UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

LUIZA HELENA ANTONIOSSI MANSINI

Extração de xilana de polpa kraft branqueada de Eucalipto

São Carlos 2017

LUIZA HELENA ANTONIOSSI MANSINI

Extração de xilana de polpa kraft branqueada de Eucalipto

Versão Corrigida

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração:
Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador (a): Antonio Aprigio da Silva
Curvelo

São Carlos

2017

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

Antoniossi Mansini, Luiza Helena
A288e Extração de xilana de polpa kraft branqueada de Eucalipto /
Luiza Helena Antoniossi Mansini; orientador Antonio Aprigio da
Silva Curvelo. São Carlos, 2017.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em
Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais --
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São
Paulo, 2017.

1. Xilana. 2. Hemiceluloses. 3. Polpa Celulósica.
4. Extração. 5. Isolamento. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Tecnóloga **LUIZA HELENA ANTONIOSSI MANSINI**.

Título da dissertação: "Extração de xilanas de polpa branqueada de eucalipto".

Data da defesa: 21.11.2017.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Titular **Antonio Aprigio da Silva Curvelo**
(Orientador)
(Instituto de Química de São Carlos/IQSC)

Prof. Associado **Francides Gomes da Silva Junior**
(Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz/ESALQ-USP)

Dra. **Maria Teresa Borges Pimenta Barbosa**
(Suzano Papel e Celulose)

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Associado **Luís Fernando Costa Alberto**

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, por todo apoio e carinho, ao meu namorado Luiz Otavio e sua família por toda a paciência e compreensão, ao meu irmão Luís Augusto e minha avó Aparecida por toda a ajuda e conforto nos momentos mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antonio Aprigio da Silva Curvelo pela orientação e apoio nestes anos que foram primordiais para meu crescimento profissional e pessoal.

Ao técnico Luís Ramos pela ajuda nas análises laboratoriais.

Em especial ao técnico Luisão por toda amizade, ajuda e companheirismo no dia a dia.

À técnica Marcia Dib Zambon pela ajuda nas análises cromatográficas.

Ao técnico Aldimar pela ajuda nas análises de FTIR.

Aos colegas de trabalho Bárbara, Lísias, Marcelo, Jonathan, Fabio, Beatriz, Glauco, Fernanda, Esther, Julia, Rafael, Matheus e Ylana pela amizade e ensinamentos no dia a dia no laboratório.

Aos colegas de outros laboratórios do Instituto de Química de São Carlos (IQSC) por toda a ajuda prestada.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Ao departamento de Ciência e Engenharia de Materiais e ao Instituto de Química de São Carlos (IQSC) pela oportunidade.

***“Tudo que é seu encontrará uma maneira de
chegar até você...”***
(Chico Xavier)

RESUMO

Mansini, L. H. A. **Extração de xilana de polpa kraft branqueada de Eucalipto** 105p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Este trabalho visa a valorização da fração de xilana presente na polpa kraft branqueada de eucalipto como matéria prima para a produção de xilitol e derivados de xilose. O presente estudo é dividido em dois objetivos principais. A primeira parte é dedicada ao estudo da otimização do processo de extração da xilana da polpa kraft industrial. Para fazer este estudo foi estabelecido um planejamento fatorial utilizando como variáveis a concentração da solução de hidróxido de sódio, o tempo de extração e a razão sólido/líquido (polpa/solução). A resposta empregada para avaliar a eficiência das extrações foi o rendimento de xilana extraída. A melhor condição de extração foi obtida com solução de hidróxido de sódio 14% (m/v), 180 minutos e razão sólido/líquido de 0,06, resultando em 98% de xilana extraída. Na segunda parte, estudou-se o processo de recuperação da xilana a partir das soluções de extração por técnicas de precipitação utilizando ácidos e/ou álcoois. Devido à presença de impurezas no precipitado, estudou-se também o efeito da lavagem dos mesmos. A partir da caracterização das amostras isoladas pode-se concluir que as xilanas isoladas utilizando metanol, isopropanol, ácido clorídrico e ácido nítrico apresentaram graus de pureza comparáveis à de amostras comerciais de xilana.

Palavras-chave: xilana, hemiceluloses, polpa celulósica, extração e isolamento.

ABSTRACT

Mansini, L. H. A. **Extraction of Xylan from bleached eucalyptus kraft pulp** 105p.
Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo,
São Carlos, 2017.

This work aims the extraction of xylans present in bleached eucalyptus kraft pulp. The extracted xylans can be used as raw material for the production of xylitol and xylose derivatives. The study is divided in two main objectives: The first part is dedicated to optimize the conditions to extract xylan from industrial Kraft pulps. To achieve this, a factorial planning design was established using as variables the concentration of sodium hydroxide solution, extraction time and the solid (pulp) to solution ratio.

The response to employed to evaluate the extraction efficiency was the recovery xylan yield. The best extraction condition was obtained with 14% (w/v) sodium hydroxide, 180 minutes and solid (pulp) to liquid ratio of 0.06, which lead to approximately 98% of xylan recovery yields. In the second part of this work, the recovery of the pure xylan from the aqueous solution was carried out by precipitation techniques using acids and / or alcohols. Due to the presence of impurities in the precipitates, it was also studied the effect of washing to purify the samples. From the characterization of the isolated samples it can be concluded that xylans precipitated by using methanol, isopropanol, hydrochloric acid and nitric acid, produced xylans samples with similar level of purity when compared to the commercial standard xylan.

Keywords: xylan, hemicelluloses, extraction, cellulosic pulp.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - A – Elementos constituintes da madeira de uma folhosa: A, B, C – elementos de vaso largos; D, E, F – elementos de vaso estreitos; G – traqueóides H – fibrotraqueóide; I – fibra fibriforme; J – células de parênquima radial; K – células de parênquima axial. B – Elementos constituintes da madeira de conífera: Traqueóides de lenho inicial e tardio. A – pontuações areoladas entre traqueídeos; B – pontuações areoladas entre traqueído axial e radial; C – pontuações não areoladas entre traqueído e raio parenquimático.	31
Figura 2 - Esquema simplificado da ultraestrutura da parede celular de uma fibra adulta. ML – Lamela média, P – Parede primária, S1 – Camada externa da parede secundária, S2 – camada intermédia da parede secundária, S3 – Camada interna da parede secundária, W – Camada rugosa.	32
Figura 3 - Macroestrutura da madeira.	33
Figura 4 - Representação de uma molécula de celulose.	35
Figura 5 - Estrutura da parede celular.	36
Figura 6 - Unidades de açúcares que compõem as hemiceluloses.	37
Figura 7 - Estrutura química da O-acetil-4-O-metilglicuronoxilana.	38
Figura 8 - Estrutura química da Arabinoglicuronoxilana.	38
Figura 9 - Unidades precursoras da lignina e principais núcleos aromáticos encontrados na lignina	39
Figura 10 - Estrutura sugerida para lignina de folhosas.	40
Figura 11 - Dissolução dos principais componentes durante um processo de polpação	45
Figura 12 - Polpa kraft branqueada de eucalipto.	50
Figura 13 - Fluxograma da parte experimental para extração de xilana.	54
Figura 14 - Extração da polpa celulósica com agitação mecânica.	57
Figura 15 - Polpa celulósica extraída e lavada e filtrado alcalino rico em xilanas.	57
Figura 16 - Precipitação da xilana a partir do filtrado alcalino através de neutralização com ácidos.	58
Figura 17 - Xilana isolada do filtrado alcalino.	59
Figura 18 - Gráfico que demonstra a composição química de polpas kraft branqueadas de espécies diversas.....	63
Figura 19 - Gráfico dos valores observados <i>versus</i> valores preditos do modelo do	

planejamento fatorial 2^3	66
Figura 20 - Gráfico de Pareto do planejamento fatorial 2^3	67
Figura 21 - Superfície de resposta analisando os fatores concentração (%) <i>versus</i> tempo (h) no planejamento fatorial 2^3	68
Figura 22 - Superfície de resposta analisando os fatores concentração (%) <i>versus</i> razão sólido/líquido no planejamento fatorial 2^3	69
Figura 23 - Superfície de resposta analisando os fatores tempo (h) <i>versus</i> razão sólido/líquido planejamento fatorial 2^3	69
Figura 24 - Gráfico dos valores observados <i>versus</i> valores preditos do modelo do planejamento fatorial composto central.	71
Figura 25 - Gráfico de Pareto do planejamento fatorial composto central.	71
Figura 26 - Superfície de resposta analisando os fatores tempo (h) <i>versus</i> razão sólido/líquido planejamento fatorial composto central	72
Figura 27 - Termograma da xilana comercial da bétula (Sigma Aldrich) e de eucalipto (Suzano Papel e Celulose).	82
Figura 28 - Termograma da xilana extraída do filtrado alcalino por neutralização com ácido nítrico com e sem lavagem.	83
Figura 29 - Termograma da xilana extraída do filtrado alcalino por neutralização com ácido sulfúrico com e sem lavagem.	84
Figura 30 - Termograma da xilana extraída do filtrado alcalino por neutralização com ácido clorídrico com e sem lavagem.	85
Figura 31 - Termograma da xilana extraída do filtrado alcalino por precipitação com metanol com e sem lavagem.	86
Figura 32 - Termograma da xilana extraída do filtrado alcalino por precipitação com etanol com e sem lavagem.	87
Figura 33 - Termograma da xilana extraída do filtrado alcalino por precipitação com isopropanol com e sem lavagem.	87
Figura 34 - Espectro no Infravermelho das amostras de xilanas comerciais.	89
Figura 35 - Espectro no Infravermelho das amostras obtidas por neutralização com ácido sulfúrico com lavagem e sem lavagem.	90
Figura 36 - Espectro no Infravermelho do sulfato de sódio.	91
Figura 37 - Espectros no Infravermelho das amostras obtidas por neutralização com ácido clorídrico com e sem lavagem.	92
Figura 38 - Espectro no Infravermelho das amostras, obtidas por neutralização com	

ácido nítrico.	93
Figura 39 - Espectro no Infravermelho do Nitrato de Sódio.	93
Figura 40 - Espectro no Infravermelho das amostras, obtidas por precipitação com etanol, das amostras alcalinas com e sem lavagem.	94
Figura 41 - Espectro FTIR do Hidróxido de sódio.	95
Figura 42 - Espectro no Infravermelho das amostras, obtidas por precipitação com metanol (com e sem a etapa de lavagem).	96
Figura 43 - Espectro no Infravermelho das amostras, obtidas por precipitação com isopropanol com e sem lavagem.	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição de monômeros de lignina em diferentes plantas.	41
Tabela 2 - Composição química de várias madeiras de fibra curta.	41
Tabela 3 - Fator de correção f em função do valor de p.	52
Tabela 4 - Variáveis e níveis estudados do planejamento fatorial 2^3	54
Tabela 5 - Variáveis e níveis estudados do planejamento fatorial composto central.	55
Tabela 6 - Composição química da polpa Kraft branqueada de eucalipto.	63
Tabela 7 - Rendimento das extrações do planejamento fatorial 2^3 (duplicata nos pontos centrais).	64
Tabela 8 - Rendimento das extrações do planejamento experimental composto central.	70
Tabela 9 - Concentrações de xilana do filtrado alcalino determinado por HPLC.	73
Tabela 10 - Composição química das polpas celulósicas obtidas após a extração alcalina.	76
Tabela 11 - Rendimento do isolamento e pureza das xilanas obtidas.	77
Tabela 12 - Rendimento das amostras de xilanas isoladas sem lavagem.	79
Tabela 13 - Bandas de absorção características das xilanas	89

LISTA DE GRAFÍCOS

Gráfico 1 – Quantidade de xilana (g) <i>versus</i> perda de massa (g)	74
Gráfico 2 - Rendimento e Pureza das amostras de xilanas isoladas com e sem lavagem	80

LISTA DE SIGLAS

DMSO	Dimetilssulfóxido
ASTM	American Society for Testing and Materials
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
HPLC	High performance liquid chromatography
TGA	Análise termogravimétrica
TG	Termogravimetria
FTIR	Infravermelho por transformada de Fourier

SUMÁRIO

1. MOTIVAÇÃO	27
2. INTRODUÇÃO	29
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	30
3.1 Química da madeira	30
3.1.1 Celulose	34
3.1.2 Hemiceluloses	35
3.1.2.1 Xilana	37
3.1.3 Lignina	38
3.1.4 Extrativos e inorgânicos	41
3.1.5 Madeira de Eucalipto	42
3.2 Processos de produção de polpas celulósicas	43
3.2.1 Processo kraft	44
3.3 Obtenção de Xilanas	46
3.3.1 Aplicações das xilanas e seus derivados	47
4. OBJETIVOS	49
4.1 Objetivos específicos	49
5. MATERIAIS E MÉTODOS	50
5.1 Matéria Prima	50
5.1.2 Caracterização da Matéria Prima	50
5.1.2.1 Determinação de umidade e cálculo de massa seca	50
5.1.2.2 Teor de cinzas	51
5.1.2.3 Determinação do número <i>Kappa</i> da polpa celulósica	51
5.1.2.4 Determinação do teor de polissacarídeos	52
5.1.2.5 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)	53
5.2 Planejamento Experimental	53
5.3 Caracterização do filtrado alcalino	57
5.3.1 Determinação do teor de xilana dos filtrados alcalinos	57
5.4 Isolamento das xilanas a partir do filtrado alcalino	57
5.5 Caracterização das polpas celulósicas produzidas	59
5.5.1 Determinação de teor de umidade e rendimento de extração	59
5.5.2 Determinação do teor de matéria inorgânica (cinzas)	60
5.5.3 Determinação do teor de polissacarídeos	60

5.6 Caracterização das xilanas isoladas	60
5.6.1 Determinação de teor de umidade.....	60
5.6.2 Determinação da pureza e rendimento das xilanas isoladas	60
5.6.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	61
5.6.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	62
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
6.1 Composição química da polpa kraft branqueada de eucalipto	63
6.2 Planejamento Experimental	64
6.2.1 Efeito das condições experimentais da extração de xilana	65
6.3 Caracterização do filtrado alcalino	72
6.3.1 Determinação do teor de xilanas dos filtrados alcalinos	72
6.4 Caracterização das polpas celulósicas extraídas	75
6.4.1 Determinação do teor de cinzas e teor de polissacarídeos	75
6.5 Determinação da pureza e rendimento das xilanas isoladas	76
6.6 Análise Termogravimétrica (TGA)	80
6.7 Espectroscopia da região no infravermelho (FTIR)	88
7 CONCLUSÕES	98
 REFERÊNCIAS	 100

1. MOTIVAÇÃO

Com a preocupação com as mudanças climáticas e oscilação dos preços e diminuição do estoque de petróleo, tem-se motivado a busca de novas fontes de energia para ficarmos menos dependentes de matérias primas não-renováveis, neste contexto surge a Biorrefinaria como um método de fracionamento integral da biomassa para produção e diversificação de uma gama de produtos químicos e energia (Novo, 2016).

A biomassa lenhosa é um produto agroindustrial fonte de celulose e hemiceluloses, e está disponível de maneira sustentável e em grandes quantidades no Brasil, que é atualmente o maior produtor mundial de celulose de fibra curta e o quarto produtor mundial de celulose. A celulose de fibra curta é originária do eucalipto (representa 85% da produção brasileira) e a fibra longa é proveniente de pinus (representa 15% da produção nacional) (Ibá, 2016).

Para o processamento da madeira, o processo kraft é um dos processos mais utilizados onde ocorre a deslignificação da biomassa, ou seja, remoção parcial de hemiceluloses e lignina das fibras de vegetais, as quais são posteriormente branqueadas para obtenção de uma polpa celulósica branqueada que pode ser destinada para a produção de papel ou celulose de mercado (Gandini, 2008).

A indústria de papel e celulose representa um dos setores industriais mais importantes e desenvolvidos no nosso país, de acordo com a Associação Brasileira de Celulose e Papel, estima-se que em 2016 foram produzidas 18 milhões de toneladas de polpa celulósica e 10 milhões de toneladas de papel e participação de mais de 4% da balança comercial brasileira (Ibá, 2016) , porém com a adequação do processo kraft é possível uma maior diversificação de produtos como a produção de polpas de dissolução que vem ganhando destaque no mercado devido ao seu elevado grau e teores de α -celulose podendo ser utilizada para a produção de derivados de celulose gerando uma gama imensa de produtos de alto valor agregado (Fengel e Wegener, 1984).

