

Nº 6

# Intercâmbio

ABRIL, 1946

BOLETIM TÉCNICO

DO

INSTITUTO AGRONÔMICO DO NORTE

## A hemicelulose das sementes de **Hymenaea parvifolia** Huber e seu emprego na cremagem do latex de seringueira

POR

WALTER B. MORS  
ASSISTENTE DA SEÇÃO DE QUÍMICA



INSTITUTO AGRONÔMICO DO NORTE  
BELEM — ESTADO DO PARÁ  
BRASIL

# MINISTÉRIO DA AGRICULTURA

Ministro — DR. MANUEL NETO CAMPELO JUNIOR

CENTRO NACIONAL DE ENSINO E PESQUISAS AGRONOMICAS

Diretor Geral — DR. HEITOR GRILLO

SERVIÇO NACIONAL DE PESQUISAS AGRONOMICAS

Diretor — DR. ALVARO BARCELOS FAGUNDES, Ph. D.

INSTITUTO AGRONÓMICO DO NORTE

Diretor — FELISBERTO CARDOSO DE CAMARGO, Agrônomo

## SECCÕES TÉCNICAS

### *Melhoramento de Plantas e Experimentação*

George O'Neill Addison, Eng. Agr. — Chefe.  
F. Teixeira Alves, Eng. Agr. ....  
Rosendo M. Tavares, Eng. Agr. ....  
Carlos V. Galvão, Eng. Agr. ....  
Sebastião Alves, Eng. Agr. ....

### *Especialização*

Genética  
Citologia  
Genética  
Experimentação  
Experimentação

### *Biologia*

W. Andrew Archer, Ph. D. — Chefe ....  
Harald Sioli, Ph. D. ....  
George Black, B. A. ....  
Bento Dantas, Eng. Agr. ....  
João Murça Pires, Eng. Agr. ....  
Ricardo Fróes, Explorador bot. ....  
Ana Nogueira Ferraz, Desenhista ....  
Antonieta S. Feio, Desenhista ....

Botânica  
Limnologia  
Taxonomia  
Fitopatologia  
Botânica  
Botânica geral  
Desenho técnico  
Desenho técnico

### *Química*

Walter B. Mors, B. Q. — Resp. pela chefia.  
Gerson P. Pinto, Q. I. ....

Química  
Óleos e gorduras

### *Expansão Econômica*

F. C. Camargo, Agr. — Chefe ....  
H. G. Sorensen, M. S. — Colaborador (USA)  
Rui F. Malta, Eng. Agr. ....

Economia  
Economia  
Economia

### *Tecnologia da Borracha*

Norman Bekkedahl, Ph. D. — Chefe ....  
Alfonso Wisniewski, Q. I. ....  
Roberto C. Rohnelt, Q. I. ....

Tecnologia  
Química  
Química

### *Biblioteca*

Francis B. Thorne, B. A. — Bibl.-colab. (USA)  
Paulo Plínio Abreu, Bch. D. — Chefe ....  
Yoianda F. Ribeiro ....  
Zuila O. Mota ....

Biblioteconomia  
Biblioteconomia  
Biblioteconomia  
Biblioteconomia

### *Estações Experimentais*

Belém (Pará) — Luiz R. Alencar, Eng. Agr.  
Porto Velho (Guaporé) — Edgar Cordeiro,  
Eng. Agr. ....  
Rio Branco (Acre) — J. Jacob Hoelz, Eng.  
Agr. ....  
Rio Branco (Acre) — Rubens R. Lima, Eng.  
Agr. ....

### *Secretaria*

Vicente C. Lima — Chefe ....  
Luiz Lopes de Assis — Contador ....  
M. Passos Tavares — Enc. material ....

### *Colaboradores*

Adolfo Ducke — Naturalista (Serv. Florestal)  
Michael H. Langford, Ph. D. (U. S. Dep. Agr.)

Botânica  
Fitopatologia

**A HEMICELULOSE DAS SEMENTES DE HYMENAEA  
PARVIFOLIA HUBER E SEU EMPREGO NA  
CREMAGEM DO LATEX DE SERINGUEIRA**

WALTER B. MORS

**ERRATA**

Pág.	linha	onde se lê	leia-se	
Cabeçalho das páginas pares	41	Circ. N.º 6	Bol. Téc. N.º 6	
		<u>Pflanzenanalyse</u>	<u>Pflanzenanalyse</u>	
	42	21	<u>Brit. Pat.</u>	<u>Brit. Pat.</u>
		24	Rhodes, S.	Rhodes, E.
	33	<u>Brit. Pat.</u>	<u>Brit. Pat.</u>	
	34	(32)	(31)	

## HISTÓRICO

Ao se iniciar a produção de latex em grande escala nos seringais plantados da Companhia Ford Industrial do Brasil, nas duas grandes concessões à margem do rio Tapajós, Fordlândia e Belterra, a obtenção de borracha coagulada não foi a única preocupação dos técnicos daquela Companhia. Para uma multidão de produtos de borracha, a indústria lança mão do próprio latex, em uma série de processos de imersão e eletroforéticos. Impunha-se, por isso, o problema da exportação, para os Estados Unidos, de pelo menos uma parte da colheita em estado não coagulado. Para isso, a primeira e essencial condição é a inibição da coagulação espontânea. Esta "preservação" facilmente se consegue adicionando uma pequena quantidade de amoníaco ao latex recentemente colhido. Surge, porém, outro problema, igualmente importante: a **concentração** do latex. Sabemos que o latex de seringueira é uma suspensão coloidal de uma fase sólida — a borracha — num meio líquido denominado sôro. Na realidade, as partículas de borracha incluem ainda certa porcentagem de resinas e acham-se envolvidas por uma camada de proteínas. O sôro é uma solução aquosa de várias substâncias, tanto minerais como orgânicas. Ora, acontece que o latex natural encerra apenas cerca de 30 por cento de borracha, cabendo ao sôro a maior parte do seu peso. O que equivale a dizer que a exportação de uma tonelada de latex implica no transporte de 700 litros de água, aproximadamente. O problema é evidente: devemos concentrar o latex e evitar ao mesmo tempo a sua coagulação. Economizamos com isso peso e espaço no transporte e, uma vez chegado o produto ao seu destino, pode ser facilmente diluído a uma concentração conveniente qualquer.

A questão tem sido resolvida de várias maneiras. Hoje predominam dois métodos para a concentração do latex: a **centrifugação** e a **cremagem**. Ambos se destinam, como vimos, à obtenção de um concentrado de comportamento reversível, isto é, que pode, mais tarde, voltar ao seu antigo estado de dispersão, por meio de uma diluição adequada.

No primeiro desses métodos trabalha-se com centrifugadores semelhantes às desnatadeiras usadas na separação do crême do leite. É um processo rápido e eficiente, mas apresenta as suas desvantagens nos seringais, situados geralmente em plena floresta e de difícil acesso. Daí a popularidade que conquistou, nas plantações do Oriente, o segundo processo: a **cremagem**.

Em 1923 I. Traube <sup>(81)</sup> patenteou na Alemanha um método para concentrar latex por meio da adição de certas matérias coloidais, como a mucilagem de *Cetraria islandica* (o "musgo da Islandia"), ou a gelatina. No ano seguinte, o mesmo processo foi patenteado na Grã-Bretanha <sup>(82)</sup>.

A semelhança do que já se conhecia no leite de vaca, tais substâncias, quando misturadas ao latex levemente amoniacal, provocam a sua separação em duas camadas: uma superior que contém toda a borracha numa concentração dupla da original — é o chamado "crême"; a outra, inferior, que não contém praticamente mais borracha: o sôro.

Quando a matéria coloidal (o "agente de cremagem") é adicionada ao latex não preservado, a cremagem também se verifica; o crême, porém, não se conserva: coagula espontaneamente, como acontece com o próprio latex não preservado.

Das duas possibilidades a que despertou maior interesse foi o "creaming", ou seja, a **cremagem** ou **desnatação**.

Nos anos subsequentes à descoberta de Traube, muito foi publicado a este respeito. Principalmente a literatura de patentes se acha cheia de novos processos: a princípio em geral apenas pequenas variantes introduzidas no processo Traube, apresentadas antes para garantir a permissão do seu emprego por meio das patentes do que no verdadeiro intuito de introduzir métodos novos. Mais tarde, porém, apareceram de fato novas substâncias, apresentadas com entusiasmo, porque pro-

vinham de plantas de fácil obtenção nas regiões onde era cultivada a seringueira. E rapidamente espalhou-se por todo o Oriente a prática de cremagem com o auxílio destas substâncias vegetais.

