

VANESSA LOPES SILVA

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

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como
parte das exigências do Programa de
Pós-graduação em Agroquímica, para
obtenção do título de “*Magister
Scientiae*”

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2006

VANESSA LOPES SILVA

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

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como
parte das exigências do Programa de
Pós-graduação em Agroquímica, para
obtenção do título de “*Magister
Scientiae*”

APROVADA: 28 de agosto de 2006.

Prof. Gustavo Ventorim

Prof. Efraim Lázaro Reis

Prof^a. Célia Regina Álvares Maltha
(Co-Orientador)

Prof. Jorge Luiz Colodette
(Co-Orientador)

Prof. Luiz Cláudio de Almeida Barbosa
(Orientador)

A Deus.

Aos meus pais Aloir e Lúcia.

Aos meus irmãos Luciano e Felipe.

Dedico

AGRADECIMENTO

A Deus, por ter me dado forças para enfrentar os obstáculos da vida.

A toda a minha família, pelo apoio constante e incondicional, em especial aos meus pais Aloir e Lúcia, pela presença e pelo carinho.

Ao Professor Luiz Cláudio de Almeida Barbosa, orientador dedicado e crítico perspicaz, por sua valiosa colaboração no desenvolvimento do trabalho, no aperfeiçoamento da dissertação e, principalmente, por sua amizade e paciência.

Aos Professores Célia Regina A. Maltha e Antônio Jacinto Demuner, pela amizade, pela atenção e pelo estímulo permanente.

Ao Professor Jorge Luiz Colodette, pela colaboração durante o desenvolvimento das atividades.

À Universidade Federal de Viçosa (UFV) e ao Departamento de Química (DEQ), pela oportunidade de realização deste trabalho de pesquisa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudo.

Aos meus amigos do Laboratório de Análise e Síntese de Agroquímicos (LASA) e do Laboratório de Celulose e Papel (LCP) Mariluze, Flaviano, Thiago, Juliana, Ulisses, Cristiane, Francisco, Marco, Fabrício, Silvia, Cleiton, Rafael, Guilherme, Filipe, Jodieh, Robson, Marcelo, Onel, Flaviana, Roberta, Andréia, Lívia e Paulo, pela colaboração, amizade e convivência agradável.

Aos funcionários do DEQ, em especial ao Sr. Antônio, ao José Luiz e ao Márcio, pela atenção, cooperação e amizade.

Aos meus amigos do DEQ, pelo companheirismo.

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA DO AUTOR

VANESSA LOPES SILVA, filha de Aloir Rodrigues da Silva e Lúcia Elena Lopes da Silva, nasceu em 04 de março de 1981, em Belo Horizonte, Minas Gerais.

Em março de 2000, iniciou o Curso de Química na Universidade Federal de Viçosa, graduando-se em julho de 2004. Durante a graduação trabalhou no Laboratório de Análise e Síntese de Agroquímicos.

Em agosto de 2004, iniciou o Curso de Mestrado em Agroquímica na Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, sob orientação do Professor Luiz Cláudio de Almeida Barbosa, tendo desenvolvido seus trabalhos no Laboratório de Análise e Síntese de Agroquímicos, submetendo-se à defesa da dissertação em agosto de 2006.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xii
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT.....	xv
INTRODUÇÃO GERAL.....	1
Referências.....	8
ARTIGO.....	11
Resumo.....	11
1. Introdução.....	11
2. Material e Métodos.....	13
2.1. Coleta e preparo da amostra.....	13
2.2. Extração com acetona.....	14
2.3. Determinação da lignina total.....	14
2.4. Isolamento da lignina pelo método da lignina de madeira moída ou lignina Bjorkman (“Milled Wood Lignin” – MWL).....	15
2.5. Determinação da relação S/G pela oxidação por nitrobenzeno.....	16
2.6. Análise por espectroscopia no infravermelho.....	17
2.7. Pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas (Pi-CG/EM).....	17

3. Resultados e Discussão.....	18
3.1. Caracterização das madeiras de eucaliptos.....	19
3.2. Identificação dos compostos por Pi-CG/EM.....	21
3.3. Determinação da relação S/G por Pi-CG/EM.....	36
4. Conclusão.....	41
5. Referências.....	42
CONCLUSÃO GERAL.....	45
ANEXOS.....	46