Para isso pode-se realizar uma etapa de extração das hemiceluloses (xilana) remanescentes das polpas celulósicas pois parte das hemiceluloses, principalmente xilana, são mantidas na polpa durante o processo kraft, devido a sua estrutura, principalmente a presença de grupos laterais de ácido 4-O-metilglucorônico que

minimizam as reações de despolimerização terminal. Em 2016 foram produzidas 540 mil toneladas de polpas de dissolução (Longue, 2007; Bracelpa, 2012).

O objetivo deste trabalho é a otimização do processo de extração de xilana das polpas celulósicas industriais com solução de hidróxido de sódio e desenvolver/propor um método de isolamento para recuperar/isolar as xilanas extraídas, permitindo seu uso para a produção de xilose e outros derivados de xilose.

2. INTRODUÇÃO

A expansão do uso de matérias-primas renováveis e biodegradáveis é altamente desejável hoje e a indústria de papel e celulose representa um dos setores industriais mais importantes e desenvolvidos no país (Laine *et al.*, 2007).

Nas últimas décadas, tem-se prestado cada vez mais atenção aos materiais constituintes das paredes celulares das plantas, pois estes possuem um grande potencial na produção de biocombustíveis (segunda geração) e de novos biomateriais de elevado valor agregado.

A celulose, o polímero mais abundante na natureza é o constituinte principal das paredes celulares das plantas (45-55%), seguindo-se as hemiceluloses (25-35%) e a lignina, um composto aromático (20-30%) (Deutschmann, 2012).

As hemiceluloses presentes nas polpas industriais são polímeros ramificados, amorfos e com menor massa molecular, quando comparado à celulose, sendo constituídos por uma mistura de xilana e glucomanana, com unidades de anidros açúcares de cinco e seis carbonos (Willfor *et al.*, 2005).

A xilana está em grande abundância nas hemiceluloses e estão presentes em todas as plantas terrestres, 15-30% em madeiras duras (folhosas) e 5-10% em madeiras moles (coníferas), são formadas por unidades de D-xilose ligadas por ligações glicosídicas β -1 $\rightarrow$ 4 na cadeia principal e diferentes carboidratos, tais como ácidos urônicos e seus derivados L-arabinose e oligossacarídeos em cadeias laterais (Kwan e Morvan, 1995).

Na polpa kraft branqueada de eucalipto, aproximadamente 15-17% de sua composição corresponde a xilana, o isolamento pode ser feito a partir de extração alcalina e posterior adição de solventes orgânicos e técnicas de precipitação e filtração (Janzon, Puls e Saake, 2006).

Visando a valorização da fração de hemiceluloses (principalmente xilana) presente na polpa kraft branqueada de eucalipto, este trabalho descreve um estudo sistemático da extração de xilana de polpas celulósicas industriais e pode ser dividido em duas partes:

1. Extração com solução de hidróxido de sódio;
2. Recuperação da xilana a partir da solução. As xilanas isoladas podem ser usadas para produzir xilose e derivados de xilose como xilitol.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Química da madeira

A madeira constitui a principal fonte de fibras papeleiras. As árvores podem ser classificadas como gimnospermas ou coníferas (*softwood*) que são consideradas mais primitivas que as angiospermas ou folhosas (*hardwoods*). No primeiro grupo destaca-se as espécies de *Pinus* e no segundo, são exemplos as espécies de *Eucalyptus*.

A madeira é um material compósito constituído por células alongadas, a maior parte delas orientadas longitudinalmente e dependendo da sua função estas células podem mudar de formato. Possuem a função de transporte de nutrientes e líquidos além de armazenamento das reservas para nutrição e principalmente são responsáveis por conferir resistência mecânica à árvore (Lisboa, 2008).

É possível encontrar três tipos de células na constituição da madeira: as células de condução, as células de suporte e as células de armazenagem (Lisboa, 2008).

Nas folhosas são denominados como vasos as células de condução e as de suporte como fibras. Nas coníferas estas células são denominadas por traqueoides (que desempenham o papel de condução e de suporte). As fibras das coníferas e das folhosas apresentam características diversas (figura 1).

Figura 1 - A – Elementos constituintes da madeira de uma folhosa: A, B, C – elementos de vaso largos; D, E, F – elementos de vaso estreitos; G – traqueóides; H – fibrotraqueóide; I – fibra fibriforme; J – células de parênquima radial; K – células de parênquima axial. **B** – Elementos constituintes da madeira de conífera: Traqueídeos de lenho inicial e tardio. A – Pontuações areoladas entre traqueídeos; B – pontuações areoladas entre traqueídeo axial e radial; C – pontuações não areoladas entre traqueóide e raio parenquimático.

Fonte: CHIMELO, (1989).

A parede celular das fibras é constituída por uma parede primária e por uma parede secundária, é uma estrutura complexa e dinâmica constituída essencialmente de polissacarídeos, proteínas, lignina, e sais minerais. (Somerville *et al.*, 2014).

A parede primária, é constituída por fibrilas de direção aleatória, de espessura fina, pouco regular e sem orientação. Por sua vez a parede secundária, possui um espessamento considerável, de 1 a 10 µm, apresenta direções bem definidas e helicoidais em várias camadas e são responsáveis pela rigidez e resistência da fibra. Entre as células encontra-se a lamela média que funciona como um elemento de aglutinador de fibras por ser uma região totalmente lignificada (Fengel e Wegener, 1984).

Figura 2 - Esquema simplificado da ultraestrutura da parede celular de uma fibra adulta. ML – Lamela média, P – Parede primária, S1 – Camada externa da parede secundária, S2 – camada intermédia da parede secundária, S3 – Camada interna da parede secundária, W – Camada rugosa.

Fonte: SJÖSTRÖM, (1981).

A parede celular da fibra tem, como base, o agrupamento das moléculas de celulose em feixes formando as fibrilas elementares, com zonas cristalinas (unidades organizadas) alternados com zonas amorfas (unidades sem organização). As fibrilas elementares, por sua vez, associam-se em microfibrilas (Lisboa, 2008).

Um conjunto de microfibrilas define as macrofibrilas que aparecem no nível acima da organização da parede celular, entre as várias macrofibrilas elementares encontra-se uma zona rica em lignina e hemiceluloses. São estas fibrilas que vão formar a parede celular das fibras em camadas (Lisboa, 2008).

Os constituintes principais das células da madeira são a celulose, as hemiceluloses e a lignina. Na madeira, a concentração de lignina é superior na lamela média (localizada entre células) e na parede primária, as hemiceluloses encontram-se concentradas na camada S1 e na parte exterior da camada S2 da parede secundária e a celulose encontra-se preferencialmente no interior da camada S2 e na S3 da parede secundária (Fujita, 1991; Sjöström, 1999). É possível encontrar na madeira complexos de lignina-hidratos de carbono, especialmente entre a lignina e as

hemiceluloses e também hemiceluloses-celulose (Johnson e Overend, 1991; Salmén e Olsson, 1998).

Existem ainda na estrutura da madeira uma série de constituintes orgânicos e inorgânicos que são genericamente chamados de extrativos e cinzas, são depositados fora da parede celular e são compostos de baixo peso molecular.

Os extrativos representam uma pequena fração da madeira (2-5%), englobam compostos do tipo: terpenos, gorduras, ceras (álcoois de maior massa molecular), ácidos e álcoois graxos, estilbenos, flavonóides, esteróis, taninos e muitos outros e apesar de se encontrar em pequenas quantidades, alguns destes extrativos ajudam a proteger as árvores de fungos e insetos desempenhando um papel bastante importante no metabolismo das árvores (Lisboa, 2008; Pereira *et al.*, 2009). Os compostos inorgânicos (determinados como cinzas) representam menos de 1% da fração da madeira e são constituídos principalmente por sais: sulfatos, oxalatos, carbonatos, fosfatos e silicatos de cálcio, potássio e magnésio (Marabezi, 2009).

A composição da madeira varia com o tipo de árvore, as folhosas normalmente apresentam maiores teores de celulose e menores quantidades de lignina que as coníferas. A constituição da madeira e as características dos seus componentes é muito importante quando se fala no processo de fabricação de polpa celulósica, podendo condicionar as características finais da polpa assim como o rendimento final do cozimento (Marques, 2014).

Do ponto de vista industrial, apenas a parte interior do tronco, o xilema, que engloba a medula, o cerne e o alburno, serve de matéria-prima para o fabrico da polpa celulósica. A casca não tem utilidade na produção de polpa para papel, podendo ser utilizada como biomassa na produção de energia (figura 3) (Carvalho, 1999; Lisboa, 2008).

Figura 3 - Macroestrutura da madeira.

Fonte: KLOCK *et al.*, 2005.

A celulose de madeira destinada à fabricação de papéis costuma ser classificada de acordo com três critérios: tipo de fibra (curta ou longa), processo de fabricação (químico, semiquímico ou mecânico) e destinação (mercado ou integrada).

A fibra curta é originária das folhosas (eucalipto, acácia, bétula, entre outras), e a longa, das coníferas (pinus, abeto, araucária etc.), assim cada fibra tem propriedades que a tornam mais adequada à fabricação de determinados tipos de papéis, papéis com maiores resistências mecânicas são produzidos a partir de celulose de fibra longa, por sua vez com as celuloses de fibra curta é possível produzir um papel com mais maciez, absorção e opacidade. Entretanto, é válido notar que, em cada gênero, diferentes espécies, e até mesmo clones diferentes em cada espécie, podem ser mais adequadas à fabricação de determinados tipos de papel (Vidal e Hora, 2014).

Existem dois tipos gerais de processos de polpação: a química e a mecânica e o tipo de processo de fabricação é um fator que determina o rendimento da madeira e a qualidade da celulose. Por fim, a celulose é denominada “integrada” quando se destina à fabricação de papel em uma planta anexa à produção do insumo, ao passo que é chamada “de mercado” quando é vendida para outros fabricantes de papel, depois de passar por processo de secagem, corte, enfardamento e distribuição (Vidal e Hora, 2014).

Estes dois grupos também diferem quimicamente em termos de teor de componentes macromoleculares, componentes esses que são a celulose, as hemiceluloses e a lignina.

3.1.1 Celulose

A celulose é um dos polissacarídeos mais abundantes na natureza, é composta de unidades de anidroglicose, conectadas por ligações β -1,4 glicosídicas resultando em macromoléculas de alta massa molar (Gurgel, 2007).

As cadeias de celulose nas paredes celulares das plantas são arranjadas compactamente, de modo que suas fibras apresentam regiões nitidamente cristalinas, o número grande de ligações de hidrogênio resulta numa forte interação entre suas moléculas, há ligações de hidrogênio em unidades de anidroglicose adjacentes

formando ligações intermoleculares e ligações intermoleculares quando há ligação entre unidades de anidroglicose de cadeias de celulose adjacentes (Marabezi, 2009).

Os grupos funcionais da cadeia de celulose responsáveis por essas interações são grupos hidroxilas, a figura 4 mostra uma representação da molécula de celulose.

Figura 4 - Representação de uma molécula de celulose.

Fonte: Adaptado de FENGEL e WEGENER, 1984.

3.1.2 Hemiceluloses

As hemiceluloses são polímeros ramificados, amorfos, de menor massa molar quando comparado à celulose e contendo diferentes açúcares precursores. Da mesma forma que a celulose, as hemiceluloses podem formar ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares (EK, Gellerstech e Henriksson, 2009). As hemiceluloses concentram-se principalmente nas camadas primária e secundária da parede celular (figura 5), no geral, enquanto a camada S3 e a parte interior da camada S2 têm grandes quantidades de celulose, a camada S1 e a parte exterior da camada S2 são relativamente ricas em hemiceluloses. Em madeiras de folhosas, como o eucalipto, por exemplo, as células de parênquima também contêm grandes quantidades de hemiceluloses (Selvedran, 1983; Taiz e Zeiger, 2004; Fengel, 1970).

As hemiceluloses estão entrelaçadas com as fibras de celulose, ajudam na ordenação e servem como meio de ligação entre as microfibrilas de celulose e as

moléculas de lignina, apresentam estrutura amorfa devido a sua configuração bidimensional causada por ramificações de cadeias (Oliveira, 2014).

Figura 5 - Estrutura da parede celular.

Fonte: Adaptado de FENGEL, 1989.

Por não possuírem regiões cristalinas, as hemiceluloses são mais susceptíveis a ataque químico que a celulose. Entretanto, devido à perda de alguns substituintes de cadeia, as hemiceluloses podem sofrer cristalização induzida pela formação de ligações de hidrogênio, dificultando desta forma, a atuação de reagentes químicos com os quais esteja em contato (Marques, 2014).

A quantidade de hemiceluloses na parede celular varia conforme a espécie da planta e são formadas por diferentes monossacarídeos, podendo ter apenas um tipo de monossacarídeo na cadeia principal (homopolímeros) ou por mais de um tipo de monossacarídeo (heteropolímero). As hemiceluloses são classificadas como xilana quando a cadeia principal é constituída por unidades de β -1,4-D-xilose, manana quando as unidades de β -1,4-D-manose constituem a cadeia principal, arabinana (unidades de α -1,5-L-arabinose) ou galactana (unidades de α -1,3-D-galactose) (Oliveira, 2014; Spiridon e Popa, 2008).

Coníferas possuem uma maior proporção de unidades de manose e galactose quando comparado às folhosas. Estas, por sua vez, apresentam uma maior proporção de unidades de xilose. A presença de grupos acetila ligados à cadeia de xilana é maior que o encontrado em coníferas (Spiridon e Popa, 2008).

As hemiceluloses são insolúveis em água, solúveis em soluções alcalinas e são facilmente hidrolisadas em meio ácido, resultando nos seus componentes monoméricos principais: pentoses (D- xilose e L-arabinose), ácidos urônicos (ácido D-glicurônico, ácido D-galacturônico e o ácido 4-O-metil-D-glicurônico) e hexoses (principalmente D-galactose, D-glicose e D-manose) (figura 6) (Marques, 2008)

Figura 6 - Unidades de açúcares que compõem as hemiceluloses.

Fonte: GRAVITIS, (1998).

3.1.2.1 Xilana

A xilana é o tipo de hemicelulose mais abundante na natureza. No caso das folhosas, grupos de ácido 4-O-metilglucurônico encontram-se ligados a unidades de xilose por ligações glicosídicas, em intervalos irregulares, muitos dos grupos hidroxilas nos carbonos 2 e 3 são substituídos por grupos O-acetil, especial atenção tem sido direcionada a estrutura O-acetil-4-O-metilglicuronoxilanas, que são as principais hemiceluloses presentes na madeira de eucalipto (figura 7) (Fengel, 1989;

Marques, 2008). Por outro lado, as xilanas presentes nas coníferas diferem das xilanas presentes nas folhosas devido à ausência de grupos acetil e pela presença de unidades de arabinofuranose ligadas glicosidicamente nas posições $\alpha(1\rightarrow3)$ à cadeia principal da xilana (figura 8) (Quaresma, 2014).

No caso da madeira de eucalipto o teor de xilana aproxima-se muito do teor de hemiceluloses, pois o eucalipto é composto principalmente por xilana (Palmeiras *et al.*, 2010). Normalmente as glicuronoxilanas apresentam um grau de polimerização entre 200 e 300 (dependendo da espécie) com massas moleculares médias de 5600-40000 e apresentam-se sob a forma amorfa, as xilanas presentes nas coníferas tem também um grau de polimerização inferior à glicuronoxilanas das folhosas, cerca de 130

A determinação de xilana é frequentemente realizada por estimativa de xilose e furfural.

Figura 7 - Estrutura química da O-acetil-4-O-metilglicuronoxilana.

Fonte: PERISSOTO, (2005).

Figura 8 - Estrutura química da Arabinoglicuronoxilana.

Fonte: PERISSOTO, (2005).

3.1.3 Lignina

A lignina é um biopolímero tridimensional composto de unidades fenilpropânicas. Confere rigidez e revestimento às fibras de celulose, interligando-se com a camada de celulose-hemiceluloses mediante contato superficial e/ou ligações

covalentes. Ela é uma substância amorfa localizada tanto na lamela média quanto nas paredes primária e secundária. Mesmo presente em quantidades menores em relação à fração celulósica, a lignina confere limitação suficiente para retardar, ou mesmo impedir completamente a atuação microbiana sobre o material (Rubin, 2008; Rossel, 2006).

