

QUÍMICA DA MADEIRA DE *EUCALYPTUS GLOBULUS*: ESPECIFICIDADES E IMPACTO NOS PROCESSOS DE COZIMENTO E DE BRANQUEAMENTO

Carlos Pascoal Neto, Dmitry Evtuguin, Paula Pinto, Armando Silvestre, Carmen Freire

CICECO e Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

RESUMO

As madeiras e pastas kraft de *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus urograndis*, *Betula pendula* (bétula) e *Acacia mangium* apresentam comportamento diferenciado nos processos de cozimento kraft e de branqueamento ECF (requerendo cargas de álcali e de dióxido de cloro claramente distintas) bem como distintos perfis de remoção de polissacarídeos. A madeira e pasta de *E. globulus*, evidencia-se pela maior facilidade de cozimento e de branqueamento. A aptidão ao cozimento e branqueamento está relacionada com diferenças na estrutura e peso molecular das xilanas bem com a estrutura das lenhinas. A maior retenção de xilanas durante o cozimento kraft das madeiras de *Eucalyptus*, e, em particular, de *E. globulus*, é atribuída à sua estrutura peculiar, contendo unidades de ácido urónico substituídas em O-2, ligadas a outros polissacarídeos na parede celular. Não foi possível relacionar a estabilidade relativa da celulose nas diferentes espécies com a sua estrutura supramolecular. A facilidade de cozimento e de branqueamento está claramente associada com a diferente proporção de unidades seringilo/guaiacilo e conteúdo em estruturas condensadas nas lenhinas das madeiras e lenhinas residuais, respectivamente. A aptidão ao branqueamento está igualmente relacionada com a abundância relativa de estruturas β -O-4 das lenhinas das pastas kraft. As menores cargas de químicos no cozimento e no branqueamento, requeridas pelo *E. globulus* são explicadas pela elevada proporção de unidades seringilo, baixo grau de condensação e superior teor de estruturas β -O-4 (particularmente nas pastas cruas) nas suas lenhinas. A abundância relativa de extractáveis, significativamente diferente nas espécies investigadas, embora não seja determinante da aptidão ao cozimento e branqueamento, pode induzir comportamento diferenciado das diferentes pastas no fabrico do papel.

INTRODUÇÃO

As madeiras de folhosas constituem as matérias primas actualmente mais utilizadas na produção de papéis de impressão e escrita. Espécies de eucalipto, nomeadamente, *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis* constituem as principais fontes de fibra curta na Península Ibérica e na América Latina, enquanto que no norte da Europa, a bétula (*Betula pendula*) é a espécie folhosa mais utilizada (1). Nos últimos anos, espécies de *Acacia*, em particular *Acacia mangium*, tornaram-se igualmente importantes fontes de fibra celulósica na Ásia (2).

As madeiras e, em particular, aquelas provenientes de folhosas, apresentam elevada variabilidade de composição e estrutura, afectando significativamente o seu comportamento durante a transformação industrial em pasta celulósica (3). A prática industrial mostra, por exemplo, que diferentes folhosas requerem diferentes condições processuais no cozimento e no branqueamento para se atingir, respectivamente, o mesmo grau de deslenhificação e de brancura. Em particular, o *E. globulus* é conhecido pela sua facilidade de cozimento e de branqueamento. As razões por detrás deste comportamento estão longe de ser completamente compreendidas. A compreensão do modo como as características químicas e estruturais destas madeiras afectam o seu comportamento no cozimento e branqueamento é crucial para a selecção e melhoria de clones, optimização dos processos, melhoria da qualidade do produto final e redução do impacto ambiental da indústria de pasta e papel.

O conhecimento da química e estrutura molecular da madeira de *E. globulus*, principal matéria prima da indústria nacional de pasta e papel, era, até há bem poucos anos, bastante escasso. Para colmatar esta lacuna, desenvolveu-se na última década, no Departamento de Química da Universidade de Aveiro, um vasto programa de investigação dedicado à química do *E. globulus*, procurando aprofundar o seu conhecimento fundamental e o estabelecimento de relações entre a sua composição/estrutura e o seu desempenho processual, nomeadamente no cozimento kraft e no branqueamento ECF. Paralelamente, foi desenvolvido um estudo comparativo com outras folhosas suas concorrentes, nomeadamente *E. grandis* e *E. urograndis*, *A. mangium* e *B. pendula*. No presente trabalho, faz-se uma breve revisão dos resultados mais relevantes deste programa de investigação.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas madeiras industriais de *E. globulus* (Portugal), *E. grandis* e *E. urograndis* (Brasil), *B. pendula* (Suécia) e *A. mangium* (Indonésia). As experiências de cozimento foram realizadas em digestores batch de 5.8L com circulação forçada utilizando as seguintes condições: hidromódulo (L/Kg), 4; sulfidez, 28%, temperatura inicial, 40°C, temperatura de patamar, 160°C; rampa de temperatura 1°C/min. Variou-se o álcali activo (% Na₂O), mantendo o tempo de cozimento aproximadamente constante (factor H constante), de modo a obter pastas com um índice kappa de 16-19. As pastas foram branqueadas através de uma sequência DEDED, utilizando sacos plásticos mergulhados num banho termostaticado e condições industriais típicas. A carga de ClO₂ foi ajustada de modo a obter uma brancura final de 90%.

As madeiras foram extraídas em soxhlet com etanol/tolueno (1:2, v/v) e as pastas com diclorometano ou com acetona. Os extractáveis, após sililação, foram analisados por GC-MS (4). Os açúcares neutros foram determinados por GC na forma de acetatos de alditol (5,6) e os ácidos urónicos através do método colorimétrico envolvendo *m*-fenilfenol (6,7). A lenhina de klason nas madeiras e pastas e o índice kappa e brancura das pastas foram determinados utilizando métodos TAPPI (8). A celulose das madeiras e pastas foi isolada pelo método de Kürschner-Hoffer (9), seguido de tratamento com ácido peracético a 5% durante 3-5 minutos a 80°C. As amostras de celulose, na forma de discos prensados, foram analisadas por difracção de Raios X utilizando um equipamento X' Pert Philips MPD (10). O grau de cristalinidade foi corrigido pelo teor de outros monossacarídeos, para além da glucose, na amostras. As madeiras e pastas foram deslenhificadas por clorito em meio ácido ou por ácido peracético, obtendo-se as correspondentes holoceluloses (9). As xilanas foram extraídas das holoceluloses ao clorito com solução aquosa de KOH a 5% ou a das holoceluloses ao ácido peracético com dimetilsulfóxido (DMSO) (11,12). As xilanas isoladas com KOH foram submetidas a análise de ligações, através da metilação do polissacarídeo, seguida de hidrólise e análise por GC dos açúcares parcialmente metilados (na forma de acetatos de alditol) (13). As xilanas isoladas por DMSO foram caracterizadas por RMN de ¹H e GPC (11). As lenhinas das madeiras e das pastas foram isoladas por acidólise (14) e caracterizadas através da determinação de grupos metoxilo e análise através de oxidação com permanganato de potássio (seguida de análise dos produtos de oxidação por GC-MS), RMN de ¹H e ¹³C e GPC, seguindo metodologia descrita na literatura (15,16). As pastas brancas, antes e após extração com acetona, foram analisadas por ESCA (17).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Composição química das madeiras