De todos esses materiais o mais importante é a farinha de "Konnyaku" ou "Konjak", obtida dos rizomas de *Amorphophallus Rivieri*, uma aracea das Indias Orientais. Essa farinha, em suspensão em água, constitui um ótimo agente de cremagem do latex. O método foi patenteado por volta de 1934 e introduzido nas Indias Neerlandezas por G. M. Kraay (3).

A suspensão de Konnyaku misturada ao latex em certas proporções, provoca a separação deste em duas camadas distintas: o crême com um D.R.C. de 55 a 60%, e o sôro praticamente isento de borracha. \*)

Mas a farinha de Konnyaku é apenas um — o mais empregado — na grande série de agentes de cremagem que se apresentaram depois da descoberta de Traube. Sugeriu-se também o uso de gomas, como a de adraganto e de caraia; empregaram-se mucilagens vegetais como as que se encontram nos bulbos de algumas Orquidaceas (salepo); experimentou-se o agar-agar; etc. etc. E, nas centenas de tentativas que se fizeram na procura de agentes de cremagem satisfatórios, deram também ótimos resultados certas substâncias de reserva, encontradas nas sementes de várias leguminosas, principalmente da sub-família Caesalpinioideae. Dentre estas últimas, que vão nos interessar mais de perto, citaremos como mais importantes:

O "pão de São João" ou "locust tree", *Ceratonia siliqua* (23);

o tamarindo, *Tamarindus indica* (24);  
várias espécies de *Cassia*, como *C. javanica* e *C. occidentalis* (34);

as sementes do "flamboyant", *Poinciana regia*, e de plantas do gênero *Caesalpinia*, ao qual pertence o Pão Brasil (35).

---

\*) D. R. C. = Dry rubber content (conteúdo em borracha seca).

As sementes de todas estas árvores encerram substâncias duras, quimicamente pertencentes aos polissacáridos, que concorrem para a nutrição do embrião por ocasião da germinação. São essas as substâncias que, uma vez moidas as sementes e feita a sua suspensão em água, comunicam à solução resultante uma alta viscosidade, aparentando uma verdadeira mucilagem. É esta propriedade que valeu a este tipo de substâncias a designação frequente de “gomos”, que muitas vezes encontramos na literatura, mas que quimicamente não se justifica. As soluções viscosas obtidas com o auxílio destas substâncias são as empregadas na cremagem do latex. E à mesma classe pertence também, como veremos, o agente de cremagem das sementes do jutaí.

Também pectinas, como os pectatos soluveis obtidos da polpa de frutas cítricas foram indicadas como agentes de cremagem. Um processo baseado na sua utilização foi recentemente desenvolvido nos Estados Unidos para cremagem em grande escala (38) e é tido como muito promissor, devido à abundância do material e o seu preço relativamente baixo.

Finalmente, foram até patenteados agentes de cremagem artificiais, como éteres de celulose soluveis (12) e polímeros de natureza coloidal, como poliacrilato de sódio, álcool polivinílico, etc. (15).

Achavam-se, pois, neste pé os conhecimentos sobre a cremagem do latex quando a Companhia Ford se viu a braços com o mesmo problema. Empreendeu-se então uma verdadeira busca entre as plantas da Amazônia, à procura de um bom agente de cremagem, que fosse ao mesmo tempo abundante na zona tapajoana, e de colheita mais ou menos fácil.

O resultado dessa pesquisa vemos hoje em Belterra: a cremagem do latex de seringueira, em escala industrial, pela primeira vez na América do Sul. Tratando-se de uma empresa particular, a Companhia Ford não publicou os seus resultados. Muita coisa do que será relatado a seguir em relação à cremagem é publicado em primeira mão. O mérito, entretanto, cabe exclusivamente aos técnicos da Companhia Ford, que aqui como em outros campos têm colaborado com o Instituto Agrônomo do Norte de uma maneira magnífica, abrindo mão dos

seus conhecimentos adquiridos em longos anos de trabalho, muito antes da fundação do I.A.N., fornecendo-nos, em muitos casos, os alicerces já prontos para os nossos trabalhos.

### BOTÂNICA (7, 21)

Três produtos vegetais, entre os muitos estudados e experimentados em Fordlândia e Belterra, mostraram-se especialmente eficientes na cremagem do latex. São êles, os pós obtidos pela moagem das sementes de três árvores:

*Hymenaea Courbaril* L.  
*Hymenaea parvifolia* Hub.  
e *Dialium guianense* (Aubl.) Sandw.

As três espécies são leguminosas e todas elas pertencem à sub-família Caesalpinioideae. São, portanto, relacionadas com alguns dos agentes de cremagem já citados.

Apesar de pertencerem a dois gêneros diferentes, todas são conhecidas pelo nome comum de "Jutaí", havendo, entretanto, ainda outros nomes que variam com a região.

Do gênero *Dialium* L. existem mais de 30 espécies; entretanto, a espécie citada,

*Dialium guianense* (Aubl.) Sandw.  
(*D. divaricatum* Vahl.)

é a única encontrada na América.

Existe espalhada por toda a Amazônia, onde toma, conforme o lugar, as designações de "jutaí-péba", "cururú" ou "pororoca".

O gênero *Hymenaea* L. conta cerca de 20 espécies, distribuídas pela América tropical e sub-tropical. A Amazônia é considerada o seu centro de distribuição, mas a espécie mais comum, *H. Courbaril*, abrange a Bolívia, o sul do Brasil, as Antilhas e o México. É esta a espécie no Brasil geralmente denominada "jataí" ou "jatobá". Na Amazônia é designada por "jutaí", ou, mais explicitamente, "jutaí-assú".

Os seus frutos são grandes vagens, dentro das quais as sementes se acham envolvidas por uma massa farinhenta, adocicada, às vezes procurada por ser comestível.



Algumas das espécies de *Hymenaea* (entre elas as duas citadas) fornecem uma resina muito procurada e conhecida como "jutaicica". Esta tem grande consumo interno no Brasil e é exportada das Guianas e das Antilhas como "copal da América". Tem a sua aplicação na fabricação de vernizes.

A outra espécie a que nos referimos, *Hymenaea parvifolia* Hub., e sobre a qual versará o presente trabalho, tem a sua área de distribuição mais restrita, abrangendo apenas pouco mais do que o próprio Estado do Pará. O seu nome comum é "jutaí pororoca" ou "jutaí pequeno". As suas sementes são bem menores do que as do jutaí-assú.

A espécie foi descrita em 1909 pelo Dr. Jacques Huber, então diretor do Museu Paraense, baseado em material coletado pelo Dr. A. Ducke (11).

Dessas três árvores, cujas sementes moidas fornecem os melhores agentes de cremagem, a preferência é dada, em Belterra, ao jutaí-assú. O motivo está na maior facilidade de beneficiamento, o que quer dizer, neste caso, a remoção da casca por meio de torração. Lança-se mão das outras duas, com os mesmos resultados práticos, na falta de sementes da primeira.

O motivo por que escolhemos para as nossas investigações as sementes de *H. parvifolia* está unicamente na abundância do material que conseguimos. Qualquer uma das outras poderia ter merecido a mesma atenção, e pode ainda vir a merecê-la um dia.

Aqui queremos chamar a atenção para uma observação de J. Wiesner, na sua obra sobre as matérias primas vegetais (37). Referindo-se a vários tipos de gomas, menciona este autor, de passagem:

"Há referências de que *Hymenaea* Courbaril fornece um produto semelhante à goma arábica, que também já teria aparecido no mercado londrino. A atribuição, porém, de uma goma a uma árvore tão tipicamente resinífera deve-se provavelmente a um engano".

Não seria possível que estas menções se tivessem referido não a uma goma verdadeira, mas sim à "goma" obtida pela suspensão em água do pó das sementes?

## A TÉCNICA DA CREMAGEM

A técnica da cremagem é substancialmente a mesma em todos os seringais produtores de crême de latex, variando apenas em detalhes. Em primeiro lugar deve ser preparado o agente, o que se consegue pela suspensão em água do material vegetal em questão. Esta suspensão é geralmente feita a quente e sob agitação, para permitir uma boa distribuição. A porcentagem de pó suspenso em água varia de agente para agente, sendo a mais comum a de 1%, como acontece no caso da farinha de Konnyaku. Obtém-se assim uma suspensão viscosa, que é misturada ao latex na proporção aproximada de 140 cc por litro de latex. Quando o agente de cremagem é fornecido por sementes de Leguminosas, usa-se geralmente uma suspensão de 3% do pó em água sendo que a adição ao latex é feita na proporção de 0,3% de pó calculado sobre o conteúdo de água do latex (23, 24).