A lignina também atua no transporte de água, nutrientes e metabólitos por tornar a parede celular hidrofóbica (inibe o inchamento de uma célula em água), podendo ser considerada a chave para a evolução das plantas vasculares.

A sua formação se dá pela polimerização desidrogenativa das unidades de álcoois cumarílico (unidade *p*-hidroxifenila), coniferílico (unidade guaiacila) e sinapílico (unidade siringila), sendo que os três se diferenciam com relação ao número de grupos metoxilas ($-\text{OCH}_3$) ligados ao anel aromático. Na figura 9 pode-se observar a unidade fenil-propânica e as estruturas dos principais álcoois precursores.

Figura 9 – Unidades precursoras da lignina e principais núcleos aromáticos encontrados na lignina.

Fonte: GURGEL, (2010).

A presença de diferentes unidades precursoras e o elevado número de combinações possíveis entre estas unidades faz com que a estrutura da macromolécula de lignina seja bem mais complexa que a apresentada pela celulose e pelas hemiceluloses. A figura 10 demonstra uma estrutura sugerida para lignina de madeiras de folhosas, as estruturas de outras espécies de madeira diferem principalmente no conteúdo de grupos metoxilas. Desta maneira, pode-se classificar a biomassa e suas ligninas pela razão entre suas unidades precursoras básicas (Marabezi, 2009).

Figura 10 - Estrutura sugerida para lignina de folhosas.

Fonte: PILÓ-VELOSO *et al*, 1993

A tabela 1 apresenta a composição da lignina em diferentes tipos de biomassa vegetal, expressa em termos de unidades precursoras.

Tabela 1 - Composição de monômeros de lignina em diferentes plantas.

Planta	<i>p</i>-Hidroxifenila (%)	Guaiacila (%)	Siringila (%)
Coníferas	< 5	> 95	0 – traços
Folhosas	0 – 8	25 – 50	46 – 75
Gramíneas	5 – 33	33 – 80	20 – 54

Fonte: Adaptado de EK, GELLERSTEDT e HENRIKSSON, (2009).

3.1.4 Extrativos e inorgânicos

Existem outros componentes na parede celular que possuem baixa massa molar e dentre as principais substâncias estão compostos aromáticos (fenólicos), terpenos, polissacarídeos de baixo grau de polimerização, ácidos graxos saturados e insaturados, proteínas e flavonoides. Os extrativos podem ser definidos como qualquer componente que possa ser extraído da biomassa vegetal utilizando-se um ou mais solventes neutros (Lisboa, 2008; Pereira *et al.*, 2009).

A parte inorgânica é sumariamente obtida como cinzas, os constituintes inorgânicos encontrados em maior quantidade são sais e óxidos de Ca, K e Mg seguidos de Mn e Na (Marabezi, 2009).

A remoção de extrativos é realizada para evitar os problemas que estes compostos podem causar à produção de papel e de polpa celulósica. Além disso, alguns destes compostos podem contribuir para a toxicidade dos efluentes da produção da indústria de papel e celulose (Novo, 2012)

A Tabela 2 apresenta a quantidade dos principais componentes de várias espécies de madeiras de fibra curta (*folhosas*).

Tabela 2 - Composição química de várias madeiras de fibra curta.

Componentes, % Peso da Madeira	<i>Eucalyptus</i> <i>Globulus</i>	<i>E.grandis</i> x <i>E.urophylla</i>	<i>Eucalyptus</i> <i>Grandis</i>	<i>Bétula</i> <i>Pendula</i>	<i>Acacia</i> <i>Mangium</i>
Celulose	52,2	51,4	50,2	42,4	50,7
Manana	2,4	1,4	1,4	4,2	2,0
Xilana	21,6	17,4	19,6	29,7	15,2
Hemiceluloses totais	24,0	18,8	21,0	33,9	17,2
Lignina	22,1	27,9	26,7	21,5	27,6
Extrativos	1,7	1,9	2,1	2,2	4,5

Fonte: Adaptado de PASCOAL NETO, 2004.

3.1.5 Madeira de Eucalipto

Conforme citado pela Associação Brasileira dos Produtores de Florestas Plantadas, a área de árvores plantadas para fins industriais no Brasil totalizou 7,74 milhões de hectares em 2016, aumento de 1,8% em relação a 2015. Esse total corresponde a apenas 0,9% do território brasileiro. Além das árvores plantadas, dos 851 milhões de hectares do território nacional, 66,1% estão cobertos por habitats naturais, 23,3% ocupados por pastagens, 6,2% por agricultura e 3,5% por redes de infraestrutura e áreas urbanas, os plantios de eucalipto ocupam 5,56 milhões de hectares da área de árvores plantadas no País, o que representa 71,9% do total, e estão localizados principalmente nos estados de Minas Gerais (25,2%), São Paulo (17,6%) e Mato Grosso do Sul (14,5%) os plantios de pinus ocupam 1,59 milhão de hectares e concentram-se no Paraná (42,4%) e em Santa Catarina (34,1%).

Segundo Schumacher (1995) o gênero *Eucalipto* pertence à família *Myrtaceae* (subfamília *Leptospermoidae*) e através de características fenológicas, como tipo de inflorescência, botão floral e frutos, são conhecidas mais de 650 diferentes espécies de eucaliptos. Os eucaliptos são árvores australianas e de fibra curta. A maior parte das espécies e subespécies é endêmica do continente australiano e de ilhas adjacentes.

González *et al* (2002) afirmam que a utilização do eucalipto na produção de celulose e papel, a partir dos anos 40, transformou essa árvore em uma das principais matérias-primas das indústrias do setor, em nível mundial.

Do total de 7,74 milhões de hectares de árvores plantadas no Brasil, 34% pertencem a empresas do segmento de celulose e papel, o sucesso global da indústria brasileira de base florestal é resultado da alta produtividade das árvores plantadas no País. Por exemplo, no Brasil, a área florestal necessária para a produção de 1,5 milhões de toneladas de celulose por ano é de 140 mil hectares, um quinto da área necessária na Escandinávia em 2014, o Brasil manteve mais uma vez sua liderança no ranking global de produtividade florestal. A produtividade média dos plantios brasileiros de eucalipto atingiu 39 m³/ha.ano e a produtividade dos plantios de pinus foi de 31 m³/ha.ano (Abraf, 2015).

Segundo Santos (2005), o *Eucalyptus urophylla* e seus híbridos constituem uma das principais fontes de matéria-prima da indústria brasileira de celulose, apresentam como características excelente desenvolvimento em altura, diâmetro e densidade

básica intermediária, entre as de média densidade básica (0,460 g/cm³ – *E. grandis* e *E. saligna*) e de alta densidade (acima de 0,570 g/cm³ – *E. paniculata*). De toda a produção de celulose 72% é proveniente de Eucalipto e 21% de Pinus, desta celulose produzida, 86% corresponde a produção de celulose de fibra curta que é destinada em sua grande maioria para exportação (aproximadamente 67%), 11% corresponde a fibra longa e 3% a pastas de alto rendimento que são utilizadas na produção de papel jornal e podem ser misturadas com fibra longa ou curta para dar maior resistência, tanto a celulose de fibra longa quanto as pastas de alto rendimentos são destinadas totalmente ao mercado interno (Ibá, 2016).

O Brasil é autossuficiente na fabricação de papéis para embalagens, impressão, escrever e papeis *tissue* (higiênicos) porém ainda é dependente da importação de papel imprensa, o país importa 70% do papel imprensa utilizado e 80% destas importações são supridas pelo Canadá, para produção deste tipo de papel é necessário matéria prima de fibra longa e o país não tem matéria prima suficiente para suprir esta necessidade, ademais o papel imprensa importado entra no país com isenção de imposto de importação (Ibá, 2016).

As exportações de papel e celulose são responsáveis por 4,1% do total de todas as exportações do Brasil e o custo de produção é de aproximadamente US\$ 235/tonelada, enquanto que países como Estados Unidos e China gastam quase o dobro para sua produção e isto se deve principalmente a tecnologia de clonagem bem-sucedida desenvolvida no nosso país (Ibá, 2016).

3.2 Processos de produção de polpas celulósicas

Nas indústrias de produção de polpa celulósica utilizam-se diversos processos mecânicos e químicos complexos com o principal objetivo de separar os principais componentes isolando assim o componente de interesse.

O processo químico utiliza apenas reagentes químicos e calor para remover a lignina e (parcialmente) as hemiceluloses, não havendo maiores danos mecânicos às fibras. Os processos mecânicos usam a energia mecânica para o desfibramento da madeira, promovendo quebras e danos às fibras. Esses processos consomem mais energia e resultam em um papel menos resistente (em função da quebra das fibras no processo produtivo) (Foelkel, 2007).

O processo soda foi o primeiro método químico de polpação para deslignificação da madeira, atualmente há poucas unidades que operam o processo soda no mundo produzindo polpa de folhosas e matérias primas não lenhosas. Na busca de se encontrar um substituto para o dispendioso carbonato de sódio que é empregado como o precursor do ciclo químico do processo da soda, em 1884, DAHL experimentou a adição de sulfato de sódio na fornalha de recuperação, assim com a ação da queima do licor na fornalha o sulfato foi reduzido quimicamente a sulfeto e descobriu-se que o sulfeto no licor de cozimento teve o poder de acelerar a deslignificação do material produzindo uma polpa mais resistente e esses novos tipos de papeis foram chamados de kraft, que significa forte (Klock, Andrade e Hernandez, 2013).

O processo sulfito produz polpas mais claras e polpas mais fáceis de se branquear, mas, por outro lado, apresentam resistências mecânicas cerca de 50% inferiores às das pastas de sulfato e a remoção do dióxido de enxofre é difícil e dispendioso, assim a recuperação econômica dos produtos químicos de polpação era uma necessidade para o processo kraft competir com o processo sulfito, o qual não requeria sistema de recuperação. Na década de 30 com a introdução do sistema de recuperação de TOMLINSON foi dado o grande impulso para o domínio do processo kraft, no qual a evaporação final e a queima do licor gasto foram combinados com a recuperação dos químicos e do calor numa mesma unidade do processo.

No final da década de 40 e início dos anos 50 HOWARD RAPSON desenvolveu o método branqueamento com dióxido de cloro que levou a se encontrarem níveis de alvura comparáveis aos conseguidos com polpa sulfito (Klock, Andrade e Hernandez, 2013).

3.2.1 Processo kraft

No Processo kraft, cavacos de madeira são tratados a temperaturas elevadas (150 - 170°C), durante 1-2 horas e pH entre 12-14 com um licor de cozimento constituído por sulfeto de sódio e soda caustica, neste processo os íons OH^- e HS^- atuam ocasionando a deslignificação da biomassa lenhosa, removendo parte da lignina (90-95%) e preservando as cadeias de celulose (Britt, 1964).

A lignina em solução e os produtos resultantes do Processo kraft compõem o chamado “licor negro”, que é separado e concentrado em evaporadores e em seguida

enviado para uma caldeira de recuperação, sendo utilizado como combustível para a produção de vapor e energia elétrica. (Evtuguin *et al*, 2007; Pinto *et al*, 2005).

As pastas resultantes são classificadas como não branqueadas e são caracterizadas por uma cor escura, resultante dos grupos cromóforos existentes na lignina residual formada durante o cozimento e atendendo à excelentes propriedades de resistência e fibra curta, são mais usadas para produzir papel cartão, sacos de papel ou papel de embrulho (Rydholm, 1965).

A figura 11 apresenta o gráfico que mostra a dissolução dos principais componentes durante um processo de polpação kraft.

Figura 11 - Dissolução dos principais componentes durante um processo de polpação kraft.

Fonte: LONGUE, (2007).

Para madeiras de eucalipto, a perda de hemiceluloses pode alcançar valores consideráveis, entre 50-60%, estes carboidratos apresentam baixa estabilidade em álcali e às altas temperaturas causada pelas suas baixas massas moleculares, ausência de cristalinidade e pelos elevados teores de grupos funcionais e terminais redutores. Porém, parte das hemiceluloses, principalmente a xilana, é mantida na polpa durante o processo kraft, devido a sua estrutura, principalmente a presença de grupos laterais de ácido 4-O-metilglucurônico que minimizam as reações de

despolimerização terminal. Por outro lado, parte dessa xilana deposita sobre as fibras durante o processo, aumentando sua retenção (Longue, 2007).

A próxima etapa do processo de produção de celulose é o processo de branqueamento químico, a produção da celulose convencional é feita através de um processo que utiliza o cloro, dióxido de cloro e soda cáustica, ao passo que o processo de branqueamento “Elemental Chlorine Free”, ou ECF, não utiliza o cloro elementar. Os agentes utilizados assim como a ordem na qual são utilizados determinam a sequência de branqueamento.

A partir deste ponto, a celulose branqueada pode ser destinada diretamente para as máquinas de papéis ou, ainda, para secadoras onde a celulose é então seca, moldada em folhas e cortada e, em seguida, embalada para produção da celulose de mercado (Foelkel e Barrichello, 1975; Britt, 1964; Barrichello e Brito, 1976.)

Dessa forma, a busca por diferentes métodos de remoção de hemiceluloses vem ganhando cada vez mais importância de forma que sejam destinadas para aplicações mais rentáveis.

3.3 Obtenção de Xilana

A expansão do uso de matérias-primas renováveis e biodegradáveis é altamente desejável, o interesse na obtenção de hemiceluloses, principalmente, xilana, a partir da biomassa tem se tornado cada vez mais promissor nos últimos anos.

Os métodos atualmente mais utilizados para isolamento da xilana de materiais lignocelulósicos são os tratamentos alcalinos e extração por solventes orgânicos, (Marques, 2014).

O método de extração alcalino, utilizando soluções de hidróxido de sódio ou potássio, é o mais utilizado e tem se mostrado muito eficaz, levando a elevados rendimentos de extração. O peróxido alcalino é também um agente eficaz na deslignificação e solubilização das hemiceluloses (Pan *et al.*, 1998, Sun e Sun, 2005), porém a principal desvantagem deste método é a desacetilação das hemiceluloses.

O solvente orgânico, mas utilizado na extração de holocelulose é o DMSO, (Hägglund *et al.*, 1956), apesar de ser indicado como um método vantajoso com fácil recuperação do solvente por destilação, o seu elevado custo e os riscos de manuseamento são as limitações apontadas (Kenealy *et al.*, 2007).

Todos os métodos, referidos, utilizados na separação da xilana dos materiais lignocelulósicos conduzem à obtenção de uma mistura de polissacarídeo com o agente da separação (normalmente um solvente), sendo necessário realizar a purificação das mesmas de modo a obter frações hemicelulósicas homogêneas.

A técnica de purificação mais utilizada é a que corresponde à precipitação com adição de ácidos e/ou adição de álcoois (etanol, metanol) e acetona (Peng *et al.*, 2010).

3.3.1 Aplicações da xilana e seus derivados.

Depois de extraída e isolada, a xilana apresenta características que permitem a sua utilização na produção de materiais de maior valor agregado.

O produto derivado de xilose com maior valor no mercado é, de fato, o xilitol. Na Escandinávia e em outras partes da Europa, o xilitol vem sendo amplamente utilizado há mais de 20 anos. No mercado brasileiro, enumeram-se, na área de comestíveis, as gomas de mascar, balas, confeitos, compotas, caramelos, chocolates, geléias, sobremesas e pudins, e na área de dentifrícios, os cremes dentais e as soluções para lavagem bucal, possui propriedades de anticariogenicidade e é excelente para portadores de diabetes (Mussatto e Conceição, 2002). É produzido a partir da hidrogenação catalítica da xilose a elevada pressão a partir de um catalisador de níquel (Peng *et al.*, 2010; Sjöman *et al.*, 2008).

O furfural é outro produto com uma das aplicações mais importantes das xilanas (Silva *et al.*, 1998), é produzido através da hidrólise das hemiceluloses, onde se obtém a D-xilose e posterior desidratação com perda de três moléculas de água. É material de partida na produção do álcool tetra-hidrofurfurílico, na manufatura de resinas e como intermediário na produção de fragrâncias e vitamina C.

Os oligômeros formados por unidades de xilose são denominados xilooligossacarídeos e aparecem naturalmente em vegetais, frutas, leite e mel. Uma vez que favorecem seletivamente o crescimento de *Bifidobacterium* e algumas estirpes de *Lactobacillus* são considerados prebióticos e demonstram efeitos benéficos em nível da saúde, reduzindo o crescimento de bactérias patogênicas, contribuem também para o controle do nível de amônia no sangue, redução de complicações associadas às diabetes e osteoporose (Deutschmann *et al.*, 2012). Estes compostos também demonstraram ter atividade antialérgica e antiinflamatória.

