*\*</sup>.

<sup>1</sup>Undergraduate Student, <sup>2</sup>Full Professor, <sup>3</sup>Doctorate Student. \*Forest Engineering Department, Federal University of Viçosa, 36570-000 - Viçosa - MG - Brazil. \*\*Chemistry Department, Federal University of Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte MG - Brazil. lppalmeiras@yahoo.com.br

## ABSTRACT

Pulp hemicelluloses can be extracted with NaOH at various concentrations, and quantified by colorimetric and gravimetric techniques. However the most usual methods to measure eucalyptus pulp hemicelluloses have been indirectly through the pentosan method or directly through xylan analyses by GC or HPLC techniques. In this study a comparison was made between the more traditional methods (pentosan and xylan analyses by HPLC) and the indirect method of NaOH 5% extraction followed by colorimetric analyses of the extract from seven different bleached eucalyptus kraft pulp samples. It was observed that the content of NaOH 5% extract correlates very well ( $R^2=0.98$ ) with pulp xylan content and reasonably well with the pentosan content ( $R^2=0.83$ ). It was determined that that a NaOH 5% solubility value of 10% is equivalent to 15.3 and 15.1% xylan and pentosan, respectively. It is concluded that the 5% NaOH solubility method can be used in replacement of the other two for bleached eucalyptus kraft pulp, since it is faster, simpler and less costly to carry out than the others.

**Keywords:** xylan, pentosan, NaOH 5% solubility, bleached eucalyptus kraft pulp.

## INTRODUÇÃO

Como as propriedades dos materiais lignocelulósicos e dos produtos com eles formados dependem da presença e do teor relativo dos seus diversos constituintes, a identificação e avaliação quantitativa destes é de grande importância. Por isso, há uma preocupação contínua, por parte das empresas, em desenvolver e aperfeiçoar os procedimentos analíticos para a sua determinação.

Atualmente, as substâncias da madeira que têm despertado grande interesse mundial são as hemiceluloses, um dos principais constituintes da madeira, que estão presentes entre as fibrilas de celulose na parede celular (TELEMAN et. al., 1995; Evtuguin et. al 2003). Em conexão com a produção de polpa celulósica, as hemiceluloses desempenham papel

importante, pois sua preservação além de ser desejável na fabricação do papel, aumenta o rendimento em produção de celulose (Dahlman, 2003)

Hemiceluloses podem ser extraídas da polpa celulósica e quantificadas indiretamente pela medição de solubilidade da polpa de celulose em soluções de hidróxido de sódio em determinadas concentrações (Browning, 1967). No caso de folhosas, o material removido por solução de hidróxido de sódio 5% consiste, praticamente, de xilanas. Os métodos utilizados para a medição de hemiceluloses em polpas de fibra curta tem sido o de pentosanas e o de xilanas por cromatografia líquida e/ou gasosa. Porém, essas técnicas demandam tempo e custo. Por isso, nesse estudo foi feita uma análise comparativa entre os métodos tradicionais (pentosanas e análise direta de xilanas por HPLC) e o método indireto de extração por NaOH 5%, visto que este é mais vantajoso em custo e tempo. Deve ser ressaltado que o valor de pentosanas não corresponde ao teor de hemiceluloses no material lignocelulósico. Mas no caso de madeiras de eucalipto, o teor de pentosanas se aproxima muito do teor de hemiceluloses, uma vez que na madeira de eucalipto estas são compostas principalmente de pentoses. Assim, para polpa kraft branqueada de eucalipto, o método de pentosanas produz resultados praticamente iguais ao método de análise direta de xilanas, evidenciando a ausência de arabinose e de outros pentoses nestas polpas.

