

Composição em carboidratos de algumas espécies florestais da Amazonia(*)

Fany Reicher (**)
Sieg Odebrecht (***)
João Batista Chaves Corrêa (****)

Resumo

Determinou-se a composição qualitativa e quantitativa de carboidratos e o potencial de produção de etanol em 25 espécies de madeiras da região de Maués-Amazônia.

INTRODUÇÃO

A perspectiva de rápida exaustão das matérias-primas fósseis utilizadas na produção de energia tem incentivado a pesquisa de novas fontes de combustíveis. Assim, a utilização racional da biomassa vegetal, oriunda do processo fotossintético, tende a constituir-se na solução mais realista para resolver os problemas energéticos do futuro. Além disso, com a crise de energia provocada pelas constantes altas nos preços do petróleo, é muito provável que, a obtenção do etanol a partir dos produtos celulósicos, se torne economicamente viável num futuro não muito remoto. Em diversos países de tradição florestal, os programas de utilização da madeira na produção do etanol como substituinte alternativo das fontes energéticas tradicionais constituem mesmo uma realidade.

No presente trabalho, foram estudadas 25 amostras de madeiras da Amazônia, oriundas da região de Maués, cedidas pelo Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA), Departamento de Celulose e Papel. Além da capacidade de produção do etanol a partir da madeira, estes estudos tiveram por objetivo a orientação na escolha de espécies florestais de maior interesse, para posteriores pesquisas relacionadas à química de carboidratos. Estas

pesquisas poderão auxiliar, também, na escolha das árvores de essências, mais apropriadas para reflorestamento, com fins de produção de celulose e papel.

MATERIAIS E MÉTODOS

MÉTODOS GERAIS — A cromatografia em camada delgada (t.l.c.) foi realizada em placas de sílica *gel* (Merck), previamente impregnadas com tampão fosfato pH5. Usou-se como solvente o sistema n-butanol-acetona-tampão fosfato e, como revelador, o fosfato de anilina (Lewis & Smith, 1969). Os carboidratos totais foram determinados pelo método do fenol-ácido sulfúrico (Dubois *et al.*, 1956). Açúcares redutores foram analisados pelo método de Nelson (1944) e Somogyi (1945).

A cromatografia em fase gasosa (g.l.c.) dos açúcares acetilados foi realizada em cromatógrafo F&M, modelo 810 R-12 (ionização de chama) utilizando-se hélio como gás de arraste (40 ml/min), detector e câmara de injeção nas temperaturas de 23° e 200°C, respectivamente, coluna (200 x 0.2cm, d.i.) de 3% de OV-225 sobre chromosorb Q (100-120 mesh) a 190°C.

MATERIAL — Foram analisadas 25 amostras de madeiras da Amazônia, coletadas na região de Maués, numeradas de acordo com o nome vulgar e científico:

1. Amapá *Brosimum parinarioides* Ducke, Moraceae
2. Axixá *Sterculia* sp., Sterculiaceae

(*) — Trabalho realizado com o auxílio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e FINEP - conv. nº 380/c.t.

(**) — Bolsista da FINEP.

(***) — Professor Titular da UFPr.

(****) — Professor Adjunto - Pesquisador do CNPq.

Departamento de Bioquímica da Universidade Federal do Paraná e Instituto de Biologia e Pesquisas Tecnológicas, Caixa Postal 939, Curitiba, PR.

3. Açoite cavalo *Luheopsis speciosa* (Willd.) Burret, Tiliaceae
4. Breu branco *Protium heptaphyllum* (Aubl.) March, Burseraceae
5. Breu sucuriúba *Protium* sp., Burseraceae
6. Envira amarela *Xylopiia benthamii*, Fries, Annonaceae
7. Envira preta *Fusaea longifolia* (Aubl.) Saff., Annonaceae
8. Envira branca *Xylopiia grandiflora* St. Hill., Annonaceae
9. Envira *Xylopiia* sp. Dun., Annonaceae
10. Freijó *Cordia* sp. Borraginaceae
11. Faveira *Macrolobium acaciaefolium* Bth., Leg. Ceas.
12. Ingá *Inga* sp. Leg. Min.
13. Imbaúba *Cecropia* sp., Moraceae
14. Louro preto *Nectandra* sp. Lauraceae
15. Louro amarelo *Aniba* sp., Lauraceae
16. Marupá *Simaruba amara* Aubl., Simarubaceae
17. Pará-pará *Didymopanax morototoni*, (Aubl) Decne e Planch Araliaceae
18. Seringa itaúba *Hevea guianensis* Aubl., Euforbiaceae
19. Sorva *Couma macrocarpa* B. Rodr. Apocynaceae
20. Taxi pitomba *Sclerolobium* sp., Leg. Ceas.
21. Tauari *Couratari* sp. Ducke, Lecythydaceae
22. Tauari coco *Carianiana* sp., Lecythydaceae
23. Ucuúba *Virola surinamensis* (Rol.) Warb., Myristicaceae
24. Ucuúbarana *Osteophloem platyspermum* (DC.) Warb., Myristicaceae
25. Ucuúba branca *Virola surinamensis*, (Rol.) Warb., Myristicaceae