Através destes açúcares é possível a produção de bioetanol, nas últimas décadas os estudos têm sido direcionados para a produção de etanol a partir da celulose e das hemiceluloses (etanol de 2ª geração) proveniente de resíduos agrícolas e florestais, através da sacarificação e fermentação dos diferentes tipos de polissacarídeos que estão representadas na biomassa.

Relativamente às xilanas, em sua forma polimérica, ela encontra aplicações na formação de películas para embalagem e revestimentos de alimentos, dada a sua baixa permeabilidade, a sua resistência à água e flexibilidade (Hansen e Plackett, 2008). É também referida a sua utilização em cosmética, em espumas e géis à base de xilanas (Aaltonen e Jauhiainen, 2009), e na produção de surfactantes não iônicos à base de açúcares (Deutschmann *et al.*, 2012; Ebringerová *et al.*, 2000; Peng *et al.*, 2012).

4. OBJETIVOS

Visando a valorização da fração de hemiceluloses (principalmente xilanas) presente na polpa Kraft branqueada de eucalipto, este trabalho descreve um estudo sistemático da extração e isolamento de xilana de polpas celulósicas industriais.

4.1 Objetivos específicos

- Otimizar o processo de extração de hemiceluloses (xilanas) das polpas celulósicas industriais com solução de hidróxido de sódio;
- Caracterizar os produtos extraídos;
- Desenvolver/propor um método para recuperar/isolar a xilana extraída, permitindo seu uso para a produção de xilose e derivados de xilose;
- Caracterizar as xilanas isoladas.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Matéria Prima

A polpa celulósica utilizada neste trabalho foi gentilmente fornecida pela empresa Suzano Papel e Celulose, localizada no município de Limeira, São Paulo em abril de 2016 e usada como recebida (figura 12).

Figura 12 - Polpa kraft branqueada de eucalipto.

Fonte: Autoria própria

5.1.2 Caracterização da Matéria Prima

5.1.2.1 Determinação de umidade e cálculo de massa seca

Uma alíquota de aproximadamente 0,5 g de material foi colocada na termobalança, BEL Engineering “Top Ray” e após um período de 10-30 minutos (maior tempo para amostras mais úmidas), a termobalança determina diretamente a porcentagem de água no material. A partir dessa determinação, a massa seca do material foi calculada pela Equação 1.

$$M_s \text{ (g)} = M_u \times (100 - U) / 100 \quad (1)$$

Na Equação 1, M_s é a massa seca do material em gramas, M_u é a massa de material úmido em gramas e U é umidade (percentual) obtida na termobalança.

5.1.2.2 Teor de cinzas

O teor de cinzas da polpa celulósica foi determinado pelo teor de resíduos resultantes da queima completa do material conforme norma Tappi T211 om-02 modificada. Cerca de 1g de material foi colocado em um cadinho de porcelana de massa conhecida, em seguida este cadinho foi levado em mufla a uma temperatura de 525°C por um período de 4 horas com uma rampa de aquecimento de 100 °C/h em uma mufla da marca EDG, com volume interno de 4,5 L e aquecimento por resistências. O cadinho foi depois resfriado em dessecador e pesado com o resíduo. Determinou-se o conteúdo de cinzas com base na massa do resíduo relativo à massa de polpa celulósica através da equação 2.

$$\% \text{ Cinzas} = (m_1 / m_2) \times 100 \quad (2)$$

Na Equação 2, m_1 é a massa de cinzas e m_2 é a massa seca inicial do material.

5.1.2.3 Determinação do número *Kappa* da polpa celulósica

O número *Kappa* determina a quantidade de lignina residual presente na polpa celulósica, a partir do volume de uma solução de permanganato de potássio 0,1N consumida por 1 grama de polpa.

A lignina residual da polpa branqueada foi determinada conforme norma Tappi T236 om-99, a polpa úmida *in natura* (~ 5 gramas de material seco) foi desintegrada em béquer com água destilada, com a ajuda de um homogeneizador/desintegrador tipo Turrax (Marconi). A suspensão obtida foi transferida para um béquer de 1000 mL e o volume completado com água destilada até um volume total de 800 mL. Pipetou-se 100 mL de H₂SO₄ 0,4N e 100 mL de KmnO₄ 0,1N e adicionou-se a suspensão com agitação mecânica. Simultaneamente disparou-se o cronômetro e após 10 minutos adicionou-se 20 mL de KI 1N para interromper a reação. Titulou-se a mistura com solução padrão de Na₂S₂O₃ 0,1N utilizando uma solução de 0,2% de amido como indicador. Realizou-se uma prova em branco nas mesmas condições. O número *Kappa* foi calculado pelas equações 3 e 4 e a porcentagem de lignina residual pela equação 5.

$$K = p \times f / m \quad (3)$$

$$p = (b - a) \times N / 0.1 \quad (4)$$

$$L_R (\%) = K \times 0.15 \quad (5)$$

Onde:

K = número *Kappa*.

p = quantidade de permanganato de potássio 0,1 N consumido (mL).

f = fator de correção.

m = massa da amostra seca (g).

b = quantidade de tiosulfato de sódio consumida na determinação do branco (mL).

a = quantidade de tiosulfato consumida na reação (mL).

N = normalidade do tiosulfato de sódio.

L_R = porcentagem de lignina residual

Tabela 3 - Fator de correção f em função de do valor de p .

Vl	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0,916	0,918	0,920	0,920	0,924	0,926	0,928	0,931	0,933	0,935
20	0,937	0,939	0,941	0,941	0,945	0,947	0,949	0,952	0,954	0,956
30	0,958	0,960	0,962	0,962	0,966	0,968	0,970	0,973	0,975	0,977
40	0,979	0,981	0,983	0,983	0,987	0,989	0,991	0,994	0,996	0,998
50	1,000	1,002	1,004	1,004	1,009	1,011	1,013	1,015	1,017	1,019
60	1,022	1,024	1,026	1,026	1,030	1,033	1,035	1,037	1,039	1,042
70	1,044	1,046	1,048	1,048	1,052	1,055	1,057	1,059	1,061	1,064
80	1,066	1,068	1,070	1,070	1,075	1,077	1,079	1,081	1,083	1,086

5.1.2.4 Determinação do teor de polissacarídeos

A determinação do teor de polissacarídeos foi realizada a partir das condições empregadas no método de hidrólise e solubilização da celulose e hemiceluloses em ácido sulfúrico. Este método é tratado genericamente como método Klason.

Devido a nossa matéria prima se tratar de polpas celulósicas branqueadas, o método Klason não é adequado para determinação de ligninas assim, foi realizado

apenas para determinação dos teores de açúcares através do licor resultante da reação, as ligninas residuais foram determinadas pelo método *Kappa*, descrito anteriormente no item 5.1.2.3.

O método de lignina Klason é descrito pela norma TAPPI 222 om-22, mas nesse trabalho utilizamos o método modificado como descrito por (Novo, 2012).

5.1.2.5 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

O teor de polissacarídeos foi determinado por análise cromatográfica do filtrado obtido do método Klason, através da detecção dos seguintes compostos hidrolisados: celobiose, glicose, xilose, arabinose, ácido acético, furfural e hidroximetilfurfural. A solução contendo o hidrolisado foi submetida à filtração em membranas de 0,45 µm.

Os açúcares e seus produtos de degradação foram determinados utilizando um cromatógrafo da marca Shimadzu com detector de índice de refração RID-20A e coluna Animex HPX 87H (300 x 7,8 mm, Bio-RAD), usando solução de ácido sulfúrico (0,005 mol/L) como eluente, o fluxo que o eluente foi bombeado para o sistema foi de 0,6 mL/min, a temperatura do forno a qual a coluna foi fixada foi mantida a 45 °C, e a pressão da bomba (LC - 20^a - Shimadzu) foi de 80 kgf/cm² e o volume da amostra injetada foi de 20 µm.

O software utilizado para tratamentos de dados foi o CLASS-LCD da Shimadzu.

O teor de celulose foi calculado a partir das concentrações de glicose, ácido fórmico, e hidroximetilfurfural utilizando fatores de conversão 0,90, 3,52 e 1,286, respectivamente. O teor de xilana foi calculado a partir das concentrações de xilose, arabinose, ácido acético e furfural utilizando fatores de conversão, 0,88, 0,88, 0,72, e 1,38, respectivamente.

5.2 Planejamento Experimental

Para o desenvolvimento da pesquisa, definir um problema a ser estudado e a maneira de abordá-lo é uma etapa importante.

Nesse contexto, a Quimiometria entra como um método de planejamento inicial e no desenvolvimento do projeto de maneira mais rápida e econômica pois as técnicas de planejamento experimental oferecidos pela estatística auxiliam a montar um conjunto de experimentos que nos permitem variar todos os fatores ao mesmo tempo

para uma ou mais respostas em um número adequado de experimentos (Barros e Neto, 2001).

Após a caracterização da matéria prima, para otimizar a extração de xilana da polpa kraft branqueada de eucalipto foi realizado uma sequência de etapas demonstradas no fluxograma a seguir (figura 13).

Fonte: Autoria própria.

Para extração foi utilizado um planejamento fatorial com três fatores: (concentração da solução de hidróxido de sódio, tempo de extração e razão sólido/líquido (polpa / solução alcalina) em dois níveis. A matriz de experimentos é mostrada na tabela 4.

Tabela 4 - Variáveis e níveis estudados do planejamento fatorial 2³.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Tempo (minutos)	60	120	180
Concentração de NaOH (%)	2	8	14
Razão sólido/líquido	0,04	0,05	0,06

Fonte: Autoria própria.

Selecionadas as variáveis, a partir dos resultados obtidos realizou-se um planejamento fatorial composto central 2² + ponto central (PC) + estrela (tabela 5).

Neste tipo de planejamento, existem dois parâmetros importantes: a distância α a partir do centro do planejamento até os pontos axiais e os números de pontos centrais. O parâmetro α é chamado rotabilidade, é importante para o modelo de segunda ordem fornecer previsões, através da região de interesse e que tenham uma variância estável nos pontos de interesse das variáveis dependentes.

A variável concentração NaOH 14% (m/v) foi escolhida para se manter constante neste planejamento pois ela se apresentou uma variável com grande influência e interação com outras variáveis no planejamento anterior.

Tabela 5 - Variáveis e níveis estudados do planejamento fatorial composto central.

Variáveis	Níveis				
	- 1,41	-1	0	+1	+1,41
Tempo (minutos)	35	60	120	180	205
Razão sólido/líquido	0,036	0,04	0,05	0,06	0,064

Fonte: Autoria própria.

Todos os ensaios foram iniciados com a análise de umidade da polpa descrita no item 5.1.2.1, seguindo-se de pesagem (base massa seca) dependendo da razão sólido/líquido empregado nos experimentos. As polpas pesadas foram colocadas em um béquer (2000 mL de capacidade), seguindo-se a adição de 1000 mL de solução de hidróxido de sódio e acionado o motor do agitador mecânico digital (AM-20 – Gehaka), com velocidade ajustada de aproximadamente 900 rpm. Os experimentos de extração da polpa celulósica foram realizados em temperatura ambiente (25°C) variando-se o tempo de extração e concentração da solução de hidróxido de sódio (m/v), conforme o planejamento experimental. (Figura 14).

Após a etapa de extração foi realizada uma filtração à pressão reduzida para separar a polpa extraída do filtrado alcalino rico em xilanas. Foram realizadas lavagens sucessivas na polpa alcalina com água até pH neutro (~7) recorrendo-se igualmente à filtração à pressão reduzida para extrair as xilanas remanescentes na polpa e se evitar perda das mesmas. Em seguida, a polpa foi deixada secar em estufa a 40°C, até à obtenção de massa constante. Tendo em vista o cálculo do rendimento da extração, a partir de uma amostra desta polpa (seca) foi feita a determinação do teor de umidade, conforme descrito no item 5.1.2.1 e a análise do teor de polissacarídeos conforme item 5.1.2.5.

Figura 14 - Extração da polpa celulósica com agitação mecânica.

Fonte: Autoria própria.

Os filtrados alcalinos ricos em xilana (figura 15) foram analisados quanto ao teor de xilana através de sua conversão a xilose promovida por hidrólise ácida e quantificadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). A partir destas mesmas soluções extraídas, foram realizados métodos para o isolamento da xilana, visando seu uso para produção de xilose e derivados de xilose.

Figura 15 - Polpa celulósica extraída e lavada e filtrado alcalino rico em xilana.

Fonte: Autoria própria.

5.3 Caracterização do filtrado alcalino

5.3.1 Determinação do teor de xilana dos filtrados alcalinos

Para a análise do filtrado alcalino foi realizada hidrólise ácida nas frações extraídas e quantificação por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

Após a neutralização das alíquotas dos filtrados alcalinos utilizou-se na reação de hidrólise uma proporção de 1:10 licor/solução 4% de H_2SO_4 (m/m) e foram autoclavados a 121°C , durante 1 hora, os produtos resultantes foram determinados por HPLC. O teor de xilana foi calculado a partir das concentrações de xilose e furfural utilizando fatores de conversão, 0,88 e 1,38, respectivamente.

5.4 Isolamento das xilanas a partir do filtrado alcalino

Com vista ao isolamento das xilanas existentes no filtrado obtido na etapa da extração, foi realizado o tratamento por neutralização com ácidos e precipitações com álcoois.

No método com adição de ácidos, foram utilizados os ácidos sulfúrico (SigmaAldrich, 96%), ácido nítrico (Synth, 65%) e ácido clorídrico (Synth, 37%). Os ácidos foram adicionados até a neutralização da solução pH ~7. O valor do pH foi monitorado por pHmetro QX 1500 da marca Qualxtron e a uma placa de agitação da marca Fisatom (figura 16)

A utilização de álcoois para a precipitação das xilanas existentes no filtrado alcalino foi realizada com os seguintes álcoois: etanol, metanol e isopropanol, nas mesmas condições de agitação referidas anteriormente, permanecendo a solução alcalina. Os álcoois utilizados foram: Etanol >99,8%, Metanol >99,8%, e Isopropanol >99,8% todos da marca Synth. Para a precipitação de 100 mL do filtrado alcalino foram adicionados 50 mL de álcool.

Figura 16 - Precipitação das xilanas a partir do filtrado alcalino através de neutralização com ácidos.

Fonte: Autoria própria.

Em ambos os casos ocorreu a formação de um precipitado, o qual foi separado por centrifugação utilizando uma centrífuga da marca Eppendorf a 4400 rpm por 40 minutos.

Desta operação resultou um precipitado de xilana com sais e/ou hidróxido de sódio e um sobrenadante. Para purificação do precipitado rico em xilanas foram realizados processos de lavagens diferenciados para cada isolamento dependendo do tipo de ácido ou álcool utilizado.

No caso da adição dos ácidos nítrico e clorídrico para neutralização adotou-se o seguinte procedimento:

- a) Lavagem por três vezes com metanol (Synth >99,8%), intercaladas com centrifugação durante 15 min a 4400 rpm, retirando-se o líquido sobrenadante.

Os sais nitrato de sódio e cloreto de sódio formados respectivamente da reação de neutralização do filtrado alcalino possuem maior solubilidade em metanol por este motivo ele foi escolhido para a lavagem do precipitado afim de arrastar as impurezas e purificar o precipitado rico em xilanas.

Na neutralização com ácido sulfúrico a lavagem do precipitado para retirada das impurezas foi realizada como descrito no item (a) porém com a utilização de água para lavagem, pois o sal formado na reação da neutralização sulfato de sódio não é solúvel em álcoois assim dificultando a purificação do precipitado.

No caso das amostras precipitadas com álcoois etanol e metanol o precipitado permaneceu alcalino e foi lavado diversas vezes com seu próprio álcool respectivo realizando-se o passo descrito em (a) até pH neutro (~ 7), a variação do pH das águas de lavagem foi seguida com um medidor de pH QX 1500 da marca Qualxtron.

Nas amostras precipitadas com isopropanol não foi observado uma precipitação total das xilanas por este motivo neutralizou-se a amostra com ácido clorídrico, depois, realizou-se o passo descrito em (a).