O objetivo desse estudo foi comparar os métodos tradicionais (pentosanas e análise direta de xilanas por HPLC) e o método indireto de extração por NaOH 5% seguido de análise colorimétrica do extrato, para sete amostras de polpa de eucalipto branqueadas.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas para essa análise, sete amostras de polpas Kraft industriais branqueadas de eucalipto. As características iniciais das amostras estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Características iniciais das polpas

Polpas	Características iniciais das polpas		
	Número Kappa	Viscosidade (dm <sup>3</sup> /Kg)	HeA's (mmol/Kg)
1	1,25	689	7,0
2	0,75	758	6,6
3	1,20	723	7,5
4	0,60	757	3,1
5	0,62	889	1,3
6	0,65	842	2,2
7	2,00	875	11,7

Foram confeccionadas folhinhas das respectivas amostras. As folhinhas foram moídas em moinho do tipo IKA<sup>R</sup> A 11 basic e posteriormente acondicionado em sala com temperatura e umidade relativa constantes. Em seguida, realizou-se a pesagem das amostras para determinação do teor de umidade.

Foram pesados, aproximadamente, 1,5g de polpa, com precisão de 0,02g, que foram transferidos, para um erlenmeyer de 250mL. Adicionaram-se por meio de uma pipeta, 100mL de solução de hidróxido de sódio 5% (a 25±0,2 °C). e manteve-se o conjunto a 25±0,2 °C, em banho termostático, por 60 minutos, contados a partir da adição da solução de hidróxido de sódio, misturando freqüentemente com bastão de vidro. Após exatamente 60 minutos, filtrou-se a mistura em sucção amena em cadinho de vidro sinterizado (porosidade média), recebendo o filtrado em kitazato de 500mL, limpo e seco, desprezando os primeiros 10 a 20mL e não deixando passar ar através do resíduo. Em seguida, pipetou-se 20mL do filtrado e 10mL da solução de dicromato de potássio 0,5N e transferiu-se para um erlenmeyer. Em capela de exaustão, adicionou-se cuidadosamente de forma lenta e gradual e sob leve agitação, 45mL de ácido sulfúrico p.a. com aparelhagem volumétrica. Esfriou-se a solução por 15 minutos e adicionaram-se 50mL de água deixando o sistema chegar à temperatura ambiente. Homogeneizou-se levemente a solução e esta foi levada ao banho termostático por 5 minutos a 25±0,2 °C. Retirou-se a solução do banho, adicionaram-se gotas de indicador ferroína e titulou-se com solução de sulfato ferroso 0,1N até o aparecimento da coloração púrpura estável por alguns segundos. O cálculo da solubilidade em hidróxido de sódio foi obtido da seguinte forma:

$$S_{5\%}(\%) = \left\{ (V_2 - V_1) * N * 6,85 * F * 100 * 100 \right\} /$$

$$(A * W * 1000)$$

onde:

- $S_{5\%}(\%)$  é o percentual de material solúvel em NaOH 5%;
- $V_2$  é o volume de sulfato ferroso amoniacal, em mL, consumido na titulação da prova em branco;
- $V_1$  é o volume de sulfato ferroso amoniacal, em mL, consumido na titulação;
- $N$  é a normalidade da solução de sulfato ferroso amoniacal;
- Teoricamente, 1 miliequivalente de  $K_2Cr_2O_7$  corresponde a 6,75mg de celulose e outras hexoses, e 6,60mg de pentoses. Nas condições do teste, menos oxidante é consumido e 1 miliequivalente corresponde a 6,85mg de celulose e outros carboidratos dissolvidos;
- $F$  é o fator da solução de sulfato ferroso amoniacal;
- 100, é o fator de conversão para porcentagem;
- 100, é o 100mL da solução de NaOH 5%;
- $A$ , é o volume do filtrado da polpa, em mL, utilizado na oxidação;
- $W$ , é o valor da massa usada no teste;
- 1000, é o fator de conversão de gramas para miligramas;

Os demais métodos de análise utilizados foram os padrões TAPPI, de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2. Normas utilizadas neste estudo.