As cinco madeiras investigadas apresentam composições químicas sumárias significativamente diferentes (Tabela 1). O teor de extractáveis em etanol/tolueno varia entre 1.72 % no *E. globulus* e 4.46 % na *A. mangium*. O teor de lenhina (sem correcção pelo teor de polifenóis) varia entre 22 e 28%, sendo os valores mais baixos encontrados no *E. globulus* na *B. Pendula*. A análise de monossacarídeos revela diferenças relevantes na abundância relativa dos principais polissacarídeos. O teor de xilose e de ácidos urónicos mostra, de acordo com o esperado, que a glucuronoxilana (ou, simplesmente, xilana) é a hemicelulose mais abundante em todas madeiras. O conteúdo de xilana na madeira de *B. pendula* é cerca do dobro daquele observado nas outras madeiras. O teor de glucose (tendo em conta a presença de quantidades minoritárias de glucomananos) sugere que a celulose é mais abundante nas madeiras de *Eucalyptus* e *A. mangium* do que na madeira de *B. pendula*.

Aptidão ao cozimento e branqueamento

As madeiras foram submetidas ao cozimento kraft até índice kappa 16-19, ajustando a carga alcalina, seguido de branqueamento (DEDED) até brancura de 90%, ajustando a carga de dióxido de cloro. A Tabela 2 resume alguns resultados representativos destes ensaios.

O *E. globulus* mostrou ser a espécie mais fácil de deslenhificar e de branquear, enquanto que *A. mangium* necessitou das maiores cargas de reagentes de cozimento e de branqueamento. Embora o diferente teor de lenhina contribua para a diferente aptidão ao cozimento observada nas madeiras das três espécies de *Eucalyptus*, já o diferente comportamento observado entre *E. globulus* e *B. pendula* ou entre *E. urograndis* e *A. mangium* não pode ser explicado com base apenas neste parâmetro, já que apresentam conteúdos de lenhina similares entre si (Tabelas 1 e 2). Os extractáveis, responsáveis pelo consumo ineficaz de álcali, pela diferença significativa de

abundância relativa nas madeiras, podem contribuir igualmente para as diferentes aptidões ao cozimento, particularmente, de modo negativo, no caso de *A. mangium*. As pastas das espécies de *Eucalyptus* apresentam branqueabilidade claramente superior à das outras folhosas investigadas (Tabela 2). Para o conjunto das cinco espécies, não foi possível estabelecer qualquer correlação entre o teor de lenhina residual (Tabela 1) e o consumo de dióxido de cloro no branqueamento (Tabela 2).

Tabela 1. Composição química das madeiras e pastas kraft (índice kappa 16-19).

	<i>E.</i> <i>globulus</i>	<i>E.</i> <i>urograndis</i>	<i>E.</i> <i>grandis</i>	<i>B.</i> <i>pendula</i>	<i>A.</i> <i>mangium</i>
<u>Composição das madeiras, %</u>					
Extractáveis (etanol/tolueno)	1.72	1.91	2.10	2.24	4.46
Lenhina (Klason)*	22.1	27.9	26.7	21.5	27.6
Monossacarídeos anidros neutros					
Glucose	53.4	52.1	50.9	44.5	51.7
Xilose	14.2	11.4	12.4	23.6	11.9
Ramnose	0.3	0.2	0.3	0.8	0.3
Arabinose	0.4	0.4	0.4	0.7	0.2
Manose	1.1	0.7	0.7	2.1	1.0
Galactose	1.5	1.2	1.0	0.8	0.6
Ácidos urónicos	5.8	5.8	8.5	6.4	7.5
<u>Composição das pastas, % (base madeira)</u>					
Lenhina (Klason)*	1.3	1.0	1.2	1.3	2.4
Monossacarídeos anidros neutros					
Glucose	45.0	40.2	40.5	38.8	42.2
Xilose	10.6	6.8	6.6	12.4	6.7
Ramnose	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2
Arabinose	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0
Manose	0.1	0.1	0.1	0.3	0.2
Galactose	0.4	0.1	0.1	0.1	0.0
Ácidos urónicos	4.5	4.5	4.0	2.6	4.0

* Não corrigida com o teor de polifenóis.

Tabela 2. Condições de cozimento kraft (índice kappa 16-19), rendimento em pasta e consumo de ClO₂ para 90% de brancura, através de uma sequência DEDED.

Espécie	Álcali activo, % Na ₂ O /madeira	Rendimento em pasta crua, % /madeira	Consumo de ClO ₂ , %/pasta
<i>E. globulus</i>	16	55.6	4.4
<i>E. urograndis</i>	20	49.6	5.3
<i>E. grandis</i>	19	50.6	5.4
<i>B. pendula</i>	18	49.8	7.2
<i>A. mangium</i>	24	51.1	7.4