Por fim, todos os precipitados obtidos foram deixados a secar ao ar ou na estufa a 40°C , até massa constante (figura 17). Após a secagem, procedeu-se à caracterização do material sendo possível calcular o rendimento e a pureza das xilanas.

Quanto ao sobrenadante recolhido no tratamento do filtrado, este foi pesado e guardado para estudos posteriores.

Figura 17 - Xilana isolada do filtrado alcalino.

Fonte: Autoria própria.

5.5 Caracterização das polpas celulósicas produzidas

5.5.1 Determinação de teor de umidade e rendimento de extração

Foi realizada a determinação do teor de umidade das polpas celulósicas extraídas conforme descrito anteriormente pelo item 5.1.2.1.

Para calcular a porcentagem de xilanas extraídas em cada experimento, a perda de massa seca para cada extração foi considerada e utilizada a equação 6. A validade da equação 6 pressupõe que somente as xilanas são removidas nos experimentos de extração.

$$\% \text{ xilana} = (m_i - m_f) / (m_i \times t_p) \times 100 \quad (6)$$

Onde:

%_{xilana}: porcentagem de xilanas extraídas;

m_i: massa inicial de polpa em gramas;

m_f: massa final de polpa em gramas;

t_p: Corresponde ao valor de xilana da polpa inicial em porcentagem.

5.5.2 Determinação do teor de matéria inorgânica (cinzas)

Os teores de matéria inorgânica nas polpas foram determinados através do teor de resíduos resultantes da queima completa do material, descrito através do item 5.1.2.2.

5.5.3 Determinação do teor de polissacarídeos

O teor de polissacarídeos nas polpas de dissolução obtidas foi determinado como descrito pelo item 5.1.2.4, o objetivo desta análise foi observar as mudanças na caracterização química do material após as extrações frente aos valores de holocelulose.

5.6 Caracterização das xilanas isoladas

5.6.1 Determinação de teor de umidade

Foi realizada a determinação do teor de umidade das xilanas isoladas conforme descrito anteriormente pelo item 5.1.2.1

5.6.2 Determinação da pureza e rendimento das xilanas isoladas

Foi possível calcular a pureza do precipitado através da equação 7, onde foi considerado a quantidade da matéria orgânica em gramas e a massa seca do material

isolado em gramas (m_s). É importante ressaltar que a validade desta equação pressupõe que toda a matéria orgânica seja xilana.

$$\text{Pureza (\%)} = (m_{\text{matéria orgânica}} / m_s) \times 100 \quad (7)$$

O rendimento, que a par do grau de pureza permite avaliar qual o método de isolamento e purificação das xilanas mais apropriado é dado pela equação 8.

$$\text{Rendimento (\%)} = (m_s / m_{\text{xilana extraída}}) \times 100 \quad (8)$$

Sendo a massa de xilana extraída correspondente à massa obtida na fase de extração e m_s a massa seca do material isolado em gramas.

É importante referir que nas várias etapas do processamento do precipitado, principalmente durante as lavagens, há perdas irreversíveis de sólidos que podem afetar o rendimento final.

5.6.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma das técnicas termoanalíticas onde é medida a perda de massa da amostra em função do tempo ou em função da temperatura, com isso fornece informações sobre o conteúdo dos componentes voláteis e sobre o comportamento de decomposição e conteúdo de cinzas do material. Foram realizadas em um equipamento SHIMADZU TA-50WSI com módulo TGA 50, porta amostra de platina, razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sob fluxo de atmosfera de ar sintético ($\text{Ar sintético (20\% O}_2 + 80\% \text{N}_2 \text{ 99,997\%)}$) de 50 mL/min , num intervalo de temperatura ambiente a 800°C . Foram pesadas aproximadamente 5 mg das amostras e analisadas as amostras de xilanas isoladas purificadas com lavagens e xilanas apenas isoladas sem nenhum tipo lavagem para a purificação. Assim, foi possível analisar o teor de matéria orgânica e inorgânica (impurezas) que havia no material, bem como o método de isolamento e purificação das xilanas mais apropriado.

Para comparação realizou-se também a análise termogravimétrica da xilana comercial Sigma-Aldrich (extraída da madeira de bétula, contendo no mínimo 90% de resíduos de xilose) e da xilana da empresa Suzano Papel e Celulose.

5.6.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) é uma técnica de grande importância na análise orgânica qualitativa e quantitativa, sendo muito utilizada na área de química de produtos naturais, síntese e transformações orgânicas.

Os espectros são obtidos a partir da interação entre as moléculas e o campo elétrico de radiação incidente, esta interação ocorre através das vibrações moleculares que podem ser axiais e angulares, podendo ser simétricas ou assimétricas.

A espectroscopia na região do infravermelho e demais métodos espectroscópicos modernos constituem hoje os principais recursos para a identificação e elucidação estrutural de substâncias orgânicas.

Foi realizada a análise por espectroscopia FTIR das xilanas comercial da Sigma-Aldrich (extraída da madeira de bétula), xilana da empresa Suzano Papel e Celulose e das xilanas isoladas e precipitadas do filtrado alcalino extraído da polpa kraft branqueada de eucalipto.

As amostras de xilana foram previamente secas, preparadas como pastilhas de KBr e compactadas a $10\text{--}12\text{ Kgf.cm}^{-2}$ sob pressão reduzida. Os espectros das xilanas foram obtidos na região de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ em um espectrofotômetro marca BOMEN – MB, a partir de pastilhas de KBr (1mg amostra para 100 mg KBr).

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Composição química da polpa kraft branqueada de eucalipto

A tabela 6 demonstra a composição química da polpa kraft branqueada de eucalipto.

Tabela 6 - Composição química da polpa kraft branqueada de eucalipto.

Componentes da Biomassa	Teor (%)
Celulose	76,4 ± 2,06
Xilana	16,9 ± 0,06
Lignina	0,2 ± 0,02
Cinzas	0,32 ± 0,9
Total	93,82 ± 0,9

Fonte: Autoria Própria.

O teor de umidade das amostras foi de ~6,8%, e como se pode constatar, as polpas celulósicas são essencialmente constituídas por matéria orgânica (teor de cinzas <1%), com um teor de xilana de cerca de 17%, valor que se encontra dentro dos limites referidos na literatura para este tipo de polpa (figura 18).

Figura 18 - Gráfico que demonstra a composição química de polpas kraft branqueadas de espécies diversas.

Fonte: PASCOAL NETO *et al.*, 2004.

6.2 Planejamento Experimental

Para calcular a porcentagem de xilana extraída em cada experimento, a perda de massa para cada extração foi considerada e utilizada a equação 6 para se encontrar o rendimento de extração. A tabela 7 apresenta o rendimento das extrações em cada experimento do planejamento fatorial completo (2^3 com duplicata no ponto central).

Tabela 7- Rendimento das extrações do planejamento fatorial completo 2^3 .

Experimento	Tempo (minutos)	Concentração (%)	Razão (sólido/líquido)	Xilana extraída (%)
1	60	2	0,04	21,95
2	180	2	0,04	16,83
3	60	14	0,04	76,85
4	180	14	0,04	83,94
5	60	2	0,06	13,00
6	180	2	0,06	16,93
7	60	14	0,06	89,44
8	180	14	0,06	97,94
9 (C)	120	8	0,05	49,04
10 (C)	120	8	0,05	52,22

Fonte Autoria própria.

Analisando os resultados é possível observar que o experimento 8 levou ao maior rendimento de extração de xilana com 97,94%. Neste estudo observou-se a influência que o tempo de extração, a concentração da solução de NaOH (m/v) e a razão sólido/líquido exercem sobre o rendimento de hemiceluloses extraídas da polpa kraft branqueada de eucalipto. A concentração tem grande influência na extração de xilana, mas quando realizamos uma extração utilizando uma solução com concentração menor de NaOH (m/v) observamos que o tempo de reação é uma variável importante, pelo fato da concentração da solução ser baixa, quanto maior o tempo de interação com o material maiores os rendimentos de extração. Entretanto quando utilizamos uma solução com concentração maior, a interação com a variável razão sólido/líquido exerce uma grande influência, com a concentração elevada, a razão sólido/líquido promove resultados significativos mesmo estando em contato com a polpa celulósica por um tempo menor. O melhor rendimento de extração de xilana foi obtido utilizando-se NaOH 14% (m/v), 180 minutos e razão sólido/líquido de 0,06.

6.2.1 Efeito das condições experimentais da extração de hemiceluloses

A análise estatística do planejamento experimental para os experimentos realizados na polpa kraft branqueada de eucalipto foram feitas utilizando o *Software Statistica 7.0*. A análise mostrou que a concentração da solução de hidróxido de sódio tem maior importância na extração do material.

Para análise dos dados de extração da polpa celulósica foi proposto um modelo polinomial que descreve a quantidade de xilana extraída em função das condições de tratamento. O modelo polinomial é mostrado na Equação 9.

$$\%_{\text{XI}}: 0,39 - 0,076t + 1,45c - 6,28r + 0,34tc + 1,32tr + 73,10cr \quad (9)$$

Na Equação 9, 0,39 0,076, 1,45, 6,28, 0,34, 1,32 e 73,10 são os coeficientes da regressão obtidos através do ajuste dos dados experimentais. Temos que t corresponde a tempo de extração, c a concentração de solução utilizada e r é a razão sólido/líquido, tc é interação do tempo com a concentração, tr é a interação do fator tempo com a razão sólido/líquido e cr é a interação dos fatores concentração e razão sólido/líquido.

A Figura 19 demonstra a relação entre os valores preditos pela Equação 9 e os valores de extração obtidos experimentalmente.

Figura 19 - Gráfico dos valores observados *versus* valores preditos do modelo do planejamento fatorial 2^3 .

Fonte: Autoria Própria.

Uma vez que os desvios-padrão dos parâmetros foram menores que os próprios, os dados estão muito próximos da linha reta, caracterizando um ajuste satisfatório do modelo. Por outro lado, se os desvios-padrão forem maiores que os próprios, os dados estarão longe da linha reta, caracterizando um ajuste insatisfatório.

Verifica-se que o modelo pode ser usado para fins preditivos, uma vez que o mesmo apresentou um coeficiente de correlação de 0,99 mostrando que o modelo foi bem ajustado para estas variáveis, sendo este estatisticamente significativo.

O diagrama de Pareto (figura 20) apresenta de forma rápida e clara os efeitos que são estatisticamente importantes. A linha em vermelho ($p=0,05$) indica o limite de significância estatística da variável para o modelo. Os valores indicados na frente de cada retângulo são os valores da estatística do teste

Figura 20 - Gráfico de Pareto do planejamento fatorial 2^3 .

Fonte: Autoria Própria.

A concentração da solução de hidróxido de sódio utilizada na extração é a variável mais significativa e o efeito do conjunto concentração e razão demonstram valores significantes na extração de xilana, o tempo demonstra pouca significância quando comparado com a concentração.

Como se deseja determinar o ponto ótimo, deve-se procurar uma estratégia eficiente de encontrar as condições operacionais ideais que levem a isso. Portanto, a primeira etapa do método de superfície de resposta consiste na determinação de uma equação que represente de forma aproximada o relacionamento existente entre as variáveis do experimento. No modelo matemático referente ao planejamento 2^3 , pode-se observar que a variável concentração e sua interação com a variável razão sólido/líquido apresentam grande influência nos experimentos, assim nas proximidades do ponto ótimo mesmo para pequenas regiões da superfície, na maioria das vezes a curvatura é mais acentuada.

Os gráficos de superfícies de respostas fornecem uma análise da tendência da resposta da variável dependente, com cada linha tendo um mesmo valor da variável de resposta. Quando estas linhas não apresentam curvatura, pode-se dizer que não há efeito de interação entre as variáveis colocadas nos eixos. Podemos observar que a extração de xilana é maior no nível superior quando analisamos a variável

concentração com outra variável. É possível observar também que o gráfico de superfície de resposta do variável tempo *versus* razão sólido/líquido não apresenta curvatura entre as linhas o que demonstra que não há efeito de interação entre estas variáveis.

Os gráficos de superfície de respostas podem ser observados nas figuras 21,22 e 23.

Figura 21 - Superfície de resposta analisando os fatores concentração (%) *versus* tempo (h) no planejamento fatorial 2³.

Fonte: Autoria Própria.

Figura 22 - Superfície de resposta analisando os fatores concentração (%) *versus* razão sólido/líquido no planejamento fatorial 2^3 .

Fonte: Autoria Própria.

Figura 23 - Superfície de resposta analisando os fatores tempo (h) *versus* razão sólido/líquido no planejamento fatorial 2^3 .

Fonte: Autoria Própria.

Uma vez que variável concentração NaOH 14% (m/v) foi a que apresentou maior influência que as outras variáveis no planejamento 2^3 , esta variável foi escolhida para se manter constante no planejamento composto central 2^2 + ponto central (PC) + estrela. A Tabela 8 apresenta as respostas obtidas para os seguintes experimentos.

Tabela 8 - Rendimento das extrações do planejamento experimental composto central.

Experimento	Tempo (minutos)	Razão solido (polpa/líquido)	Xilana extraída (%)
1	60	0,04	76,85
2	60	0,06	89,44
3	180	0,04	83,94
4	180	0,06	97,94
5	35	0,05	77,58
6	205	0,05	87,86
7	120	0,036	79,10
8	120	0,064	92,86
9 (C)	120	0,05	64,00
10 (C)	120	0,05	64,76

Fonte: Autoria própria.

Analisando os resultados é possível observar que os experimentos apresentaram altos rendimento de extração de xilana, tanto no planejamento fatorial 2^3 (tabela 7) como no planejamento experimental composto central (tabela 8). Podemos observar que o experimento 4 mostrou maior rendimento de extração de xilana com 97,94%.

A partir da análise estatística do planejamento composto central foi possível verificar que o modelo se mostrou significativo com um coeficiente de correlação de 0,96 podendo ser usado para fins preditivos como demonstrado na figura 24.

Figura 24 - Gráfico dos valores observados *versus* valores preditos do modelo do planejamento fatorial composto central.

Fonte: Autoria Própria.

A figura 25 apresenta o gráfico de Pareto e a partir dela podemos observar que, mantendo-se fixa e elevada a concentração de hidróxido de sódio, tanta a razão (solido/líquido) quanto o tempo e suas interações exercem influência sobre o rendimento de xilana extraída da polpa kraft branqueada de eucalipto.

Figura 25 - Gráfico de Pareto do planejamento fatorial composto central.

Fonte: Autoria Própria.

O gráfico de superfície de resposta é apresentado na figura 26 e revela uma curvatura acentuada demonstrando que há efeito de interação entre as variáveis razão (sólido/líquido) e tempo (h) quando se mantém a concentração 14% (m/v) constante no planejamento.

Figura 26 - Superfície de resposta analisando os fatores tempo (h) *versus* razão sólido/líquido planejamento fatorial composto central.

Fonte: Autoria Própria.

6.3 Caracterização do filtrado alcalino

6.3.1 Determinação do teor de xilana dos filtrados alcalinos

Para a análise do filtrado alcalino foi realizada hidrólise ácida nas frações extraídas e os açúcares liberados foram quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

A determinação de xilana é frequentemente realizada por estimativa da produção de xilose e furfural (formado a partir da desidratação da xilose). Na ausência de carboidratos interferentes, a determinação de xilose e furfural pode levar a valores de xilana precisos. O teor de xilana (tabela 9) foi calculado a partir das concentrações de xilose e furfural utilizando fatores de conversão 0,88 e 1,38, respectivamente (Whistler *et al.*, 1953).

Tabela 9 - Concentração de xilana do filtrado alcalino determinado por HPLC.

Condições experimentais	Xilana (g)
2% 0,04 1h (-1,-1,-1)	0,84±0,004
2% 0,04 3h (-1,-1, +1)	0,91±0,05
2% 0,06 1h (-1, +1,-1)	1,19±0,03
2% 0,06 3h (-1, +1, +1)	1,25±0,01
8% 0,05 2h (0,0,0)	2,78±0,05
8% 0,05 2h (0,0,0)	3,10±0,12
14% 0,04 1h (+1,-1,-1)	4,89±0,02
14% 0,04 3h (+1,-1, +1)	4,48±0,02
14% 0,06 1h (+1, +1,-1)	5,95±0,03
14% 0,06 3h (+1, +1, +1)	7,85±0,05
14% 0,05 35 min (+1, 0, -1,41)	5,00±0,11
14% 0,05 3h25 min (+1, 0, +1,41)	5,71±0,034
14% 0,05 2h (+1, 0, 0)	4,68±0,09
14% 0,05 2h (+1, 0, 0)	5,11±0,08
14% 0,064 2h (+1, +1,41, 0)	6,00±0,003
14% 0,036 2h (+1,-1,41, 0)	4,13±0,006

Fonte: Autoria própria.

