

DETERMINAÇÃO DO GRAU DE CONDENSAÇÃO E DO NÚMERO DE GRUPOS METOXILA POR UNIDADE MONOMÉRICA DE LIGNINAS DO *Eucalyptus grandis* POR ESPECTROSCOPIA FTIR

Sérgio Antonio Lemos de Moraes e Evandro Afonso do Nascimento

Departamento de Química - Universidade Federal de Uberlândia - 38400 - Uberlândia - MG

Dorila Piló Veloso

Departamento de Química - Universidade Federal de Minas Gerais - 31270 - Belo Horizonte - MG

Recebido em 29/1/93; cópia revisada em 5/5/93

IR spectra of polyphenols and lignins from *Eucalyptus grandis* show that the band at 1600-1620 cm<sup>-1</sup> is very intense in both components but, on the other hand, the band at 1510-1517 cm<sup>-1</sup> practically disappears in the polyphenolic extractives and decreases in lignins which are submitted to condensation reactions. This work studies the condensation of *Eucalyptus grandis* lignins by comparing the ratio of the bands intensities at 1510-1517 and 1600-1620 cm<sup>-1</sup> with data from <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. The accuracy of the methoxyl number determination by IR spectroscopy for these lignins is also discussed.

Keywords: lignins; *Eucalyptus grandis*; FTIR spectroscopy; methoxyl number determination.

## INTRODUÇÃO

A espectroscopia no infravermelho vem adquirindo cada vez mais espaço em estudos estruturais da macromolécula de lignina por fornecer muitas informações dos grupos funcionais nela presentes de forma rápida, em um aparelho de fácil manuseio e relativamente barato<sup>1-3</sup>. Espectros IV dessa substância e de polifenóis do *Eucalyptus grandis*<sup>4</sup> mostraram que a intensidade da banda a 1600-1620 cm<sup>-1</sup> (vibração C-C do anel aromático acoplada com as vibrações C-OCH<sub>3</sub> e C=O conjugada) é normalmente elevada e que a intensidade da banda a 1510-1517 cm<sup>-1</sup> (vibração C-C do anel aromático acoplada com deformações C-H no plano) varia com respeito à daquela. É conhecido também que a intensidade da banda a 1510-1517 cm<sup>-1</sup> depende dos constituintes do anel aromático. Essas observações despertaram nosso interesse para verificar se existe uma relação entre as intensidades dessas duas bandas tão características de ligninas e o grau de condensação que possa ter ocorrido nestas macromoléculas. O estudo da condensação na molécula de lignina é muito importante por mostrar o quanto a molécula original foi alterada por processos químicos. Normalmente a protolignina (natural da madeira) já possui um certo grau de condensação mas processos ácidos propiciam a quebra de suas ligações etéreas e formam-se carbocátions com a eliminação de água. Estes atacam os anéis aromáticos de outros fragmentos nas posições livres, provocando assim, no processo global, a condensação da macromolécula. A lignina condensada é mais difícil de ser trabalhada por apresentar grande insolubilidade em solventes polares.

No presente trabalho será estudada, através da espectroscopia no infravermelho, a condensação que ocorre na lignina do *Eucalyptus grandis* quando ela é submetida a tratamentos químicos. Aqui se incluem a lignina técnica resultante da fabricação de polpa de celulose pelo tradicional processo "kraft" e a lignina do processo alternativo de polpação conhecido por organossolve, que ainda não foi implantado a nível industrial; serão estudadas também as transformações que ocorrem na lignina durante a hidrólise ácida rigorosa com ácido sulfúrico diluído e a quente, sob pressão (lignina hidrolítica do processo Scholler) e com ácido sulfúrico concentrado (lignina de Klason). Ainda por meio da espectroscopia no infravermelho

será acompanhada a variação da concentração do grupo metoxila na unidade monomérica fenilpropílica (unidade C<sub>9</sub>) dessas ligninas. Neste último caso será empregada a metodologia de Sarkanen e colaboradores os quais estabeleceram relações empíricas entre intensidades de algumas bandas do espectro IV de ligninas e o número de grupos metoxila por fórmula mínima delas.