Esta norma constitui também a base do processo empregado em Belterra. Possuimos uma descrição minuciosa da maneira como se efetua a cremagem nos seringais da Companhia Ford. Encontra-se ela num relatório do snr. Luiz O. T. Mendes, chefe da Secção de Coordenação do Trabalho Experimental do Instituto Agrônômico do Norte, a quem, durante uma visita a Belterra e Fordlândia, foi dada a oportunidade de observar e anotar o processo da concentração do latex. A descrição que segue baseia-se em parte nesse relatório (14).

As sementes de jutaí são revestidas por uma casca dura, de côr castanha. O interior é praticamente todo ocupado pelos cotilédones, armazenadores das substâncias de reserva. Uma semente intacta pesa, em média, 3 gramas.

Sendo a substância de reserva, como veremos adiante, a parte responsável pela cremagem, impõe-se em primeiro lugar a remoção das cascas. É esta uma tarefa difícil e desagradável. Em Belterra aplica-se para isso a torração. Este processo tem o inconveniente de nos fornecer as sementes em mistura com as cascas removidas. A sua separação tem de ser feita a mão, o que constitui trabalho custoso e demorado. Entretanto, as nossas tentativas em laboratório não nos conduziram a me-

lhores resultados; a torração é ainda a melhor maneira de se libertar as sementes das cascas. Verificamos que neste beneficiamento o rendimento é de 63 a 65% em peso das sementes inteiras.

Uma vez descascadas, as sementes podem ser moidas, obtendo-se assim o agente de cremagem desejado: o pó de jutaí.

Este pó tem o aspecto de uma farinha de cor levemente acastanhada, coloração esta que provém de restos de casca que sempre permanecem em mistura. É misturado à água na proporção de 3%. A suspensão é feita a quente, agitando constantemente, afim de se conseguir uma distribuição uniforme. Ferve-se durante 10 minutos, deixando esfriar em seguida. Depois de frio adicionam-se ainda 3% de amônia (contendo 10% de  $\text{NH}_3$ ).

A suspensão resultante é, como já dissemos, extremamente viscosa, aparentando uma verdadeira goma. Os trabalhadores da Cia. Ford deram-lhe o nome de "gororoba". Ela é utilizada geralmente no dia seguinte ao do seu preparo.

Todo o latex colhido é encaminhado a uma usina central e preservado pela adição de uma solução anti-coagulante contendo certa porcentagem de amoniaco e santobrite. \*) O latex assim tratado é recolhido em tanques, onde fica em repouso durante 4 ou 5 dias, para permitir a separação de impurezas. Neste ponto, o leite se acha pronto para ser concentrado. Para isso, procede-se primeiro a uma determinação do D.R.C. Em seguida adiciona-se-lhe a "gororoba" na proporção de 0,3% de pó de jutaí sobre a quantidade de água contida no latex, agitando durante 45 minutos. \*\*) A mistura é feita em tanques de concentração que se acham montados em suportes elevados para facilitar mais tarde o escoamento do produto. Depois de um repouso de 6 horas agita-se novamente por mais 45 minutos.

---

\*) Santobrite = sal sódico do pentaclorofenol (preservativo e fungicida).

\*\*) Segundo uma comunicação recente, esta quantidade tem sido aumentada para 0,4%.

A mistura é agora deixada em repouso durante 5 a 6 dias. Neste período processa-se a cremagem, separando-se o crême do sôro. O crême resultante contém cerca de 55% de borra-cha, ao passo que o sôro tem, em média, 1,5%.

Cada tanque se acha munido de duas torneiras: uma no fundo e outra situada a meia altura. Terminada a cremagem, abre-se a torneira inferior, deixando escoar o sôro até que o nível inferior do crême alcance a torneira superior. Isto se verifica por meio de um visor. Fecha-se então a torneira inferior, e pela outra colhe-se o latex concentrado, pronto para ser embalado e exportado.

É interessante notar-se a influência da quantidade de agente de cremagem empregada sôbre o resultado da concentração. Não é a maior abundância daquele que provoca uma cremagem melhor. É um fato sabido este, e a preocupação consiste em conhecer a quantidade ótima de agente a ser empregada. Além do mais, inflúe também a concentração original do latex, sendo que um latex de D.R.C. maior exige menor quantidade de agente de cremagem do que um latex menos concentrado. Daí o inconveniente em adotar como norma uma quantidade fixa do agente para um dado volume de latex. É muito mais lógico basear-se a dosagem na quantidade de água contida no latex, como vimos ser o caso em Belterra.

A questão do ótimo é ilustrada por van Gils <sup>(35)</sup> em um gráfico, baseado em resultados de experiências realizadas em Buitenzorg, Java. É deste gráfico que tiramos os dados da tabela I.

**TABELA I**  
**Cremagem com farinha de Konnyaku**  
**(dados aproximados)**

<i>Latex</i>	<i>Centímetros cúbicos de uma suspensão 1 % de farinha de Konnyaku, por 100 cc. de latex</i>	<i>Crème</i>
D. R. C. %		D. R. C. %
	11	47,8
	12,5	48,4
30,3	14 *	48,7 *
	15,5	48,6
	17	48,4

\* condições ótimas

Vemos que o ótimo, no caso em questão, está em 14 cc de uma suspensão 1% por 100 cc de latex. Tanto quantidades menores como maiores provocam uma concentração menos eficiente.

Resultados semelhantes obtivemos com o pó de jutaí.

As nossas experiências foram feitas com latex recentemente colhido, contendo 0,3% de NH<sub>3</sub>. Antes de procedermos à cremagem, separamos uma certa quantidade do latex, para nela determinar o seu conteúdo em borracha. As experiências de cremagem foram feitas em cilindros de 100 cc, nos quais facilmente se observa a separação das camadas.

As determinações de D.R.C., tanto no latex como no crême, foram feitas obedecendo ao seguinte método:

Uma quantidade de latex (ou crême) entre 25 e 100 cc é pesada em um recipiente. Deste, ela é lavada com água para uma placa de Petri. A diluição com água que assim se verifica não só não é prejudicial, como até desejável e recomendada para a obtenção de coágulos mais perfeitos. Em seguida adicionam-se 40 cc de ácido acético 4% para cada 100 cc de latex.

Nesta quantidade e concentração, o ácido provoca uma coagulação lenta e completa. Após 24 horas pode-se remover o coágulo, que deixa um sôro claro e limpo.

O coágulo é agora laminado entre rolos e a lâmina obtida secada ao ar, durante 24 horas. Em seguida, é colocada em estufa a 70° C. Após mais 24 horas a lâmina é passada pelos rolos de um moinho misturador de borracha, o que provoca um aumento de superfície e por conseguinte uma secagem mais rápida. A lâmina volta para a estufa e é pesada no dia seguinte quando, em geral, já atingiu o seu peso definitivo. A partir deste peso calcula-se agora a porcentagem de borracha contida na quantidade original de latex. Todos os valores de D.R.C. são portanto dados em porcentagem em peso, e não em gramas por 100 cc de latex, como muitas vezes se encontra na literatura.

As tabelas II e III ilustram alguns dos resultados obtidos com suspensões de pó de jutaí em água, a 1 e 1,5%, respectivamente. Como vemos, a cremagem ótima foi obtida em ambos os casos pela adição de 8 cc da suspensão a 92 cc de latex.

TABELA II  
Cremagem com pó de jutaí

<i>Latex</i> D. R. C. %	<i>Centímetros cúbicos de uma suspensão 1 % de pó de jutaí, por 100 cc. de latex</i>	<i>Crème</i> D. R. C. %
41,7	2	51,7
	4	55,9
	8 *	58,7 *
	16	49,8

\* condições ótimas

**TABELA III**  
Cremagem com pó de jutaí

<i>Latex</i> D. R. C. %	<i>Centímetros cúbicos de uma suspensão 1,5 % de pó de jutaí, por 100 cc. de latex</i>	<i>Crème</i> D. R. C. %
40,6	2	57,1
	4	57,3
	8 *	60,2 *
40,4	16	60,1
	40	56,0

\* condições ótimas

É interessante, também, observar os resultados obtidos com a "gororoba", isto é, com uma suspensão a 3%. Si expressamos as quantidades de agente adicionadas em % de pó de jutaí sôbre a água contida no latex, observamos que de fato as porcentagens de 0,3 a 0,4, empregadas em Belterra, são as que dão os melhores resultados. Os dados acham-se reunidos na tabela IV.