Prâmetro analisado	Metodologia
Confecção de folhas	TAPPI – 205
Número kappa	TAPPI – 236
Lignina klason	GOMIDE E DEMUNR
Viscosidade	TAPPI – 230 om 82
Hexenurônico	Vuorinen et al., 1996
Pentosanas	TAPPI T 223 ts-63
Xilanas	KAAR et al., 1991

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As percentagens de pentosanas, xilanas e solubilidade em NaOH 5% podem ser observadas na Tabela 3. Já a relação entre as percentagens de pentosanas e xilanas estão representadas na Figura 1.

Tabela 3. Percentagens de pentosanas e xilanas

Polpas	$S_5$ (%)	Xilanas (%)	Pentosanas (%)
1	9,3	14,8	14,0
2	9,1	14,3	14,5
3	8,9	14,4	14,5
4	8,6	13,9	14,0
5	10,6	15,9	15,4
6	13,6	13,7	13,6
7	13,9	13,8	13,90

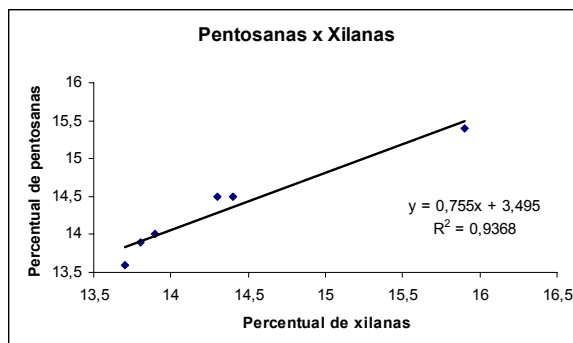


Figura 1. Correlação entre as percentagens de pentosanas e xilanas

As percentagens de pentosanas e xilanas apresentaram boa correlação entre si ( $R^2 = 0,94$ ). Um teor de 15,3% de xilanas equivale a 15,1% de pentosanas. Portanto, estas duas técnicas podem ser usadas intercambiavelmente para medir o teor de hemiceluloses de polpa branqueada de eucalipto, já que a presença de outras hemiceluloses nestas polpas é negligível (Ferreira *et al.*, 2004).

A correlação ( $R^2 = 0,98$ ) entre a solubilidade da polpa de celulose em hidróxido de sódio 5% e o teor de xilanas foi muito alta (Fig. 2). Uma solubilidade em NaOH 5% de 10% equivale a 15,3% xilanas.

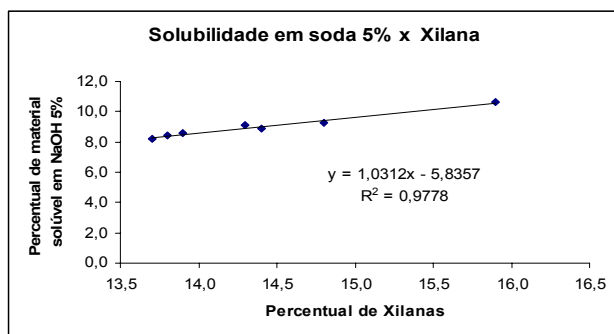


Figura 2. Correlação entre material solúvel em NaOH 5% e xilanas

Da mesma forma, é possível observar, pela Figura 3, que houve uma boa correlação entre solubilidade em soda 5% e pentosanas ( $R^2=0,83$ ). Uma solubilidade em NaOH 5% de 10% equivale a 15,1 % de pentosanas.

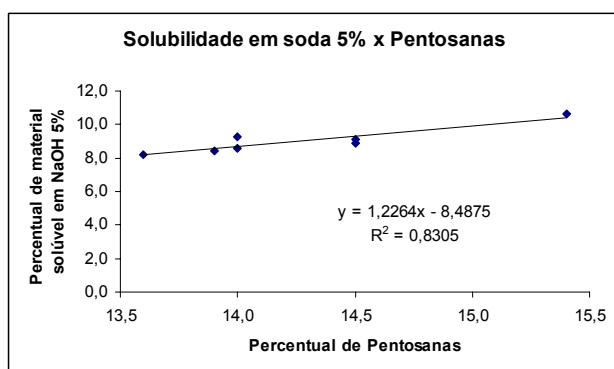


Figura 3. Correlação entre material solúvel em NaOH 5% e pentosanas.

