

DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO SIRINGILA/GUAIACILA DA LIGNINA EM MADEIRAS DE EUCALIPTO POR PIRÓLISE ACOPLADA À CROMATOGRAFIA GASOSA E ESPECTROMETRIA DE MASSAS (PI-CG/EM)

Luiz C. A. Barbosa*, Célia R. A. Maltha e Vanessa Lopes Silva

Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, 36571-000 Viçosa – MG, Brasil

Jorge Luiz Colodette

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

Recebido em 19/12/07; aceito em 2/6/08; publicado na web em 10/11/08

DETERMINATION OF THE SIRINGYL/GUAIACYL RATIO IN EUCALYPTUS WOOD BY PYROLYSIS-GAS CHROMATOGRAPHY/MASS SPECTROMETRY (PY-GC/MS). The use of analytical pyrolysis combined with gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS) to determine the syringyl/guaiacyl ratio (S/G) in lignins from *Eucalyptus spp* woods was investigated. Sample of *E. grandis* and “*E. urograndis*” wood, with and without extractives, were subjected to pyrolysis from 300 °C to 600 °C. The products that results from pyrolysis were identified by mass spectrometry and the S/G ratio was determined based on the areas of the peaks corresponding to the guaiacyl and syringyl derivatives. The best S/G estimation is achieved when pyrolysis is carried out at 550 °C. Extractives and carbohydrate present in the woods do not interfere with the results.

Keywords: pyrolysis; S/G ratio; lignin.

INTRODUÇÃO

A madeira de eucalipto é fonte dominante de matéria-prima para a indústria de celulose e papel no Brasil e no mundo. O conhecimento da composição química específica dos componentes macromoleculares desta madeira é crucial para a avaliação de sua qualidade e otimização da tecnologia no controle de qualidade dos processos de produção da polpa de celulose e papel.¹

A lignina representa cerca de 20-35% da biomassa vegetal, sendo o segundo mais importante componente da parede celular de todas as plantas vascularizadas.² Em geral, ela é classificada de acordo com a quantidade relativa dos monômeros guaiacila (G), siringila (S) e *p*-hidroxifenila (H), derivados dos álcoois coniferílico, sinapílico e *p*-cumarílico, respectivamente (Figura 1). Na madeira de eucalipto, a lignina é geralmente formada pelas unidades siringila e guaiacila (lignina S-G), enquanto em coníferas é formada por unidades guaiacila e *p*-hidroxifenila (lignina G-H).³ Em gramíneas, a formação da lignina envolve a polimerização dos três tipos de unidades monoméricas (lignina H-G-S).⁴

O conteúdo e a estrutura química dos componentes da madeira,

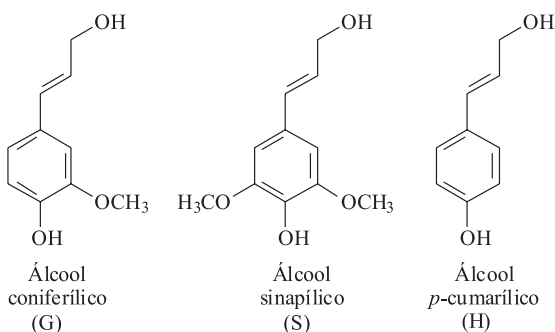


Figura 1. Álcoois precursores das unidades fenilpropanóides guaiacila (G), siringila (S) e *p*-hidroxifenila (H)

em particular, o conteúdo de lignina e sua composição em termos de unidades fenilpropanóides são parâmetros importantes para a produção da polpa de celulose, considerando-se a taxa de deslignificação, consumo de reagentes químicos e rendimento da polpa durante o cozimento da madeira.⁵

Na polpação química, o cozimento da madeira é interrompido sem que ocorra a remoção total da lignina, de modo a preservar a qualidade e rendimento da polpa, e também minimizar a degradação e dissolução dos carboidratos.⁶ Essa lignina que permanece nas fibras (lignina residual) leva ao consumo excessivo de reagentes químicos durante as etapas de branqueamento, e é um dos fatores que contribuem para a perda de estabilidade de alvura da polpa e de outros materiais lignocelulósicos.

A velocidade de deslignificação varia de acordo com a estrutura química da lignina e é diretamente proporcional à relação S/G, que pode afetar significativamente as características da madeira e o rendimento da polpação.^{4,5,7,8}

A lignina siringila apresenta estrutura mais reativa, sendo esta mais fácil de ser dissolvida durante o processo de polpação kraft. Logo, acredita-se que madeiras com alta relação siringila/guaiacila (S/G) sejam mais fáceis de deslignificar.⁹ Porém, essa é uma questão ainda controversa, pois, enquanto alguns pesquisadores encontram boas correlações na relação S/G de algumas espécies com o menor consumo de reagentes (álcali) e aumento de rendimento de polpa celulósica, outros questionam esses resultados.⁸ Tal fato pode ser explicado pela heterogeneidade da madeira entre espécies e dentro da mesma espécie de eucalipto. Acredita-se que benefícios econômicos e ambientais podem ser alcançados através da utilização de madeiras modificadas geneticamente para facilitar a deslignificação durante o processo de polpação. Com esse objetivo, a lignina tem sido alvo da engenharia genética, e como resultado tem havido incentivo ao desenvolvimento de árvores que acumulem menos lignina e/ou que acumulem a lignina que é extraída mais facilmente durante a polpação.¹⁰

Muitos métodos de degradação química têm sido utilizados para a determinação da relação S/G nas madeiras como, por exemplo, a tioacidólise e oxidação com permanganato de potássio e com nitro-

*e-mail: lcab@ufv.br

benzeno (oxidação alcalina).^{11,12} Entretanto, esses métodos requerem procedimentos trabalhosos, demandam muito tempo e necessitam de grande quantidade de amostra de madeira. Métodos espectroscópicos, como espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)¹³ e ressonância magnética nuclear (RMN),^{12,14} também têm sido utilizados para determinar a relação S/G em várias madeiras de folhosas. Porém, é geralmente difícil determinar com precisão a relação S/G da lignina devido à baixa sensibilidade, baixa resolução dos espectros e também à necessidade de extração da lignina da madeira.

