

CARACTERIZAÇÃO DAS *O*-ACETIL-(4-*O*-METILGLUCURONO)XILANAS ISOLADAS DA MADEIRA DE *Eucalyptus urograndis*

Andréia da Silva Magaton* e Dorila Piló-Veloso

Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627, 31270-901 Belo Horizonte – MG, Brasil

Jorge Luiz Colodette

Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Campus Universitário, 36571-000 Viçosa - MG, Brasil

Recebido em 20/4/07; aceito em 26/10/07; publicado na web em 8/7/08

CHARACTERIZATION OF *O*-ACETIL-(4-*O*-METHYLGLUCURONO)XYLANES FROM *Eucalyptus urograndis*. The *O*-acetyl-4-*O*-methyl-(glucurono)xylans were isolated from *E. urograndis* by extraction with dimethyl sulfoxide, analysed for monosaccharide composition and structurally characterized by NMR spectroscopy. These xylans contained one 4-*O*-methyl-glucuronic acid substituent and 5.5 acetyl groups for approximately 10 xylose residues. About 10% of 4-*O*-methyl-glucuronic acid (MeGlcA) units were branched at O-2. The *O*-acetyl-4-*O*-methyl-(glucurono)-xylans were composed of the following (1→4)-linked β-D-xylopyranosyl structural elements: unsubstituted (51 mol%), 2-*O*-acetylated (12 mol%), 3-*O*-acetylated (20 mol%), 2,3-di-*O*-acetylated (6 mol%) and [MeGlcA α-(1→2)] [3-*O*-acetylated] (11 mol%). The weight-average molar mass and polydispersity of this xylan were 34.9 kDa and 1.16, respectively, as measured by size-exclusion chromatography.

Keywords: *Eucalyptus urograndis*; xylans; NMR.

INTRODUÇÃO

Atualmente a madeira de eucalipto representa a principal fonte de fibras em países da América do Sul e da Península Ibérica e tem se tornado muito atrativa para a produção de celulose e papel em outras regiões do mundo.¹ O Brasil ocupa lugar de destaque na fabricação mundial de celulose de fibra de eucalipto, respondendo por 31% da capacidade global para o produto, de aproximadamente 22 milhões de t por ano. Para 2010, estima-se que a capacidade anual chegue a 8,2 milhões de t de um total global próximo a 27 milhões.² Apesar da relevância da indústria de celulose e papel na economia nacional, o conhecimento fundamental da principal matéria-prima, o eucalipto, ainda é bem escasso.

A qualidade da celulose ou papel está diretamente relacionada à composição química da madeira. Dentre seus constituintes, as hemiceluloses têm despertado grande interesse mundial nos últimos anos, devido, principalmente, à sua influência nas propriedades da polpa celulósica produzida a partir de fibras da madeira.^{3,4}

As hemiceluloses são encontradas entre as fibras de celulose na parede celular e representam cerca de 30% da massa seca da madeira. Entre as hemiceluloses, especial atenção tem sido direcionada à estrutura das *O*-acetil-(4-*O*-metilglucurono)xilanas, que são as principais hemiceluloses do eucalipto. Embora a estrutura química de xilanas de algumas espécies de madeira tenha sido elucidada entre as décadas de 40 e 60,⁵⁻⁸ vários trabalhos recentes têm sido publicados, visando encontrar detalhes estruturais, utilizando metodologias analíticas mais avançadas, dentre estas a espectroscopia de RMN, a cromatografia de exclusão por tamanho e a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.⁹⁻¹⁴ Além disso, novas espécies têm sido submetidas a estudos, pois xilanas de diferentes espécies apresentam diferentes graus de polimerização e diferentes graus de substituição por grupos acetila e ácidos 4-*O*-metilglucurônicos.¹⁵