Através deste método é possível relacionar e comparar a quantidade de xilana extraída nos experimentos através da perda de massa das extrações com o teor real de xilana existente nos filtrados.

Somente o uso da perda de massa como indicativo da eficiência da extração é limitado, pois com ele só quantificamos a quantidade de xilana extraída e não seus açúcares componentes. A hidrólise ácida nas frações extraídas de xilana nos permite avaliar a quantidade de xilana extraída e a seletividade do processo de extração, ou seja, verificar se foram extraídos outros tipos de polímeros como a celulose que está em grande abundância na polpa celulósica.

O gráfico 1 relaciona a perda de massa das polpas de dissolução produzidas após os experimentos de extrações realizados através dos planejamentos experimental 2³ e composto central 2² + ponto central (PC) + estrela, sendo um total de 16 experimentos variados e a quantidade de xilana determinada nos filtrados alcalinos através do método de hidrólise ácida seguida de quantificação por HPLC.

Gráfico 1 – Perda de massa de extração de xilana (g) *versus* massa de extração de xilana nos filtrados alcalinos.

Fonte: Autoria Própria.

A hidrólise ácida nas frações extraídas e a quantificação por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) demonstrou que apenas xilanas foram extraídas das polpas celulósicas, pois foram detectados apenas picos de xilose e furfural resultando em valores precisos de xilana. Não foram observados picos correspondentes a açúcares constituintes de outros polissacarídeos como celulose. Através do gráfico acima podemos observar que a quantidade de xilana encontrada no filtrado alcalino é bem próxima da quantidade de xilana calculada através da perda de massa referente as mesmas polpas celulósicas, podendo confirmar que a polpa kraft branqueada de eucalipto possui principalmente hemiceluloses do tipo xilana em sua estrutura e outros monossacarídeos em menor quantidade para resultar nos valores exatos da perda de massa das polpas.

Os pontos do gráfico 1 também demonstra que a concentração tem grande influência na extração de xilana pois quanto maior a concentração de hidróxido de sódio utilizada para extração maior a quantidade de xilana solubilizada.

6.4 Caracterização das polpas celulósicas extraídas.

6.4.1 Determinação do teor de cinzas e teor de polissacarídeos

O teor de matéria inorgânica nas polpas foi determinado através do teor de resíduos resultantes da queima completa do material descrito através do item 5.1.2.2, e o teor de polissacarídeos foi analisado nas polpas celulósicas produzidas como descrito pelo item 5.1.2.4 através de hidrólise ácida e quantificação dos açúcares por HPLC.

A Tabela 10 apresenta a composição química de todas as polpas de dissolução obtidas após a extração, pode-se notar que os teores de cinzas das pastas extraídas secas incluem não somente a matéria inorgânica proveniente da polpa inicial, mas também resíduos de hidróxido de sódio, provenientes do processo de extração. Dada a pequena variabilidade e ordem de grandeza observadas, pode concluir-se que o processo de lavagem da polpa foi eficiente obtendo-se baixos valores de cinzas.

Durante a extração da xilana presente na polpa celulósica ocorre dissolução de polissacarídeos não degradados devido a presença da solução de hidróxido de sódio e quanto maior a concentração da solução maior será esta dissolução, com isso a quantidade de xilana na polpa celulósica extraída é menor quando comparada a polpa inicial dependendo das condições e fatores adotados na extração e consequentemente ocorre um aumento percentual da celulose no material devido a preservação de suas cadeias poliméricas.

Os resultados estão expressos como valores médios $\pm$ desvio padrão e os desvios observados na análise foram maiores e menores que 100%. Observou-se que nos experimentos que foram utilizadas concentrações maiores de solução de hidróxido de sódio os desvios foram maiores que 100%, principalmente nos experimentos com solução de hidróxido de sódio 14% (m/v).

Tabela 10 - Composição química das polpas celulósicas obtidas após a extração alcalina.

Condições experimentais	Cinzas (%)	Xilana (%)	Celulose (%)	Total (%)
(-1,-1,-1)	0,28±0,3	22,02±1,38	78,17±4,85	100,5±6,22
(-1,-1, +1)	0,23±0,26	18,71±3,85	83,51±6,7	102,5±2,82
(-1, +1,-1)	0,22±0,28	17,68±0,20	83,98±0,57	101,9±0,35
(-1, +1, +1)	0,15±0,16	18,15±1,24	81,60±3,28	99,9±4,45
(0,0,0)	0,20±0,24	14,03±0,01	85,53±3,54	99,8±3,40
(0,0,0)	0,20±0,02	14,78±0,06	86,54±0,67	101,5±0,77
(+1,-1,-1)	0,31±0,02	14,30±0,14	87,24±0,37	101,5±0,56
(+1,-1, +1)	0,20±0,014	12,20±1,10	92,01±0,65	104,2±0,49
(+1, +1,-1)	0,24±0,03	9,50±1,28	87,11±4,30	96,6±5,60
(+1, +1, +1)	0,22±0,007	10,72±0,34	93,45±1,68	104,2±1,20
(+1, 0, -1,41)	0,24±0,014	12,17±1,26	91,22±2,36	103,4±1,13
(+1,0, +1,41)	0,72±0,02	12,62±1,13	92,87±2,87	106,3±1,76
(+1, 0, 0)	0,81±0,007	11,72±1,60	93,11±2,47	105,7±0,77
(+1, 0, 0)	0,74±0,028	11,57±0,74	92,26±2,74	104,6±1,97
(+1, +1,41,0)	0,62±0,04	12,09±1,46	94,83±1,80	107,5±0,35
(+1,-1,41, 0)	0,77±0,02	13,36±0,20	90,38±1,82	104,5±1,62

Fonte: Autoria própria.

6.5 Determinação da pureza e rendimento das xilanas isoladas

Nesta etapa, realizou-se o isolamento das xilanas pelo procedimento mais empregado em trabalhos referenciados na literatura, a neutralização com ácido.

Este processo consiste na adição de um ácido ao líquido filtrado, sob agitação constante, até atingir pH~7 (Silva *et al.*, 1998). No decorrer do processo de neutralização, observa-se o início da precipitação pelo aparecimento de turbidez na solução que evolui rapidamente, originando uma suspensão de cor branca.

Estudou-se os ácidos sulfúrico, nítrico e clorídrico, com vista à otimização do processo, tendo por base o valor da pureza e o rendimento em xilanas.

O isolamento das xilanas também foi realizado através de precipitação com soluções aquosa e diferentes álcoois, pretendeu-se isolar as xilanas por adição de teor de álcool de 50% sendo os álcoois em análise o etanol, metanol e isopropanol.

Este processo consiste na adição rápida de álcool a 99,8%, numa quantidade tal que em solução origine os teores referidos ao líquido filtrado, sob agitação

constante. Verifica-se a precipitação de xilanas por observação de alguma turbidez e pelo aparecimento de uma suspensão semelhante a um 'gel esbranquiçado'.

Simultaneamente nesta etapa estudou-se também a influência da lavagem do precipitado.

A Tabela 11 apresenta os resultados do isolamento de xilanas, para cada um dos precipitados, após a lavagem dos sólidos obtidos.

Admitindo-se que a matéria orgânica seja constituída apenas de xilanas, pode-se avaliar a pureza e o rendimento do precipitado pelo uso das equações 7 e 8, respectivamente.

Tabela 11 - Rendimento do isolamento e pureza das xilanas obtidas.

Ácido/ Álcool utilizado no isolamento	Rendimento (%)	Pureza (%)
H ₂ SO ₄	60	72
HCL	75	91
HNO ₃	62	90
CH ₃ OH	70	92
CH ₃ CH ₂ OH	64	87
CH ₃ CHOHCH ₃	60	95

Fonte: Autoria própria.

O isolamento das xilanas a partir no filtrado por adição de soluções ácidas revela ser um método eficiente no que diz respeito à recuperação das xilanas. O maior inconveniente reside na precipitação de sais que ocorre simultaneamente ao processo de isolamento. Assim é interessante utilizar um ácido cujo sal seja muito solúvel e que tenha uma massa molar baixa. Associado à neutralização encontra-se o tipo de lavagem a que se submete o precipitado e que condiciona o grau de pureza e o rendimento da amostra.

O nitrato de sódio e o cloreto de sódio são sais solúveis em metanol e por este motivo o metanol foi utilizado para lavagens com o fim de purificar a xilana precipitada. Por ser solúvel, a maior parte do sal permanece em solução e por consequência origina menos impurezas na amostra isolada. Por outro lado, o sal que apresenta menor solubilidade é o sulfato de sódio (30,1 g sal/100g água), sendo também o que possui a maior massa molar, por não ser solúvel em álcoois foi utilizado água em suas

lavagens para purificação, este precipita em maior quantidade na amostra, verificando-se baixos graus de pureza.

Tendo em conta apenas as amostras que utilizaram ácidos para o isolamento pode-se concluir que o ácido que originou xilanas mais puras foi o ácido clorídrico pois foi com este ácido que se obteve o menor teor de matéria inorgânica (~9%), o ácido nítrico apresentou menor rendimento, porém o mesmo teor de matéria inorgânica que o ácido clorídrico apresentando alta pureza, com o ácido sulfúrico obtém-se um bom rendimento embora este ácido origine xilanas mais impuras.

Amostras não lavadas com metanol (e precipitadas por ácido sulfúrico) de uma forma geral, têm um teor de matéria inorgânica maior (~28%) superior às amostras lavadas com metanol. Portanto, conclui-se que o metanol além de remover o excesso de água, arrasta consigo algumas impurezas existentes, revelando alguma importância neste processo de isolamento e purificação das xilanas.

No entanto, é necessário ter em conta as perdas adicionais que se verificam por lavagem com água, este método consome mais tempo quando comparado com o da lavagem com metanol, sendo necessário realizar melhoramentos de modo a minimizá-las.

Nas amostras precipitadas com etanol e metanol a solução mantém-se alcalina, sendo que apenas realizou-se a precipitação com álcool, seguida de centrifugação, lavagem final com metanol (quando se utilizou metanol para precipitação) ou lavagem com etanol (quando se realizou o isolamento com etanol) e posterior secagem. Nas amostras precipitadas com isopropanol procedeu-se precipitação com o álcool seguida de neutralização ácida recorrendo-se ao ácido clorídrico e a lavagem do material foi realizada com água devido à sua solubilidade.

A precipitação com álcoois demonstra que as lavagens para a purificação das amostras foram efetivas mostrando altos valores de pureza e rendimentos próximos aos obtidos quando do isolamento das xilanas através do método de neutralização com ácidos. Comparando somente o isolamento utilizando álcoois, observa-se que o metanol apresentou o melhor rendimento entre os álcoois utilizados com uma alta pureza, o isopropanol apresentou uma amostra com menos impurezas (~4% de matéria inorgânica) porém com um menor rendimento, isto se deve ao processo de lavagem, que foi realizado com água e com isso pode ter ocorrido perdas adicionais nesta etapa diminuindo o rendimento da amostra.

Contudo todas as amostras mostraram significantes rendimentos com níveis altos de pureza, demonstrando que tanto ácidos quanto álcoois são sistemas promissores para o isolamento de xilana e que as lavagens das amostras com intuito de purificar os materiais foram realizadas com sucesso.

A tabela 12 apresenta o resultado das amostras de xilanas isoladas sem nenhum tipo de lavagem para purificar o material.

Os métodos de isolamento tanto com neutralização com ácidos ou precipitação com álcoois foram os mesmos, porém sem a etapa de lavagem do material que foi posteriormente seco até peso constante e procedeu-se à a caracterização do material sendo possível calcular o rendimento e a pureza das xilanas.

Tabela 12 - Rendimento das amostras de xilanas isoladas sem lavagem.

Ácido/ Álcool utilizado no isolamento	Rendimento (%)	Pureza (%)
H ₂ SO ₄	62	20
HCL	72	56
HNO ₃	92	62
CH ₃ OH	84	46
CH ₃ CH ₂ OH	80	32
CH ₃ CHOHCH ₃	83	40

Fonte: Autoria própria.

As amostras de xilanas isoladas sem lavagem demonstraram altos rendimentos quando comparadas com as amostras que sofreram algum tipo de purificação, porém com baixa pureza, mostrando altos valores de matéria inorgânica e impurezas na amostra e baixos valores de matéria orgânica (xilanas), assim para purificação do material se torna muito importante a etapa de lavagem da amostra afim de retirar impurezas.

Tanto a utilização com a adição de ácidos e de álcoois para a isolamento apresentaram altos rendimentos, mas a quantidade de matéria orgânica é percentualmente menor devido a formação dos sais e/ou hidróxido de sódio que coprecipitam e levam à diminuição do grau de pureza do produto isolado.

Através do gráfico 2 podemos comparar as amostras que sofreram lavagem para sua purificação e as amostras sem lavagem. Fica claro que rendimentos maiores

demonstram uma maior quantidade de material, porém com baixos valores de xilanas, e vice e versa concluindo que a lavagem para a retirada de impurezas é de extrema importância.

Gráfico 2 - Rendimento e Pureza das amostras de xilanas isoladas com e sem lavagem.

Fonte Autoria própria.

6.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

Realizou-se um estudo por termogravimetria das amostras de xilanas isoladas com e sem lavagem, para efeito de comparação realizou-se também a análise termogravimétrica da xilana comercial da Sigma-Aldrich (extraída da madeira de bétula, contendo no mínimo 90% de resíduos de xilose) e da xilana da empresa Suzano Papel e Celulose.

A partir da análise termogravimétrica é possível quantificar a perda de massa de uma determinada amostra em cada fase da sua decomposição por ação da temperatura. Este método permite saber qual a temperatura em que a amostra começa a sua decomposição. Esta técnica fornece informação acerca da pureza da amostra assim como o seu teor de água e matéria orgânica.

As figuras 27 a 33 apresentam as curvas TG dos produtos obtidos durante o isolamento das xilanas. Pode-se notar que todas as curvas TG apresentaram, em

média, perdas de massa em três intervalos de temperatura: de 25 a 200°C, de 200 a 350°C e de 350 a 800°C. A primeira perda foi associada à evaporação da água, a segunda à decomposição térmica dos polissacarídeos e a terceira à queima de material formado na decomposição da fração orgânica das amostras.

A figura 27 apresenta os termogramas da xilana comercial da Sigma-Aldrich (extraída da madeira de bétula, contendo no mínimo 90% de resíduos de xilose) e da xilana da empresa Suzano Papel e Celulose. Inicialmente observa-se a perda de água e evaporação dos compostos voláteis existente na amostra no intervalo de temperaturas de 25 a 200°C. É possível observar que as xilanas possuem uma perda de massa em dois estágios no intervalo de 200°C a 350°C. Estes estágios observam-se pela tendência de desmembramento em 2 picos neste intervalo de temperaturas, o que pode significar a presença de xilanas com diferentes pesos moleculares a sofrer decomposição térmica, ou seja, a xilana apresenta uma ampla gama de pesos moleculares (Werner *et al.*, 2014), após estas temperaturas começa a decomposição de seus resíduos.

As duas curvas da análise das xilanas comerciais apresentam curvas com características semelhantes apesar de serem xilanas isoladas de diferentes matérias-primas, a principal diferença está no resíduo ou matéria inorgânica que cada xilana possui. A curva correspondente à xilana da Sigma-Aldrich apresenta apenas 10,8% de matéria inorgânica enquanto que a xilana isolada da empresa Suzano apresenta aproximadamente 33%, esta diferença se deve principalmente ao método de adição de ácido empregado na precipitação, o qual leva à formação de sais inorgânicos. O processo de lavagem também afeta a pureza do produto final.

Em seguida, apresentam-se as análises termogravimétricas das amostras estudadas, sendo estas análises agrupadas por método de isolamento de xilana, nomeadamente, neutralização ácida e precipitação com álcoois.

Figura 27 - Termograma da xilana comercial da bétula (Sigma Aldrich) e de eucalipto (Suzano Papel e Celulose).

Fonte: Autoria própria.