## PARTE EXPERIMENTAL

Lignina de madeira moída (LMM) foi obtida segundo descrito na literatura<sup>6</sup>. A lignina do *Eucalyptus grandis* não pôde ser obtida com alto grau de pureza segundo a técnica original de Björkmann<sup>7</sup> por conter grande quantidade de polifenóis e ceras.

A lignina "kraft" foi precipitada com ácido clorídrico da lixívia negra resultante da polpação do *Eucalyptus grandis* realizada na indústria Celulose Nipo-Brasileira (CENIBRA). Depois de filtrada, ela foi lavada com água até pH neutro.

A lignina organossolve foi obtida do licor de polpação do processo Acessolve<sup>8</sup> (mistura de solventes utilizada: ácido acético / acetato de etila / água) por precipitação com ácido clorídrico diluído. Depois de filtrada, ela foi lavada com solução 0,1 M de hidróxido de sódio, para extração dos polifenóis, e, em seguida, com água até pH neutro.

A lignina de Klason foi obtida pelo processo tradicional<sup>9</sup>: madeira moída foi tratada inicialmente com ácido sulfúrico a 72%, a frio, e depois com ácido sulfúrico a 3% sob refluxo. A lignina não digerida foi filtrada e lavada com água quente até pH neutro.

A lignina hidrolítica foi obtida diretamente da antiga Coalbra (Coque e Álcool de Madeira S. A.) onde a madeira era tratada com ácido sulfúrico diluído a 1%, a 190 °C e 0,1 MPa, por quatro horas (processo Scholler-Tornesch de sacarificação da madeira<sup>10</sup>). A lignina hidrolítica permanece como resíduo deste cozimento.

Os espectros de infravermelho foram obtidos no espectrômetro SHIMADZU, modelo FITR 8101, em pastilhas de KBr. A lignina foi exaustivamente moída com KBr (aproximadamente 1/2 hora). Não é necessário se preocupar com a concentração, que no presente caso variou de 1 a 5%. Nisto que

reside a grande simplicidade deste estudo pois a intensidade relativa das bandas consideradas permanece a mesma, independente da concentração utilizada. A altura de cada banda foi calculada como o segmento compreendido entre sua extremidade inferior e a linha de base fornecida pelo aparelho, que, por sinal, é bem estável. O aparelho foi calibrado para uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e foi feita correção de ruído.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudos recentes de RMN de  $^1\text{H}$  da LMM do *Eucalyptus grandis* mostraram que ela apresenta uma estrutura típica de ligninas de madeira dura, com quantidades aproximadamente iguais de unidades guaiacílicas e siringílicas<sup>11</sup>. Ora, por se tratar de uma lignina que mais se aproxima da lignina natural presente nas células da madeira, ela servirá de ponto de partida do estudo que se vai apresentar. É necessário frizar, no entanto, que a LMM do *Eucalyptus grandis* já possui condensações nos anéis aromáticos pois apresenta somente 2,0

hidrogênios por cada anel e não 2,5 como esperado. Mesmo assim, ela é a mais indicada para referência. Por outro lado, as ligninas hidrolítica e de Klason podem ser consideradas como muito condensadas por serem obtidas por tratamento da madeira com ácido sulfúrico sob condições rigorosas. Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  da LMM e destas últimas ligninas mostram que a intensidade dos sinais dos prótons aromáticos foi drasticamente reduzida com o tratamento ácido.