LISTA DE FIGURAS

INTRODUÇÃO GERAL

Figura 1 –	Precusores primários da lignina.....	2
Figura 2 –	Esquema de uma estrutura química da lignina de coníferas.	4
Figura 3 –	Esquema de uma estrutura química da lignina de folhosas..	5

ARTIGO

Figura 1 –	Precusores primários da lignina.....	12
Figura 2 –	Organograma das atividades desenvolvidas.....	19
Figura 3 –	Pirogramas da serragem de <i>E. grandis</i> nas temperaturas de 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600 °C.....	22
Figura 4 –	Pirogramas da serragem livre de extrativos de <i>E. grandis</i> nas temperaturas de 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600 °C	25
Figura 5 –	Compostos derivados da lignina encontrados nos pirogramas da serragem e da serragem livre de extrativos de <i>E. grandis</i> e <i>E. urograndis</i> , nas temperaturas de 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600 °C.....	26
Figura 6 –	Compostos derivados dos carboidratos encontrados nos pirogramas das serragens com e sem extrativos de <i>E. grandis</i> e <i>E. urograndis</i> , nas temperaturas de 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600 °C.....	27
Figura 7 –	Pirogramas do extrativo em acetona de <i>E. urograndis</i> nas temperaturas de 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600 °C. AG = ácidos graxos, AL = álcoois graxos, CA = compostos aromáticos, H = hidrocarbonetos, EG = ésteres graxos e NI = compostos não-identificados.....	31
Figura 8 –	Pirogramas da lignina (MWL) de <i>E. urograndis</i> , nas temperaturas de 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600°C.....	33
Figura 9 –	Três diferentes compostos identificados na pirólise da lignina (MWL) de <i>E. grandis</i> e <i>E. urograndis</i> nas temperaturas de 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600 °C.....	36
Figura 10 –	Relação S/G da serragem, da serragem sem extrativo e da lignina (MWL) de <i>E. grandis</i> (A) e <i>E. urograndis</i> (B), nas temperaturas de 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600 °C.....	37

Figura 11 – Pirogramas da lignina de <i>E. urograndis</i> em diferentes quantidades de amostra na temperatura de 550 °C. A: ~ 25 µg, B: ~ 50 µg e C: 100 µg.....	39
--	----

ANEXOS

Figura 1A.1 – Cromatogramas de CLAE das amostras oxidadas por nitrobenzeno de <i>E. grandis</i> (repetição 1).....	47
Figura 1A.2 – Cromatogramas de CLAE das amostras oxidadas por nitrobenzeno de <i>E. grandis</i> (repetição 2).	47
Figura 1A.3 – Cromatogramas de CLAE das amostras oxidadas por nitrobenzeno de <i>E. grandis</i> (repetição 3).	48
Figura 2A.1 – Cromatogramas de CLAE das amostras oxidadas por nitrobenzeno de <i>E. urograndis</i> (repetição 1).....	48
Figura 2A.2 – Cromatogramas de CLAE das amostras oxidadas por nitrobenzeno de <i>E. urograndis</i> (repetição 2).....	49
Figura 2A.3 – Cromatogramas de CLAE das amostras oxidadas por nitrobenzeno de <i>E. urograndis</i> (repetição 3).	49
Figura 1B – Curva de calibração da vanilina nas concentrações de 0,375; 0,75; 0,125 e 1,5 mmol/L.....	50
Figura 2B – Curva de calibração da siringaldeído nas concentrações de 0,825; 1,65; 2,475; e 3,3 mmol/L.....	50
Figura 1C – Espectros no infravermelho (KBr) do extrativo de <i>E. grandis</i>	51
Figura 2C – Espectros no infravermelho (KBr) do extrativo de <i>E. urograndis</i>	51
Figura 3C – Espectros no infravermelho (KBr) da lignina (MWL) de <i>E. grandis</i>	52
Figura 4C – Espectros no infravermelho (KBr) da lignina (MWL) de <i>E. urograndis</i>	52
Figura 1D – Pirograma da serragem de <i>E. urograndis</i> , na temperatura de 300 °C.....	53
Figura 2D – Pirograma da serragem de <i>E. urograndis</i> , na temperatura de 350 °C.....	53
Figura 3D – Pirograma da serragem de <i>E. urograndis</i> , na temperatura de 400 °C.....	54