**TABELA IV**  
Cremagem com suspensão de pó de jutaí a 3%

<i>Latex</i> D. R. C. %	<i>Porcentagem de pó de jutaí sôbre a quantidade de água contida no latex</i>	<i>Crème</i> D. R. C. %
29,1	0,3	46,0
	0,4 *	49,3 *
	0,5	43,8
	0,6	43,3

\* condições ótimas

## O MECANISMO DA CREMAGEM (36)

Queremos ainda dedicar algumas palavras ao mecanismo da cremagem. Não entraremos em detalhes; o fenômeno é bastante complexo e, pertencendo ao reino da coloidoquímica, foge aos limites do presente trabalho. Muito tem sido escrito sobre o assunto e várias teorias têm sido formuladas. Nada de novo ou original podemos acrescentar. Apresentaremos, por isso, apenas alguns fatos básicos.

A densidade da borracha, embora ainda discutida, podemos admitir que seja igual a 0,911 (42); a do sôro é geralmente tida como 1,020. Desta diferença entre as densidades das duas fases que constituem a suspensão coloidal do latex resulta uma tendência das partículas de borracha de ascenderem no seio do líquido. A natureza coloidal, por sua vez, se opõe a esta tendência. Entretanto, uma separação das fases acaba por se verificar: em latex preservado com amoníaco e mantido em repouso durante vários meses nota-se uma cremagem espontânea. Portanto o agente de cremagem não provoca o fenômeno: apenas o acelera.

O movimento das partículas de borracha suspensas no sôro é regido pela lei de Stokes, que diz:

Quando uma pequena esfera se movimenta através de um meio viscoso, este meio lhe opõe uma resistência

$$R = 6\pi\eta rv$$

onde:  $\eta$  = coeficiente de viscosidade do meio

$r$  = raio da esfera

$v$  = velocidade da esfera.

E quando dito movimento é devido à ação da gravidade (isto é, uma queda, ou, como no caso do latex, uma ascensão devida a diferenças de densidades) verifica-se a equação

$$6\pi\eta rv = \frac{4\pi r^3}{3} (d_1 - d_2) g$$

onde:  $\frac{4\pi r^3}{3}$  = o volume da esfera



- $d_1$  = densidade da esfera  
 $d_2$  = densidade do líquido  
 $g$  = aceleração da gravidade.

Daí podemos tirar o valor da velocidade  $v$ :

$$v = \frac{2 r^2 (d_1 - d_2) g}{9\eta}$$

e chegamos à chamada “fórmula de Stokes” que determina a velocidade da esfera.

Si queremos, portanto, aumentar a velocidade de ascensão ( $v$ ) das partículas de borracha no latex, vemos para isso, duas possibilidades: aumentar  $g$  ou  $r$ . Ambos os casos se verificam na prática. Aumenta-se  $g$  por meio de centrifugação, o que constitúe, como já vimos, uma maneira de concentrar o latex.  $r$  pode ser aumentado provocando a aglomeração das partículas. E é isto que se consegue com o auxílio dos agentes de cremagem. Provou-se que a ação destes agentes é realmente esta: provocar a formação de pequenos aglomerados. Estes, tendo um raio maior que o das partículas de borracha originais, rapidamente ascendem na suspensão.

Vários autores têm procurado explicar como e porque se dá esta aglomeração, e várias hipóteses se têm formulado a respeito. Nenhuma delas ficou até hoje definitivamente provada. Como dissemos, não nos vamos aprofundar neste fenómeno. Aos interessados recomendamos, para maiores detalhes, as duas publicações sôbre cremagem do latex já citadas (<sup>35</sup>, <sup>36</sup>).

II

A HEMICELULOSE

Um fato que chama a nossa atenção no estudo das sementes do jutaí, é que o seu interior se colora de azul pela ação do iodo sem tratamento prévio com outros reagentes. Conhecem-se várias sementes em cujas paredes celulares se pode observar este fenômeno, sem que a coloração possa ser atribuída à presença de amido. Este fato foi constatado em 1839 por Vogel e Schleiden nos cotilédones de cinco espécies de Leguminosas.\*)

Concluíram os dois autores que se achavam na presença de uma substância nova e, baseados na propriedade citada, pela qual ela se assemelha ao amido, deram-lhe o nome de "amyloide". Outros autores, como Reiss (22) e Nadelmann (20), constataram mais tarde a sua existência nas sementes de outras plantas.

As cinco plantas em cujas sementes Vogel e Schleiden haviam originalmente feito a sua observação eram: *Schottia latifolia*, *Schottia speciosa*, *Hymenaea Courbaril*, *Mucuna urens* e *Tamarindus indica*. Interessa-nos, aqui, o aparecimento da espécie *Hymenaea Courbaril*. Vemos que ha mais de um século já havia sido constatada a presença de "amyloide" nas sementes do jutaí-assú, figurando estas entre as primeiras em que se observou a nova substância. Entretanto, não encontramos na literatura química nenhuma menção além da já citada sobre as sementes de qualquer espécie de *Hymenaea*.

Os estudos mais completos são os de Winterstein (39), que se ocupou com o "amyloide" encontrado nas sementes de *Tropeolum majus*, *Paeonia officinalis* e *Impatiens balsamina*.

---

\*) Ver: Mitchell (17), página 123.

Isolou a substância em estado puro, caracterizou-a e investigou a sua constituição química. Os seus dados são os únicos existentes sobre a nova substância.

Antes de passarmos a nos ocupar com a hemicelulose de reserva das sementes de jutaí, são imprescindíveis algumas palavras sobre as hemiceluloses em geral. Durante trinta anos, mais ou menos, a palavra "hemicelulose" constituiu uma espécie de termo coletivo em que se incluíam toda sorte de carboidratos, os mais diversos nas suas propriedades e procedência. É preciso, por isso, que passemos uma rápida vista sobre este campo, para que mais tarde nêlo possamos localizar a nossa substância.

O interesse pelas hemiceluloses despertou por volta de 1890, quando Schulze <sup>(26)</sup> iniciou os seus estudos sobre as substâncias de reserva contidas nas sementes de Leguminosas. Verificou-se que se tratava em todas elas de carboidratos, pertencendo à classe dos polissacáridos. Acham-se, portanto, quimicamente relacionadas com o amido e a celulose. Notou-se, porém, logo, que as suas propriedades exigiam uma classificação num agrupamento distinto. Foi Schulze <sup>(27)</sup> quem pela primeira vez designou por "hemiceluloses" os constituintes da membrana celular mais facilmente atacáveis por agentes químicos do que a celulose, e que, na hidrólise total, fornecem exclusivamente açúcares simples. Aos trabalhos de Schulze e seus colaboradores devemos o grande impulso verificado neste campo pela volta do século. O próprio Schulze, porém, já admitia a grande dificuldade que aparece na classificação desse tipo de substâncias <sup>(28)</sup>. A grande variedade de açúcares simples existentes na natureza, as muitas possibilidades do seu arranjo, e ainda o número variável de unidades que se podem condensar nas moléculas dos polissacáridos, tornava esta nova classe extremamente vasta, encontrando-se nela transições desde os "polissacáridos hidrosolúveis" até as hemiceluloses contidas nas madeiras, que já se assemelham bastante, no seu comportamento físico, à própria celulose.

Para conseguir uma certa ordem dentro desta grande e variada classe de substâncias por êle criada, o próprio Schulze ideou uma nomenclatura, baseada nos nomes dos açúcares re-

sultantes da hidrólise de cada indivíduo. Assim, um polissacárido que na hidrólise fornece exclusivamente manose, passa a ser chamado **manana**; o que fornece galactose, **galactana**; e assim por diante. Quando do desdobramento resulta mais de um açúcar, o nome passa a ser composto. Uma hemicelulose, por exemplo, da qual se obtém por hidrólise glucose e manose, é uma **gluco-manana**. Essa nomenclatura é puramente qualitativa, não tendo significação a posição relativa dos nomes dos açúcares nos termos compostos.