Os binômios científicos foram obtidos em consulta bibliográfica, de acordo com Le Cointe, 1947; Loureiro & Silva, 1968; Cavalcante 1972; e Cavalcante 1974 revistos pelo Dr. William A. Rodrigues, a quem agradecemos.

TABELA I — Análise de madeiras da Amazônia coletadas na região de Maués. Resultados expressos % em peso e calculados a partir de amostras secas em estufa a 95-100°C

Madeira	Extrato etanol: benzeno	Extrato água quente	Lignina	Carboidrato total
01 — Amapá	4,5	2,7	33,6	49,2
02 — Axixa	1,9	4,5	36,0	53,8
03 — Açoita cavalo	2,1	1,2	30,1	58,9
04 — Breu branco	3,6	5,4	28,7	45,1
05 — Breu sucuriuba	2,3	5,5	28,6	65,4
06 — Envira amarela	2,2	0,6	30,1	66,6
07 — Envira preta	2,5	0,9	32,8	47,6
08 — Envira branca	2,0	3,5	33,4	43,0
09 — Envira X	2,1	0,8	30,2	60,5
10 — Freijó branco	1,4	1,5	25,5	62,1
11 — Faveira	0,9	1,9	35,9	58,8
12 — Ingá	1,6	1,3	34,3	55,8
13 — Imbaúba	2,1	0,9	30,2	58,8
14 — Louro preto	4,4	1,1	34,0	55,0
15 — Louro amarelo	3,6	1,8	22,6	66,8
16 — Marupá	6,3	3,1	31,2	59,0
17 — Pará-pará	2,7	4,2	27,7	65,4
18 — Seringa itaúba	3,1	5,2	24,5	61,2
19 — Sorva	1,5	0,9	28,8	53,3
20 — Taxi pitomba	4,4	1,1	33,6	60,8
21 — Tauari	4,9	1,2	33,8	60,0
22 — Tauari coco	1,4	4,0	36,2	59,2
23 — Ucuúba	2,4	0,9	33,4	63,4
24 — Ucuúbarana	1,8	1,7	31,0	64,3
25 — Ucuúba branca	2,7	3,9	29,4	63,9

As amostras foram trituradas em moinho Wiley, tamizadas em peneira de 2mm e depois em peneira de 1mm. Em seguida, foram efetuadas as seguintes determinações:

a) *Umidade* — Realizada em estufa a 95-100°C até peso constante;

b) *Extração com solvente orgânicos* — Os lipídeos, as resinas e os pigmentos foram removidos em extrator Soxhlet, usando-se como solvente a mistura de etanol: benzeno (33:77, v/v) durante 8 horas. Os produtos da extração foram determinados após a evaporação do solvente;

c) *Extração com água quente* — Após a extração com solventes orgânicos, o material livre de lipídeos, resinas e pigmentos foi refluxado com água destilada, na proporção de 1g: 100ml, durante 4 horas. Em seguida, foi filtrado em placa porosa e secado em estufa a 95-100°C, até peso constante;

d) *Hidrólise ácida* — Após a extração das substâncias solúveis em água quente, o material seco foi submetido a hidrólise ácida, conforme técnica descrita por Adams (1965). O resíduo da hidrólise ácida, após secado em estufa a 95-100°C até peso constante, foi calculado como lignina (base de madeira seca e extraída). Os carboidratos totais e redutores foram determinados nas soluções dos hidrolisados ácidos.

IDENTIFICAÇÃO E DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DOS MONOSSACARÍDEOS RESULTANTES DA HIDRÓLISE ÁCIDA — Os monossacarídeos resultantes da hidrólise ácida foram identificados por cromatografia em camada delgada (t.l.c.) e analisados quantitativamente por cromatografia em fase gasosa (g.l.c.), na forma de alditóis acetilados, após neutralização, redução e acetilação. As alíquotas (10 ml) os hidrolisados foram neutralizados com resina trocadora de

TABELA II — Monossacarídeos resultantes da hidrólise ácida da madeira, analisados por g.l.c. na forma de alditóis acetilados e expressos % em peso dos carboidratos totais do hidrolisado