A pirólise acoplada à cromatografia em fase gasosa e à espectrometria de massas (Pi-CG/EM) tem-se mostrado, entretanto, um método rápido e altamente sensível para caracterizar as estruturas químicas da lignina. Essa técnica permite a análise de pequena quantidade de amostra sem a necessidade de manipulação prévia ou isolamento da lignina, que é uma etapa bastante demorada e trabalhosa.^{15,16}

Alguns estudos envolvendo pirólise têm sido realizados com o intuito de determinar a relação S/G de espécies do gênero *Eucalyptus* em alguns valores pré-estabelecidos de temperatura.^{17,18} Um estudo da pirólise da serragem, lignina kraft e polpa kraft não-branqueada e branqueada pelas seqüências TCF (*Totally chlorine free*) e ECF (*Elemental chlorine free*) de *E. globulus*, na temperatura de 610 °C, levou à identificação de vários derivados de ligninas siringila e guaiacila.¹⁹ As principais unidades derivadas da degradação da lignina, comuns nos pirogramas, foram detectadas e chamadas de marcadores de lignina. Dentre esses compostos estão guaiacol, 4-metilguaiacol, 4-etilguaiacol, 4-vinilguaiacol, eugenol, *cis*- e *trans*-isoeugenol, como marcadores de unidades guaiacila; e siringol, 4-metilsiringol, 4-etilsiringol, 4-vinilsiringol, siringaldeído, 4-alilsiringol, *cis*- e *trans*-propenilsiringol, como marcadores de unidades siringila.

A comparação entre os valores da relação S/G da lignina de *E. globulus*, obtida mediante pirólise a 550 °C, com utilização de 10 marcadores de lignina e com todos os derivados de lignina não mostrou variações significativas.²⁰ Nesse trabalho os autores utilizaram como marcadores os seguintes compostos: guaiacol, 4-metilguaiacol, 4-vinilguaiacol, *trans*-isoeugenol e coniferaldeído para unidades guaiacila; e siringol, 4-metilsiringol, 4-vinilsiringol, *trans*-propenilsiringol e sinapaldeído para unidades siringila.

Embora vários trabalhos tenham sido realizados nessa área, nenhuma investigação sobre a influência da temperatura de pirólise, dos extrativos e dos carboidratos na determinação da relação S/G da lignina de madeiras de eucalipto por Pi-CG/EM foi descrita na literatura. Também não está bem estabelecido na literatura quais são os marcadores mais adequados para diferentes espécies de eucalipto.

Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo desenvolver uma metodologia para determinar a relação S/G da lignina de madeiras de eucalipto, e avaliar a influência da temperatura e do teor de extrativos e carboidratos sobre a mesma, visando a sua aplicação na seleção de clones mais adequados para a produção de polpa kraft.

PARTE EXPERIMENTAL

Material

Foram utilizadas madeiras de *Eucalyptus grandis* e de híbridos de *Eucalyptus grandis* com *E. urophylla* ("E. urograndis") com aproximadamente 7 anos, provenientes do estado do Mato Grosso, Brasil. Os cavacos de dimensões 3 x 2 x 0,2 cm foram secados em temperatura ambiente, moídos separadamente em moinho Wiley e peneirados para a obtenção do pó com granulometria de 40-60 mesh. As serragens de *E. grandis* e "E. urograndis" foram mantidas à 25 °C e 50% de umidade relativa por 24 h.

As amostras de serragem (2 g a.s.) foram extraídas com acetona

em aparelho tipo Soxhlet por 5 h, para a remoção dos extrativos. O solvente foi removido em evaporador rotatório, resultando na obtenção de um resíduo marrom avermelhado.

O teor de lignina total (lignina Klason) foi determinado conforme metodologia descrita na literatura.²¹

Para o isolamento da lignina de madeira moída (MWL), a serragem (150 g a.s.) foi inicialmente submetida à extração seqüencial com solução de NaOH 1% e acetona. Após esse tratamento, seguiu-se o procedimento descrito por Björkman,²² que se baseia na moagem do pó de madeira em moinho de bolas por 3 semanas, na presença de tolueno, e posterior extração da lignina do material macerado com mistura dioxano:água 9:1 (v/v).

Determinação da relação S/G por oxidação com nitrobenzeno/CLAE

A oxidação da serragem livre de extrativos (0,20 g a.s.) com nitrobenzeno foi realizada de acordo com procedimento descrito na literatura.²³ A serragem oxidada foi analisada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em aparelho Shimadzu CBM-10A, equipado com detector UV-VIS SPD-10AV, operando em comprimento de onda de 280 nm, bomba LC-10AD e injetor Rheodyne com *loop* de 20 µL. Utilizou-se uma coluna analítica de fase reversa Lichrosorb RP-18 (250 x 4 mm, 5 µm). O sistema de solventes utilizado consistiu em uma mistura de acetonitrila:água (1:6 v/v), mantida em pH 2,6, ajustado com solução de ácido trifluoroacético. A temperatura da coluna foi de 40 °C, e o fluxo da fase móvel de 1,5 mL/min. Foram utilizados padrões de vanilina e siringaldeído (Aldrich, Milwaukee, WI, USA) para quantificação dos derivados das unidades guaiacila e siringila, respectivamente. Curvas de calibração utilizando padrões de vanilina e siringaldeído foram obtidas nas concentrações de 0,375; 0,75; 1,125 e 1,5 mmol/L para a vanilina, e 0,825; 1,65; 2,475 e 3,3 mmol/L para o siringaldeído. As soluções foram preparadas em mistura acetonitrila/água (1:1 v/v), em pH 2,6. As análises foram realizadas em triplicata.