O passo seguinte na classificação das hemiceluloses foi dado em 1932, quando Hawley e Norman <sup>(9)</sup> apresentaram uma subdivisão dentro daquela classe, que já havia atingido proporções gigantescas devido ao número cada vez crescente de substâncias que lhe foram incorporadas.

No seu trabalho estes autores propuzeram a diferenciação das hemiceluloses em três grupos:

O primeiro compreende todas as hemiceluloses existentes na chamada "fração de celulose de Cross e Bevan". Estas desempenham na natureza a função de substâncias de esqueleto e são, na sua maioria, xilanas e mananas. Para este grupo foi proposto o nome "celulosanas".

Todas as demais hemiceluloses ficam agrupadas nos dois grupos restantes, sendo que no segundo se acham aquelas que por hidrólise fornecem apenas açúcares, e no terceiro as que contêm também ácidos urônicos. No segundo grupo se enquadram as hexosanas, pentosanas e hexopentosanas. O terceiro grupo compreende na maior parte substâncias de incrustação, e para elas os autores sugeriram que se adotasse o nome "poliuronetos" que havia sido proposto em 1928 por Candlin e Schryver.

A hemicelulose das sementes do jutaí pertence, como veremos, ao segundo destes grupos. Nêle, ela se reúne a polissacáridos encontrados em sementes e que, por desempenharem nestas a função de reserva para o embrião, vêm sendo designados como "hemiceluloses de reserva". Aquí não queremos deixar de citar o recente trabalho de Milanez <sup>(16)</sup> que, por métodos microquímicos, descobriu uma hemicelulose de reserva no embrião de **Hevea brasiliensis**. Observou esta substância

nas sementes em **forma cristalina** e verificou nela a presença de pentosanas.

O nome "amyloide" desapareceu por completo da literatura dos polissacáridos. As substâncias por êle designadas enquadram-se no segundo grupo da classificação de Hawley e Norman, podendo ser denominadas de acôrdo com a nomenclatura de Schulze. O fato delas se colorirem de azul em presença do iodo não justifica uma classificação a parte. \*) O nome aparece ainda em obras de botânica e citologia, onde a reação com iodo é importante em reconhecimentos microquímicos.

### OBTENÇÃO

Para a obtenção da hemicelulose em estado puro baseamos em métodos descritos para a separação de substâncias semelhantes. Winterstein (39) isolou a hemicelulose de reserva das sementes já citadas; Pringsheim e Liss \*\*) separaram a manana do salepo; Anderson e Fireman (1), Mullen e Percival (19) e Anderson, Gillette e Seeley (2) descreveram a maneira pela qual obtiveram as mucilagens das sementes de várias espécies de **Plantago**. Assim, com o auxílio de processos já existentes, elaboramos o melhor meio de separação da hemicelulose do jutaí. O método não foge muito dos encontrados na literatura:

5 gramas de pó de jutaí (preparado por torração e moagem, como já mencionamos) são extraídos durante 4 a 5 horas com álcool em extrator Soxhlet. Com isto remove-se a maior parte dos corantes que viriam, de outra forma, impurificar o produto final. Com o pó assim extraído prepara-se, a quente e sob agitação, uma suspensão em 500 cc de água, que é filtrada, ainda quente, por um pano. Obtém-se assim um líquido bastante viscoso, levemente amarelado. Deixa-se esfriar e precipita-se a hemicelulose por meio de adição de 500 cc de álcool. Esta precipitação deve ser feita adicionando o álcool (95%)

---

\*) Hoje designa-se por **amyloide** uma substância nitrogenada que ocorre em condições patológicas em organismos animais, no fígado, baço, rins, etc.

\*\*) Vide Klein (13), volume 2, páginas 48-49.

às gotas e agitando o líquido constantemente. Do contrário, a hemicelulose se separa em forma gelatinosa, impossível de ser separada e secada. A substância separada da maneira descrita é filtrada num funil de Büchner, com papel de filtro. Recolhe-se assim sobre o filtro a hemicelulose como uma geléia volumosa, incolor e translúcida, que retém ainda muita água. Neste ponto pode-se passá-la para um dissecador, ou deixá-la secar ao ar: depois de vários dias obtém-se assim a substância em forma de um filme incolor e transparente, que lembra no aspecto, conforme a sua espessura, lâminas de gelatina ou folhas de papel celofane. É porém preferível efetuar a secagem de outra maneira: guarda-se a substância obtida por precipitação com álcool durante 24 horas ou mais numa mistura de álcool e éter absolutos. Com isso, remove-se a maior parte da água. A substância é mais uma vez recolhida em papel de filtro, sob sucção e apresenta-se agora branca, com um aspecto esponjoso. Ela é, em seguida, secada em dissecador, sobre ácido sulfúrico. O produto resultante é uma massa branca, amorfa, que pode ser reduzida a pó num almofariz.

A hemicelulose assim obtida tem menos de 0,5% de cinzas. Desejando-se um produto ainda mais puro, pode-se redissolvê-la em água quente e repetir o processo.

## PROPRIEDADES

O pó branco obtido como descrito acima é insolúvel nos dissolventes orgânicos comuns. Na água, entumece enormemente e entra lentamente em solução, dando um líquido de aspecto turvo, bastante viscoso. A quente dissolve-se mais rapidamente, principalmente sob agitação. A viscosidade das soluções aumenta rapidamente com a concentração, podendo-se obter, dentro de limites de poucos por cento, desde líquidos ainda relativamente móveis até grossas suspensões que lembram, em seu aspecto, as gomas. Uma solução de 1,3% apenas, já possui uma viscosidade de 537 cp. \*), aproximadamente igual, portanto à de um óleo pesado para máquinas.

\*) Medida efetuada em um viscosímetro de esfera cadente, como descrito por Gibson e Jacobs (8).

As soluções se coloram de azul pela adição de iodo (solução de iodo em iodeto). Esta coloração desaparece a quente e volta ao resfriar, como no caso do amido.

A solução aquosa da substância não reduz o reagente de Fehling, mas produz com êle um coágulo de côr azulada.

A hemicelulose é soluvel no reagente de Schweitzer. É facilmente atacada por ácidos minerais diluídos. A solução resultante da hidrólise ácida reduz o reagente de Fehling.

## QUÍMICA

Em vista deste comportamento procuramos, em primeiro lugar, obter algum esclarecimento sôbre os produtos da hidrólise. O desdobramento da substância se dá por ebulição, durante cerca de três horas, com ácidos minerais diluídos, como o ácido clorídrico ou sulfúrico 2,5 a 5%. Nesta operação sobra sempre um resíduo não hidrolisável, cuja quantidade varia entre 6 e 17% do peso original da substância.

As seguintes experiências serviram-nos como provas preliminares: \*)

**Reação com floroglucinol segundo Wheeler e Tollens:** Por aquecimento com ácido clorídrico e floroglucinol desenvolve-se uma côr vermelho-avioletado, característica para pentoses e ácidos urônicos.

**Reação com orcinol segundo Bial:** Aplicando esta prova à hemicelulose do jutaí obtém-se rapidamente uma coloração azul. Embora este resultado possa indicar a presença tanto de pentoses como de metilpentoses e ácidos urônicos, podemos encará-lo como um bom indício de pentoses, uma vez que as metilpentoses dão, em geral, uma coloração mais esverdeada, e os ácidos urônicos reagem mais lentamente.

**Reação de Seliwanoff:** Esta prova permite-nos diferenciar entre aldoses e cetoses. A substância é aquecida com resorcinol e ácido clorídrico: na presença de cetoses desenvolve-se dentro de 10 minutos uma coloração vermelha. Com a he-

---

\*) As reações se acham descritas em Tollens-Elsner (30), páginas 89, 111 e 112.



micelulose do jutaí obtivemos resultado negativo, o que exclúe as cetoses como possíveis constituintes.

Os resultados dessas três reações apontam-nos, portanto, a presença provável de aldopentoses, e possivelmente também de metilpentoses e ácidos urônicos.

Os ácidos urônicos podem ser diferenciados das pentoses e metilpentoses pela sua propriedade de sofrerem, no desdobramento, uma descarboxilação: por aquecimento com ácidos fortes êles despreendem gás carbônico. Efetuamos uma prova neste sentido, que deu francamente negativa. Não se desenvolve  $\text{CO}_2$  no aquecimento da substância com ácido clorídrico 12%. Com isso eliminamos a possibilidade da presença de ácidos urônicos.

