

CARACTERIZAÇÃO DE LIGNINAS DE *Eucalyptus* spp. PELA TÉCNICA DE PIRÓLISE ASSOCIADA À CROMATOGRAFIA GASOSA E À ESPECTROMETRIA DE MASSAS

Vanessa L. Silva (PG)^{1*}, Luiz C. A. Barbosa (PQ)¹,
Célia R. A. Maltha (PQ)¹, Jorge L. Colodette (PQ)²

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, 36570-000 - Viçosa - MG - Brasil

²Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, 36570-000 - Viçosa - MG - Brasil
^{*}vanessaufv@yahoo.com.br

RESUMO

A relação S/G é um parâmetro importante na eficiência da polpação kraft. A pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas (Pi-CG/EM) e a oxidação por nitrobenzeno foram utilizados neste trabalho para a determinação da relação S/G. Os resultados apontaram que a metodologia desenvolvida, utilizando a Pi-CG/EM, foi mais eficiente para a determinação da relação S/G na temperatura de 550 °C, tendo-se como referência oito compostos marcadores dos derivados da lignina (guaiacil, 4-metilguaiacol, 4-vinilguaiacol, *trans*-isoeugenol, siringol, 4-metilguaiacol, 4-vinilguaiacol e *trans*-propenilsiringol).

Palavras-chaves: lignina, Pi-CG/MS, relação S/G.

INTRODUÇÃO

A lignina é uma macromolécula constituída de três unidades fenilpropanóides derivadas dos álcoois *p*-cumárico, coniferílico e sinapílico. Os tipos fenólicos de tais compostos diferem no substituinte metoxil e são chamados de unidades *p*-hidrofenila (H), guaiacila (G) e siringila (S), respectivamente. Em geral, as ligninas são classificadas de acordo com as quantidades relativas das unidades *p*-hidroxifenila, guaiacila e siringila.

É conhecido que a lignina siringila é mais reativa que a lignina guaiacila em sistemas alcalinos (DEL RIO et al., 2005; TSUTSUMI et al., 1995), e a relação S/G nas ligninas de angiospermas pode afetar a eficiência da polpação kraft durante a produção de celulose e papel (DEL RIO et al., 2005; COLLINS et al., 1990; WALLIS et al., 1996).

Muitos métodos de degradação química têm sido utilizados para a determinação da relação S/G da lignina em madeiras, a exemplo da oxidação por nitrobenzeno (BILLA et al., 1998). Entretanto, esses métodos de degradação demandam elevado tempo e são trabalhosos.

A pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas (Pi-CG/EM) é uma técnica eficiente para a caracterização de macromoléculas como a lignina (MEIER e FAIX,

1992; DEL RIO et al., 2001; DEL RIO et al., 2005) e tem sido utilizada para a determinação da relação S/G da lignina (RODRIGUES et al., 1999; RODRIGUES et al., 2001; YOKOI et al., 2001). Entretanto, nenhuma das metodologias tem discutido a influência da temperatura, dos extrativos e dos carboidratos na determinação da relação S/G da lignina. Alguns trabalhos têm empregado compostos marcadores de derivados da lignina para a determinação da relação S/G (HERNANDO et al., 2004). Esses compostos foram definidos como os principais produtos derivados da pirólise da lignina (DEL RIO et al., 2001).

Desse modo, foi proposto nesse trabalho o desenvolvimento uma metodologia para a determinação da relação S/G em madeiras de *Eucalyptus* spp. através da técnica Pi-CG/EM, visando a seleção de clones de madeiras que levem à melhoria nos processos de polpação da madeira.

EXPERIMENTAL

Foram utilizados cavacos de madeira (*Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis*) com aproximadamente 7 anos de idade, provenientes do Estado do Mato Grosso, Brasil. Os cavacos foram moídos em um moinho Wiley para a obtenção da serragem, que foi classificada em peneiras de 40 e 60 mesh e, em seguida, parte dessa serragem foi submetida à extração com aparelho Soxhlet com acetona, por 5 h.

A determinação de lignina total foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Gomide e Demuner (1986) e por Goldschmid (1971).

A lignina de madeira moída (MWL) foi feita de acordo com a metodologia adaptada de BJÖRKMAN (1956).

A determinação da relação S/G foi realizada seguindo os procedimentos de oxidação por nitrobenzeno (LIN e DENCE, 1992), e pela análise por Pi-CG/EM.