O crescente interesse pela química das xilanas deve-se ao comportamento destas hemiceluloses durante os processos de polpação alcalina e branqueamento. Por exemplo, durante a polpação *kraft*, as cadeias de xilanas podem ser despolimerizadas, resultando em polissacarídeos de menor massa molecular, ou ainda, ser dissolvidas no licor de cozimento, mantendo parcialmente a natureza polimérica. Quando o pH decresce, no final do cozimento, parte das xilanas dissolvidas pode precipitar ou ser adsorvida na superfície da polpa.¹⁶ Este processo de sorção das xilanas leva a um aumento do rendimento da polpação, afetando a qualidade da polpa e, portanto, tem impulsionado muitas pesquisas cujos objetivos visam esclarecer o mecanismo envolvido e encontrar as melhores condições de sorção na polpa.¹⁶⁻¹⁸ Além disso, a estrutura das xilanas é quimicamente modificada pela conversão, via β-eliminação, de parte dos seus grupos de ácidos 4-*O*-metilglucurônicos a ácidos hexenurônicos.¹⁹⁻²¹ Estes protegem as xilanas contra a reação de despolimerização terminal e, portanto, sua presença na polpa preserva o rendimento. No entanto, as ligações duplas conjugadas na estrutura dos ácidos hexenurônicos influenciam negativamente o processo de branqueamento da polpa.²²⁻²⁶

Embora as *O*-acetil-(4-*O*-metilglucurono)xilanas presentes na madeira influenciem muito no processo de produção de celulose, não há na literatura estudo referente à estrutura destas hemiceluloses das principais espécies de eucalipto utilizadas na indústria nacional de celulose e papel. Dessa forma, o presente trabalho relata o primeiro estudo de caracterização química de *O*-acetil-(4-*O*-metilglucurono)xilanas da madeira do *Eucalyptus urograndis*.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A estrutura das xilanas isoladas da madeira de *Eucalyptus urograndis* foi confirmada através de análises espectroscópicas no infravermelho e de ressonância magnética nuclear de ¹H, ¹³C, 2D ¹H-¹H COSY e TOCSY e de correlação heteronuclear ¹H-¹³C HSQC.

O espectro de absorção na região do infravermelho mostra cla-

*e-mail: amagaton@vicoso.ufv.br

ramente absorções típicas de hemiceluloses. A banda mais característica foi observada em 1043 cm^{-1} , atribuída aos estiramentos da ligação C-O-C das unidades de xilose. Na região característica de deformação de C-H de hidrogênios anoméricos (950-700 cm^{-1}), uma banda pouco intensa em 901 cm^{-1} indica a presença de β -anômeros, revelando a dominância de ligações β -xilósídicas entre as unidades de xilose nas hemiceluloses.²⁷

A presença de grupos acetila é evidenciada pela absorção em 1738 cm^{-1} , atribuída aos estiramentos da ligação C=O de ésteres. Próximo a esta banda observa-se uma absorção em 1641 cm^{-1} , que se deve, principalmente, à absorção de água. A ausência da absorção ao redor 1720 cm^{-1} , característica de carbonilas cetônicas, devidas à oxidação de grupos hidroxilícos hemicelulósicos, permite inferir que não ocorreu oxidação das hemiceluloses durante o procedimento de isolamento sob as condições empregadas.

Os sinais observados no espectro de RMN de ^1H próximos a δ_{H} 2,20 (2,18; 2,13; 2,12 e 2,07) e os sinais observados no espectro de RMN de ^{13}C na região próxima de δ_{C} 22,00 (22,16; 21,99; 21,77 e 21,59) atribuídos respectivamente aos hidrogênios e carbonos de CH_2CO , bem como os sinais próximos a δ_{C} 170,00 (171,00; 170,93; 170,68 e 170,60) devidos a carbonilas de grupos acetilas, respectivamente, indicam que a xilana está acetilada.

O espectro de RMN de ^1H das *O*-acetil-(4-*O*-metilglicurono)xilanas apresentou vários sinais presentes na região entre δ_{H} 4,4 e 5,5, mostrando a complexidade da estrutura. Como os núcleos de carbono apresentam sinais mais resolvidos, de frequências características e de atribuição mais simples, para facilitar a interpretação utilizou-se a técnica de correlação heteronuclear HSQC, objetivando identificar as ressonâncias dos hidrogênios anoméricos e separá-las daquelas dos demais hidrogênios do anel piranosídico da xilose. As regiões de ressonância dos hidrogênios e carbonos anoméricos são, respectivamente, δ_{H} 4,4-5,5 e δ_{C} 90-105, enquanto a região de hidrogênios ligados a carbonos substituídos por grupos OAc corresponde a δ_{H} 4,4-5,5 e δ_{C} 70-80.