Como passo seguinte fizemos uma prova quantitativa para pentoses e metilpentoses. Escolhemos o método de Krüger-Tollens \*), que se baseia na formação de furfural a partir das pentoses, quando estas são atacadas por ácidos minerais fortes. Nas mesmas condições as metilpentoses fornecem metilfurfural. A determinação foi feita rigorosamente segundo o método: recolhimento por distilação do furfural formado e adição gradual de ácido, no balão de distilação, a medida que o líquido nêle diminúe. A operação é dada por terminada quando uma gota de destilado não dá mais uma coloração vermelha com acetato de anilina, prova característica para o furfural. No destilado o furfural foi determinado pela adição de uma solução ácida clorídrica de floroglucinol. Forma-se assim um composto furfural-floroglucinol, de natureza desconhecida, mas que pode ser usado para determinações quantitativas. Separa-se em forma de um precipitado preto, que é recolhido em cadinho de Gooch e pesado. O seu rendimento não é estequiométrico, mas para o cálculo da quantidade original de furfural existem tabelas empíricamente estabelecidas por Kröber.

Tanto furfural como metilfurfural formam um composto de adição com floroglucinol. A primeira vista, portanto, não podemos ainda tirar uma conclusão quanto à presença de pentoses ou metilpentoses na hemicelulose. Há, porém, uma ma-

---

\*) Tollens-Elsner (30), páginas 113-114.

neira de diferenciação: enquanto que o composto furfural-floroglucinol é insolúvel em álcool, o composto metilfurfural-floroglucinol facilmente nêle se dissolve. Nesta propriedade baseia-se o método de Ellet e Tollens para a distinção entre pentoses e metilpentoses. \*) O cadinho de Gooch em que se recolheu o precipitado é mergulhado em álcool 96% e aquecido a 60° C. A parte que deste modo se dissolve no álcool é removida por sucção. Repete-se a operação até que não se dissolva mais substância. A porção que permanece no cadinho corresponde ao composto furfural-floroglucinol, e a parte dissolvida, cujo peso se obtém por diferença, provém de metilfurfural.

Procedendo da maneira descrita, obtivemos o precipitado esperado, que foi submetido ao tratamento com álcool. Dissolveu-se, com isso, uma pequena porção, importando em apenas 0,9% do peso da substância analisada. A maior parte permaneceu não dissolvida. A pequeníssima porcentagem da porção dissolvida torna improvável que esta seja proveniente de metilpentoses existentes na hemicelulose. Acontece que hexoses, quando submetidas a um tratamento análogo, fornecem em pequena proporção  $\omega$ -hidroximetilfurfural. Este também forma um composto de adição com floroglucinol, que é, por sua vez, solúvel em álcool. Segundo Cunningham e Dorée (5) a quantidade de  $\omega$ -hidroximetilfurfural que se obtém a partir de hexoses varia entre 1 e 2%. Por isso atribuímos a parte do precipitado que se dissolveu em álcool à influência de hexoses que existem provavelmente na hemicelulose ao lado das pentoses. A presença destas últimas ficou agora provada fora de dúvida e para o cálculo da sua porcentagem baseámo-nos no peso do precipitado furfural-floroglucinol, i.e., a parte insolúvel em álcool.

A determinação de pentosanas pelo método de Krüger-Tollens apresenta algumas desvantagens. Em primeiro lugar, as tabelas de Kröber \*\*) foram estabelecidas empiricamente para pentoses puras, sendo calculados os seus valores para pentosanas. Além disso, pode-se perder uma pequena parte do

\*) Tollens-Elsner (30), página 158.

\*\*) Servimo-nos das tabelas publicadas em *Methods of Analysis*, A.O.A.C. (4), páginas 686 a 688.

furfural por decomposição, nas condições da destilação. E, finalmente, as diversas pentoses dão rendimentos diferentes em furfural. Estes são fatos que não devem ser esquecidos na interpretação dos resultados.

Em duas determinações diferentes obtivemos para o furfural desenvolvido a partir da hemicelulose os valores de 20,4 e 20,6%. Estes resultados podem ser considerados concordantes. Nos cálculos empregaremos o valor médio: 20,5% de furfural.

Este rendimento em furfural é muito baixo para um polissacárido que por hidrólise fornecesse exclusivamente pentoses. Temos, portanto, que admitir a hemicelulose formada por mais um outro constituinte, além da pentose já comprovada. Já verificamos a ausência de metilpentoses e ácidos urônicos; resta-nos a hipótese da presença de uma hexose. Para isto, também já tivemos um indício no desenvolvimento de  $\omega$ -hidroximetilfurfural durante a destilação com ácido clorídrico. Como já eliminamos a possibilidade da presença de cetoses, deve-se tratar de uma aldohexose.

As evidências até agora indicam que estamos, no produto hidrolisado, em face de uma mistura de aldoses. Por isso, escolhemos como operação seguinte a determinação quantitativa das aldoses por titulação, segundo Willstätter e Schudel. \*)

Este método baseia-se na oxidação das aldoses por meio de iodo, em solução alcalina. Quantidades pesadas da hemicelulose são hidrolisadas e a solução de açúcares resultante tornada alcalina com hidróxido de sódio. O volume é em seguida elevado com água a um valor conhecido. Partes aliquotas desta solução são tratadas com volumes conhecidos de uma solução n/10 de iodo. As aldoses presentes, reagindo com o iodo, reduzem-no a iodeto de álcali. O excesso de iodo é titulado com solução n/10 de tiosulfato de sódio, e por diferença obtém-se a quantidade de iodo que foi gasta na reação.

Desta maneira,

1 cc de solução n/10 de iodo corresponde a 9,0047 mg de aldohexoses  
e a 7,5039 mg de aldopentoses.

---

\*) Tollens-Elsner (30), página 98.

Como admitimos que a nossa solução hidrolisada contém aldoses e pentoses em mistura, escolhemos para as nossas determinações o valor médio entre esses dois:

$$1 \text{ cc de solução n/10 de iodo corresponde a } 8,2543 \text{ mg de açúcares} \\ \text{(aldohexoses + aldopentoses)} \\ = \frac{\quad}{2}$$

Os resultados das determinações variam entre 94,6 e 106,3% de açúcares. Estes valores devem ser primeiro recalculados em seus correspondentes para hexosanas-pentosanas. Os fatores para esta transformação são facilmente calculados:

$$\frac{\text{pentosana } (C_5H_8O_4)_n}{\text{pentoses n } C_5H_{10}O_5} = \frac{132}{150} = 0,88$$

$$\frac{\text{hexosana } (C_6H_{10}O_5)_n}{\text{hexoses n } C_6H_{12}O_6} = \frac{162}{180} = 0,90$$

Mais uma vez, devemos nos utilizar do valor médio:

$$\text{açúcares} \times 0,89 = \text{hemicelulose.}$$

Assim, a porcentagem de hemicelulose na substância hidrolizada varia entre 84,2 e 94,6%. Uma variação tão grande numa determinação tão exata como a é a titulação segundo Willstätter e Schudel pode parecer absurda. Entretanto, estes valores se acham de acordo com o fato anteriormente verificado, de que no desdobramento da substância sobra um resíduo não hidrolisável, que varia entre 5,9 e 16,9%.

Tomando os valores médios tanto de hexosana-pentosana encontrados por titulação, como dos resíduos não hidrolisáveis, chegamos a uma primeira e elementar subdivisão da nossa substância:

hemicelulose .....	89,4%
resíduo .....	11,4%
	<hr/>
	100,8%

O passo seguinte é necessariamente a identificação dos açúcares. Fizemos várias tentativas para obter produtos de condensação com fenilhidrazina. Isto conseguimos em soluções concentradas do hidrolisado. Pela adição de fenilhidrazina à solução acidulada com ácido acético, separou-se após prolongado repouso a cerca de 30° C. um precipitado amarelo. Embora este se apresentasse cristalizado ao microscópio, não chegamos a identificá-lo pelo seu aspecto. Separamo-lo, por isso, por filtração e tentamos recrystalizá-lo. Os melhores resultados foram obtidos com álcool 60%, fervente: deste, o produto se separava em nítidas agulhas amarelas. Estas eram insolúveis em água fria, mas dissolviam-se no aquecimento, sendo também facilmente soluveis em álcool e acetona. Após uma segunda recrystalização tiramos um ponto de fusão. Observamos uma fusão lenta, com escurecimento e desenvolvimento de gás, entre 175 e 181° (corr.). Comparando este resultado com os pontos de fusão de fenilhidrazonas e osazonas dos vários açúcares, concluimos que se deve tratar, no nosso composto, da fenilosazona da d-galactose. As solubilidades coincidem com as descrições na literatura. Quanto ao ponto de fusão, parece que não se conhece um ponto constante e definido, supondo-se que a substância ocorre em diferentes modificações. Fischer, Tollens e van der Haar encontraram 182-184° como ponto de fusão da d-galactosazona. O nosso valor aproxima-se deste. Outros autores, entretanto, citam temperaturas mais altas. \*) O grande intervalo de fusão que observamos é sinal de que o nosso produto era ainda impuro. Isto pode também explicar o ponto de fusão um pouco baixo. Não podemos, com estes resultados, tirar uma conclusão definitiva. Entretanto, podemos considerá-los uma boa indicação no sentido da presença de d-galactose nos produtos da hidrólise da hemicelulose.