Determinação da relação S/G por Pi-CG/EM

Para cada uma das espécies de eucalipto foram realizadas pirólises para as seguintes amostras: serragem, serragem livre de extrativos, extrativos da madeira obtidos com acetona e lignina isolada (MWL). Cada amostra (cerca de 100 µg) foi pirolisada por 10 s nas temperaturas de 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600 °C. As análises por pirólise associada à cromatografia em fase gasosa e espectrometria de massas (Pi-CG/EM) foram realizadas em pirolisador de microforno acoplado ao equipamento GC-MS PQ5050A Shimadzu, equipado com coluna capilar de sílica fundida DB-5 (30 m; 0,25 mm de d. i.; filme de 0,25 µm), utilizando-se hélio como gás de arraste. A temperatura do injetor foi de 100 °C. Para a coluna, a temperatura inicial foi de 45 °C por 5 min, aumentando até 240 °C na razão de 4 °C/min e permanecendo a 240 °C por 10 min. As temperaturas do detector e da interface do sistema CG-EM foram de 250 e 290 °C, respectivamente.²⁴⁻²⁶ O detector de massas operou com ionização por impacto de elétrons (70 eV) e varredura de massas no intervalo de 40 a 400 u.m.a. A identificação dos compostos foi realizada através da comparação dos espectros de massas das amostras com aqueles existentes no banco de dados do aparelho (Wiley, 330.000, 7ª ed.) e com dados da literatura.^{23,27,28} A quantificação foi baseada nas áreas dos picos, considerando a área total dos picos como 100%. As determinações das relações siringila/guaiacila (S/G) foram calculadas dividindo-se a soma das áreas dos picos das unidades siringila pela soma das áreas das unidades guaiacila. O mesmo procedimento foi realizado com os compostos empregados como marcadores. Nesse caso, foram utilizados como

marcadores da lignina siringila os compostos siringol, 4-metilsiringol, 4-vinilsiringol e *trans*-4-propenilsiringol; e como marcadores da lignina guaiacila os compostos guaiacol, 4-metilguaiacol, 4-vinilguaiacol e *trans*-isoeugenol.

Todos os procedimentos analíticos e determinações foram realizados em triplicata para cada amostra de madeira, exceto a pirólise, que foi realizada em duplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização das madeiras de eucalipto

Um dos métodos mais utilizados para a determinação da relação S/G é a oxidação com nitrobenzeno, que foi empregada como referência para fins de comparação com a análise por pirólise acoplada à cromatografia em fase gasosa e espectrometria de massas (Pi-CG/EM). Esse método é bastante trabalhoso e demorado, pois requer a extração da serragem com acetona, seguida da oxidação com nitrobenzeno, em meio básico. Após extração com clorofórmio, a amostra oxidada é analisada por CLAE, utilizando-se padrões e curvas de calibração para a determinação da relação S/G. Na busca de um procedimento analítico seguro que levasse ao resultado próximo daquele obtido na oxidação com nitrobenzeno, utilizou-se a técnica Pi-CG/EM para análise da serragem de *E. grandis* e “*E. urograndis*”. Essas duas espécies de eucalipto foram escolhidas para o estudo por serem as mais amplamente utilizadas nas indústrias de celulose e papel do Brasil. As pirólises foram realizadas nas temperaturas de 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600 °C, visando estabelecer a temperatura ideal para a determinação da relação S/G. Amostras da serragem livre de extrativos, do extrativo em acetona e da lignina (MWL) também foram pirolisadas nas mesmas temperaturas para avaliar a influência dos extrativos e dos carboidratos nos resultados da determinação da relação S/G. A Figura 2 ilustra a seqüência de procedimentos realizados.

Identificação dos compostos por Pi-CG/EM

A Figura 1S (Material Suplementar) apresenta pirogramas típicos obtidos para a serragem de *E. grandis* nas temperaturas de 300 °C (Figura 1Sa) e 550 °C (Figura 1Sb); para a serragem dessa mesma espécie após a remoção dos extrativos a 550 °C (Figura 1Sc), e para

a lignina (MWL) a 550 °C (Figura 1Sd). Os compostos identificados nas amostras de serragem de *E. grandis* pirolisadas de 300 a 600 °C são listados na Tabela 1S (Material Suplementar). Os produtos de degradação foram classificados como carboidratos (C), lignina guaiacila (LG), lignina siringila (LS), lignina *p*-hidroxifenila (LH) e, ainda, como derivado modificado da lignina (LM). Essa última classificação se refere aos compostos que não contêm as unidades derivadas das ligninas guaiacila, siringila ou *p*-hidroxifenila. As fórmulas estruturais dos derivados do tipo guaiacila e siringila encontrados nas duas espécies de eucalipto estudadas são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Derivados da lignina identificados na serragem, serragem livre de extrativos e lignina (MWL) de *E. grandis* e “*E. urograndis*”, nas temperaturas de 300 a 600 °C