As análises por Pi-CG/EM foram realizadas em aparelho GC-MS PQ5050A e pirolisador de microforno Shimadzu, usando coluna capilar de sílica fundida DB-5 (30 m × 0,25 mm de diâmetro × 0,25 µm de filme) e hélio como gás de arraste à razão de fluxo de 1 mL/min e de split 1/10. As amostras (aproximadamente 100 µg) foram colocadas em cadinho de platina e pirolisadas, separadamente, nas temperaturas de 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600 °C por 10 s. A temperatura do injetor foi 100 °C. Na coluna, a temperatura inicial foi de 45 °C por 4 min, aumentando de 45 a 240 °C na taxa de 4 °C/min, permanecendo nessa temperatura por 10 min. A temperatura do detector foi de 250 °C e na interface CG-EM, de 290 °C. O detector de massas operou com ionização por impacto de elétrons (70 eV) e varredura de massas no intervalo de 40 a 400. Os compostos foram identificados através da comparação dos espectros de massas das amostras com aqueles existentes no banco de dados do aparelho (Wiley, 7^a

edição), pelo modo de fragmentação das moléculas e pela comparação com os dados da literatura (LIN e DENCE, 1992; NONIER et al., 2006; GUTIÉRREZ et al., 2006; RALPH e HATFIELD, 1991).

A quantificação foi baseada nas áreas dos picos (soma das áreas dos picos igual a 100%) (RODRIGUES et al., 2001; NONIER et al., 2006). A relação S/G, feita com os marcadores dos derivados de lignina, foi determinada pela divisão das áreas relativas de quatro compostos siringila (siringol, 4-metilsiringol, 4-vinilsiringol e *trans*-propenilsiringol) por quatro compostos guaiacila (guaiacol, 4-metilguaiacol, 4-vinilguaiacol e *trans*-isoeugenol).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A relação S/G é um parâmetro importante na eficiência da polpação kraft, e um dos métodos mais utilizados para a determinação da relação S/G é o de oxidação por nitrobenzeno. Tendo em vista o desenvolvimento de uma metodologia mais rápida utilizou-se o método da pirólise acoplado à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas (Pi-CG/EM), visando correlacionar os resultados com aqueles obtidos no método de referência de oxidação por nitrobenzeno. A Figura 1 apresenta a seqüência das atividades desenvolvidas.

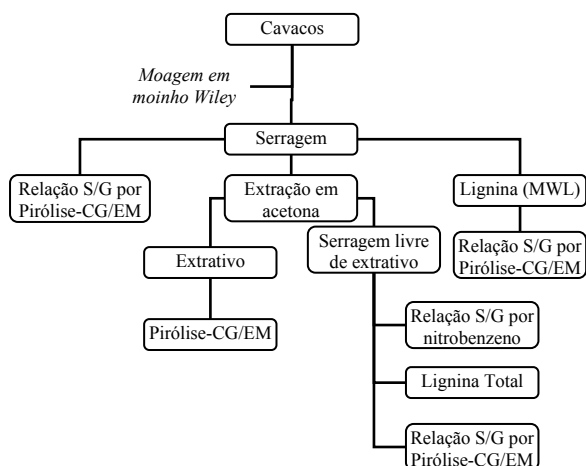


Figura 1. Organograma das atividades desenvolvidas.

Inicialmente, a relação S/G foi determinada pelo método de nitrobenzeno para as espécies de *E. grandis* e *E. urograndis*, obtendo-se valores iguais a 2,1 e 2,5, respectivamente.

Os teores de lignina Klason total foram iguais a 23,2% para *E. grandis* e 30,2% para *E. urograndis*. O teor de lignina Klason solúvel, como é característico das madeiras de folhosas, foi de 2,7 e 2,4% nas madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente.

Para a determinação da relação S/G por Pi-CG/EM, a serragem foi pirolisada nas temperaturas de 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600 °C, com o objetivo definir a temperatura ideal para a determinação da relação S/G. Em seguida, novas pirólises da serragem sem extrativo, do extrativo em

acetona e a da lignina (MWL) foram feitas para verificar a influência dos carboidratos e dos extrativos na determinação da relação S/G da lignina, sob as mesmas condições de temperatura.

Os compostos derivados da pirólise foram identificados, sendo que estes foram classificados de acordo com a sua origem, como carboidrato, lignina guaiacila, lignina siringila, lignina *p*-hidroxifenila e extrativo. A Figura 2 apresenta os pirogramas da amostra de serragem com extrativo de *E. grandis*, nas temperaturas de 300 a 600 °C.