Os rendimentos em pasta (Tabela 2) variam entre cerca de 50% no caso de *E. urograndis* e *B. pendula* e 56% para *E. globulus*, evidenciando diferentes padrões de dissolução/retenção de polissacarídeos da madeira no cozimento kraft. Nas madeiras de *Eucalyptus* e *A. mangium* a quantidade de glucose dissolvida varia entre 8.4 e 11.9% (base madeira) enquanto que no caso de *B. pendula* apenas se dissolvem 5.7% (base madeira) (Tabela 1), sugerindo, em princípio, uma degradação mais acentuada da celulose naquelas primeiras espécies. No entanto, dados recentes obtidos para *E. globulus*, mostraram a dissolução de amilopectina da madeira durante o cozimento (18), sendo, assim, a perda de celulose menor do que aquela estimada pela dissolução de glucose. A xilose dissolvida representa 3.6-5.8% do peso da madeira nas espécies de *Eucalyptus* e *A. mangium* (Tabela 1), representando uma perda de xilana (base xilana inicial) de apenas cerca de 25% no *E. globulus*, 40% em *E. urograndis*, 47% em *E. grandis* e 46% em *A. mangium*. Na madeira de *B. pendula*, a quantidade de xilana dissolvida durante o cozimento representa mais do dobro do observado para as outras espécies, 11.2% (base madeira), representando 47% da xilana inicial. Embora no caso dos *Eucalyptus* a diferente extensão de remoção

de xilanas possa ser explicada pela diferente alcalinidade nos cozimentos, na globalidade das cinco madeiras investigadas não foi possível estabelecer uma relação directa entre a carga alcalina utilizada nos cozimentos e a extensão da remoção da celulose e da xilana, sugerindo a existência de factores estruturais a determinar a diferente estabilidade relativa destes polissacarídeos no cozimento kraft. De igual modo, não foi possível estabelecer qualquer relação entre a branqueabilidade das pastas e a sua composição em monossacarídeos.

Tendo como objectivo explicar a diferente aptidão ao cozimento e branqueamento, bem como os diferentes perfis de retenção de polissacarídeos, caracterizaram-se detalhadamente os componentes das cinco madeiras e respectivas pastas cruas. Adicionalmente, as pasta brancas foram submetidas à análise de extractáveis e de composição à superfície das fibras. Os resultados mais relevantes são de seguida apresentados e discutidos.

Extractáveis

Os componentes extractáveis de natureza lipofílica, foram caracterizados nas cinco madeiras, com particular detalhe no caso de *E. globulus*. As madeiras apresentam teores totais e abundâncias relativas dos diferentes componentes lipofílicos, bastante diversos (Figura 1). A madeira de *E. globulus* possui o mais baixo conteúdo de extractáveis lipofílicos, sendo estes constituídos predominantemente por ácidos gordos e esteróis; entre estes últimos, destaca-se o β -sitosterol, na forma livre, de esteres ou de glicosídeos (4,19). Entre os componentes minoritários, alguns deles identificados pela primeira vez em *E. globulus*, contam-se α - e ω -hidroxiácidos, livres ou esterificados. Os perfis e abundância relativa de componentes lipofílicos são, genericamente, semelhantes entre as diferentes espécies de *Eucalyptus*. Em *B. pendula* e *A. mangium*, predominam claramente os ácidos gordos, com teores absolutos da ordem de 4 e 10 vezes superiores, respectivamente, aos encontrados nas madeiras de *Eucalyptus*, contribuindo assim, parcialmente, para explicar, no caso de *A. mangium*, a elevada carga de alcali requerida no cozimento. Os álcoois alifáticos de cadeia longa, componentes minoritários nos *Eucalyptus* e *B. pendula*, representam a segunda classe mais abundante em *A. mangium*.

Durante o cozimento de *E. globulus*, cerca de 50% dos extractáveis lipofílicos são dissolvidos e removidos com o licor negro; cerca de 70% dos esteróis são retidos na pasta, contra apenas 30% de ácidos gordos (20). Os esteróis e ácidos gordos que acompanham a pasta para o branqueamento, são os principais responsáveis pela deposição de *pitch* na produção de pasta kraft branqueada de *E. globulus* (21) Durante o branqueamento ECF, os componentes lipofílicos, particularmente esteróis e ácidos gordos insaturados, sofrem transformações oxidativas, ficando, uma boa fracção destes retida na fibra (22,23). No entanto, devido à sua baixa abundância nas pastas cruas, relativamente aos outros componentes, a sua presença não é determinante da diferente aptidão das pastas ao branqueamento (24,25). A análise da superfície das fibras das pastas brancas das diferentes espécies por ESCA e ToF-SIMS mostra que estes extractáveis se acumulam preferencialmente à superfície

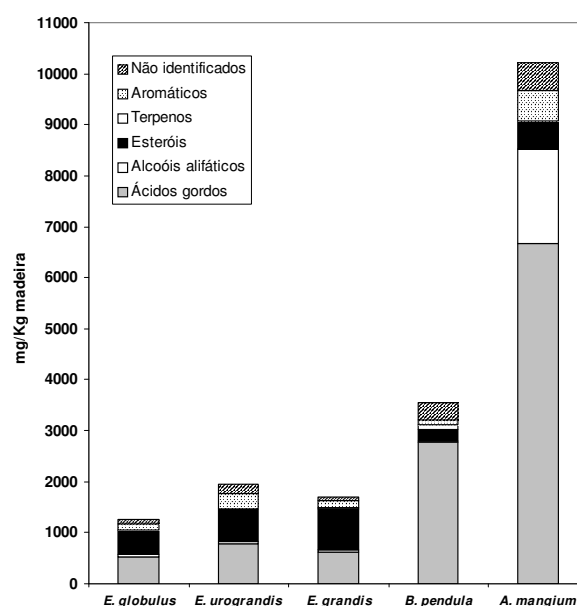


Figura 1. Abundância relativa dos diferentes tipos de compostos lipofílicos (extraídos com diclorometano) nas madeiras.

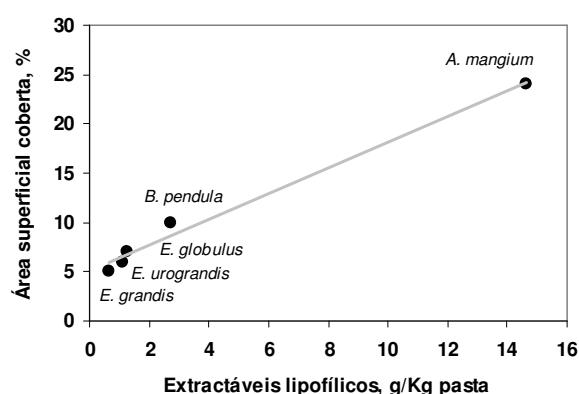


Figura 2. Relação entre a área superficial das fibras branqueadas coberta pelos extractáveis lipofílicos (determinada por ESCA), e a sua abundância relativa em massa, na pastas.