No mapa de contornos HSQC, na região característica de ressonância de carbonos anoméricos, foram encontradas sete correlações $\delta \text{ } ^1\text{H}/^{13}\text{C}$: 5,27/98,50; 4,73/100,30; 4,69/101,50; 4,63/101,00; 4,53/102,13; 4,45/102,25; 4,37/103,40, indicando a presença de sete diferentes unidades de açúcares. Para a atribuição dos sinais baseou-se em dados da literatura, tomando-se como referência os estudos realizados sobre a estrutura de xilanas acetiladas isoladas de *fibra flax*²⁸ e da madeira de *Populus tremula*,²⁹ assim como de glicuronoxilanas isoladas do *E. globulus*.⁹ O sinal do hidrogênio anomérico em δ_{H} 5,27 e o simpleto atribuído ao grupo metoxila em δ_{H} 3,45 são característicos do ácido 4-*O*-metilglicurônico, ligado à unidade de xilose através da ligação α -(1 \rightarrow 2).³⁰ Pelo mapa de contornos COSY foi possível atribuir o sinal em δ_{H} 3,56 ao H-2 do ácido 4-*O*-metilglicurônico e a técnica TOCSY permitiu atribuir mais dois sinais neste sistema de spin, em δ_{H} 3,78 e δ_{H} 3,20. Pelo mapa de contornos HSQC foi possível verificar as seguintes correlações δ_{H} 3,78/ δ_{C} 73,3 e δ_{H} 3,20/ δ_{C} 83,12 e concluir que o sinal em δ_{H} 3,78 é devido ao H-3 e o sinal em δ_{H} 3,20 é devido ao H-4, por estar ligado ao carbono de deslocamento químico 83,12 característico de carbono ligado à metoxila. O sinal do carbono do grupo metoxila foi encontrado em δ_{C} 60,80.

Em relação às unidades de xilose, os sinais dos hidrogênios anoméricos foram divididos em seis tipos, conforme apresentados na Tabela 1: i- Xilose interna não acetilada e não vizinha à xilose acetilada (Xil); ii- Xilose interna não acetilada e vizinha à xilose acetilada [Xil-(Xil-Ac)]; iii- Xilose acetilada no O-2 (Xil-2Ac); iv- Xilose acetilada no O-3 (Xil-3Ac); v- Xilose acetilada no O-2 e no O-3 (Xil-2,3Ac); vi- Xilose acetilada no O-3 e substituída no O-2 pelo ácido 4-*O*-metilglicurônico (Xil-3Ac-2AMeGlc). Partin-

do-se dos sinais dos hidrogênios anoméricos, os sinais de H-2 foram atribuídos pela análise do mapa de contornos COSY e com o auxílio do mapa de contornos TOCSY montaram-se os sistemas de spins (A, B, C, D, E e F) referentes aos seis diferentes tipos de xilose presentes na estrutura das *O*-acetil-(4-*O*-metilglicurono)xilanas, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Sistemas de spins e deslocamentos químicos das seis unidades estruturais de xilose presentes na estrutura das xilanas de *E. urograndis*

Sistemas de Spins	δ_{H} Hidrogênios das Unidades de Xilose		
	H-1	H-2	H-3, H-4, H-5 _{ax} e H-5 _{eq}
A (v)	4,73	4,75	5,09; 4,03; 3,51; 4,18
B (vi)	4,69	3,69	5,02; 3,95; 3,46; 4,13
C (iii)	4,63	4,64	3,77; 3,85; 3,44; 4,17
D (iv)	4,53	3,47	4,93; 3,91; 3,47; 4,15
E (i)	4,45	3,30	3,57; 3,73; 3,37; 4,10
F (ii)	4,37	3,20	3,54; 3,70; 3,36; 4,07

i- Xilose interna não acetilada e não vizinha à xilose acetilada; ii- Xilose interna não acetilada e vizinha à xilose acetilada; iii- Xilose acetilada no O-2; iv- Xilose acetilada no O-3; v- Xilose acetilada no O-2 e no O-3; vi- Xilose acetilada no O-3 e substituída no O-2 pelo ácido 4-*O*-metilglicurônico.