Substituinte R	Unidades Guaiacila (G)*	Unidades Siringila (S)*
-H	Guaiacol (9)	Siringol (16)
-CH ₃	4-metilguaiacol (10)	4-metilsiringol (19)
-CH ₂ CH ₃	4-etilguaiacol ^{b, c, d}	4-etilsiringol ^{b, d}
-CH=CH ₂	4-vinilguaiacol (14)	4-vinilsiringol (26)
-CH ₂ CH=CH ₂	Eugenol (17)	4-alilsiringol (27)
-CHO	Vanilina (18)	Siringaldeído (29)
-CH=CHCH ₃	Isoeugenol (<i>cis</i> **/ <i>trans</i>) (20)	4-propenilsiringol (<i>cis</i> / <i>trans</i>) (28, 32)
-CH ₂ CHO	Homovanilina (21)	Homosiringaldeído (33)
-CH=C=CH ₂	G-CH=C=CH ₂ (22)	S-CH=C=CH ₂ (30,31)
-COCH ₃	Acetoguaiacilona (24)	Acetosiringona (34)
-CH ₂ COCH ₃	Guaiacilacetona ^b	Siringilacetona (37)
-CH=CHCH ₂ OH	Álcool coniferílico (<i>cis</i> ^{c, d} / <i>trans</i>) (36)	Álcool sinapílico (<i>cis</i> / <i>trans</i> ^{c, d}) (39)
-CH=CHCHO	Coniferaldeído (35)	Sinapaldeído (40)
-COCH ₂ CH ₃		Propiosiringona (38)
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH		Álcool diidrosinapílico ^{c, d}
-CH ₂ CH ₂ CH ₃ **		4-propilsiringol ^b
-COCH=CH ₂		vinilsiringona

*Nomes não sistemáticos. ** Não identificado apenas na pirólise para a serragem de *E. grandis*. Identificado na pirólise de: *E. grandis*- (a) serragem, (b) lignina (MWL); “*E. urograndis*”- (c) serragem, (d) lignina (MWL).

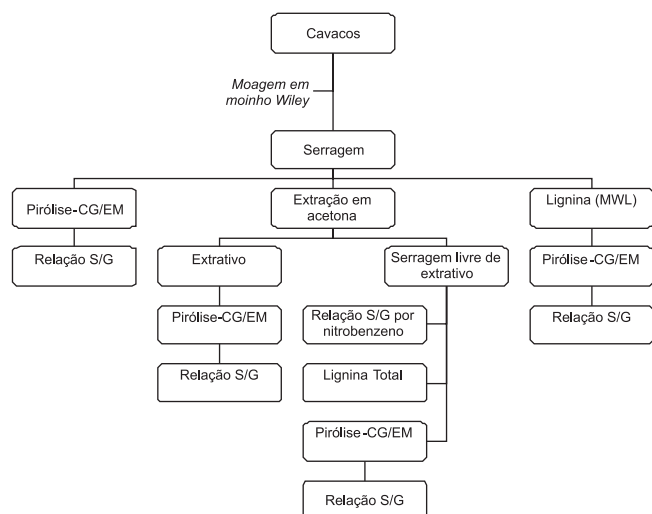


Figura 2. Seqüência dos procedimentos realizados para determinação da relação S/G em madeiras de *E. grandis* e “*E. urograndis*”

A pirólise da lignina resulta em um grande número de compostos aromáticos com diferentes substituintes em várias posições no anel benzênico. Os principais derivados siringílicos identificados nas serragens de *E. grandis* e “*E. urograndis*” (Tabela 1) foram siringol (16), 4-metilsiringol (19), 4-vinilsiringol (26) e *trans*-4-propenilsiringol (32), e os guaiacílicos foram 4-metilguaiacol (10), 4-vinilguaiacol (14), *trans*-isoeugenol (20) e coniferaldeído (35). Observa-se que os compostos 4-vinilguaiacol (14), siringol (16) e 4-metilsiringol (19) somente foram identificados na pirólise a partir de 350 °C.

Dentre os produtos derivados da degradação dos carboidratos, os principais compostos identificados foram ácido acético (1), 2,3-

diidro-5-metilfuran-2-ona (6), 4-hidroxi-5,6-diidro-piran-2(2H)-ona (7) e levoglucosano (25).

A madeira possui algumas substâncias de natureza tipicamente lipofílica^{29,30} denominadas extrativos, que podem não ser removidas em sua totalidade sob as condições em que o cozimento kraft é realizado, podendo levar à formação de *pitch*, termo tecnicamente utilizado para designar material pegajoso derivado da madeira.^{31,32} A serragem livre de extrativos foi analisada para avaliar a influência dos extrativos sobre os resultados da determinação da relação S/G por Pi-CG/EM. Verificou-se que os picos de maior intensidade nos pirogramas das serragens livres de extrativos foram correspondentes aos compostos 4-vinilsiringol (26) e *trans*-4-propenilsiringol (32). Esses foram também os compostos identificados nas serragens com extrativos, cujos picos foram observados com maior intensidade nos pirogramas. Dentre os derivados de carboidratos, os picos mais intensos foram relativos aos compostos furan-2(3H)-ona (2) e 2-furaldeído (5).

A análise dos pirogramas da serragem e da serragem livre de extrativos de *E. grandis* e “E. urograndis” mostrou a predominância de compostos fenólicos derivados da lignina. Foram identificados 38 derivados da lignina (Tabela 1), sendo 1 do tipo *p*-hidroxifenila (LH), 16 do tipo guaiacila (LG), 20 do tipo siringila (LS) e 1 derivado modificado da lignina (LM, Tabela 1).

Derivados furânicos e pirônicos oriundos de múltiplas reações de desidratação e rearranjo dos carboidratos^{15,33} são formados durante a pirólise, e alguns deles estão identificados na Tabela 1S. Observou-se que o levoglucosano (25) foi o principal derivado resultante da pirólise de carboidratos, tendo sido identificado em todos os pirogramas obtidos com *E. grandis* e “E. urograndis”, a partir de 400 °C. Apesar da grande área do pico correspondente a esse composto, sua presença não interferiu na quantificação do 4-vinilsiringol (26), que foi um dos derivados de siringila utilizados na determinação da relação S/G.