No entanto, devido à sua baixa abundância nas pastas cruas, relativamente aos outros componentes, a sua presença não é determinante da diferente aptidão das pastas ao branqueamento (24,25). A análise da superfície das fibras das pastas brancas das diferentes espécies por ESCA e ToF-SIMS mostra que estes extractáveis se acumulam preferencialmente à superfície

destas, cobrindo uma fracção muito significativa da área superficial das fibras (Figura 2) (17). A diferença de cobertura com extractáveis lipofílicos, afecta significativamente a energia de superfície da fibra, podendo induzir diferenças ao nível do comportamento electrocinético, aptidão à colagem e à impressão do papel.

Celulose

A celulose na madeira apresenta uma estrutura fibrilar onde domínios de moléculas altamente organizadas (cristalitos) alternam com zonas de menor organização molecular (celulose amorfa) (3). A reactividade da celulose pode ser afectada pela sua estrutura supramolecular, sendo as zonas amorfas mais facilmente acessíveis aos reagentes de cozimento e branqueamento do que os domínios de elevada cristalinidade das fibras.

A caracterização das celuloses das madeiras e pastas por difracção de raios X permitiu obter informação sobre a sua estrutura supramolecular (Figura 3). O grau de cristalinidade da celulose nas madeiras varia entre 63 e 68%, aumentando para 71-74% depois do cozimento kraft. Este aumento pode ser atribuído à dissolução/degradação de parte da celulose amorfa e ao aumento do nível de organização da celulose para-cristalina durante o processo de co-cristalização parcial dos cristalitos (26,27). Esta última explicação é coerente com o aumento observado da largura média dos cristalitos da madeira (4.4- 4.7 nm), para as pastas (5.4-5.9 nm)

Não foi possível, no entanto, estabelecer qualquer relação entre o grau de cristalinidade e dimensão dos cristalitos com a estabilidade relativa da celulose durante o cozimento kraft (estimada pela análise de glucose nas madeiras e pastas). Tal facto pode atribuir-se, pelo menos em parte, à presença de glucanas nas madeiras (tal como previamente evidenciado pela presença de amilopectina na madeira de *E. globulus*), que, mesmo em pequena quantidade, impossibilitam a quantificação rigorosa da celulose. Este tópico merece, claramente, ser estudado, com mais detalhe em futuras investigações.

Xilanas

As xilanas de folhosas são tipicamente constituídas por uma cadeia principal de unidades de β -D-xilopirranose unidas por ligações (1 \rightarrow 4), parcialmente substituídas em O-2 com ácido 4-O-metil- α -D-glucurónico ([GlcA-(1 \rightarrow] ou tMeGlcA) e aleatoriamente acetiladas em O-2 e/ou O-3 (3).

A análise dos produtos resultantes da metilação e hidrólise ácida das xilanas das cinco madeiras revela as características estruturais típicas de xilanas de folhosas, incluindo a presença, em todas elas, do terminal redutor constituído pelo fragmento [\rightarrow 3)- α -L-Rhap-(1 \rightarrow 2)- α -D-GalpA-(1 \rightarrow 4)-D-Xylp]. Contudo, as xilanas das três espécies de *Eucalyptus* apresentam a particularidade da presença de ácido 4-O-metil- α -D-glucurónico substituído em O-2 ([\rightarrow 2)-GlcA-(1 \rightarrow] ou sMeGlcA) com unidades de galactose ou glucose, para além de tMeGlcA. Esta especificidade estrutural, ausente nas xilanas de *B. pendula* e *A. mangium*, foi anteriormente identificada na xilana de *E. globulus* (Figura 4) (11,12). De acordo com dados obtidos por RMN de ^1H e ^{13}C , os grupos de sMeGlcA constituem pontos de ligação entre a xilana e outros polissacarídeos nas paredes celulares, nomeadamente ramnoarabinogalactanas e glucanas (11).

A contribuição dos grupos MeGlcA para a retenção da xilana durante o cozimento kraft pode ter efeitos opostos. Por um lado, um elevado grau de substituição com MeGlcA favorece a remoção das xilanas, devido à maior solubilidade de xilanas ramificadas no licor alcalino. Por outro, a substituição das unidades de xilose em O-2 com MeGlcA, pode retardar a reacção de *peeling* e a consequente eliminação gradual de unidades terminais da xilana. Se o MeGlcA estiver substituído em O-2 (sMeGlcA), como no caso das espécies de *Eucalyptus*, a ligação a outros polissacarídeos contribui, adicionalmente, para a maior estabilidade e retenção da xilana durante o cozimento kraft.

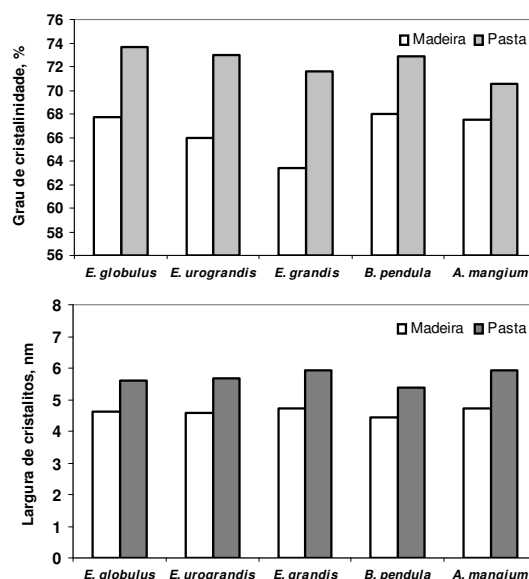


Figura 3. Grau de cristalinidade e largura média de cristalitos na celulose das madeiras e pastas kraft, determinados por difracção de raios X.

O grau de ramificação (número de grupos de ácido urónico (tMeGlcA ou sMeGlcA) por 100 unidades de xilose) varia entre 7% na *B. pendula* e 12% no *E. urograndis*. Nas espécies de *Eucalyptus* as unidades de sMeGlcA representam 25-35% do total dos grupos de ácido urónico (Figura 5). Após o cozimento, o grau de ramificação desce para 1-4%.