A inspeção do espectro de HSQC na região δ_{H} 4,4-5,5/ δ_{C} 70-80 permitiu distinguir as unidades de xilose acetiladas no O-2 e/ou O-3. Nesta região, foram obtidas as seguintes correlações: δ_{H} 5,09/ δ_{C} 72,50; δ_{H} 5,02/ δ_{C} 75,00; δ_{H} 4,93/ δ_{C} 76,26; δ_{H} 4,75/ δ_{C} 74,47; δ_{H} 4,64/ δ_{C} 74, 55, que se referem, como pode ser visto na Tabela 1, aos sistemas A, B, D, A e C, respectivamente. De posse destes resultados, foi possível concluir que o sistema de spin A se refere às unidades de xilose acetiladas no O-2 e O-3, pois os hidrogênios H-2 (δ_{H} 4,75) e H-3 (δ_{H} 5,09) são os mais desblindados em relação aos H-2 e H-3 das outras unidades, por serem adjacentes aos grupos acetila. O sistema de spin, que possui o H-3 (δ_{H} 5,02) ligado a um carbono acetilado, pode se referir tanto à xilose acetilada no O-3, quanto à xilose acetilada no O-3 e substituída no O-2 pelo ácido 4-*O*-metilglicurônico. Tal dúvida foi solucionada a partir da correlação H-2 δ_{H} 3,69/ C-2 δ_{C} 77,20 deste sistema de spin observada no mapa de contornos HSQC, revelando que se trata da xilose acetilada no O-3 e substituída no O-2 pelo ácido 4-*O*-metilglicurônico. O carbono 2 da xilose neste elemento estrutural apresenta desblindagem caracteristicamente experimentada pelos átomos de carbono que estão envolvidos em ligações glicosídicas.³⁰ Este elemento estrutural foi detectado pela primeira vez em xilanas de folhosas de *Populus tremula* no estudo realizado por Teleman et al.²⁹ Neste estudo foi relatado que todas as unidades de ácido 4-*O*-metilglicurônico estão ligadas a unidades de xilose acetiladas no O-3. Em trabalho posterior, realizado por Teleman et al.³¹ em xilanas de folhosa de birch e beech, foi encontrado que 80% dos ácidos 4-*O*-metilglicurônicos estão ligados a xiloses acetiladas no O-3. Pela integração do sinal do hidrogênio H-3 (δ_{H} 5,02) do elemento estrutural Xil-3Ac-2AMeGlc e do sinal do hidrogênio H-1 (δ_{H} 5,27) dos ácidos 4-*O*-metilglicurônicos encontrou-se a razão 1:1, indicando que todos os ácidos 4-*O*-

metilglicurônicos estão ligados a xiloses acetiladas no O-3. O sistema C refere-se à xilose acetilada no O-2 e o sistema D à xilose acetilada no O-3, conforme demonstrado pelas correlações H-2 δ_H 4,64/ C-2 δ_C 74,55 e H-3 δ_H 4,93/ C-3 δ_C 77,40, respectivamente. O H-3 do sistema C foi atribuído a partir do mapa de contornos do COSY. A distinção entre as unidades de xilose acetiladas isoladas e xilose vizinha a xilose acetilada foi baseada na literatura.²⁸ O sistema de spin E refere-se à xilose isolada e o sistema F, à xilose vizinha à xilose acetilada.

Adicionalmente, foi encontrado, na região de hidrogênios anoméricos do espectro de RMN de ¹H, o sinal em δ_H 5,39, que está, geralmente, ausente em xilanas de folhosas. Este sinal foi atribuído ao H-1 do ácido 4-*O*-metilglicurônico substituído no O-2, sendo desblindado por aproximadamente 0,12 ppm, em relação ao H-1 do ácido 4-*O*-metilglicurônico terminal. Este elemento estrutural também foi encontrado em xilanas de *E. globulus*, e foi proposto que a posição O-2 do ácido 4-*O*-metilglicurônico constitui um ponto de ligação com outros polissacarídeos da parede celular, tal como as galactanas.^{9,10} Nas xilanas do *E. globulus* encontrou-se que aproximadamente 30% dos ácidos 4-*O*-metilglicurônicos estão substituídos no O-2. Pela integração dos sinais dos hidrogênios anoméricos referentes aos ácidos 4-*O*-metilglicurônicos terminais e aos substituídos no O-2 das xilanas de *E. urograndis* foi calculado que 10% destes ácidos estão substituídos.