Em princípio, polpas contendo alto teor de xilanas deveriam conter também um alto teor de ácidos hexenurônicos, já que esses ácidos estão associados às xilanas. Porém, o conteúdo de ácidos hexenurônicos (HexA's) da polpa depende grandemente da forma como ela foi produzida, i.e., dos métodos de polpação e branqueamento empregados (Buchert et al, 1997; Colodette et. al 2002). A Figura 4 mostra uma correlação muito baixa entre os teores de xilanas e de ácidos hexenurônicos, realçando as diferenças marcantes nas tecnologias de produção das várias amostras de polpa empregadas neste estudo.

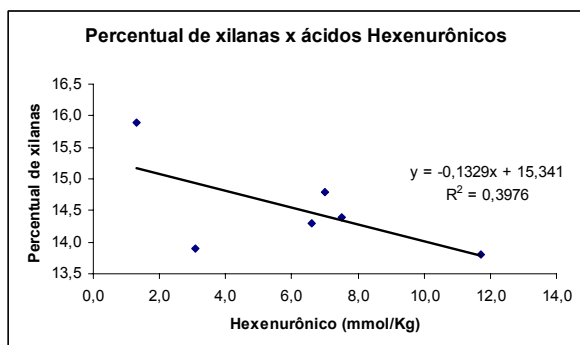


Figura 4. Correlação entre Percentual de xilanas e ácidos hexenurônicos.

## CONCLUSÃO

O método de solubilidade da polpa celulósica em solução de hidróxido de sódio 5% se mostrou adequado para a quantificação de hemiceluloses de polpa branqueada de eucalipto. Por ser um método simples, rápido e de baixo custo, ele se apresenta como boa alternativa aos tradicionais métodos de pentosanas e de análise direta de xilanas por HPLC.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Teleman, A.; Harjunpää, V.; Tenkanen, M.; Buchert, J.; Hausalo, T.; Drakenberg, T.; Vuorinen, T. Characterisation of 4-deoxy- $\beta$ -L-enopyranosyluronic acid attached to xylan in pine Kraft pulp and pulping liquor by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, (272), 55-71, (1995).
2. Evtuguin, D. V.; Tomás, J. L.; Silva, A.M.S; Pascoal Neto, C. Characterization of an acetylated heteroxylan from *Eucalyptus globulus* Labill. **Carbohydrate Research**, (338): 597-604, (2003).
3. Dahlman, O. Effects of hardwood xylan dissolution/sortion on fibre charge and pulp yield. In: Colóquio **Internacional sobre Celulose Kraft de Eucalipto**, Viçosa – MG, 59-74, (2003).
4. Browning, B. L. **Methods of Wood Chemistry**; New York, 561–585, 653-657, (1967).
5. Gomide, J. L.; Demuner, B. J. Determinação do teor de lignina na madeira: método Klason modificado. **O papel**, (47): 36- 38, (1986).
6. Karr, W. E.; Cool, L. G.; Merriman, M. M.; Brink, D. L. The complete analysis of wood polysaccharides using HPLC. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, (11): 447-463, (1991).
7. Vuorinen, T., Teleman, A., Fagerstrom, P., Buchert, J., and Tenkanen, M., Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. Proc. 1996 Intl. Pulp Bleaching Conf., **Tappi Press** 1:43-51 (1996).
8. Ferreira, C. R.; Fantini Jr., M.; Colodette, J. L.; Oliveira, R. C.; Gomide, J. L.; Carvalho, A. M. M. L. Technological assessment of *Eucalyptus* wood clones: Part 2 - bleached pulp quality for printing and writing papers. **Scientia Forestalis**, (71), agosto 2006.
9. Buchert, J., Laine, J., Tenkanen, M., et. Al., 9th Intl. Symp. **Wood Pulping Chemistry Proc., Technical Section, CPPA, Montreal**, 1997. p. M3-1.
10. Colodette, J.L. et. al., **Tappi J.**, 85(1):1-7 (2002).