Para eliminar esta dúvida lançamos mão da oxidação com ácido nítrico. Esta oxidação, efetuada em determinadas condições, transforma os açúcares nos seus respectivos ácidos dicarboxílicos. Estes são, em geral, soluveis em água. Constitúe exceção o ácido múcico, obtido pela oxidação da galactose

---

\*) Tollens-Elsner (30), página 340.

e do ácido galacturônico, e que se distingue pela sua relativa insolubilidade em água. Sabendo da ausência de ácidos urônicos na nossa substância, temos aqui a melhor prova para galactose.

Executamos a prova como descrita por Tollens \*) e conseguimos obter uma abundante separação de ácido múcico. Este foi identificado pelo aspecto característico dos cristais, pela sua insolubilidade em água e pelo ponto de fusão P.F. = 213-214°.

Temos com isso provada a presença de d-galactose na hemicelulose, e vemos confirmada a nossa suposição de que, nos produtos da hidrólise, se trata de uma mistura de hexoses e pentoses.

Além da galactose e da pentose ainda não identificada, nenhum outro açúcar pode ser provado na mistura. Na pentose em questão só se pode tratar de arabinose ou xilose, as duas aldopentoses encontradas no reino vegetal. Cumpre, por isso, decidir entre estes dois açúcares. Por isso lançamos mão de uma reação descrita por Dehn, Jackson e Ballard (6). Diversos açúcares desenvolvem colorações diferentes, que vão desde o amarelo âmbar até o castanho escuro, quando aquecidos com ácido perclórico 60%. Xilose não dá esta reação, enquanto que a arabinose produz uma cor castanho clara. As aldohexoses reagem negativamente e não interferem, portanto, si queremos diferenciar apenas entre xilose e arabinose.

Executamos a reação e obtivemos resultado positivo: uma cor castanha, revelando a presença de arabinose.

Com isso temos qualitativamente esclarecida a composição da hemicelulose. A quantidade de arabinose pode ser calculada desde já, a base do rendimento em furfural anteriormente determinado. Utilizando mais uma vez as tabelas de Kröber, chegamos a 43,2% de arabinose, ou sejam, 38,0% de arabana na substância total. Isto corresponde a 42,6% de arabana na parte hidrolisável.

---

\*) Tollens-Elsner (30), página 335.

Infelizmente não nos foi possível obter resultados igualmente concludentes na determinação quantitativa de galactose. Não obtivemos resultados concordantes em uma série de tentativas de dosar a galactose por intermédio da quantidade de ácido múcico obtida por oxidação. Isto é de lamentar, porque deixa uma lacuna na presente investigação. Já que chegamos a reconhecer na hemicelulose das sementes do jutaí uma galacto-arabana, seria interessante conhecer também as proporções em que os dois açúcares nela se acham associados.

Entretanto, temos elementos para considerar a seguinte possibilidade: Si a parte hidrolisável da substância se desdobra na sua totalidade em açúcaes (o que verificamos ser o caso, pela titulação iodométrica), e si de fato arabinose e galactose são os únicos açúcares presentes, podemos obter a quantidade de galactana por diferença.

Desta maneira poderíamos supor a hemicelulose composta da seguinte forma:

42,6% de arabana	(determinada pelo método de Krüger-Tollens)
57,4% de galactana	(resultado obtido por diferença)
<hr/>	
100,0% de galacto-arabana	

Naturalmente não temos nenhuma base para decidir si na nossa hemicelulose se trata de fato, de uma galacto-arabana, ou apenas da mistura de uma galactana com uma arabana. Mas, si quizermos admitir a primeira destas possibilidades, podemos também ir um pouco além nas nossas especulações, e estabelecer uma hipótese sobre a natureza da galacto-arabana. As porcentagens de galactana e arabana encontradas permitem admitir que os dois açúcares se encontram reunidos na hemicelulose na proporção molecular de 1:1. Isto, a base da seguinte comparação:

Achado:

42,6% de arabana	$(C_6H_{10}O_5)_n$
57,4% de galactana	$(C_6H_{10}O_5)_n$
<hr/>	
100,0% de hemicelulose	(galacto-arabana)

Calculado para:  $[(C_6H_{10}O_5) (C_5H_8O_4)]_n$ :

44,9% de arabana

55,1% de galactana

---

100,0% de galacto-arabana.

### CONCLUSÃO

A hemicelulose de reserva das sementes de *Hymenaea parvifolia* foi reconhecida como sendo uma galacto-arabana. Ha evidências de que a proporção molecular de galactose para arabinose seja de 1:1, embora as provas para isso não sejam inteiramente suficientes.

Em 1896 Schulze (29) demonstrou que a hemicelulose das sementes de *Lupinus luteus*, *L. angustifolius* e *L. hirsutus* fornecia, por hidrólise, galactose e arabinose. Deu-lhe o nome de “para-galacto-arabana”. Esta hemicelulose foi definitivamente caracterizada por Heiduschka e Tettenborn (10) que verificaram que nela os açúcares guardavam a proporção de duas moléculas de arabinose para uma de galactose.

Winterstein (39), em 1892, verificou a presença de galactose e de uma pentose (possivelmente arabinose) no “amyloide” de *Tropaeolum majus* e *Paeonia officinalis*.

Em 1916 Schorger & Smith (25) isolaram uma hemicelulose da madeira de *Larix occidentalis*. Verificaram a presença de galactose e denominaram-na de “ε-galactana”. Mais tarde, porém, Wise & Peterson (41) verificaram que aqueles autores haviam deixado de notar a presença de arabinose na hemicelulose em questão. Reconheceram nela uma galacto-arabana e a base de suas investigações propuzeram a fórmula  $[(C_5H_8O_4) (C_6H_{10}O_5)]_n$ .

Em 1933 Wise, Hamer & Peterson isolaram a mesma hemicelulose da madeira de *Larix laricina* (40).

Em 1935, finalmente, Miyama (18) separou uma hemicelulose de reserva das sementes do amendoim, *Arachis hypo-*



**gaea**, que demonstrou ser uma galacto-arabana com a proporção de uma molécula de galactose para duas de arabinose.

A esta série de galacto-arabanas encontradas no reino vegetal, podemos agora adicionar a hemicelulose de reserva das sementes de **Hymenaea parvifolia** atribuindo-lhe, por ora, a proporção molecular

arabinose: galactose = 1 : 1.

III

**POSSIBILIDADES DE EMPREGO**

Queremos, a seguir, dedicar algumas poucas palavras às possíveis aplicações que se possam dar às sementes de jutaí, e também às de outras plantas da região amazônica, com propriedades semelhantes.

O primeiro e imediato emprego está evidentemente na cremagem do latex de borracha, já plenamente desenvolvida nas plantações da companhia Ford. No momento em que a extração de borracha na Amazônia atingir uma fase racional, quando os núcleos coloniais planejados, com seus pequenos seringais plantados, forem uma realidade \*), terá chegado a hora do aproveitamento dos agentes de cremagem naturais do Vale. Já vimos que não são apenas as sementes do jutaí que se prestam para tal fim. As sementes de três espécies de plantas fornecem os agentes de cremagem usados em Belterra e Fordlândia. Mas a lista não se esgota com elas. O tamarindo, embora exótico, aparece subespontâneo em grande parte da Amazônia. O flamboyant se encontra cultivado. E inúmeras espécies de *Cassia* acham-se espalhadas por toda a região. Ao seringueiro bem orientado não faltarão, por certo, na Amazônia, os meios para concentrar o produto da sua colheita.