Os derivados de carboidratos identificados nas amostras analisadas foram: 3-hidroxiopropanal (3), furan-3(2H)-ona (4), 2-furaldeído (5), furan-2(5H)-ona (identificado na serragem de “E. urograndis”), 4-hidroxi-5,6-diidro-(2H)-piran-2-ona (7), furan-2(3H)-ona (2), 2,3-diidro-5-metilfuran-2-ona (6), 3-hidroxi-2-metilciclopenta-2,4-dien-1-ona (8), 5-hidroximetil-2-tetraidrofuraldeído-3-ona (identificado na serragem livre de extrativos de *E. grandis* e “E. urograndis”), 1,4-dideoxi-D-gliceroex-1-enepiranona-3-ulona (15).

Os resultados obtidos nesse trabalho estão de acordo com os dados da literatura, que descreve a ocorrência desses derivados de carboidratos como produtos da pirólise da madeira de *E. globulus*, *Hibiscus cannabinus* e *Cannabis sativa*.^{28,34}

A comparação entre a área relativa dos derivados de lignina e de carboidratos identificados nas serragens de *E. grandis* e “E. urograndis” (Tabela 1S) mostrou que a porcentagem de derivados de lignina foi superior à de carboidratos, na maioria das temperaturas. Esse fato se deve à maior estabilidade dos compostos aromáticos sob as condições da técnica de Pi-CG/EM (alta temperatura e impacto eletrônico).^{15,33} Porém, na temperatura de 600 °C os derivados da lignina tiveram as menores áreas relativas, em todos os pirogramas. De acordo com a literatura,²⁷ isso se deve ao fato de que o aquecimento da lignina em temperaturas superiores a 500 °C leva inicialmente à despolimerização da macromolécula. Simultaneamente, ocorrem reações de repolimerização que induzem aumento no seu grau de polimerização. Além da repolimerização, o aquecimento da lignina em temperaturas elevadas pode também ocasionar degradação e/ou rearranjo da molécula levando à formação de derivados modificados como, por exemplo, o 2-etil-5-metilfenol (11) identificado na serragem de *E. grandis* a 600 °C.

Os extrativos em acetona das amostras de madeiras também foram analisados por Pi-CG/EM. O teor de extrativos obtidos em *E. grandis* e “E. urograndis” foi de 2,0 e 0,7%, respectivamente. Foram identificados diversos compostos, sendo os mesmos classificados como

ácidos graxos, álcoois graxos, compostos aromáticos, hidrocarbonetos e ésteres graxos. Entretanto, nenhum dos compostos encontrados nos extrativos foi identificado nos pirogramas das serragens, pois o teor de extrativos nas madeiras analisadas certamente encontra-se abaixo do limite de detecção da técnica.

A influência dos carboidratos na determinação da relação S/G foi avaliada pela análise da lignina de madeira moída (MWL). Mesmo após purificação,²² essa lignina contém ainda cerca de 5-10% de carboidratos. A pré-extração da madeira moída com solução de NaOH antes da moagem resulta em MWL com teores de carboidratos bastante baixos.³⁵ Em seguida, a serragem seca foi extraída com acetona para remoção de extrativos e outros compostos presentes na madeira, para evitar a formação de produtos de condensação com a lignina durante seu isolamento. Nesse procedimento de isolamento tem-se como resultado a composição média da lignina na madeira, pois ela não sofre alterações químicas relevantes sob as condições empregadas. A lignina foi obtida com rendimento de 1,1 e 0,9% em *E. grandis* e “E. urograndis”, respectivamente, a partir da serragem bruta.

No pirograma da lignina (Figura 1Sd) foi notada a predominância de unidades guaiacila e siringila, o que caracteriza lignina derivada da madeira de angiospermas. A análise dos pirogramas obtidos nas temperaturas de 300-600 °C mostrou que as maiores áreas relativas são devidas aos compostos siringol (16), 4-vinilsiringol (26), siringaldeído (29), *trans*-4-propenilsiringol (32) e sinapaldeído (40).

Os derivados de lignina identificados na pirólise da lignina (MWL), serragem e serragem livre de extrativos de *E. grandis* e “E. urograndis” foram, na quase totalidade, os mesmos, diferindo apenas em suas porcentagens relativas.

Determinação da relação S/G por Pi-CG/EM

A Figura 3 apresenta a variação da relação S/G na serragem, serragem livre de extrativos e lignina (MWL) de *E. grandis* e “E. urograndis”, de acordo com a temperatura empregada na pirólise. O maior valor (18,9) foi obtido para a lignina de “E. urograndis” (300 °C) e o menor valor (0,3) obtido com a serragem livre de extrativos de *E. grandis* (600 °C).

Na maioria das temperaturas empregadas, a pirólise resultou em maior porcentagem de unidades siringila em relação às unidades guaiacila, exceto na pirólise da serragem livre de extrativo de *E. grandis* a 600 °C. A diminuição no valor da relação S/G observada com o aumento da temperatura, provavelmente, se deve à repolimerização de unidades derivadas da lignina, que ocorre após sua despolimerização durante a pirólise. Essa repolimerização ocorre principalmente com a lignina siringila.²⁷

A Tabela 2 apresenta a porcentagem de lignina Klason e a relação S/G, determinada pelo método da oxidação com nitrobenzeno. O teor de lignina Klason e a relação S/G foram superiores na madeira de “E. urograndis”. Sabe-se que o conteúdo de lignina isoladamente não define o desempenho da madeira durante as etapas de polpação e branqueamento. A eficiência dessas etapas é principalmente influenciada por fatores estruturais da lignina e pela relação S/G, cuja proporção determina o consumo de reagentes químicos.¹