Uma parte significativa das unidades de sMeGlcA, em particular na xilana de *E. globulus*, resistem às condições alcalinas do processo kraft (sugerindo a manutenção de pontos de ligação entre a xilana e outros polissacarídeos na fibra) evidenciando, assim, a contribuição destes grupos para a maior retenção das xilanas de *Eucalyptus*, relativamente a *B. pendula*. Contudo, a xilana de *A. mangium*, com uma estrutura semelhante à de *B. pendula* e com um maior grau de ramificação, apresenta uma retenção na fibra da mesma ordem de *E. grandis*, sugerindo a influência de outros factores estruturais na estabilidade relativa das xilanas durante o cozimento alcalino, para além da abundância e tipo de ácidos urónicos.

As xilanas de *E. globulus*, *E. urograndis* e *A. mangium*, apresentam os valores mais elevados de peso molecular média ponderado (Mw), 28-31 kDa, (Tabela 3), enquanto que *E. grandis* e *B. pendula*, apresentam valores de 25 e 24 kDa, respectivamente. O maior peso molecular das xilanas naquelas espécies pode contribuir para a sua maior retenção na fibra (diminuindo a solubilidade, dificultando a remoção da parede celular), e, em particular, para explicar a diferença observada entre *A. mangium* e *E. grandis*, bem como a elevada remoção da xilana de *B. pendula*. Durante o cozimento, o peso molecular média das xilanas é reduzido para cerca de metade, evidenciando o impacto das reacções de *peeling* e hidrólise alcalina na sua estrutura.

Para além das características estruturais, a diferente alcalinidade utilizada nos cozimentos, contribui certamente para explicar a diferente extensão de remoção das xilanas, nomeadamente entre as espécies de *Eucalyptus*, e, em particular, a elevada retenção no caso de *E. globulus*.

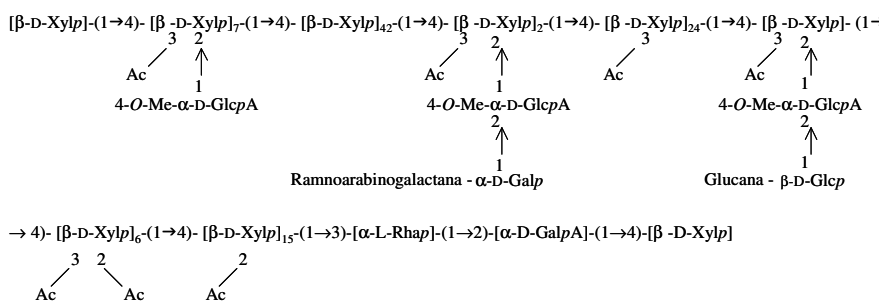


Figura 4. Estrutura proposta para a xilana de *E. globulus* (incluindo o terminal redutor constituído pelo fragmento $[\rightarrow3\text{-}\alpha\text{-L-Rhap}\text{-}(1\rightarrow2)\text{-}\alpha\text{-D-GalpA}]\text{-}(1\rightarrow4)\text{-}\beta\text{-D-Xylp}$) (11), evidenciando a presença de unidades de ácido 4-*O*-metil- α -D-glucurónico substituído em *O*-2, característica específica das xilanas de *Eucalyptus*.

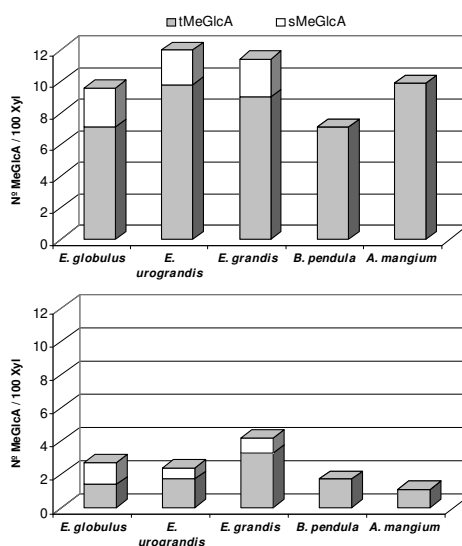


Figura 5. Abundância relativa de ácido 4-*O*-metil- α -D-glucurónico terminal (tMeGlcA) e substituído (sMeGlcA) nas xilanas extraídas das holoceluloses das madeiras e pastas kraft (índice kappa 16-19) com solução aquosa de KOH a 5%.

Tabela 3. Peso molecular médio ponderado (Mw) das xilanas extraídas das holoceluloses das madeiras e pastas kraft (índice kappa 16-19) com dimetilsulfóxido, determinado por cromatografia de permeação em gel.

Espécies	Mw, kDa	
	Madeira	Pasta kraft
<i>E. globulus</i>	31	16
<i>E. urograndis</i>	31	14
<i>E. grandis</i>	25	13
<i>B. pendula</i>	24	14
<i>A. mangium</i>	28	13

Lenhinas

As lenhinas de folhosas são sistemas macromoleculares complexos, constituídos por estruturas derivadas do seringilpropano (S), guaiacilpropano (G) e *p*-hidroxifenilpropano (H), unidas entre si por diferentes tipos de ligação C-O-C e C-C. A abundância relativa de unidades S, G e H, bem como do tipo de ligações entre elas varia significativamente de espécie para espécie, influenciando a reactividade da lenhina nos processos de cozimento e de branqueamento (3).

A lenhina de *E. globulus* apresenta uma proporção relativa de unidades S superior a 80%, valor claramente acima da média das lenhinas de folhosas (14). Nas outras espécies de *Eucalyptus* e *B. pendula*, as unidades S representam 65-70% dos monómeros constituintes da lenhina, enquanto que a lenhina de *A. mangium* possui idêntica proporção de unidades S e G (Figura 6). As unidades H encontram-se nas lenhinas das madeiras em proporção inferior a 3%. Depois do cozimento, a relação S:G diminui em todas espécies. No entanto, nas pastas de *Eucalyptus*, as unidades S continuam a predominar, enquanto que em *B. pendula* e *A. mangium* as unidades G passam a ser as mais abundantes na estrutura da lenhina residual (Figura 6).