As curvas da figura 28 foram obtidas por neutralização com ácido nítrico e comparadas com as xilanas comerciais. As xilanas isoladas com lavagem sofreram lavagens com metanol para remoção dos nitratos que precipitaram. Inicialmente em ambas as curvas (neutralização com ácido nítrico com lavagem e sem lavagem) observa-se a perda de água existente na amostra no intervalo de temperaturas de 25 a 200°C, de 200 a 450°C degradação dos polissacarídeos e posteriormente degradação dos resíduos, em ambas as curvas se observa um deslocamento da perda de massa para maiores temperaturas, como consequência da presença de nitratos. As amostras que não sofreram qualquer tipo de lavagem para remoção de sais possuem massa residual de 38% revelando a presença de compostos inorgânicos, já as amostras que sofreram lavagem com metanol apresentaram massa residual de apenas 9,36%, sendo este um bom resultado, pois as lavagens com metanol se mostraram eficazes removendo grande parte dos nitratos de sódio existente, produzindo xilanas mais puras que a própria xilana comercial.

Figura 28 - Termograma da xilana isolada do filtrado alcalino por neutralização com ácido nítrico com e sem lavagem.

Fonte: Autoria própria.

As curvas da figura 29 são obtidas por neutralização com ácido sulfúrico e apresentam intervalos semelhantes de perda de massa. A diferença entre estas amostras é o seu grau de pureza, a lavagem com água mostra ser um método eficaz para remover os sais existentes nas amostras, pois como seria de esperar a lavagem remove os sais inorgânicos formados (sulfato de sódio). Este fato resulta, não só numa maior quantidade de xilana como também numa menor quantidade de massa residual (28,67%) quando comparada a amostra que não sofreu lavagem com aproximadamente 80% de matéria inorgânica demonstrando xilanas com baixa pureza, porém as amostras isoladas com ácido sulfúrico demonstram baixas purezas quando comparadas com as amostras comerciais, este fato se deve à solubilidade do sal formado, podendo haver co-precipitação e consequentemente, menor pureza das amostras.

Figura 29 - Termograma da xilana isolada do filtrado alcalino por neutralização com ácido sulfúrico com e sem lavagem.

Fonte: Autoria própria.

O termograma exibido na figura 30 apresenta as xilanas isoladas com a utilização de ácido clorídrico para a neutralização do filtrado alcalino e lavagem com metanol a fim de purificar o material. Este é um ácido forte que na neutralização conduz à formação de cloreto de sódio, que precipita na forma de sal anidro, molécula de menor massa que a do sulfato de sódio deca hidratado. Desta forma analisando o efeito do tipo de lavagem do precipitado obtido verifica-se que o teor de material inorgânico é maior no caso das amostras que não sofreram qualquer lavagem (~43%), as amostras que sofreram lavagem apresentaram alta quantidade de matéria orgânica e apenas 9% de matéria inorgânica o que significa que a lavagens para purificação foram eficazes, as curvas do termograma apresentaram mesmo perfil das curvas das xilanas comerciais.

Figura 30 - Termograma da xilana isolada do filtrado alcalino por neutralização com ácido clorídrico com e sem lavagem.

Fonte: Autoria própria.

Os termogramas exibidos nas figuras 31 a 33 são referentes as amostras isoladas utilizando álcoois para precipitação de xilanas com e sem lavagens para sua purificação.

Observa-se que todas as amostras que foram realizadas lavagens apresentaram teores de matéria inorgânica menor que as amostras que não sofreram qualquer lavagem, estas amostras apresentaram altos valores de impurezas e baixos valores de xilanas (matéria orgânica).

As amostras precipitadas utilizando metanol e lavagem com metanol apresentaram apenas 7,28% de matéria inorgânica sendo aproximadamente mais de 90% de matéria orgânica, porém as amostras que não sofreram lavagem demonstraram altas impurezas ~ 81% de resíduo, este fato se deve principalmente à presença de hidróxido de sódio que permanece no precipitado.

Os termogramas exibidos na figura 32 são referentes às amostras precipitadas utilizando etanol e utilizado o mesmo álcool para lavagem, as curvas apresentaram perfis semelhantes mostrando valores efetivos de pureza e baixo teor de resíduo (~12,88%), quando não ocorre a lavagem nas amostras, gerando precipitados com elevados valores de material inorgânico (~67%).

Por fim, a análise de TG das amostras que foram isoladas através de precipitação com isopropanol (figura 33) mostraram os melhores resultados de isolamento com alto valor de pureza e apenas aproximadamente 4% de resíduos contidos na amostra, valores menores que a própria xilana comercial demonstrando ser um método eficaz de isolamento de xilanas.

Figura 31 - Termograma da xilana isolada do filtrado alcalino por precipitação com metanol com e sem lavagem.

Fonte: Autoria própria.

Figura 32 - Termograma da xilana isolada do filtrado alcalino por precipitação com etanol com e sem lavagem.

Fonte: Autoria própria.

Figura 33 - Termograma da xilana isolada do filtrado alcalino por precipitação com isopropanol com e sem lavagem.

Fonte: Autoria própria.

6.7 Espectroscopia da região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção a qual usa a região de infravermelho do espectro eletromagnético. Esta técnica pode ser usada para investigar a composição de uma amostra ou para identificar um composto. Esta baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias, quando absorvem energia na região do infravermelho modificam seus modos de deformação axial (estiramento) e/ou deformação angular. A partir da detecção da absorção destas energias, pode-se caracterizar estruturalmente as amostras pela identificação das vibrações características dos principais grupos funcionais (Kacuráková *et al.*, 1994; Magaton *et al.*, 2008; Silva *et al.*, 1998).

Neste trabalho, realizamos análises das várias amostras de xilana precipitadas, tendo-se comparado os espectros obtidos com o da xilana comercial da Sigma-Aldrich (extraída da madeira de bétula) e da xilana extraída e isolada da empresa Suzano Papel e Celulose extraída da madeira eucalipto, tendo como objetivo identificar as vibrações características dos principais grupos funcionais das xilanas e a eventual presença de contaminantes.

A figura 34 apresenta o espectro da xilana comercial da Sigma-Aldrich e da xilana isolada da empresa Suzano Papel e Celulose e, apesar de provenientes de fontes vegetais diferentes, apresentam muitas semelhanças no padrão de absorção. As bandas entre $1038 - 1044 \text{ cm}^{-1}$ referem-se ao estiramento das ligações C-O, C-O-C das unidades de xilose (Silva *et al.*, 2012; Luo *et al.*, 2012) sendo que a banda mais característica para a distinção de xilana encontra-se em 1043 cm^{-1} referente às vibrações do anel glicosídico, (Magaton *et al.*, 2008; Peng *et al.*, 2009). Uma banda pouco intensa a cerca de 895 cm^{-1} indica a presença de β anômeros, revelando o domínio de ligações β -xilósídicas entre as unidades de xilose nas hemiceluloses (Silva *et al.*, 2012; Magaton *et al.*, 2008; Peng *et al.*, 2009).

Observa-se uma banda a 987 cm^{-1} referente ao estiramento das ligações COH, C-O-C e C-H presentes nos anéis aromáticos e grupos laterais das hemiceluloses (Silva, 2016).

Uma banda a 1423 cm^{-1} é característica das vibrações de deformação angular do CH_2 . A cerca de 1640 cm^{-1} observa-se uma absorção, que se deve, principalmente, à absorção de água (Magaton *et al.*, 2008; Peng *et al.*, 2009). As bandas em 2933 cm^{-1} e 2883 cm^{-1} referem-se aos estiramentos das ligações C-H alifáticas (Bian, *et al.*,

2010; Luo *et al.*, 2012; Peng *et al.*, 2009; Peng *et al.*, 2010; Peng *et al.*, 2012; Xue *et al.*, 2012). As vibrações das ligações O-H são evidenciadas pela absorção em 3450 cm^{-1} , correspondendo ao estiramento axial destes grupos funcionais e à presença de água residual.

Figura 34 - Espectro no Infravermelho das amostras de xilanas comerciais.

Fonte: Autoria própria.

As amostras dos padrões comerciais das xilanas foram utilizadas como referências para a análise das amostras de xilanas isoladas nas diferentes condições experimentais. A Tabela 13 apresenta as principais bandas de absorção no FTIR característica das xilanas segundo dados da literatura.

Tabela 13 - Bandas de absorção características das xilanas.

Absorção (cm^{-1})	Grupos funcionais /ligações
~3430	Estiramento OH
2850 – 2975	Estiramento CH e CH_2
1725	Estiramento C=O (ácidos carboxílicos)
1640	Deformação angular –OH (água de hidratação)
1465	Deformação simétrica CH_2
1390 1320	Deformação angular HCH e OCH
1165 - 1092	Estiramento C-O-C e anel glicosídico
1038 - 1044	Estiramento C-O-C, C-O
650	Deformação OH

Fonte: Marchessault, R.H., Liang, C.Y. Infrared Spectra of Crystalline Polyssacharides. VIII. Xylans. Journal of Polymer Science, 59, 357-378 (1962).

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras isoladas por extração alcalina mostram claramente absorções típicas de xilana e estão sendo apresentados a seguir.

A figura 35 apresenta o espectro no infravermelho das amostras obtidas por neutralização com ácido sulfúrico, tanto para as amostras que passaram por lavagem como para as amostras que não sofreram nenhum tipo de lavagem. Os espectros foram comparados com o espectro da xilana da empresa Suzano Papel e Celulose por esta utiliza a madeira de eucalipto como matéria prima para extração e isolamento das xilanas.

Figura 35 - Espectro no Infravermelho das amostras obtidas por neutralização com ácido sulfúrico com lavagem e sem lavagem.

Fonte Autoria própria.

Todos os três espectros apresentam o mesmo padrão de absorção, com diferença mais marcante na região situada entre 1100 e 1200 cm⁻¹. Esta região contém sinais devidos a estiramentos C – O de álcoois e éteres, que se sobrepõem a absorções características de sulfatos, que ocorrem em 1055 e 1175 cm⁻¹ (ver espectro sulfato de sódio - figura 36). A comparação entre os três espectros indica uma absorção mais intensa (nesta região) para a amostra precipitada por ácido sulfúrico e que não passou pelo processo de lavagem. A intensidade dos sinais pode ser atribuída à co-precipitação do sulfato de sódio com a xilana. O espectro da amostra

submetida ao processo de lavagem apresenta melhor resolução nesta região, destacando os sinais devidos às ligações C – O de álcoois e éteres.

Figura 36 - Espectro no Infravermelho do sulfato de sódio.

Fonte: Autoria própria.

A figura 37 apresenta os espectros das amostras que foram isoladas por neutralização com ácido clorídrico. Pela observação dos espectros é possível identificar que as maiores diferenças ocorrem na região devida aos estiramentos C – O de álcoois e éteres (e hemiacetal). Os sinais correspondentes às amostras precipitadas com ácido clorídrico estão deslocados para números menores de onda (em relação à amostra de xilana comercial). O efeito da lavagem foi menos importante devido à maior solubilidade do cloreto de sódio resultante da neutralização.

Figura 37 – Espectro no Infravermelho das amostras obtidas por neutralização com ácido clorídrico com e sem lavagem.

Fonte: Autoria própria.

Nos espectros relativos às amostras neutralizadas com ácido nítrico (figura 38) é possível notar a presença de uma banda a 1340 cm^{-1} característica do nitrato de sódio (ver espectro nitrato de sódio – figura 39). Pode-se constatar, mais uma vez, que a amostra que não sofreu lavagem com metanol apresenta esta banda muito intensa. A amostra submetida à lavagem apresenta ainda sinal residual da presença do nitrato.

Figura 38 - Espectro no Infravermelho das amostras, obtidas por neutralização com ácido nítrico.

Fonte: Autoria própria.

Figura 39 - Espectro no Infravermelho do Nitrato de Sódio.

Fonte: Autoria própria.

A seguir são apresentados os espectros das amostras que foram precipitadas utilizando álcool, com e sem a etapa de lavagem com água até pH 7. É possível

verificar, por comparação com o espectro obtido para a xilana comercial, que as amostras precipitadas com etanol, metanol ou isopropanol possuem xilanas, pois os espectros apresentam bandas coincidentes correspondentes às vibrações da molécula deste polissacarídeo.

A figura 40 apresenta os espectros das amostras precipitadas com etanol, com e sem a lavagem com água. O espectro da amostra que não foi submetida à lavagem com água apresenta sinal intenso devido à presença de hidróxido de sódio (vide espectro na figura 41). Os sinais devidos à xilana apresentam-se com muita baixa intensidade. A lavagem com água não se mostrou seletiva, mas remove parte considerável do hidróxido de sódio residual.

Figura 40 – Espectro no Infravermelho das amostras obtidas por precipitação com etanol, das amostras alcalinas com e sem lavagem.

Fonte: Autoria própria.

Figura 41 - Espectro FTIR do Hidróxido de sódio.

Fonte: Autoria própria.

A figura 42 apresenta os espectros das amostras obtidas por precipitação com metanol e posterior lavagem com o mesmo solvente. O espectro da amostra não submetida ao processo de lavagem apresenta, para além dos sinais característicos das xilanas, um intenso sinal atribuído ao do hidróxido de sódio ainda remanescente na mistura. A lavagem mostrou-se eficiente para a remoção do hidróxido de sódio.

Figura 42 - Espectro no Infravermelho das amostras, obtidas por precipitação com metanol (com e sem a etapa de lavagem).

Fonte: Autoria própria.

Os espectros das amostras precipitadas com isopropanol são apresentados na figura 43. É possível identificar a presença dos sinais característicos das xilanas e, na amostra não submetida à lavagem, a banda referente ao hidróxido de sódio (1435 cm^{-1}). Ainda neste caso, a lavagem mostrou-se eficiente para a remoção do hidróxido de sódio residual presente nas amostras precipitadas.

Figura 43 - Espectro no Infravermelho das amostras, obtidas por precipitação com isopropanol com e sem lavagem.

Fonte: Autoria própria.

7 CONCLUSÕES

Este trabalho visou a valorização da fração de xilana presente em polpa kraft branqueada de eucalipto como matéria-prima para produção de xilose e derivados de xilose como xilitol. Para atingir este objetivo, o trabalho foi dividido em duas partes, a primeira foi dedicada à otimização das condições para extração de xilanas de polpas kraft industriais.

A extração de xilana foi realizada a partir de um planejamento fatorial empregando como variáveis a concentração da solução de hidróxido de sódio, o tempo de extração e a razão sólido/líquido (polpa / solução).

Analizando os resultados foi possível observar que o melhor rendimento de extração de xilana foi de 97,94%. A concentração teve grande influência na extração, o melhor rendimento de extração de xilanas foi obtido utilizando-se concentração de NaOH de 14% (m/v), 180 minutos e razão sólido/líquido de 0,06.

Os resultados da caracterização química das polpas celulósicas extraídas apresentaram uma quantidade de polioses menor que o determinado para a polpa inicial, com o consequente aumento no teor de celulose. Os balanços de massa situaram-se próximos a 100% e as pequenas variações observadas estão dentro do erro da análise.

O rendimento em xilanas para os precipitados obtidos a partir do filtrado por neutralização com ácidos variou entre 60-74%. O uso de ácido clorídrico e o ácido nítrico levaram à obtenção de amostras de xilanas mais puras. A utilização de ácido sulfúrico originou amostras mais impuras devido à menor solubilidade dos sais formados na neutralização. Assim, quanto maior for a solubilidade do sal do ácido no filtrado alcalino mais indicado é para realizar a neutralização, visto que o sal formado fica dissolvido no filtrado, facilitando a purificação do material.

As lavagens com metanol revelaram-se muito importantes para arrastar impurezas e remover o excesso de água presente nas amostras. Esta conclusão foi suportada pela comparação do teor de cinzas entre amostras que foram lavadas com metanol e aquelas que não foram submetidas à lavagem.

As lavagens com água para dissolução dos sais mostraram ser muito eficientes pois foi possível obter amostras puras, por outro lado, nestas lavagens há perdas de xilanas e os rendimentos são menores, na ordem dos 60%.

O rendimento em xilanas para as amostras precipitadas com álcool variaram entre 60-70%, assim as amostras de xilanas isoladas utilizando metanol, isopropanol, ácido clorídrico e ácido nítrico mostraram xilanas com menor teor de impurezas quando comparamos com a xilana padrão comercial.