Madeira	Rhamnose	Arabinose	Xilose	Manose	Galactose	Glucose	Ácido urônico	Não identif.
01 — Amapá	0,6	0,8	16,4	1,5	0,3	78,7	1,6	—
02 — Axixa	5,3	3,6	8,7	3,9	1,0	74,4	0,9	2,1
03 — Açoita cavalo	2,8	6,6	13,0	0,8	0,34 *	71,1	1,3	1,7—1,3
04 — Breu branco	0,7	2,7	19,5	0,9	vest.	71,1	1,7	1,9
05 — Breu sucubua	0,7	0,6	10,0	5,4	1,2	79,9	1,0	1,1
06 — Envira amarela	0,7	0,5	13,1	vest.	1,9	80,9	1,3	0,4
07 — Envira preta	vest.	vest.	21,3	vest.	vest.	76,5	2,1	—
08 — Envira branca	vest.	vest.	19,2	vest.	vest.	78,9	1,9	—
09 — Envira X	vest.	vest.	24,1	vest.	vest.	73,5	2,4	—
10 — Freijo branco	vest.	0,5	22,6	vest.	vest.	74,6	2,2	—
11 — Faveiro	5,3	vest.	24,3	vest.	vest.	66,0	2,4	—
12 — Ingá	0,3	0,7	17,0	vest.	0,3	79,4	1,5	—
13 — Imbaubarana	0,6	0,6	11,4	vest.	vest.	84,7	1,1	1,5
14 — Louro preto	0,5	0,7	19,3	1,2	0,9	75,4	1,9	—
15 — Louro amarelo	0,5	0,4	19,9	2,6	0,4	72,3	1,9	1,7
16 — Marupá	0,7	1,2	17,2	2,6	0,6	74,6	1,7	1,2
17 — Pará-pará	1,8	0,7	14,8	7,0	vest.	72,8	1,5	1,3
18 — Seringa itaúba	0,6	0,5	22,8	4,7	0,7	67,3	2,3	1,1
19 — Sorva	1,0	1,4	16,2	2,7	0,3	73,6	1,6	2,2
20 — Taxi pitomba	0,9	1,8	13,7	vest.	vest.	78,9	1,3	3,1
21 — Tauari	1,2	0,8	10,8	0,7	0,5	82,4	1,1	2,6
22 — Tauari coco	5,8	2,7	9,2	2,5	1,1	74,5	0,9	3,2
23 — Ucuúba	0,9	2,5	11,0	0,5	0,9	78,5	1,1	4,4
24 — Ucuúbarana	0,8	0,7	18,3	5,5	0,4	69,1	1,8	2,9
25 — Ucuúba branca	1,1	1,1	19,1	6,1	0,3	69,3	1,7	0,97

* vest. = vestígios

ions Amberlite IRA-400 forma OH⁻) e os monossacarídeos reduzidos com boroidreto de sódio (NaBH₄) à temperatura ambiente, durante 24 horas. O excesso de boroidreto foi decomposto com ácido acético e a solução de alditois tratada com resina Dowex-50W-x8 (forma H⁺) para a remoção dos ions de sódio. Após a desionização, as soluções foram evaporadas a vácuo até à secura, seguidas de repetidas adições de metanol e evaporações para a remoção do ácido bórico, na forma do éster volátil borato de metila (Briggs *et al.*, 1956). Os alditois resultantes foram acetilados com a misutra de anidrido acético: ácido perclórico a 70%, na proporção de 14: 0,1 (v/v), conforme Wolfrom & Thompson (1963). Os alditois acetilados foram analisados por cromatografia em

fase gasosa e as proporções relativas dos correspondentes monossacarídeos foram calculados pelo método da triangulação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados relativos à lignina e carboidratos totais indicados na Tabela I são consistentes com os resultados encontrados para a maioria das madeiras estudadas (Stephens & Heichel, 1975), cujos valores oscilam de 55 a 83% para os carboidratos totais e 20 a 35% para a lignina. Os carboidratos totais (holocelulose) compreendem a celulose (40-53%) e as hemiceluloses (18-30%). Verificou-se, em certos casos, uma destruição de até 10% no total dos carboidratos. Isto pode ser atribuído ao tratamento de pré-hidrólise da madeira, o qual foi realizado com H₂SO₄ a 72%, à temperatura ambiente durante 2 horas, no decorrer do qual se observou alguma carbonização do material. Entretanto, este tratamento de pré-hidrólise é operação indispensável dada a resistência da celulose à hidrólise ácida com ácido mineral diluído, mesmo a quente. Na pré-hidrólise, com ácido concentrado, a celulose sofre uma hidrólise parcial, formando oligossacarídeos solúveis, os quais são posteriormente hidrolisados com ácido mineral diluído.