A Tabela 3 apresenta os valores da relação S/G obtidos com a serragem, serragem livre de extrativos e lignina (MWL) de *E. grandis* e “E. urograndis”, sob diferentes temperaturas. A influência dos extrativos sobre a relação S/G foi pouco significativa, pois os valores encontrados para as serragens com extrativos e livre de extrativos foram bem próximos nas temperaturas de 400, 450, 500 e 550 °C no caso de *E. grandis*, e nas temperaturas de 300, 350, 400, 450 e 500 °C em “E. urograndis”. Por outro lado, semelhança nos valores da relação S/G encontrados para a lignina (MWL) e serragem somente ocorreu nas temperaturas de 500 e 550 °C para *E. grandis*, e de 550

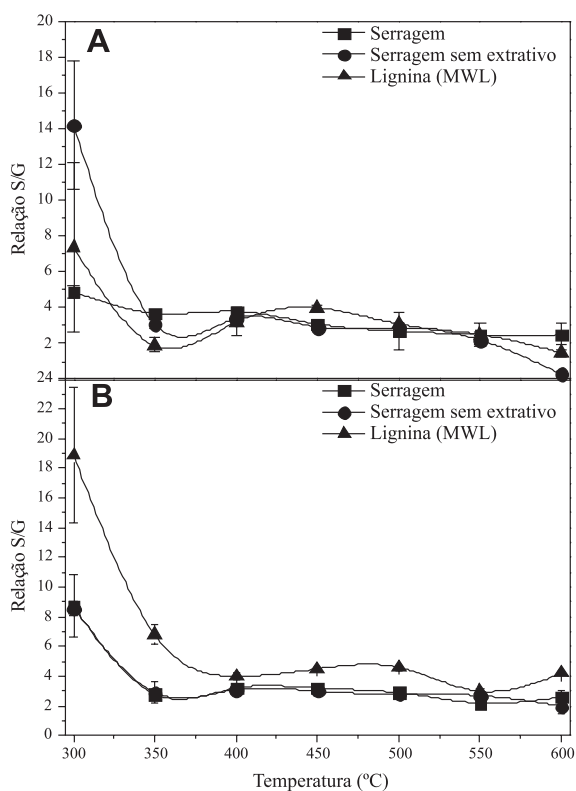


Figura 3. Relação S/G para serragem, serragem livre de extrativos e lignina (MWL) de *E. grandis* (A) e "E. urograndis" (B), nas temperaturas de 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600 °C, com utilização de 4 marcadores do tipo siringila e 4 marcadores do tipo guaiacila

Tabela 2. Teores de lignina Klason (%) e relação S/G (método de oxidação com nitrobenzeno) em madeiras de *E. grandis* e "E. urograndis"

Amostras	Lignina Klason (%)			S/G*
	Insol.	Sol.	Total	
<i>E. grandis</i>	20,6± 1,22	2,7± 0,16	23,3± 1,57	2,1± 0,10
"E. urograndis"	27,8± 1,39	2,4± 0,11	30,2± 1,38	2,5± 0,09

*Relação S/G obtida pelo método de oxidação com nitrobenzeno. Insol.: insolúvel. Sol.: solúvel.

°C para "E. urograndis" (Tabela 3).

Sabe-se que os principais constituintes lignocelulósicos da serragem (lignina, celulose e hemicelulose) são completamente pirrolisados em temperaturas acima de 500 °C.³⁶ Entretanto, observou-se a formação de um derivado modificado de lignina (2-etil-5-metilfenol) na pirólise da serragem de *E. grandis* a 600 °C, o que torna a relação S/G bastante susceptível a fontes de erro, nesse caso. Por outro lado, não houve formação de derivados dessa natureza na pirólise a 550 °C, não sendo notada variação significativa na relação S/G. Logo, a temperatura de 550 °C foi considerada condição mais apropriada para a pirólise da serragem de *E. grandis* e "E. urograndis", pois nessa temperatura a madeira é totalmente pirrolisada e não houve formação de derivados modificados da lignina.

De acordo com os valores da relação S/G obtidos no método da oxidação com nitrobenzeno nas madeiras de *E. grandis* e "E. urograndis" (2,1 e 2,5, respectivamente), a maior proximidade de resultados foi alcançada com a pirólise das serragens na temperatura de 550 °C (Tabela 3).

Na busca de maior similaridade entre os resultados obtidos por meio das duas metodologias, foi feita a determinação da relação S/G com utilização de compostos marcadores de lignina, procedimento

Tabela 3. Relação S/G na serragem e serragem livre de extrativos de *E. grandis* e "E. urograndis", obtida pela Pi-CG/EM e pelo método da oxidação com nitrobenzeno