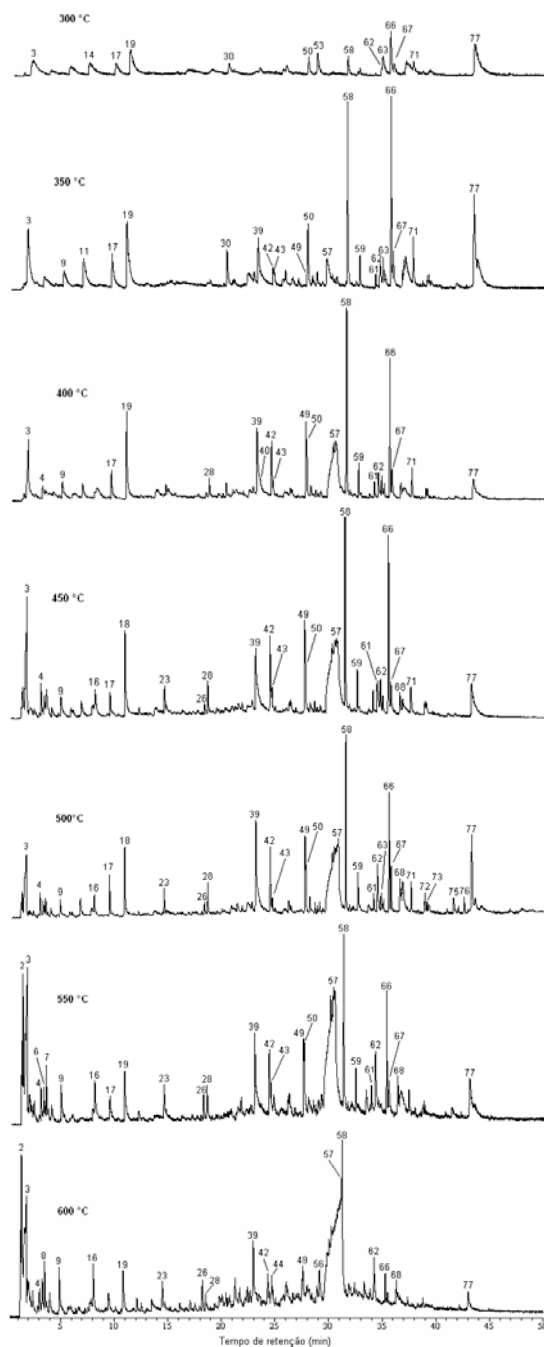


Figura 2. Pirogramas da serragem de *E. grandis* nas temperaturas de 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600 °C.

Dentre os derivados dos carboidratos, os principais compostos identificados foram (3*H*)-furan-

2-ona (4), 2-furaldeído (9), 2,3-dihidro-5-metilfuran-2-ona (16), 4-hidroxi-5,6-dihidro-(2H)-piran-2-ona (19) e levoglucosan (57).

Já os principais derivados da lignina identificados foram 4-vinilguaicol (39), siringol (42), 4-metilsiringol (49), *trans*-isoeugenol (50), 4-vinilsiringol (58) e *trans*-propenilsiringol (66).

Os principais compostos oriundos dos extrativos identificados foram ácido hexadecanóico, ácido octadec-9-enóico, octadecano, octadecan-1-ol, octadeca-9,12-dienoato de metila e entre outros. Entretanto, nenhuma classe desses compostos foi identificada nos pirogramas da serragem, somente nos pirogramas dos extrativos. Isso pode ser devido à sobreposição de picos nos pirogramas ou ao baixo teor de extrativo nas madeiras utilizadas, por volta de 1,3 %.

Todos os produtos da pirólise identificados já tinham sido relatados nas literaturas, em que foram realizadas pirólises das serragens da espécie de *E. globulus* (DEL RIO et al., 2005; DEL RIO et al., 2001; IBARRA et al., 2005; RODRIGUES et al., 2001).

Após a identificação e quantificação das áreas relativas de cada produto, a relação S/G foi determinada. Na Figura 4, mostra-se a relação S/G da serragem com e sem extrativo e da lignina (MWL) das duas espécies de eucalipto nas várias condições de temperatura. Os valores da relação S/G obtidos situaram-se entre 18,9 (*E. urograndis*) e 0,8 (*E. grandis*).

