

determinação do teor de lignina em material lenhoso

método klason modificado

José Lívio Gomide(1)

Braz José Demuner (2)

SINOPSE

Foi analisado um método de determinação de lignina Klason, baseado em modificações do método padrão, para espécies de eucalipto, *Pinus* e bambu. O método modificado possibilita a utilização de menor quantidade de material lenhoso (0,3g) e considerável diminuição do tempo necessário para a determinação do teor de lignina. Os resultados do método modificado são comparados, estatisticamente, com os do método padrão. São apresentadas sugestões de metodologia para o método modificado.

1. INTRODUÇÃO

Os métodos mais freqüentemente utilizados para a determinação do teor de lignina em materiais lenhosos baseiam-se no uso de ácidos fortes, capazes de causarem

hidrólise e, conseqüentemente, a solubilização dos polissacarídeos, permanecendo um resíduo que, após lavagem, é determinado, gravimetricamente, como lignina.

Apesar de não serem quimicamente precisos, tecnologicamente apresentam resultados que atendem às necessidades de caracterização química dos materiais ligno-celulósicos. Entre os ácidos normalmente utilizados, o ácido sulfúrico é o mais empregado, tendo a metodologia de sua utilização sido desenvolvida inicialmente por Peter Klason (3). Apesar do método original ter sido extensivamente modificado, a lignina isolada pelo uso do ácido sulfúrico é geralmente intitulada "lignina Klason". O método atual de determinação de "lignina Klason é padronizado por várias associações técnicas como, por exemplo, a Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel — Norma ABCP M10/71 (1), a Technical Association of the Pulp and Paper Industry — Norma TAPPI T222 os-74 (4) e várias

outras. Basicamente, o método consiste no tratamento de 1,0 grama do material lenhoso (livre de extrativos) com 15 ml de ácido sulfúrico 72%, a 20°C, por 2 horas. Após esse período de hidrólise, a mistura é diluída com água, para 575 ml, correspondendo à concentração de 3% de H₂SO₄, realizando-se, a seguir, um segundo estágio de hidrólise, por 4 horas, a temperatura de ebulição. Terminada a hidrólise dos polissacarídeos, a mistura é deixada em repouso, para decantação da lignina, por período relativamente longo, geralmente "durante a noite". A mistura é, então, filtrada, para separação da lignina que é, finalmente, pesada, após lavagem para remoção do ácido.

Esse método, já normalizado e freqüentemente utilizado apresenta a desvantagem de requerer um período de tempo longo para sua execução, por causa da dificuldade de filtração, além de especificar uma quantidade de material que, apesar de relativamente pequena, às vezes ultrapassa a disponibilidade existente.

Adaptações do método tradicional têm sido propostas e, inclusive, utilizadas por alguns labo-

1 Depto de Engenharia Florestal — U.F.V. — 36570 Viçosa, MG Bolista do CNPq.

2 Depto. de Engenharia Florestal — U.F.V. — 36570 Viçosa, MG. Estudante de Pós-Graduação

ratórios (2), com bons resultados.

O objetivo deste trabalho foi analisar uma modificação do método tradicional, utilizando menos material lenhoso e diminuindo o tempo necessário para a determinação do teor de lignina Klason, sem prejuízo da eficiência do método.

2. MATERIAL E MÉTODO

Foram analisadas três espécies utilizadas como matéria-prima para produção de celulose e papel: *Pinus elliottii* (aproximadamente 19 anos de idade), *Eucalyptus grandis* (6 anos) e *Bambusa vulgaris* var. *vulgaris* (6,5 anos). Cavacos dessas espécies, após secagem ao ar, foram transformados em serragem, por meio de moíno Wiley, que foi classificada em peneira de 40 mesh. A serragem, após remoção dos extrativos (álcool/tolueno, álcool e água quente), foi acondicionada em sala com temperatura e umidade relativa controladas (20° e 65%, respectivamente). As modificações do método tradicional consistiram na utilização de 0,3g de serragem hidrólise inicial com 3 ml de H₂SO₄ 72%, a 30°C, por 1 hora, e um segundo estágio de hidrólise a 118°C, por 50 e 60 minutos após adição de 84 ml de água no produto do primeiro estágio de hidrólise. A lignina insolúvel foi filtrada, lavada com água e, após secagem até peso constante, pesada. Foram realizadas 6 repetições, para cada matéria-prima, incluindo o método padronizado e o modificado. Os resultados obtidos foram analisados estatisticamente, pelo teste de "t", ao nível de 5% de probabilidade.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das determinações dos teores de lignina nas 3 espécies, num total de 54 análises, são apresentados no Quadro I. No Quadro II, as médias das determinações são comparadas entre si, visando detectar diferenças estatisticamente significantes entre os métodos. Os resultados obtidos demonstraram que não houve diferença estatística entre o método padrão e o modificado, para o *Pinus elliottii* e o *Bambusa vulgaris*, quando o segundo estágio de hidrólise foi de 50 minutos.

Para o *Eucalyptus grandis*, o tempo de hidrólise secundária de 60 minutos foi o que não apresentou diferença estatística do método padrão. Apesar de não terem ocorrido diferenças estatisticamente significantes nesses casos, o método padrão apresentou, com exceção do *Eucalyptus*, menores coeficientes de variação.