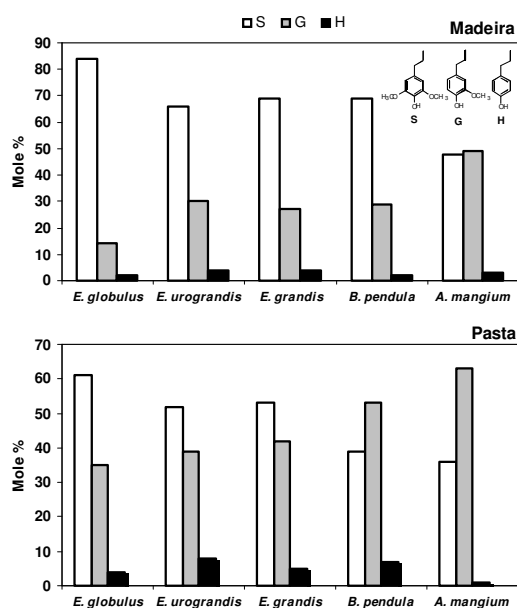


Figura 6. Abundância relativa de unidades derivadas do seringilpropano (S), guaiacilpropano (G) e *p*-hidroxifenilpropano determinada por RMN de ^{13}C nas lenhinas das madeiras e pastas kraft (índice kappa 16-19).

alcalino e o branqueamento com dióxido de cloro. Embora o baixo teor de estruturas $\beta\text{-O-4}$ de *A. mangium* seja coerente com a elevada alcalinidade necessária para o cozimento desta espécie, não é possível explicar a diferente aptidão para o cozimento das madeiras de *Eucalyptus* e *B. pendula* com base na abundância deste tipo de estruturas (Figura 8). Após o cozimento, a abundância de estruturas $\beta\text{-O-4}$ baixa significativamente. O menor decréscimo é observado para *E. globulus*, certamente devido à menor carga alcalina utilizada no cozimento desta espécie. A representação gráfica do teor de estruturas $\beta\text{-O-4}$ nas lenhinas residuais em função do consumo dióxido de cloro (Figura 9) mostra uma correlação clara entre estes dois parâmetros, evidenciando o papel destas estruturas na degradação da lenhina pelo ClO_2 e, contribuindo, assim, para explicar a maior aptidão das pastas de *Eucalyptus* ao branqueamento, face às outras folhosas, de onde se destaca pelo seu comportamento superior o *E. globulus*.

As unidades do tipo seringilo (S), devido à presença de dois grupos metoxilo nas posições 3 e 5 do anel aromático, são, genericamente, mais reactivas do que as estruturas do tipo guaiacilo (G) (apenas um grupo metoxilo em C_3). Por outro lado, a extensão das reacções de recondensação ou repolimerização da lenhina (que ocorrem quer em meio ácido quer em meio alcalino, em paralelo com a despolimerização, contribuindo para retardar a remoção da lenhina), é menor nas unidades S do que nas G devido à presença do grupo metoxilo adicional. Quando se representa graficamente a razão S:G em função da carga alcalina ou da carga de dióxido de cloro necessárias, respectivamente, para o cozimento e para o branqueamento das madeiras e pastas das cinco espécies (Figura 7), sobressai uma correlação interessante, confirmando a importância das unidades seringilo na reactividade das lenhinas. Genericamente, as espécies de *Eucalyptus*, entre as quais se destaca claramente *E. globulus*, são as mais fáceis de deslenhificar e branquear devido à elevada proporção S:G nas lenhinas das suas madeiras e pastas.

A estrutura éter alquil-arílico $\text{C}_\beta\text{-O-C}_4$ ($\beta\text{-O-4}$) representa o tipo de ligação mais abundante entre os monómeros de lenhina e, como tal, a sua clivagem constitui uma das vias mais significativas na despolimerização da lenhina durante o cozimento

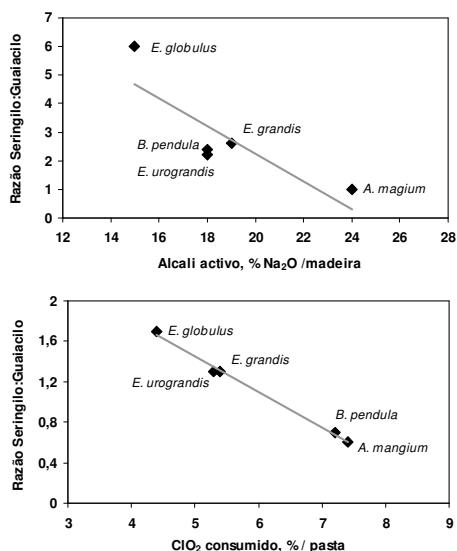


Figura 7. Relação entre a proporção relativa de unidades seringilo e guaiacilo nas lenhinas das madeiras e pastas kraft e a aptidão ao cozimento e branqueamento, respectivamente.

As unidades fenilpropanóides da lenhina, para além das ligações do tipo éter C_β-O-C₄ (β-O-4) ou C_α-O-C₄ (α-O-4) podem ligar-se a unidades aromáticas adjacentes através de outro tipo de ligações C-C ou C-O-C, formando, entre outras, estruturas do tipo β-5', β-6', 5-5', 4-O-5', genericamente designadas de “condensadas”. Este tipo de estruturas são mais resistentes à clivagem nos meios de reacção utilizados no cozimento e branqueamento do que, por exemplo, as estruturas β-O-4. A oxidação da lenhina com permanganato de potássio e análise dos produtos resultantes desta oxidação, fornece informação estrutural relevante, particularmente sobre a abundância relativa de unidades envolvidas em estruturas “condensadas” e “não condensadas”. A razão nC:C (produtos resultantes de unidades “não-condensadas” : produtos provenientes de estruturas “condensadas”) é bastante diferente entre as lenhinas das madeiras investigadas (Figura 10). As lenhinas de *Eucalyptus*, e, em particular, a de *E. globulus*, apresentam claramente menor grau de condensação do que as lenhinas das outras folhosas. A estrutura condensada mais abundante nas lenhinas de *Eucalyptus* é do tipo 4-O-5', enquanto que nas lenhinas de *B. pendula* e *A. mangium* predominam estruturas do tipo bifenilo 5-5'. Durante o cozimento kraft, o grau de condensação da lenhina residual aumenta (nC:C diminui), em parte devido à remoção preferencial de unidades não condensadas. O decréscimo de nC:C é particularmente notório na lenhina de *A. mangium*. A influência do grau de condensação da lenhina na aptidão ao cozimento e ao branqueamento é claramente evidenciada na Figura 11, onde se observa uma relação clara entre a razão nC:C e a carga de reagentes necessária no cozimento e branqueamento das cinco espécies investigadas.