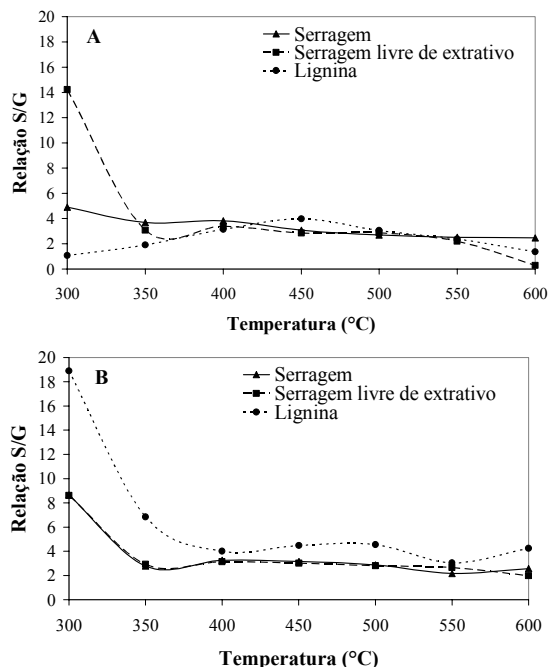


Figura 4. Relação S/G da serragem, da serragem sem extrativo e da lignina (MWL) de *E. grandis* (A) e *E. urograndis* (B), nas temperaturas de 300 a 600 °C.

A serragem com e sem extrativos tiveram valores muito próximos da relação S/G na maioria das temperaturas para as duas espécies de eucalipto. Já na

comparação entre a relação S/G da lignina (MWL) e da serragem, houve valores próximos somente nas temperaturas de 400, 500 e 550 °C para a espécie de *E. grandis*; e 450 e 550 °C para a espécie de *E. urograndis*. Com isso, pode-se perceber que os carboidratos influenciam mais a determinação da relação S/G do que os extrativos.

De acordo com trabalho feito por Ramiah (1970), a pirólise acima de 500 °C garante que os principais compostos lignocelulósicos da serragem sejam pirolisados. Entretanto, na temperatura de 600 °C foi notada a presença de um composto derivado da modificação da lignina, o que torna o valor da relação S/G bastante susceptível a fontes de erro. O derivado modificado da lignina foi considerado o composto cuja unidade não pertencia aos tipos *p*-hidroxifenila, guaiacila e siringila. Já na temperatura de 550 °C não foi verificada a presença de nenhum derivado modificado da lignina, sendo considerada, assim, mais adequada para a pirólise da serragem.

A lignina do tipo *p*-hidroxifenila foi identificada somente na temperatura de 600 °C nas serragens com e sem extrativo de *E. grandis* e *E. urograndis* e na lignina (MWL) de *E. grandis*. A proporção entre as unidades siringila:guaiacila: *p*-hidroxifenila está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Proporção entre as unidades S:G:H da serragem com e sem extrativo e da lignina (MWL) de *E. grandis* e *E. urograndis*, na temperatura de 600 °C.

Amostras	S:G:H	
	<i>E. grandis</i>	<i>E. urograndis</i>
Serragem	2,7: 1,0: 0,1	3,1: 1,0: 0,1
Serragem livre de extrativo	0,8: 1,0: 0,4	2,3: 1,0: 0,1
Lignina (MWL)	1,5: 1,0: 0,1	-

Tendo o intuito de simplificar o método, foram escolhidos apenas oito compostos derivados da lignina, chamados de marcadores de lignina (DEL RIO et al. 2001; HERNANDO et al., 2004), e a partir desses compostos foram também determinados a relação S/G da lignina. Os marcadores de lignina utilizados foram guaiacol, 4-metilguaiacol, 4-vinilguaiacol e *trans*-isoeugenol para as unidades guaiacila; e siringol, 4-metilsiringol, 4-vinilsiringol e *trans*-propenilsiringol para as unidades siringila.

Os resultados das relações S/G obtidos pelo método de referência foram comparados com a pirólise da serragem, determinada com todos os compostos derivados da lignina e com os marcadores (Tabela 2). Pode-se notar, que a utilização da pirólise juntamente com os marcadores, na temperatura de 550 °C, mostrou-se mais apropriada para a determinação da relação S/G, devido aos valores bem próximos com o método de referência e, também, pelo menor tempo de análise, quando comparado com o método de nitrobenzeno e pela necessidade de caracterizar apenas os oito compostos marcadores da lignina.

Tabela 2. Relação S/G determinada na Pi-CG/EM e na oxidação por nitrobenzeno, da serragem com extrativo de *E. grandis* e *E. urograndis*

Temperatura (°C)	Relação S/G*	Relação S/G com os marcadores**	Relação S/G por nitrobenzeno
<i>E. grandis</i>			
300	4,9	3,9	
350	3,7	3,5	
400	3,8	3,4	
450	3,1	2,4	<u>2,1</u>
500	2,7	2,4	
550	<u>2,5</u>	<u>1,9</u>	
600	2,7	2,2	
<i>E. urograndis</i>			
300	8,6	4,0	
350	2,8	4,6	
400	3,3	3,8	
450	3,2	3,0	<u>2,5</u>
500	2,9	3,1	
550	<u>2,3</u>	<u>2,4</u>	
600	3,1	1,3	

Relação S/G, obtida com *todas as unidades siringila e guaiacila derivadas da pirólise da lignina, **com a utilização dos 8 marcadores de derivados de lignina.