A figura 1 apresenta os espectros no infravermelho com transformada de Fourier dos cinco tipos de lignina estudados. Os espectros das ligninas de Klason (b) e hidrolítica (d) estão menos resolvidos por causa da condensação existente nos anéis aromáticos da macromolécula. Pode-se verificar no espectro da LMM (a) que a banda a  $1510\text{ cm}^{-1}$  é mais intensa que a banda a  $1599\text{ cm}^{-1}$ . Entretanto, observando-se os outros espectros, verifica-se que a intensidade relativa destas duas bandas diminui na ordem: lignina "kraft", organossolve, de Klason e hidrolítica ( espectros c,e,b,d, respectivamente ). Portanto, a banda a  $1510\text{ cm}^{-1}$  pode ser relacionada ao grau de conden-

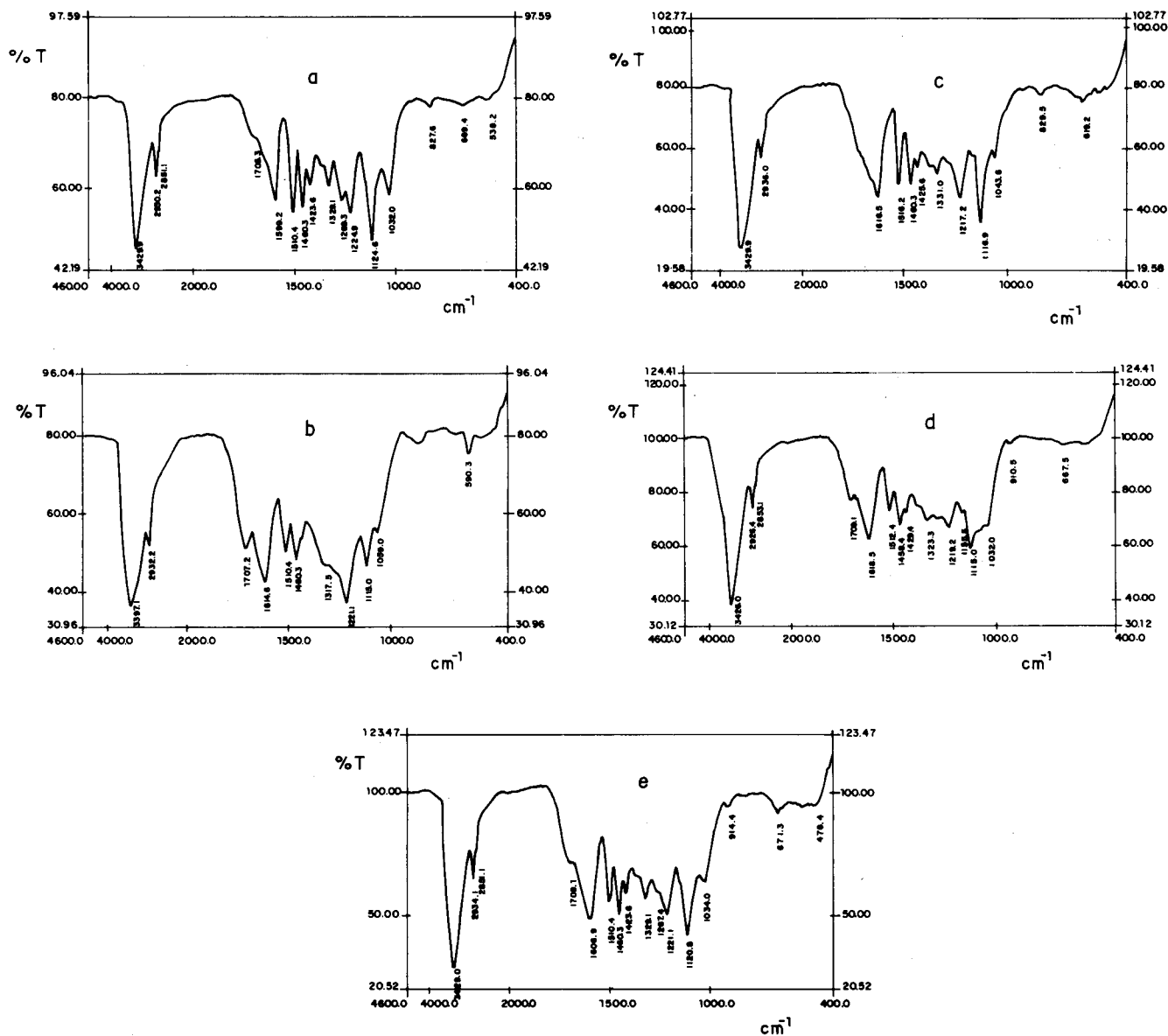


Figura 1. Espectros no infravermelho de ligninas do *Eucalyptus grandis*: LMM (a), ligninas de Klason (b), "kraft" (c), hidrolítica (d) e organossolve (e).

sação da lignina uma vez que ao se passar da lignina "kraft" às demais aí consideradas o meio reativo passa do básico ao ácido cada vez mais forte, o qual propicia maior condensação entre as unidades monoméricas da lignina.

A figura 2 mostra o gráfico da razão entre as intensidades das bandas a 1510-1517 e 1599-1620  $\text{cm}^{-1}$  para cada espectro da figura 1, em função do número de hidrogênios por anel aromático, obtido