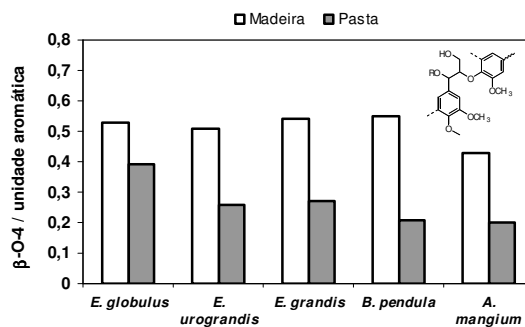


Figura 8. Abundância relativa de estrutura β-O-4 nas lenhinas das madeiras e pastas kraft (índice kappa 16-19), determinada por RMN de ¹³C.

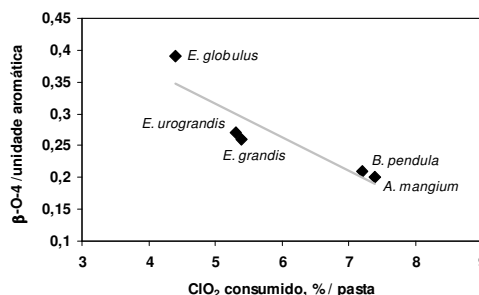


Figura 9. Relação entre a abundância relativa de estruturas β-O-4 nas lenhinas nas lenhinas residuais e a aptidão ao branqueamento das pastas (índice kappa 16-19).

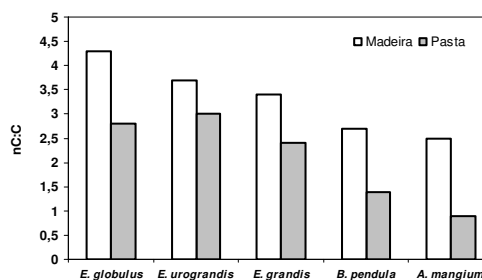


Figura 10. Razão entre “unidades não condensadas” (nC) e “unidades condensadas” (C) nas lenhinas das madeiras e pastas kraft (índice kappa 16-19).

A abundância relativa de unidades aromáticas contendo o grupo fenólico livre em C₄ foi avaliada através da análise das lenhinas por RMN de ¹H, encontrando-se valores na gama de 0.26-0.30 e 0.20-0.54 por unidade fenilpropanóide, nas lenhinas das madeiras e das pastas, respectivamente. Estas unidades são genericamente mais reactivas do que as suas homólogas eterificadas em C₄. No entanto, com excepção da lenhina da pasta de *A. mangium* que apresenta um teor de unidades fenólicas bem mais baixo do que nas outras espécies (resultado coerente com a elevada carga de ClO₂ necessária no branqueamento), não é possível estabelecer qualquer relação entre a abundância relativa destas unidades e a aptidão ao cozimento e ao branqueamento. Assim, apesar da maior reactividade das unidades fenólicas, a maior ou menor facilidade de deslenhificação ou branqueamento é determinada por outras características estruturais da lenhina, nomeadamente pelas razões S:G e nC:C e não pela abundância relativa daquelas unidades.

A massa molecular média das lenhinas isoladas por acidólise, determinada por GPC, varia entre 2,1 e 2,4 kDa para as madeiras e 1,3 e 1,8 kDa para as pastas. Apesar de ser expectável que o tamanho da macromolécula de lenhina possa influenciar a sua remoção das paredes celulares, não foi possível estabelecer, no âmbito desta investigação qualquer relação entre a massa molecular da lenhina e a facilidade de cozimento e de branqueamento das madeiras e pastas das diferentes espécies.

CONCLUSÕES

As diferentes folhosas investigadas apresentam claramente diferentes aptidões ao cozimento e ao branqueamento, demonstradas pelas diferenças de rendimento em pasta, do perfil de dissolução de polissacarídeos e das cargas necessárias de álcali e de ClO₂ no cozimento kraft e branqueamento ECF. *E. globulus* mostrou ser a espécie mais fácil de deslenhificar e de branquear. Embora a diferente abundância relativa de extractáveis, celulose, xilanas e lenhina contribuam para as diferenças observadas entre as cinco espécies investigadas, a aptidão ao cozimento e branqueamento é essencialmente determinada pelas características estruturais dos componentes macromoleculares das madeiras e pastas, em particular xilanas e lenhina. Os extractáveis, onde se destaca *E. globulus* pela sua menor abundância relativa, acumulam-se à superfície da fibra da pasta branca, podendo ser determinantes do comportamento papeleiro desta.

A diferente retenção de xilanas nas fibras durante o cozimento kraft está associada, pelo menos em parte, com a abundância e estrutura dos substituintes de ácido urónico e com a massa molecular média da xilana. A maior retenção de xilanas nas espécies de *Eucalyptus*, quando comparada com *B. pendula*, pode ser explicada pela presença de ácido 4-*O*-metil- α -D-glucurónico, ligado em *O*-2 a outros polissacarídeos na parede celular, através de unidades de galactose e de glucose. O maior rendimento em pasta observado para a espécie *E. globulus* resulta do seu baixo teor da lenhina e maior retenção da sua xilana, consequência da sua estrutura peculiar e baixa carga alcalina requerida para o cozimento.

Não é possível, com base nos resultados desta investigação, estabelecer qualquer relação entre a estrutura supramolecular da celulose das madeiras e a sua retenção relativa durante o cozimento kraft. Esta aparente falta de correlação deve-se muito, provavelmente, à dificuldade em estimar a extensão da remoção da celulose durante o cozimento com base na quantidade de glucose dissolvida, devido à interferência de glucanas, nomeadamente amilopectina, presentes nas madeiras.