Considerando as vantagens do método modificado, principalmente o período de tempo relativa-

mente curto requerido (total de cerca de 3 a 4 horas, excluindo secagem) e a facilidade de processamento de várias amostras simultaneamente, recomenda-se o uso desse método modificado, quando o fator tempo for importante nas análises laboratoriais, quando o número de amostras for elevado ou, ainda, quando a matéria-prima disponível não for suficiente para a utilização do método padrão.

Quadro I — Teores de lignina obtidos pelo método padrão e pelo método modificado com 50 e 60 minutos no segundo estágio de hidrólise.

Amostra	Método padrão	Teor lignina, %		
		Método modificado		
		Tempo de reação do segundo estágio de Hidrólise (minutos)		
		50	60	
<i>Eucalyptus grandis</i>		24,7	23,1	25,1
		24,7	23,1	24,7
		23,9	23,5	24,5
		24,0	23,5	24,5
		24,5	23,4	24,3
		24,0	22,1	24,5
		Média = 24,3	23,1	24,6
		CV (%) = 1,5	2,3	1,1
			29,0	28,7
			29,4	28,8
<i>Pinus elliottii</i>		29,1	28,7	28,5
		29,3	29,1	28,4
		29,0	29,8	28,5
		29,3	29,8	28,5
		Média = 29,2	29,2	28,6
		CV (%) = 0,6	1,7	0,6
			22,9	23,0
			22,9	23,0
			22,7	22,3
			22,7	22,2
<i>Bambusa vulgaris</i>		22,7	22,5	21,9
		22,6	22,5	21,3
		22,6	22,0	21,2
		Média = 22,7	22,5	21,8
		CV (%) = 0,6	1,7	2,1

Quadro II — Comparação entre as médias das determinações dos teores de lignina Klason pelos métodos padrão e modificado.

	Teores de lignina *		
	Método padrão	Método modificado (Tempo de 2.º estágio de hidrólise)	
		60 minutos	50 minutos
<i>Eucalyptus grandis</i>	24,3 ^a	24,6 ^a	23,1 ^b
<i>Pinus elliottii</i>	29,2 ^a	28,6 ^b	29,2 ^a
<i>Bambusa vulgaris</i>	22,7 ^a	21,8 ^b	22,5 ^a

* Médias seguidas da mesma letra, na mesma linha, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de "t", ao nível de 5% de probabilidade.

4. SUGESTÃO DE METODOLOGIA PARA O MÉTODO MODIFICADO

A serragem, após remoção dos extrativos, deverá ser acondicionada em ambiente de temperatura e umidade relativa constantes e a pesagem das amostras deverá ser realizada nesse mesmo ambiente, para minimização dos erros de pesagens e de determinação do teor de umidade. Nos laboratórios de indústrias de celulose e papel, sugere-se a utilização da sala de testes físico-mecânicos do papel, que é acondicionada.

Pesar, aproximadamente, 300mg de serragem, com precisão de 0,1 mg, e transferir, quantitativamente, para um tubo de ensaio de cerca de 60mm de comprimento e 15mm de diâmetro. Adicionar, por meio de pipeta, 3ml de ácido sulfúrico 72% (resfriado a 10-15°C) e manter o conjunto a $30 \pm 0,2^\circ\text{C}$ (banho-maria), por 1 hora, misturando, freqüentemente, com bastonete de vidro (130mm x 4mm).

Após exatamente 1 hora, diluir a mistura com água, transferindo-a, quantitativamente, com 84ml de água destilada, para um "frasco tipo pinicilina" de 100ml de capacidade. Fechar o frasco hermeticamente, com tampa de borracha e lacre de alumínio, utilizando um tipo de alicate específico para esse fechamento. Colocar o(s) frasco(s) numa autoclave com água, calibrada para 118°C (27 psia). Essa autoclave poderá ser uma panela de pressão doméstica, aconselhando-se, entretanto, medir a temperatura ou a pressão máxima de calibração da panela. Para uma panela de pressão de 6 litros deverão ser colocados cerca de 2,8 litros de água, podendo-se trabalhar com até 10 a 12 amostras de cada vez. Aquecer a autoclave, mantendo a temperatura máxima por 60 minutos (eucalipto) ou 50 minutos (*Pinus* e bambu). Filtrar a mistura, ainda quente, em cadinho de vidro sinterizado, previamente preparado com uma camada de amianto (2 a 3mm) e tratado. Lavar a lig-

nina retida no cadinho com água destilada, até completa remoção do ácido. Secar em estufa, a $105 \pm 3^\circ\text{C}$, até peso constante, determinar o peso de lignina e, finalmente, o teor de lignina no material lenhoso.

5. LITERATURA CITADA

1. ASSOCIAÇÃO TÉCNICA BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. NORMAS ABCP, São Paulo, s. d.
2. EFFLENAD, M. J. Modified procedure to determine acid-insoluble lignin in wood and pulp. *TAPPI* 60 (19): 143-144. 1977.
3. BROWNING, B. L. *Methods of wood chemistry*, Vol. 2. New York, Interscience Publishers, 1967. p. 785. (Klason, P. *Arkiv Kemi* 3 (5): 17 1906).
4. TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. Standard Methods. Atlanta. s. d.

TEKAPPEL

Cláudio de Campos

BIP 1LO - Central 815-3344