por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  para as ligninas LMM, hidrolítica, de Klason e "kraft". Pode-se verificar que existe uma variação linear da razão entre as intensidades das bandas a 1510-1517 e 1599-1620  $\text{cm}^{-1}$  e o número de hidrogênios aromáticos da unidade monomérica dos diversos tipos de lignina. Ou seja, a vibração do esqueleto aromático que dá origem à banda em torno de 1510  $\text{cm}^{-1}$  é sensível à presença de substituintes no anel, e sua intensidade diminui com respeito à intensidade da banda a 1599-1620  $\text{cm}^{-1}$ . A condensação na macromolécula de lignina reduz, portanto, a razão entre as intensidades das bandas a 1510-1517 e 1599-1620  $\text{cm}^{-1}$ .

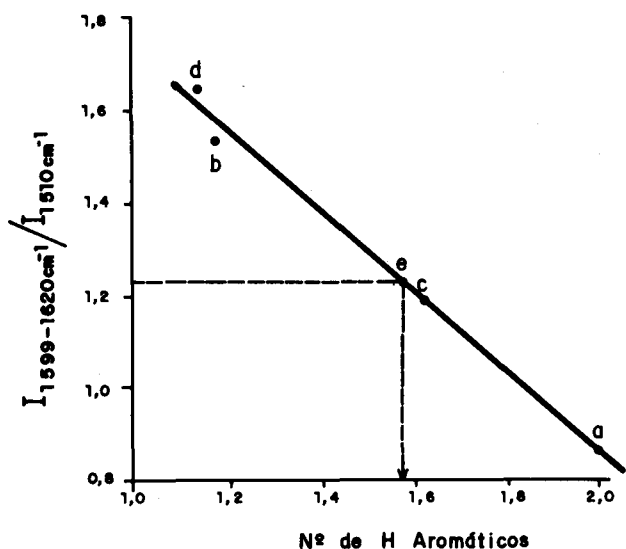


Figura 2. Razão entre as intensidades das bandas a 1510-1517 e 1599-1620  $\text{cm}^{-1}$  versus número de hidrogênios aromáticos por unidade  $\text{C}_9$ : LMM (a), ligninas de Klason (b), "kraft" (c), hidrolítica (d) e organossolve (e).

A partir da figura 2 é possível calcular o número de hidrogênios aromáticos presentes em outras ligninas de eucalipto. Por exemplo, a razão das intensidades entre as bandas a 1510 e 1607  $\text{cm}^{-1}$  é 1,23 na lignina organossolve; este valor implica em 1,57 hidrogênios por anel aromático, o que era esperado, dada a catálise ácida utilizada nesse processo.