A quantificação e distribuição dos grupos acetila na estrutura das xilanas foi realizada empregando-se espectroscopia de RMN de ¹H, utilizando-se a metodologia descrita por Teleman *et al.*²⁹ Pode-se concluir que a proporção entre as unidades de xilose e grupos acetila é de 10:5,3. O grau de acetilação destas xilanas ficou dentro do esperado, pois é sabido que as folhosas apresentam de 4 a 7 grupos acetila para cada 10 unidades de xilose.³² Nas unidades de xilose acetiladas, aproximadamente 33% dos grupos acetila das xilanas de *E. urograndis* estão ligados no O-2 e 67% no O-3, sendo 36% em Xil-3Ac, 11% em Xil-2,3Ac e 20% em Xil-3Ac-2AMeGlc. Quanto ao teor de ácidos 4-*O*-metilglicurônicos foi encontrada 1,1 unidade de ácido 4-*O*-metilglicurônico para 10 unidades de xilose para as *O*-acetil-(4-*O*-metilglicurono)xilanas. Esta relação ficou bem próxima à encontrada para as folhosas birch, beech e *Populus tremula*. Em xilanas de birch e beech a relação molar (ácido 4-*O*-metilglicurônico: xilose) foi de 0,7:10³¹ e para *Populus tremula* a relação foi de 1:10.²⁹ Os deslocamentos químicos de ¹H e ¹³C para as *O*-acetil-(4-*O*-metilglicurono)xilanas isoladas da madeira do *E. urograndis* estão em excelente acordo com os valores relatados na literatura para as xilanas isoladas de *Populus tremula*²⁹ e de birch e beech.³¹

A análise de carboidratos foi realizada empregando-se metanólise ácida, seguida por silição e separação por cromatografia a gás. Este procedimento possibilita a determinação de ácidos urônicos e açúcares neutros, uma vez que os monossacarídeos liberados são estabilizados pela conversão em seus metilglicosídeos e os grupos carboxílicos dos ácidos urônicos esterificados com grupos metílicos. Dessa forma, evita-se a perda de açúcares neutros e a descarboxilação dos ácidos urônicos, comuns na hidrólise ácida convencional com H₂SO₄ 72%.¹⁴ A composição de carboidratos das *O*-acetil-(4-*O*-metilglicurono)xilanas está apresentada na Tabela 2.

Os principais monossacarídeos encontrados, como já era esperado, foram xilose e ácidos 4-*O*-metilglicurônicos, sendo revelada a presença de aproximadamente 0,9 unidade de ácido para 10 unidades de xilose. Esta relação ficou bem próxima à encontrada pela análise do espectro de RMN de ¹H (1,1 ácido 4-*O*-metilglicurônico:10 xiloses). Adicionalmente, foram encontradas galactose e glicose, que podem estar ligadas quimicamente à cadeia de xilana através do ácido 4-*O*-metilglicurônico, uma vez que 10% destes

Tabela 2. Composição de carboidratos das *O*-acetil-(4-*O*-metilglicurono)xilanas do *Eucalyptus urograndis*

Monossacarídeos	Mol (%) nas <i>O</i> -acetil-(4- <i>O</i> -metilglicurono) xilanas
Arabinose	0,8
Galactose	2,0
Glicose	1,4
Manose	0,2
Xilose	87,5
Ácido 4- <i>O</i> -metilglicurônico	8,1

apresentaram-se substituídos no O-2, como calculado pela análise de RMN de ¹H. Foram identificadas também pequenas quantidades de arabinose e manose. A análise cromatográfica de exclusão por tamanho das xilanas revelou uma distribuição de massa molecular uniforme, indicando que estas foram isoladas sem impurezas de outros carboidratos poliméricos. A massa molecular média e a polidispersividade para as *O*-acetil-(4-*O*-metilglicurono)xilanas foram 34,9 kDa e 1,16, respectivamente.