Entretanto, observou-se que os marcadores de lignina foram utilizados satisfatoriamente somente na temperatura de 550 °C, pois na maioria das temperaturas a relação S/G foi muito diferente da obtida pelo método da oxidação por nitrobenzeno.

CONCLUSÃO

A metodologia empregada neste trabalho mostrou-se eficaz na determinação da relação S/G, visto que a utilização dos marcadores de derivados de lignina (guaiacol, 4-metilguaiacol, 4-vinilguaiacol e *trans*-isoeugenol, siringol, 4-etilsiringol, 4-vinilsiringol e *trans*-propenilsiringol) foi bastante útil no cálculo da relação S/G na temperatura de 550 °C. Sendo também muito viável para a determinação da relação S/G, quando comparado com o método de oxidação por nitrobenzeno, devido principalmente pela rapidez. Entretanto, novos estudos devem ser realizados, para verificar se essa metodologia se aplica também a outras espécies de eucalipto.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de estudo.

REFERÊNCIAS

- Billa, E.; Karkios, E.G.; Monties, B. **Polymer Degradation and Stability** **59**: 71-75, (1998).
- Björkman, A. Studies on finely divided wood. **Svensk Papperstidning** **3**: 477-485, (1956).
- Collins, D.J.; Pilotti, C.A.; Wallis, A.F.A. **Appita Journal** **43**: 193-198, (1990).
- Del Rio, J.C.; Gutiérrez, A.; Romero, J.; Martínez,

- M.J.; Martínez, A.T. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** **58-59**: 425-439, (2001).
- Del Rio, J.C.; Gutiérrez, A.; Hernando, M.; Landin, P.; Romero, J.; Martínez, A. T. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** **74**: 104-109, (2005).
- Gomide, J.L.; Demuner, B.J. **O Papel** **47**: 36-38, (1986).
- Goldschmid, O. Ultraviolet spectra. In: Sarkanen, K. V.; Ludwig, C. H. (Eds.). **Lignins: occurrence, formation, structure and reactions**, [S.I.] John Wiley & Sons, 1971. 916 p.
- Gutiérrez, A.; Rodríguez, I.M.; Del Rio, J.C. **Journal of Agriculture and food chemistry** **54**: 2138-2144, (2006).
- Hernando, M.; Landín, P.; Toval, G.; Romero, J. In: **Congresso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel (Ciadicyp)**, 2004, Córdoba, Espanha. Resumos... Córdoba, 2004.
- Ibarra, D.; Del Rio, J.C.; Gutiérrez, A.; Rodrigues, I.M.; Romero, J.; Martínez, M.J.; Martínez, A.T. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** **74**: 116-122, (2005).
- Lin, S.Y.; Dence, C.W. **Methods in lignin chemistry**. New York: Springer Verlag, 1992.
- Meier, D.; Faix, O. Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. In: LIN, S.Y.; DENCE, C.W., (Eds.). **Methods in lignin chemistry**. Berlin: Springer-Verlag, 1992. p. 177-199.
- Nonier, M.F.; Vivas, N.; Vivas De Gaulejac, N.; Absalon, C.; Soulié, Ph.; Fouquet, E. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** **75**: 181-193, (2006).
- Ralph, J.; Hatfield, R.D. **Journal of Agriculture and Food Chemistry** **39**: 1426-1437, (1991).
- Ramiah, M.V. **Journal of Applied Polymer Science** **14**: 1323-1337, (1970).
- Rodrigues, J.; Meier, D.; Faix, O.; Pereira, H. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** **48**: 121-128, (1999).
- Rodrigues, J.; Graça, J.; Pereira, H. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** **58-59**: 481-489, (2001).
- Tsutsumi, Y.; Kondo, R.; Sakai, K.; Imamura, H. **Holzforchung** **49**: 423-428, (1995).
- Wallis, A.F.A.; Wearne, R.H.; Wright, P.J. **Appita Journal** **49**: 427-432, (1996).
- Yokoi, H.; Nakase, T.; Ishida, Y.; Ohtani, H.; Tsuge, S.; Sonoda, T.; Ona, T. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** **57**: 145-152, (2001).