Pode-se definir grau de condensação da macromolécula de lignina como sendo a perda relativa de hidrogênios aromáticos devido a reações que ocorrem entre suas unidades monoméricas, formando-se ligações C-C. O padrão de referência será a LMM pelas razões expostas mais acima e porque ela não foi submetida a reações químicas fora da madeira. Neste estudo, portanto, ela será considerada com grau de condensação de 0 %. Em contraposição, a lignina hidrolítica será considerada com grau de condensação de 100%, por causa do tratamento energético a que foi submetida. Esta atribuição é arbitrária mas traz o mérito de contemplar nos extremos dois tipos de lignina muito conhecidos, a LMM e a hidrolítica (esta poderia ser a de Klason também). A figura 2 mostra que a

LMM possui 200 hidrogênios por 100 anéis aromáticos ao passo que a lignina hidrolítica, somente 113. Assim, a partir das considerações acima, a perda de 87 hidrogênios na lignina hidrolítica corresponde a 100% de condensação. Uma outra lignina qualquer, por exemplo a "kraft" que tem 40 hidrogênios a menos (figura 2), apresenta, por conseguinte, grau de condensação de 46,5 %. A figura 3 apresenta os graus de condensação para os diversos tipos de ligninas estudadas em função da razão entre as intensidades das bandas a 1510-1517 e 1599-1620  $\text{cm}^{-1}$ . A lignina organossolve apresenta, segundo o valor de 1,57 hidrogênios obtido da figura 2, um grau de condensação de 50 %.

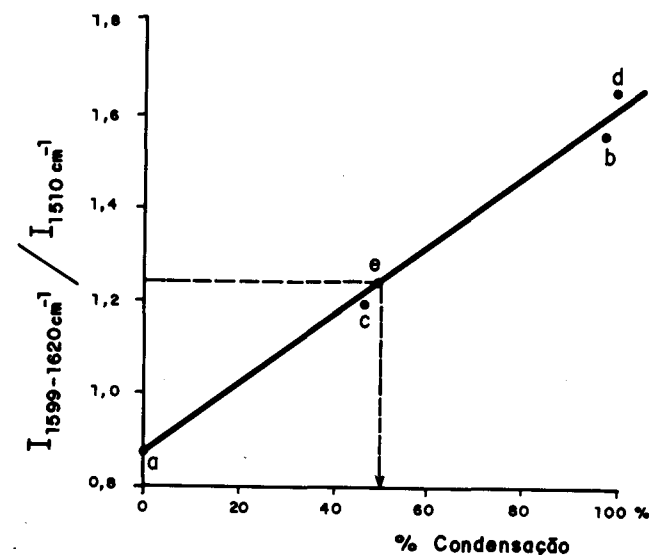


Figura 3. Razão entre as intensidades das bandas a 1510-1517 e 1599-1620  $\text{cm}^{-1}$  versus grau de condensação; LMM (a), ligninas de Klason (b), "kraft" (c), hidrolítica (d) e organossolve (e).

A tabela 1 apresenta a fórmula mínima  $\text{C}_9$  calculada segundo Freudenberg e Neish<sup>12</sup> para as ligninas acima e o correspondente número de grupos metoxila obtido dos espectros da figura 1, segundo procedimento de Sarkanen e colaboradores<sup>5</sup>.

O espectro da lignina de Klason não apresenta boa resolução, impossibilitando assim o cálculo do número de grupos metoxila. Nos outros casos, entretanto, é possível tirar algumas inferências. É nas ligninas LMM e organossolve - que foram menos agredidas quimicamente - que o número de grupos metoxila por unidade  $\text{C}_9$ , calculado a partir do respec-

Tabela 1. Fórmula mínima e número de grupos metoxilas por unidade monomérica  $\text{C}_9$ , calculado por espectroscopia no IV, para algumas ligninas do *Eucalyptus grandis*.