A facilidade de deslenhificação kraft e de branqueamento está directamente relacionada com a proporção de unidades seringilo:guaiacilo e com o grau de condensação das lenhinas; de igual modo a aptidão ao branqueamento é determinada pela abundância relativa de estruturas do tipo β -O-4. Genericamente, as menores

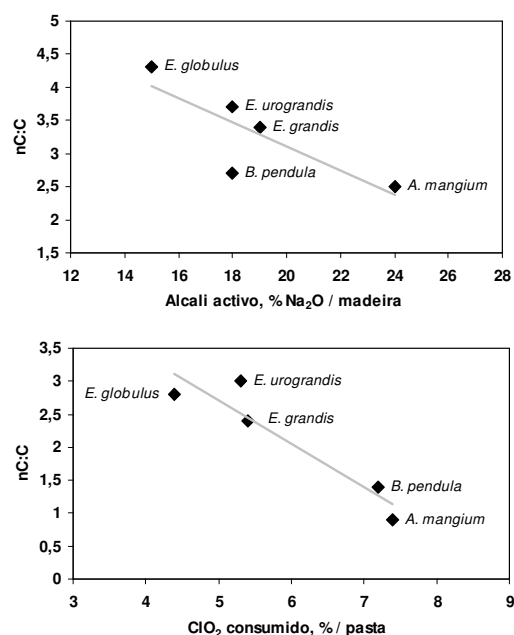


Figura 11. Relação entre a razão “unidades não condensadas”：“unidades condensadas” (nC:C) nas lenhinas das madeiras e pastas kraft e a aptidão ao cozimento e branqueamento, respectivamente.

cargas de químicos no cozimento e no branqueamento, requeridas pelas espécies de *Eucalyptus*, e, em particular por *E. globulus*, podem ser explicadas pela elevada proporção de unidades seringilo, baixo grau de condensação e superior teor de estruturas β -O-4 (particularmente nas pastas cruas) nas suas lenhinas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a todos os estudantes de pós-graduação que, directa ou indirectamente contribuíram para este trabalho, à Fundação para a Ciência e a Tecnologia e ao Fundo Social Europeu pelo suporte financeiro do projecto POCTI/46124/EQU/2002, ao RAIZ – Instituto de Investigação da Floresta e do Papel pelo fornecimento das amostras de madeira de *Eucalyptus* e pela realização dos ensaios de cozimento e branqueamento, à StoraEnso e à Kvaerner Pulp AB pelo fornecimento das amostras de madeira de *Betula pendula* e de *Acacia mangium*, respectivamente e aos colegas Bjarne Holmbom e Pedro Fardim (Abo Akademi University) pela realização das experiências de ESCA e ToF-SIMS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Hillman, D.C. (2002). Solutions. Nov:27.
- (2) Coleman, M.J. Tappi J. 1998, 81, 43.
- (3) Sjöström, E. (1981) “Wood Chemistry, Fundamentals and Applications”. Academic Press, New York, U.S.A..
- (4) Freire, C.S.R., Silvestre, A.J.D. and Pascoal Neto, C. (2002). *Holzforschung*. 56(2):143.
- (5) Coimbra, M. A., Waldron, K. W. and Selvendran, R. R. (1995). *Carbohyd. Polym.* 27:285.
- (6) Blumenkrantz, N. and Ashoe-Hansen, G. (1973) *Anal. Biochem.* 54:484.
- (7) Pascoal Neto, C., Seca, A., Fradinho, D., Coimbra, M. A., Domingues, F., Evtuguin, D., Silvestre, A. and Cavaleiro, J.A.S. (1996). *Ind. Crops Prod.* 5:189.
- (8) TAPPI Test Methods (1996), TAPPI Press, Atlanta, USA.
- (9) Browning, B. L. (1967). “Methods of Wood Chemistry” Vol II, Interscience Publishers, New York, U.S.A..
- (10) Krässig, H.A. (1993). “Cellulose. Structure, Accessibility and Reactivity”. Gordon and Breach Science Publishers, Polymer Monographs Vol. 11, Yverdon, Switzerland.
- (11) Evtuguin, D.V., Tomás, J.L., Silva, A.M.S., and Pascoal Neto. (2003) *C. Carbohyd. Res.* 338:597.
- (12) Shatalov, A.A., Evtuguin, D.V. and Pascoal Neto, C. (1999). *Carbohyd. Res.* 320:93.
- (13) Pazur, J.N. (1994). In “Carbohydrate Analysis. A practical Approach” M-F. Chaplin; J.F. Kennedy (Eds.). Oxford University Press, New York.
- (14) Evtuguin, D.V., Pascoal Neto, C., Silva, A.M.S., Domingues, P.M., Amado, F.M.L., Robert, D. and Faix, O. J. *J. Agric. Food Chem.*, 2001, 49, 4252.
- (15) Pinto, P., Evtuguin, D., Pascoal Neto, C. and Silvestre, A. J. (2002) *J. Wood Chem. Technol.* 22:93.
- (16) Pinto, P., Evtuguin, D., Pascoal Neto, C. and Silvestre, A. J. (2002) *J. Wood Chem. Technol.* 22:109.
- (17) Pascoal Neto, C., Silvestre, A.J.D., Evtuguin, D., Freire, C.S.R., Pinto, P.C.R., Santiago, A.S., Fardim, P. and Holmbom, B. (2004). *Nordic Pulp Paper Res. J.* 19(4):513.
- (18) Lisboa, S., Evtuguin, D.V., Pascoal Neto, C. and Goodfellow, B. (2005) *Carbohyd Polym.* In press.
- (19) Freire, C.S.R., Silvestre, A.J.D., Silva, A.M.S, Pascoal Neto C. and Domingues, P. (2004). *Holzforschung*. 58(5):501.
- (20) Silvestre, A.J.D, Freire, C.S.R. and Pascoal Neto, C. (2001) In “Proceedings of 7th Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and other Wood Components – Oral Presentations” p. 69-76, Belo Horizonte, Brazil.
- (21) Freire, C.S.R., Silvestre, A.J.D, Pascoal Neto, C. (2005). *J. Wood Chem. Technol.* In press.
- (22) Freire, C.S.R, Silvestre, A.J.D., Pereira, C.C.L., Pascoal Neto, C. and Cavaleiro, J.A.S. (2002). *J. Wood Chem. Technol.* 22(1):55-56.
- (23) Freire, C.S.R., Silvestre, A.J.D. and Pascoal Neto. (2003). *Holzforschung*. 57(5):503.
- (24) Pascoal Neto, C., Evtuguin, D., Furtado, F.P. and Mendes Sousa, A.P. (2002) *Ind. Eng. Chem. Res.* 41(24):6200.
- (25) Daniel, A.I.D., Evtuguin, D.V., Silvestre, A.J.D. and Pascoal Neto, C. (2004). *J. Pulp Paper Sci.* 30(4): 94.
- (26) Ioelovich, M. Ya., Treimanis, A., Klevinska, V. And Veveris, G. (1989) *Khim. Drev.* 5:10.
- (27) Stewart, C.M. and Foster, R.C. (1976). *Appita J.* 29:440.