Temperatura (°C)	<i>E. grandis</i> #					
	Serragem com extrativo		Serragem sem extrativo		Lignina (MWL)	
	S/G*	S/G**	S/G*	S/G**	S/G*	S/G**
300	4,9 ± 0,33	3,9 ± 0,94	14,3 ± 3,57	4,7 ± 0,30	7,4 ± 0,06	1,0 ± 0,26
350	3,7 ± 0,10	3,5 ± 0,11	3,1 ± 0,21	3,0 ± 0,04	1,9 ± 0,40	2,1 ± 0,48
400	3,8 ± 0,29	3,4 ± 0,39	3,4 ± 0,12	3,0 ± 0,12	3,2 ± 0,75	2,9 ± 0,53
450	3,1 ± 0,22	2,4 ± 0,10	2,9 ± 0,07	2,9 ± 0,17	4,0 ± 0,15	5,6 ± 0,51
500	2,7 ± 1,01	2,4 ± 1,18	2,9 ± 0,15	2,8 ± 0,12	3,1 ± 0,07	5,3 ± 0,63
550	2,5 ± 0,16	1,9 ± 0,19	2,2 ± 0,27	2,1 ± 0,25	2,5 ± 0,61	3,1 ± 0,40
600	2,7 ± 0,60	2,2 ± 0,59	0,8 ± 0,16	0,0 ± 0,00	1,5 ± 0,26	1,5 ± 0,31
Temperatura (°C)	"E. urograndis" #					
	Serragem com extrativo		Serragem sem extrativo		Lignina (MWL)	
	S/G*	S/G**	S/G*	S/G**	S/G*	S/G**
300	8,7 ± 3,57	4,0 ± 0,41	8,7 ± 0,49	2,9 ± 0,36	18,9 ± 1,89	9,2 ± 2,05
350	2,8 ± 0,21	4,6 ± 1,53	3,0 ± 0,71	9,6 ± 0,46	7,1 ± 1,83	23,4 ± 5,16
400	3,3 ± 0,12	3,8 ± 0,11	3,1 ± 0,10	3,7 ± 0,12	4,0 ± 0,39	7,3 ± 1,19
450	3,2 ± 0,07	3,0 ± 0,16	3,0 ± 0,29	3,2 ± 0,29	4,5 ± 0,19	5,4 ± 0,49
500	2,9 ± 0,15	3,1 ± 0,02	2,8 ± 0,16	3,1 ± 0,17	4,6 ± 0,47	4,7 ± 0,43
550	2,3 ± 0,27	2,4 ± 0,37	2,7 ± 0,10	2,4 ± 0,01	3,1 ± 0,12	3,4 ± 0,24
600	3,1 ± 0,16	1,3 ± 0,01	2,3 ± 0,50	2,0 ± 0,39	4,2 ± 0,21	4,1 ± 0,37

*Relação S/G com todas as unidades siringila e guaiacila formadas na pirólise. **Relação S/G com a utilização de 8 marcadores de derivados de lignina: siringol, 4-metilsiringol, 4-vinilsiringol, *trans*-4-propenilsiringol, guaiacol, 4-metilguaiacol, 4-vinilguaiacol e *trans*-isoeugenol. #Relação S/G pelo método da oxidação com nitrobenzeno: **2,1** (*E. grandis*), **2,5** ("E. urograndis").

comumente descrito na análise de madeiras por pirólise.^{19,20} Esses marcadores foram estabelecidos de acordo com os pirogramas obtidos na pirólise (550 °C) das serragens de *E. grandis* e “*E. urograndis*”. Siringol (16), 4-metilsiringol (19), 4-vinilsiringol (26) e *trans*-4-propenilsiringol (32) foram utilizados como marcadores de unidades siringila, e guaiacol (9), 4-metilguaiacol (10), 4-vinilguaiacol (14) e *trans*-isoeugenol (20) como marcadores de unidades guaiacila.

De acordo com os dados da Tabela 3, a utilização dos marcadores levou à maior aproximação entre os resultados quando a pirólise foi realizada na temperatura de 550 °C. Nessa temperatura, a relação S/G obtida na pirólise das serragens de *E. grandis* e “*E. urograndis*” foi de 1,9 e 2,4, respectivamente, valores bem próximos daqueles encontrados na oxidação com nitrobenzeno (2,1 e 2,5, respectivamente). A relação S/G encontrada com a serragem livre de extrativos na pirólise a 550 °C foi 2,1 para *E. grandis* e 2,4 para “*E. urograndis*”. Novamente, ficou estabelecida a temperatura de 550 °C como condição adequada para comparação entre as duas metodologias, uma vez que os resultados obtidos com a pirólise nessa temperatura são bastante próximos daqueles obtidos pela oxidação com nitrobenzeno.

CONCLUSÃO

Neste trabalho foi investigado o uso da técnica de pirólise analítica acoplada à cromatografia em fase gasosa e espectrometria de massas (Pi-CG/EM) para determinação da relação entre os teores de unidades siringila e guaiacila (S/G) em ligninas de madeira de *Eucalyptus grandis* e “*E. urograndis*”. Amostras de madeira, com e sem extrativos, foram submetidas à pirólise em temperaturas variando de 300 a 600 °C. Para cada temperatura de pirólise, a relação S/G foi determinada com base nas áreas de compostos derivados de unidades siringila e guaiacila.

Os melhores resultados para a relação S/G foram obtidos com as seguintes condições experimentais: pirólise da madeira a 550 °C por 10 s e uso dos compostos siringol, 4-metilsiringol, 4-vinilsiringol e *trans*-4-propenilsiringol, guaiacol, 4-metilguaiacol, 4-vinilguaiacol e *trans*-isoeugenol como marcadores de unidades siringila e guaiacila. Os valores obtidos nessas condições foram comparáveis aos encontrados pelo método de referência utilizado, que envolve a oxidação da madeira livre de extrativo com nitrobenzeno, seguido de análise por cromatografia líquida de alta eficiência.

Foi também verificado que os carboidratos e os extrativos presentes na madeira não interferem nos resultados da relação S/G, indicando que as análises podem ser realizadas com o pó da madeira sem qualquer tratamento prévio, o que simplifica o procedimento experimental, reduzindo assim o tempo de análise.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Os pirogramas da serragem na temperatura de 300 °C (a) e de 550 °C (b), da serragem sem extrativo a 550 °C (c) e da lignina (MWL) a 550 °C (d) de *E. grandis* estão apresentados na Figura 1S. Os compostos identificados na Pi-CG/EM da serragem de *E. grandis* e “*E. urograndis*” e respectivas áreas relativas (%) nas temperaturas de 300 a 600 °C estão apresentados na Tabela 1S.