Lignina	Fórmula Mínima $\text{C}_9$	Nº de grupos metoxila por $\text{C}_9$
LMM	$\text{C}_9\text{H}_{7,90}\text{O}_{2,73}(\text{OCH}_3)_{1,50}$	1,42
Hidrolítica	$\text{C}_9\text{H}_{5,52}\text{O}_{2,90}(\text{OCH}_3)_{1,13}$	1,28
de Klason	$\text{C}_9\text{H}_{5,40}\text{O}_{2,93}(\text{OCH}_3)_{0,84}$	-
"Kraft"	$\text{C}_9\text{H}_{7,40}\text{O}_{3,00}(\text{OCH}_3)_{1,10}$	1,32
Organossolve	$\text{C}_9\text{H}_{8,80}\text{O}_{3,60}(\text{OCH}_3)_{1,24}^*$	1,28

\* Descontados os polifenóis.

tivo espectro IV, mais se aproxima do valor real, calculado por método químico<sup>13</sup> que apresenta erro desprezível<sup>14</sup>. Para as outras ligninas técnicas, que foram submetidas a tratamentos químicos ácidos e básico (este do processo "kraft"), deve-se tomar bastante cuidado ao se utilizar o resultado pois o valor calculado por espectroscopia no IV difere significativamente do valor real, como mostra a tabela 1.

## CONCLUSÕES

A partir da razão entre as intensidades das bandas a 1510-1517 e 1599-1620  $\text{cm}^{-1}$  é possível conhecer o número de hidrogênios do anel aromático e o grau de condensação de ligninas da madeira do *Eucalyptus grandis*. A determinação do número de grupos metoxila por fórmula mínima  $\text{C}_9$  através da espectroscopia no infravermelho fornece resultados satisfatórios somente quando as ligninas não tiverem sido submetidas a tratamentos químicos mais severos.

## AGRADECIMENTOS

FAPEMIG, FINEP (PADCT), CNPq.

## REFERÊNCIAS

1. Hergert, H. L.; *Infrared Spectra*, em: Sarkanen, K. V. and Ludwig, C. H. eds., *Lignins: Occurrence, Formation, Structure, and Reactions*, cap. 7. New York, Wiley-Interscience, 1971.
2. Schultz, P. and Glasser, W. G.; *Holzforschung*, (1986), 40, (Supl.):37, 1986.
3. Faix, O.; *Proceedings of the First Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and Other Wood Components*, I:38-57. São Carlos, 1989.
4. Morais, S. A. L.; Nascimento, E. A. e Veloso, D. P.; *J. Brazilian Chem. Soc.*, em impressão.
5. Sarkanen, K. V.; Chang, H. M. and Allan, G. G.; *Tappi*, 50, (12): 583, 1967.
6. Veloso, D. P.; Morais, S. A. L. and Nascimento, E. A.; *Quim. Nova*, (1993), 16, 435.
7. Björkmann, A.; *Svenk. Paperstidn*, 59: 477, 1956
8. Hernandez, T., M. G.; Nascimento, E. A.; Morais, S. A. L. e Veloso, D. P.; *Resumos da V Reunião Anual da SBQ-MG*: 131. Ouro Preto, 1991.
9. Lai, Y. V. and Sarkanen, K. V.; *Isolation and Structural Studies*, em: K. V. Sarkanen and C. H. Ludwig eds., *Lignins, Occurrence, Formation, Structure and Reactions*, cap. 5. New York, Wiley-Interscience, 1971.
10. Fengel, D. and Wegener, G.; *Wood, Chemistry, Ultrastructure, Reactions*: 532, Berlin, Walter de Gruyter, 1984.
11. Veloso, D. P.; Nascimento, E. A. e Morais, S. A. L.; *Proceedings of the Second Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and Other Wood Components*: 12-23. Campinas, 1991.
12. Freudenberg, K. and Neish, A. C.; *Constitution and Biosynthesis of Lignin*. Springer-Verlag, Berlin, 1968.
13. Klimova, V. A.; *Basic Method of Organic Microanalysis*: 147. MIR Publisher, Moscow, 1977.
14. Chen, C.-L.; *Methods in Enzymology*, 161B, W. A. Wood & S. Kellog, eds.. Orlando, Academic Press, 1988.