O teor em pentoses (arabinose e xilose), principais constituintes das hemiceluloses, é bastante variável, aparecendo a xilose com destaque em várias amostras (Tabela II). A capacidade teórica de obtenção do etanol por fermentação dos açúcares, resultantes da hidrólise dos resíduos celulósicos, varia entre 189 e 325 litros por tonelada de madeira, conforme demonstra a Tabela III.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao INPA o fornecimento das amostras e ao CNPq e FINEP o suporte financeiro.

SUMMARY

The qualitative and quantitative composition of carbohydrates of 25 wood species from Maués area, Amazônia, and their capacity for ethanol production was determined.

TABELA III — Açúcares redutores resultantes da hidrólise ácida da madeira (% em peso de madeira secada em estufa a 95.100°C) e capacidade teórica de produção de etanol (litros por tonelada de madeira)

Madeira	Açúcares redutores %	Hexoses totais %	Etanol * l/ton
01 — Amapá	43,2	39,6	227
02 — Axixa	45,3	48,0	276
03 — Açoita cavalo	54,2	42,6	244
04 — Breu branco	44,9	33,0	189
05 — Breu sucuuba	64,3	56,6	325
06 — Envira amarela	62,6	55,1	316
07 — Envira preta	36,8	36,4	209
08 — Envira branca	41,0	33,9	195
09 — Envira X	60,0	44,5	255
10 — Freijo branco	60,7	46,4	266
11 — Faveira	58,4	40,0	230
12 — Ingá	54,6	44,5	255
13 — Imbaubarana	58,4	49,8	286
14 — Louro preto	54,9	42,7	245
15 — Louro amarelo	60,3	50,4	289
16 — Marupá	57,8	46,0	264
17 — Pará-pará	58,5	52,2	299
18 — Seringa itauba	58,5	47,6	273
19 — Sorva	50,9	40,9	235
20 — Taxi pitomba	57,7	48,2	277
21 — Tauari	56,3	50,2	288
22 — Tauari coco	58,6	46,3	266
23 — Ucuúba	56,6	50,7	291
24 — Ucuúbarana	60,3	48,2	277
25 — Ucuúba branca	58,3	48,5	279

(*) — No processo geral de fermentação, um mol de hexose produz dois moles de etanol. Na prática, a eficiência da fermentação é de 90%.

BIBLIOGRAFIA CITADA

- ADAMS, G.A.
 1965 — Lignin determination. In: Whistler, R.L. ed. — *Methods in Carbohydrate chemistry*. V. 185-187. New York, Academic press.
- BRIGGS, D.R.; GARNER, E.F.; MONTGOMERY & SMITH, F.
 1956 — Analysis of mixtures of D-glucose and D-mannose by paper electrophoresis. *Anal. Chem.*, 28:1333-1335.
- CAVALCANTE, P.B.
 1972 — Frutas comestíveis da Amazônia. *Publ. Av. do Museu Goeldi*, 1(17).
 1974 — Frutas comestíveis da Amazônia. *Publ. Av. do Museu Goeldi*, 2(27).
- DUBOIS, M.; GILLES, K.A.; HAMILTON, J.K.; REBERS, P.A. & SMITH, F.
 1956 — Colorimetric method for determination of sugars and related substances, *Anal. Chem.*, 28(3):350-356.
- LE COINTE, P.
 1947 — *Amazônia Brasileira III. Árvores e plantas úteis*. Comp. ed. nac.
- LEWIS, B.A. & SMITH, F.
 1969 — Sugars and derivatives. In: Stahl, E. ed. — *Thin-Layer Chromatography*. 2. ed. p. 807-837.
- LOUREIRO, A.A. & SILVA, M.F.
 1968 — *Catálogo de madeiras da Amazônia*. Belém, SUDAM. 2 v.
- NELSON, N.
 1944 — A photometric adaptation of Somogyi method for determination of glucose. *J. Biol. Chem.*, 153:375-380.
- SOMOGYI, M.
 1945 — A new reagent for determination of sugars. *J. Biol. Chem.*, 160:61-68.
- STEPHENS, G.R. & HEICHEL, G.H.
 1975 — Agricultural and forest products as source of cellulose. In: Wilke, C.R. ed. — *Cellulose as a chemical and energy resource*, p. 27-42.
- WOLFROTH, M.L. & THOMPSON, A.
 1963 — Acetylation. In: Whistler, R.L. ed. — *Methods in Carbohydrate chemistry*. 11, p. 211-215. New York, Academic press.

(Aceito para publicação em 05-05-78)