PARTE EXPERIMENTAL

Isolamento das *O*-acetil-(4-*O*-metilglicurono)xilanas

A amostra de madeira do *Eucalyptus urograndis* foi coletada em árvore com 7 anos de idade, proveniente da região de Mucuri, na Bahia. A madeira foi transformada em serragem e foi submetida à extração em soxhlet utilizando-se etanol:tolueno 1:2 para remoção dos extrativos, que podem interferir na análise. Para a deslignificação, foram pesados aproximadamente 10 g de serragem livre-de-extrativos em erlenmeyer de 1000 mL onde foram adicionados 500 mL de solução de ácido peracético 100 g L⁻¹. Deixou-se a mistura sob agitação constante a 80 °C por 40 min. Após a deslignificação, o meio reacional foi diluído duas vezes com água destilada e filtrado em funil de placa sinterizada. A holocelulose obtida após deslignificação foi submetida à extração com dimetilsulfóxido por 12 h, sob atmosfera de N₂. Ao extrato foram adicionados etanol e ácido fórmico para acidificação do meio até pH 3,5. Após a precipitação, as xilanas foram isoladas por centrifugação, lavadas com metanol e secadas sob vácuo.

Espectroscopia no infravermelho e de RMN

Os espectros na região do infravermelho foram registrados em pastilhas de KBr em espectrofotômetro ABB Bomem, modelo FTLA 1000, na região de 4000 a 600 cm⁻¹. Para obtenção dos espectros de RMN, a amostra de xilana foi dissolvida em D₂O e o 3-trimetilsililpropionato de sódio-d₄ foi utilizado como padrão interno (δ 0.00). Os experimentos foram realizados a 70 °C em espectrômetro Bruker Avance DRX400.

Análise de carboidratos

As *O*-acetil-(4-*O*-metilglicurono)-xilanas foram submetidas à metanólise e silição conforme metodologia descrita na literatura.¹⁴ A amostra foi analisada por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas, utilizando o aparelho da marca Shimadzu, modelo GC-MS PQ5050A, contendo coluna capilar de sílica fundida DB-5 (30 m; 0,25 mm de diâmetro interno; filme de 0,25 μ m) e hélio como gás de arraste. A temperatura do injetor foi de 260 °C. Para a coluna, a temperatura inicial foi de 100 °C, aumentando de

100 a 290 °C na taxa de 6 °C/min, permanecendo nesta por 10 min. A temperatura do detector foi de 290 °C e na interface CG-EM foi de 290 °C. O detector de massas operou com ionização por impacto de elétrons (70 eV) e varredura de massas entre o intervalo de 30 a 600. A identificação dos carboidratos foi realizada através da comparação dos espectros de massa com aqueles existentes no banco de dados do aparelho (Wiley, 7ª ed.) e com a injeção de padrões.

Cromatografia de exclusão por tamanho

A massa molecular média e a polidispersividade das amostras de xilanas foram determinadas pela cromatografia de exclusão por tamanho. Estas amostras foram dissolvidas em solução de LiCl 8% em dimetilacetamida e injetadas em um cromatógrafo Shimadzu SCL-10A, equipado com quatro colunas e uma pré-coluna PL-gel Mixed B (Polymer Laboratories). As colunas, o injetor e o detector de índice de refração foram mantidos a 80 °C durante a análise. O fluxo do eluente (0,5% LiCl em dimetilacetamida) foi 1,0 mL min⁻¹. As colunas analíticas foram calibradas com os padrões Pullulan (Polymer Laboratories).

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos levaram a concluir que as *O*-acetil-(4-*O*-metilglicurono)xilanas isoladas da madeira de *Eucalyptus urograndis* são muito semelhantes às encontradas em outras folhosas. As relações molares de unidades de xilose e grupos de ácidos 4-*O*-metilglicurônicos foram 10:1,1 e 10:0,9, fornecidas pela análise do espectro de RMN de ¹H e pela análise de carboidratos por metanólise, respectivamente. Estas hemiceluloses apresentaram grau de acetilação de 0,55 AcO/xilose e mostraram, assim como as xilanas do *E. globulus*, a presença de ácidos 4-*O*-metilglicurônicos cujos O-2 encontram-se substituídos. A massa molecular média foi de 34,9 kDa e a polidispersividade 1,16.