Entretanto, devemos encarar este emprego como uma possibilidade ainda remota, porquanto a colonização desta vasta região mal foi iniciada. Para aplicações mais imediatas devemos voltar para outros campos.

Muitas gomas vegetais \*\*) conquistaram lugares na indústria, onde acharam os mais diversos empregos como colas

---

\*) Ver: F. C. Camargo — Considerações relativas ao problema de formação de seringais na Amazônia — Circular N.º 1 do Instituto Agrônomico do Norte, Dezembro de 1943.

\*\*) Empregamos agora o termo "gomas" na sua acepção industrial, e não química.

e aglutinantes, assim como em vários processos de engomar. Talvez a mais empregada é a goma das sementes de *Ceratonia siliqua*, que já sabemos que se presta para a cremagem do latex. Trata-se neste caso de uma galacto-manana, e sem dúvida o pó de jutaí pode substituí-la em muitos dos seus empregos.

Usam-se algumas gomas vegetais na indústria do papel. Soubemos de fonte competente que a goma do jutaí não se presta para este fim. Entretanto, fomos informados que outras sementes encontradas na Amazônia, como as de *Cassia occidentalis*, são consideradas ótimas fornecedoras de goma para a indústria do papel.

De maior interesse é provavelmente o emprego da goma do jutaí no acabamento de produtos têxteis. Aqui, o material mais empregado é o amido. Entretanto, lança-se mão, muitas vezes, de outras substâncias, como dextrinas e gomas, que, além de possuírem as propriedades comuns de aglutinar e engomar, são também ótimos adesivos. Tem-se empregado, por exemplo, o musgo da Islândia e é provável que o pó de jutaí se preste ao mesmo fim.

Também em cortumes encontram aplicação as gomas vegetais. Empregadas em acabamentos de couros, elas tendem a cobrir asperezas superficiais, e algumas vezes concorrem para reduzir lustros excessivos.

Em adesivos para inseticidas agrícolas vemos mais uma aplicação.

Por fim queremos apresentar a sugestão de mais um emprego para as sementes de jutaí, que pode parecer audaciosa, mas merece ser considerada. Nos últimos vinte anos tomou grande impulso, nos Estados Unidos, a indústria de dissolventes derivados do furfural. Toda ela se baseia, em primeira linha, na obtenção de furfural das cascas da aveia e de sabugos de milho. Estas matérias primas são ricas em pentosanas, constituindo, por isso, ótima fonte de furfural. O rendimento teórico de furfural que pode ser obtido a partir de sabugos de milho é de pouco menos de 20%, e portanto aproximadamente igual ao por nós verificado nas sementes de jutaí. O rendimento prático atinge apenas a metade deste valor.

Deve-se admitir a possibilidade da produção de furfural e seus derivados das sementes do jutáí como altamente improvável numa região tão despida de indústrias como a Amazônia. Mesmo si se quizesse, em nosso país, industrializar a obtenção de furfural, haveria sabugos de milho suficientes para impedir o aproveitamento de sementes, que têm a desvantagem de não constituir um sub-produto. Entretanto, existe a possibilidade de um aproveitamento neste sentido, e como tal, não queremos deixar de mencioná-la.

---

#### AGRADECIMENTO

Aos senhores D. H. Stallard, Charles Townsend e F. Corrêa, técnicos da Companhia Ford Industrial do Brasil, queremos aqui expressar os nossos sinceros agradecimentos pelo valioso auxílio que nos prestaram, quer com o fornecimento do material para os nossos estudos, quer com as preciosas informações com referência à cremagem.

Igualmente gratos ficamos ao Dr. A. Ducke, pela identificação do material botânico.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) Anderson, E. + Fireman, M., *J. Biol. Chem.* 109, 437-442 (1935).
- (2) Anderson, E., Gillette, L. A. + Seeley, M. G., *J. Biol. Chem.* 140, 569-574 (1941).
- (3) Anônimo, *India Rubber World* 93, 65 (1936).
- (4) Association of Official Agricultural Chemists, *Official and Tentative Methods of Analysis*. 5.<sup>a</sup> edição, Washington, 1940.
- (5) Cunningham, M. + Dorée, C., *J. Chem. Soc.* 1914, Abstr. ii, 783.
- (6) Dehn, W. M., Jackson, K. E. + Ballard, D. A. *Ind. & Eng. Chem., Anal. Ed.* 4, 413-415 (1932).
- (7) Ducke, A., *As Leguminosas da Amazônia Brasileira*. M. A. — Serviço Florestal. Rio de Janeiro, 1939.
- (8) Gibson, W. H. + Jacobs, L. M., *J. Chem. Soc.* 1920, 473-478.
- (9) Hawley, L. F. + Norman, A. G., *Ind. & Eng. Chem.* 24, 1190-1194 (1932).
- (10) Heiduschka, A. + Tettenborn, H. *Biochem. Ztschr.* 189, 203-207 (1927).
- (11) Huber, J., *Bol. Museu Goeldi* 3, 385 (1909).
- (12) I. G. Farbenindustrie, *Brit. Pat.* 305,409 (1928).
- (13) Klein, G., *Handbuch der Pflanzenanalyse*. Viena, 1932.
- (14) Mendes, L. O. T., *Relatório de viagem de 31 de Agosto de 1944*. Não publicado.
- (15) Metallges. A. G., *Birt. Pat.* 429,539 (1935).
- (16) Milanez, F. R., *Rodriguesia* 9, 43-59 (1945).
- (17) Mitchell, E. M., *Am. Jour. Bot.* 17, 117-138 (1930).
- (18) Miyama, R., *J. Dept. Agr. Kyushu Imp. Univ.* 4, 195-236 (1935). *Chem. Abstr.* 29, 4741 (1935).
- (19) Mullan, J. + Percival, E. G. V., *J. Chem. Soc.* 1940, 1501-1506.
- (20) Nadelmann, H., *Ber. dtsh. bot. Ges.* 7, 248-255 (1889).
- (21) Record, S., *Timbers of the New World*. New Haven, 1943.
- (22) Reiss, R., *Ber. dtsh. bot. Ges.* 7, 322 (1889).
- (23) Rhodes, S. + Sekar, K. C., *Jour. Rubber Res. Inst. Malaya* 6, 140-142 (1935); *Birt. Pat.* 430,935.

- (24) Rhodes, E. + Sekar, K. C., *Jour. Rubber Res. Inst. Malaya* 8, 346-349 (1938); *Brit. Pat.* 474,651.
- (25) Schorger, A. W. + Smith, D. F., *Ind. & Eng. Chem.* 8, 494-499 (1916).
- (26) Schulze, E., *Ber. dtsh. bot. Ges.* 7, 355-359 (1889).
- (27) Schulze, E., *Ber. dtsh. chem. Ges.* 23, 2579-2583 (1890).
- (28) Schulze, E., *Ztschr. physiol. Chem.* 19, 38-69 (1894).
- (29) Schulze, E., *Ber. dtsh. bot. Ges.* 14, 66-71 (1896).
- (30) Tollens — Elsner, *Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate*. 4.<sup>a</sup> edição, Leipzig, 1935.
- (32) Traube, I., *D. R. P.* 444,210 (1923).
- (32) Traube, I., *Brit. Pat.* 226,440 (1924).
- (33) U. S. Rubber Co., *Brit. Pat.* 448,203 (1934).
- (34) U. S. Rubber Co., *Brit. Pat.* 408,244 (1934).
- (35) van Gils, G. E., *Rubber Chemistry and Technology* 13, 761-786 (1940).
- (36) van Gils, G. E. + Kraay, G. M., em Kraemer, O.º *Advances in Colloid Science*, vol. I, pgs. 247-268. New York, 1942.
- (37) Wiesner, J., *Die Rohstoffe des Pflanzenreiches*, vol. I, pag. 990.
- (38) Wilson, C. W., *Rubber Age* 51, 121-124 (1942).
- (39) Winterstein, E., *Ztschr. physiol. Chem.* 17, 353-380 (1892).
- (40) Wise, L. E., Hamer, P. L. + Peterson, F. C., *Ind. & Eng. Chem.* 25, 184-187 (1933).
- (41) Wise, L. E. + Peterson, F. C., *Ind. & Eng. Chem.* 22, 362 (1930).
- (42) Wood, L. A., *Proc. Rubber Technology Conference*, London 1938, 933-953.