Dependendo da fonte e do produto final pretendido, a extração e purificação de xilanas e xilooligossacarídeos é desafiadora e requer diferentes métodos. Condições ácidas ou básicas podem levar à degradação das cadeias poliméricas resultando numa mistura de monômeros, oligômeros e produtos de degradação. A modificação cuidadosa das condições de pH, temperatura, tempo, pode levar à obtenção de amostras com diferentes massas moleculares. Contudo, a purificação de oligômeros e polímeros necessita ainda de uma extensa pesquisa para se ajustar aos requisitos industriais e ambientais.

REFERÊNCIASⁱ

AMIDON, T.E.: **Wood biomass into commercial ethanol**. The biorefinery in New York: Pulp and Paper, Canada, Quebec.v.107, n.6, p.T150-T153, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. Relatório Estatístico 2010/2011. São Paulo: BRACELPA, 2012. Disponível em: <http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/public/RA02RelatorioFlorestal_2010.pdf>. Acesso em: 15 de janeiro de 2017.

BARRICHELO. L.E.G.; BRITO, J.O. **A madeira de espécies de eucalipto como matéria-prima para a indústria de celulose e papel**. Série divulgação. PRODEPEF, Brasília, p.1-145, 1976.

BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. **Monomers, polymers and composites from renewable resources**. Amsterdam: Elsevier, p.552, 2008.

BIAN, J.; PENG, F.; PENG, P.; SUN, R. C. **Isolation and fractionation of hemicelluloses by graded ethanol precipitation from *Caragana korshinskii***. *Carbohydrate Research*, 345, p.802-809, 2010.

BRITT, K. W. **Handbook of pulp paper technology**. New York, Reinhold, 1964.

CARVALHO, M.G. **Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pastas Kraft de *Eucalyptus globulus***. 1999. Tese (Doutorado). Universidade de Coimbra, 1999.

CARVALHO, A. M. **Valorização da madeira do híbrido *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* através da produção conjunta de madeira serrada em pequenas dimensões, celulose e lenha**. 2000. 129f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2000.

CHIMELO, J.P. **Anatomia da madeira**. In: LEPAGE, Ennio Silva. Manual de preservação de madeiras. 2. ed. São Paulo: IPT. V.1. p.41-67, 1989.

DEUTSCHMANN, R. **From plant biomass to bio-based chemicals: Latest developments in xylan research**. *Biotechnology Advances*, cap. 30, p. 627-640, 2012.

EBRINGEROVA, A.; HROMADKOVA, Z. **An overview on the application of ultrasound in extraction, separation and purification of plant polysaccharides**. *Cent. Eur. J. Chem.*, 8, p.243–257, 2010

EDUARDO DA SILVA, A.; RODRIGUES, M, H.; SALGADO G. M.C.; OLIVEIRA, E.E.; **Products and Applications of Biopolymers - Xylan, a Promising Hemicellulose for Pharmaceutical Use**, Dr. Johan Verbeek, Eds, InTech, p.61-84, 2012.

EK, M.; GELLERS TECHDT, G.; HENRIKSSON, G. **Wood chemistry and wood biotechnology**. Berlin: Walter de Gruyter, p.308, 2009.

EVTUGUIN, D.V.; PASCOAL NETO, C. **Recent advances in Eucalyptus wood chemistry: structural features through the prism of technological response**, 2007.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, p.613, 1984.

FENGEL, D. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, p.106-300, 1989.

FENGEL, D. **Ultrastructural behavior of cell wall polysaccharides**. Tappi Jornal, v.53, n.3, p.497-503, 1970.

FUJITA, M.; HARADA, H. **Ultrastructure and formation of wood cell wall**. In: Wood and Cellulosic Chemistry, New York, USA, p. 3-57, 1991.

FOELKEL, C.E.B.; BARRICHELLO, L.E.G. - **Tecnologia de celulose e papel**. Piracicaba, ESALQ, p. 207, 1975.

FOELKEL, C. **As fibras dos eucaliptus e as qualidades requeridas na celulose Kraft para fabricação de papel**. In: Eucalyptus Online Book, p.48, 2007.

GRAVITIS, J. **A Biochemical approach to attributing value to biodiversity – The Concept of the Zero Emissions Biorefinery**. In: Presented at the 4th Annual Word Congress on Zero Emissions. Windhoek, 4, Namibia, 1998.

GONZÁLEZ, E. R.; BERTOLO, A. L.; CARNEIRO, R. T.; LACERDA, G.C. **Transformação genética do eucalipto**. Revista Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento, Brasília, v.5, n.26, p.18-22, 2002.

GURGEL, Leandro Vinicius Alves. **Hidrolise acida de bagaço de cana de açúcar: estudo cinético de sacarificação de celulose para produção de etanol**. 2010. 315 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

HAGGLUND, E.; LINDBERG, B.; MCPHERSON, J. **Dimethylsulphoxide, a solvent for hemicelluloses**. *Acta Chem Scand*, 10, p.1160–1164, 1956;

HANSEN, N.; PLACKETT, D. **Sustainable films and coatings from hemicelluloses: a review**. *Biomacromolecules*, 9, p.1493-1505, 2008.

HARPER, J.M. **Food extruders and their applications**. In: Mercier C, Linko P, Harper JM, editors. *Extrusion cooking*. St Paul, MN: AACC, p.1-16, 1989.

INDUSTRIA BRASILEIRA DE ARVÓRES (Ibá). Brasília, DF. Disponível em: <www.iba.org/RelatorioIba>. Acesso em: 13 de Janeiro de 2017.

JANZON, R.; PULS, J.; SAAKE, B. **Upgrading of paper-grade pulps to dissolving pulps by nitren extraction: optimization of extraction parameters and application to different pulps.** *Holzforschung*, v. 60, n. 4, p. 347-354, 2006.

JOHNSON, K. G.; OVEREND, R. P. **Lignin-carbohydrate complexes from *Populus Deltoides*.** Purification and Characterization. *Holzforschung*, v. 45, p. 469-475, 1991.

KACURÁKOVÁ, M.; EBRINGEROVÁ, A.; HIRSCH, J.; HROMÁDKAVÁ, Z. **Infrared Study of Arabinoxylans.** *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 66 (3), P.423-427, 1994.

KENEALY, W.; HORN, E.; DAVIS, M.; SWANEY, R.; HOUTMAN, C. **Vapor-phase diethyl oxalate pretreatment of wood chips:** Part 2. Release of hemicellulosic carbohydrates. *Holzforschung*, 61(3), p.230–235, 2007.

KLOCK, U.; MUNIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da madeira** – Texto de apoio, Universidade Federal do Paraná – 3ª edição, Curitiba, 2005.

KLOCK, U.; ANDRADE, A.S.; HERNANDEZ, J.A. **Polpa e Papel.** Manual Didático, e.3. Universidade Federal do Paraná. Setor de Ciências Agrárias. Departamento de Engenharia e Tecnologia, Curitiba, 2013.

KWAN, J.S.; MORVAN, H. **Carbohydrate.** *Polym.* 26, p. 99-107, 1995.

LAINE, C.; PEKKALA, O.; FUHRMANN, A. **Extraction of xylan from birch kraft pulp.** Production, Functionalization and Analysis of Hemicelluloses for Sustainable Advanced Products, p.19, 2007.

LISBOA, S.A.B. **Dissolução e precipitação de xilanas durante o cozimento Kraft de *E.globulus*.** 2008. 249f. Tese (Doutorado), Universidade de Aveiro, 2008.

LONGUE, D.J. **Métodos alternativos para aproveitamento das hemiceluloses da madeira de eucalipto na indústria de celulose Kraft.** 2007.128f. Dissertação (Mestrado). Ciência Florestal. Universidade Federal de Viçosa, 2007.

LUO, Q. **Alkali extraction and physicochemical characterization of hemicelluloses from young Bamboo (*Phyllostachys Pubescens* Mazel),** *BioResources*, 7 (4), p.5817-5828, 2012.

MAGATON, A.S.; PILÓ, V.; DORILA, C. **Caracterização das O-acetil- (4-Ometilglicurono) xilanas isoladas da madeira de *Eucalyptus urograndis*.** *Química Nova*, 31, nº5, p.1085-1088, 2008.

MARABEZI, K. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar.** 2009. 142 f. Dissertação (Mestrado em físico-química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

MARQUES, A. I. **Extração de xilanas por precipitação com antisolventes**. 2014.161f. Dissertação (Mestrado), Engenharia química. Técnico Lisboa, 2014.

MUSSATO, S. I.; ROBERTO, I. C. **Xilitol: Edulcorante com efeitos benéficos para a saúde humana**. Departamento de Biotecnologia - Faculdade de Engenharia Química de Lorena – Lorena, São Paulo, 2002.

NOVO, L. P. **Determinação da relação dos parâmetros de solubilidade de Hansen de solventes orgânicos com deslignificação organossolve de bagaço de cana-de-açúcar**. 2012 139 f. Dissertação (Mestrado Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

NOVO, L.P. **Novas perspectivas para uma Biorrefinaria de cana-de-açúcar no Brasil**. 2016. 193f.Tese(Doutorado). Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo, 2016.

OLIVEIRA, M. M. **Análise de porosidade nanométrica de materiais lignocelulósicos derivados de bagaço de cana-de-açúcar submetidos à compressão úmida**. 2014 106f Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

PALMEIRAS, L. P. S.; MAGATON, A. S.; COLODETTE, J. L.; CARVALHO, A. M. **Análise comparativa entre vários métodos de quantificação de hemiceluloses da madeira de eucalipto**. *Química Nova*, 33, nº7, 1569-1571, 2010.

PAN, G.X.; BOLTON, J., L.; LEARY, G., J. **Determination of ferulic and pcoumaric acids in wheat straw and the amounts released by mild acid and alkaline peroxide treatment**. *Journal of Agriculture Food Chem.*, 46, p.5283–5288, 1998.

PASCOAL NETO, C.; SILVESTRE, A. J. D.; EVTUGUIN, D. V.; FREIRE, C. S. R.; PINTO, P. C. R.; SANTIAGO, A. S.; FARDIM, P.; HOLMBOM, B. **Bulk and surface chemical composition of ECF-bleached hardwood kraft pulp fibers: a comparative study**. *Nordic Pulp e Paper Research Journal*, Stockholm, v. 19, n. 4, p. 513-520, 2004.

PENG, F.; BIAN J.; PENG, P.; SUN, R. C.; REN, J. **Fractionation of AlkaliSolubilized Hemicelluloses from Dignified *Populus gansuensis*: Structure and Properties**. *J. Agric. Food Chem.* 58, nº9, p.5743-5750, 2010.

PEREIRA, H.; MIRANDA, I.; TAVARES, F.; GOMINHO, J.; QUILHÓ, T.; GRAÇA, T.; ROFRIGUES, J.; SHATALOV, A; KNAPIC, S. **Qualidade e utilização tecnológica do eucalipto (*Eucalyptus globulus*)** – Parte II - Cap. 6: Composição química e Parte III - Cap. 11: Produção de pasta para papel. Centro de Estudos Florestais, Lisboa, 2009.

PERISSOTO, D.O. **Estudo Comparativo das propriedades químicas de polpas Kraft convencionais e MCC de eucalipto**. 2007 127f Tese (Doutorado). Química Orgânico. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

PILO-VELOSO, D., NASCIMENTO, E.A., MORAIS, S.A.L. **Isolamento e análise estrutural de ligninas**. Química Nova, v.16, p.435-448, 1993.

PINTO, P. C.; EVTUGUIN, D.V.; PASCOAL NETO, C. **Structure of hardwood glucuronoxylans: modifications and impact on pulp retention during wood Kraft pulping**. Carbohydrate Polymers, 60, p.489-497, 2005.

QUARESMA, A.C.A. **Isolamento e Modificação de xilanas da pasta branca**. 2014.74f. Dissertação (Mestrado), Engenharia química. Universidade de Aveiro, 2014.

RYDHOLM, S.A. **Pulping processes**. New York, Interscience, 1965.

ROSSEL, C. **Fermentação alcoólica do licor resultante da hidrólise**. III Workshop do projeto Diretrizes de Políticas Públicas para a Agroindústria do Estado de São Paulo. FAPESP. Disponível em <<http://www.inovacao.unicamp.br/etanol/report/Hidrolise%20Rossel%20Fermenta%20E%20do%20Hidrolisado.pdf>>. Acesso em: 13 de Janeiro de 2017.

RUBIN, E. **Genomics of cellulosic biofuels**. Nature, Londres, Inglaterra, v.454, f.7206, p.841-846, 2008.

SAITO, I.; CABELLO, C. **Produção de etanol a partir de hidrolisado obtido por tratamento hidrotérmico de farelo de mandioca**. Energia na Agricultura, Botucatu, São Paulo, v.21, f.3, p. 33-34, 2006.

SALMÉN, L.; OLSSON, A. **Interaction between hemicelluloses, lignin and cellulose: structure-property relationships**. Journal of Pulp and Paper Science, 24 (3), p.99-103, 1998.

SAMBER, R. K. **The wood anatomy of eucalypts and papermaking**. Appita Journal, 38 (3), p. 210-216, 1985

SCHUMACHER, M. V. **Naehrstoffkreislauf in verschiedenen Bestaeden von *Eucalyptus saligna* (Smith), *Eucalyptus dunnii* (Maiden) und *Eucalyptus globulus* (Labillardière) in Rio Grande do Sul, Brasilien**. 1995. 167f. Tese (Doutorado em Ecologia e Nutrição Florestal) – Universität für Bodenkultur, Viena, 1995.

SELVEDRAN, R. R. **The Chemistry of plant cell walls**. In: BIRCH, G.G.; PARKER, K.J. (Ed). Dietary Fiber, London; New York: Applied Sciences, p.95-147, 1983.

SILVA, Danielle.S.G. **Isolamento de xilanas do bagaço de cana-de-açúcar integrado a hidrólise enzimática da celulose residual**. 2016. 100 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

SILVA, S. S.; CARVALHO, R. R.; FONSECA J. C.; GARCIA, R. B. **Extração e Caracterização de Xilanas de Sabugos de Milho**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 8 (2), p.25-33, 1998.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1979. 299p.

SHATALOV, A. A.; EVTUGUIN, D. V.; PASCOAL NETO, C. **(2-O- α -DGalactopyranosyl-4-O-methyl- α -D-glucurono)-D-xylan from *Eucalyptus globulus* Labill.** *Carbohydrate Research*, 320, p.93-99, 1999.

SJOMAN, E. **Xylose recovery by nanofiltration from different hemicellulose hydrolyzate feeds.** *Journal of Membrane Science*, 310, p.268-277, 2008.

SJOSTROM, E. **The Structure of Wood**. In: Wood Chemistry – Fundamentals and applications, Academic Press, San Diego, USA, p. 1-20, 1981.

SJOSTROM, E.; WESTERMARK, U. **Chemical Composition of Wood and Pulp: Basic Constituents and Their Distribution**, In: Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping and Papermaking. Berlin, Germany, p. 1-19, 1999.

SPIRIDON, L.; POPA, V.I. **Hemicelluloses: major sources, properties and applications**. In: BELGACEM, M.N.; GANDINI, A. (Ed) Monomers, polymers and composites from renewable resource. Amsterdam: Elsevier, p. 289-304, 2008.

SUN, X.F.; SUN, R.; FOWLER, P.; BAIRD, M.S. **Extraction and characterization of original lignin and hemicelluloses from wheat straw**. *Jornal of Agriculture Food Chemistry*, cap 53, p.860–870, 2005.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Paredes Celulares: estruturas, biogênese e expansão**. In: Fisiologia Vegetal. 3. ed. Porto Alegre: Artmed, cap.15, p.339-364, 2004.

VIDAL, A.C.A.; HORA, A.B. **Celulose de fibra longa: uma oportunidade para a indústria brasileira?** BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 39, p. 281-342, 2014.

WERNER, K.; POMMER, L.; BROSTOM, M. **Thermal decomposition of hemicelluloses**. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014.

WILLFOR, S.; SUNDBERG, A.; PRANOVICH, A.; HOLMBOM, B. **Polysaccharides in some industrially important hardwood species**. *Wood Science and Technology*, cap. 39, p. 601-617, 2005.

WHISTLER, R.L.; SMART, C.L. **Polysaccharide Chemistry: Chapter IV – Hemicelluloses, Chapter V – Xylans**. New York: Academic Press Inc, p. 112- 150, 1953.

ⁱ De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 6023).