Esse material encontra-se disponibilizado em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso gratuito.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e à FAPEMIG pelas bolsas e apoios financeiros concedidos.

REFERÊNCIAS

- Evtuguin, D. V.; Neto, C. P.; *Resumos do 3º Congresso Internacional sobre Celulose Kraft de Eucalipto*, Belo Horizonte, Brasil, 2007.
- Kuroda, K. I.; Nishimura, N.; Izumi, A.; Dimmel, D. R.; *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50*, 1022.
- Sarkanen, K. V.; Hergert, H. L. Em *Lignins-occurrence, formation, structure and reaction*; Sarkanen, K. V.; Ludwig, C. H., eds.; John Wiley: New York, 1971, cap. 2.
- Del-Río, J. C.; Gutiérrez, A.; Hernando, M.; Landín, P.; Romero, J.; Martínez, A. T.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2005**, *74*, 110.
- Rodrigues, J.; Meier, D.; Faix, O.; Pereira, H.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1999**, *48*, 121.
- Gellerstedt, G.; *Resumos do 3º Congresso Internacional sobre Celulose Kraft de Eucalipto*, Belo Horizonte, Brasil, 2007.
- Collins, D. J.; Pilotti, C. A.; Wallis, A. F. A.; *Appita J.* **1990**, *43*, 193.
- Wallis, A. F. A.; Wearne, R. H.; Wright, P. J.; *Appita J.* **1996**, *49*, 427.
- Tsutsumi, Y.; Kondo, R.; Sakai, K.; Imamura, H.; *Holzforchung* **1995**, *49*, 423.
- Chiang, V. L.; *Resumos do Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and other Components*, Belo Horizonte, Brasil, 2001.
- Tanahashi, M.; Higuchi, T.; *Methods in Enzymology* **1988**, *161*, 101.
- Xie, Y.; Yashuda, S.; *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **2004**, *19*, 18.
- Faix, O.; *Holzforchung* **1991**, *45*, 21.
- Martínez, A. T.; González, A. E.; Prieto, A.; González-Vila, F. J.; Fründ, R.; *Holzforchung* **1991**, *45*, 279.
- Ralph, J.; Hatfield, R. D.; *J. Agric. Food Chem.* **1991**, *39*, 1426.
- Silvério, F. O.; Barbosa, L. C. A.; Piló-Veloso, D.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1543.
- Rodrigues, J.; Graça, J.; Pereira, H.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2001**, *58*-*59*, 481.
- Yokoi, H.; Nakase, T.; Ishida, Y.; Ohtani, H.; Tsuge, S.; Sonoda, T.; Ona, T.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2001**, *57*, 145; Lima, C. F.; Barbosa, L. C. A.; Marcelo, C. R.; Silvério, F. O.; Colodette, J. L.; *Bioresources* **2008**, *3*, 701.
- Del-Río, J. C.; Gutiérrez, A.; Romero, J.; Martínez, M. J.; Martínez, A. T.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2001**, *58*, 425.
- Hernando, M.; Landín, P.; Toval, G.; Romero, J.; *Resumos do Congresso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel*, Córdoba, Espanha, 2004.
- Gomide, J. L.; Demuner, B. J.; *O Papel* **1986**, *47*, 36.
- Björkman, A.; *Svensk pappersti* **1956**, *59*, 477.
- Lin, S. Y.; Dence, C. W.; *Methods in Lignin Chemistry*, Springer Verlag: Berlin, 1992.
- Freire, C. S. R.; Silvestre, A. J. D.; Pascoal-Neto, C.; Cavaleiro, J. A. S.; *Holzforchung* **2002**, *56*, 372.
- Freire, C. S. R.; Silvestre, A. J. D.; Pascoal-Neto, C.; *Holzforchung* **2002**, *56*, 143.
- Silvestre, A. J. D.; Freire, C. S. R.; Pascoal-Neto, C.; *Resumos do 7º Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and Other Wood Components*, Belo Horizonte, Brasil, 2001.
- Nonier, M.F.; Vivas, N.; Vivas de Gaulejac, N.; Absalon, C.; Soulié, P. H.; Fouquet, E.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2006**, *75*, 181.
- Gutiérrez, A.; Rodríguez, I. M.; Del-Río, J. C.; *J. Agric. Food Chem.* **2006**, *54*, 2138.
- Silvério, F. O.; Barbosa, L. C. A.; Maltha, C. R. A.; Silvestre, A. J. D.; Piló-Veloso, D.; Gomide, J. L.; *Bioresources* **2007**, *2*, 157; Silvério, F. O.; Barbosa, L. C. A.; Silvestre, A. J. D.; Piló-Veloso, D.; Gomide, J. L.; *J. Wood Sci.* **2007**, *53*, 533.
- Silvério, F. O.; Barbosa, L. C. A.; Maltha, C. R. A.; Fidêncio, P. H.; Cruz, M. P.; Piló-Veloso, D.; Milanez, A. F.; *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 4878.

31. Cruz, M. P.; Barbosa, L. C. A.; Maltha, C. R. A.; Gomide, J. L.; Milanez, A. F.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 459.
32. Gutiérrez, A.; Del-Río, González-Vila, F. J.; Martín F.; *Holzforschung* **1999**, *53*, 481.
33. Gallette, G. C.; Bocchini, P.; *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1995**, *9*, 815.
34. Gutiérrez, A.; Rodríguez, I. M.; Del-Río, J. C.; *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 4764.
35. Capanema, E. A.; Balakshin, M. Y.; Chang, H.; Kadla, J. F.; *O Papel* **2007**, *5*, 74.
36. Ramiah, M. V.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1970**, *14*, 1323.