MATERIAL SUPLEMENTAR

O material suplementar apresenta a estrutura geral das xilanas e os espectros no IV e de RMN de ¹H e de ¹³C das xilanas de *Eucalyptus urograndis* obtidas neste trabalho. Este material está disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br>, com acesso gratuito, em arquivo PDF.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e à Sociedade de Investigações Florestais (SIF), pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- Hillman, D. C.; Rooks, A.; *Solutions* **2002**, 85, 27.
- Mercadante, R.; Capo, P.; *O papel* **2006**, 8, 4.
- Pettersson, E. A. K.; Ragnar, M.; Lindström, M. E.; *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **2002**, 17, 222.
- Pinto, P. C.; Evtuguin, D. V.; Pascoal Neto, C.; *Carbohydr. Polym.* **2005**, 60, 489.
- Hägglund, E.; Lindberg, B.; Mcpherson, J.; *Acta Chem. Scand.* **1956**, 10, 1160.
- Timell, T. E.; *Adv. Carbohydr. Chem.* **1964**, 19, 247.
- Timell, T. E.; *Adv. Carbohydr. Chem.* **1965**, 20, 409.
- Timell, T. E.; *Wood Sci. Technol.* **1967**, 1, 45.
- Shatalov, A. A.; Evtuguin, D. V.; Neto, C. P.; *Carbohydr. Res.* **1999**, 320, 93.
- Evtuguin, D. V.; Tomás, J. L.; Silva, A. M. S.; Pascoal Neto, C.; *Carbohydr. Res.* **2003**, 338, 597.
- Teleman, A.; Nordström, M.; Tenkanen, M.; Jacobs, A.; *Carbohydr. Res.* **2003**, 338, 525.
- Jacobs, A.; Dahlman, O.; *Biomacromolecules* **2001**, 2, 894.
- Jacobs, A.; Larsson, P. T.; Dahlman, O.; *Biomacromolecules* **2001**, 2, 979.
- Sundberg, A.; Sundberg, K.; Lillandi, C.; Holmbom, B.; *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **1996**, 4, 216.
- Ebringerová, A.; Alfödi, J.; Hromádková, K.; Pavlov, G. M.; Harding, S. E.; *Carbohydr. Polym.* **2000**, 42, 123.
- Dahlman, O.; *Resumos do I Colóquio Internacional sobre Celulose Kraft de Eucalipto*, Viçosa, Brasil, 2003.
- Genco, J. M.; Buaysakul, N.; Medhora, H. K.; Robbins, W.; *Tappi J.* **1990**, 3, 223.
- Danielsson, S.; Lindström, M. E.; *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **2005**, 20, 436.
- Teleman, A.; Harjunpää, V.; Tenkanen, M.; Buchert, J.; Hausalo, T.; Drakenberg, T.; Vuorinen, T.; *Carbohydr. Res.* **1995**, 272, 55.
- Teleman, A.; Hausalo, T.; Tenkanen, M.; Vuorinen, T.; *Carbohydr. Res.* **1996**, 280, 197.
- Teleman, A.; Siika-Aho, M.; Sorsa, H.; Buchert, J.; Perttula, M.; Hausalo, T.; Tenkanen, M.; *Carbohydr. Res.* **1996**, 293, 1.
- Buchert, J.; Bergnor, E.; Lindbland, G.; Viikari, L.; Ek, M.; *Tappi J.* **1997**, 80, 165.
- Pedroso, A. I.; Carvalho, M. G.; *J. Pulp Pap. Sci.* **2003**, 29, 150.
- Jiang, Z.; van Lierop, B.; Berry, R.; *Tappi J.* **2000**, 83, 167.
- Costa, M. M.; Mounteer, A. H.; Colodette, J. L.; *O papel* **2001**, 5, 75.
- Silva, M. M.; Mounteer, A. H.; Colodette, J. L.; *O papel* **2001**, 6, 77.
- Kacurakova, M.; Ebringerova, A.; Hirsch, J.; Hromadkova, Z.; *J. Sci. Food Agric.* **1994**, 66, 423.
- van Hazendonk, J. M.; Reinerink, E. J. M.; de Waard, P.; van Dam, J. E. D.; *Carbohydr. Res.* **1996**, 291, 141.
- Teleman, A.; Lundqvist, J.; Tjernel, F.; Stalbrand, H.; Dahlman, O.; *Carbohydr. Res.* **2000**, 329, 807.
- Cavagna, F.; Deger, H.; Puls, J.; *Carbohydr. Res.* **1984**, 129, 1.
- Teleman, A.; Tenkanen, M.; Jacobs, A.; Dahlman, O.; *Carbohydr. Res.* **2002**, 337, 373.
- Sjostrom, E.; *Wood chemistry: Fundamentals and applications*, 2nd ed., Academic Press: New York, 1993.