Figura 4D –	Pirograma da serragem de <i>E. urograndis</i> , na temperatura de 450 °C.....	54
Figura 5D –	Pirograma da serragem de <i>E. urograndis</i> , na temperatura de 500 °C.....	55
Figura 6D –	Pirograma da serragem de <i>E. urograndis</i> , na temperatura de 550 °C.....	55
Figura 7D –	Pirograma da serragem de <i>E. urograndis</i> , na temperatura de 600 °C.....	56
Figura 1E –	Pirograma da serragem livre de extrativo de <i>E. urograndis</i> , na temperatura de 300 °C.....	57
Figura 2E –	Pirograma da serragem livre de extrativo de <i>E. urograndis</i> , na temperatura de 350 °C.....	57
Figura 3E –	Pirograma da serragem livre de extrativo de <i>E. urograndis</i> , na temperatura de 400 °C.....	58
Figura 4E –	Pirograma da serragem livre de extrativo de <i>E. urograndis</i> , na temperatura de 450 °C.....	58
Figura 5E –	Pirograma da serragem livre de extrativo de <i>E. urograndis</i> , na temperatura de 500 °C.....	59
Figura 6E –	Pirograma da serragem livre de extrativo de <i>E. urograndis</i> , na temperatura de 550 °C.....	59
Figura 7E –	Pirograma da serragem livre de extrativo de <i>E. urograndis</i> , na temperatura de 600 °C.....	60
Figura 1F –	Pirograma do extrativo em acetona de <i>E. grandis</i> , na temperatura de 300 °C.....	61
Figura 2F –	Pirograma do extrativo em acetona de <i>E. grandis</i> , na temperatura de 350 °C.....	61
Figura 3F –	Pirograma do extrativo em acetona de <i>E. grandis</i> , na temperatura de 400 °C.....	62
Figura 4F –	Pirograma do extrativo em acetona de <i>E. grandis</i> , na temperatura de 450 °C.....	62
Figura 5F –	Pirograma do extrativo em acetona de <i>E. grandis</i> , na temperatura de 500 °C.....	63
Figura 6F –	Pirograma do extrativo em acetona de <i>E. grandis</i> , na temperatura de 550 °C.....	63
Figura 7F –	Pirograma do extrativo em acetona de <i>E. grandis</i> , na temperatura de 600 °C.....	64

Figura 1G –	Pirograma da lignina (MWL) de <i>E. grandis</i> , na temperatura de 300 °C.....	65
Figura 2G –	Pirograma da lignina (MWL) de <i>E. grandis</i> , na temperatura de 350 °C.....	65
Figura 3G –	Pirograma da lignina (MWL) de <i>E. grandis</i> , na temperatura de 400 °C.....	66
Figura 4G –	Pirograma da lignina (MWL) de <i>E. grandis</i> , na temperatura de 450 °C.....	66
Figura 5G –	Pirograma da lignina (MWL) de <i>E. grandis</i> , na temperatura de 500 °C.....	67
Figura 6G –	Pirograma da lignina (MWL) de <i>E. grandis</i> , na temperatura de 550 °C.....	67
Figura 7G –	Pirograma da lignina (MWL) de <i>E. grandis</i> , na temperatura de 600 °C.....	68

LISTA DE TABELAS

ARTIGO

Tabela 1 –	Teores de lignina Klason total (%) e relação S/G pela oxidação por nitrobenzeno nas espécies de <i>E. grandis</i> e <i>E. urograndis</i>	20
Tabela 2 –	Compostos identificados na Pi-CG/Em da serragem de <i>E. grandis</i> e respectivas áreas relativas (%), nas temperaturas de 300 a 600 °C.....	23
Tabela 3 –	Compostos identificados na Pi-CG/Em da serragem de <i>E. urograndis</i> e respectivas áreas relativas (%), nas temperaturas de 300 a 600 °C.....	24
Tabela 4 –	Compostos identificados na Pi-CG/EM da serragem livre de extrativos de <i>E. grandis</i> e respectivas áreas relativas (%), nas temperaturas de 300 a 600 °C.....	29
Tabela 5 –	Compostos identificados na Pi-CG/EM da serragem livre de extrativos de <i>E. urograndis</i> e respectivas áreas relativas (%), nas temperaturas de 300 a 600 °C.....	30
Tabela 6 –	Constituintes químicos identificados no extrativo em acetona da madeira de <i>E. grandis</i> e <i>E. urograndis</i>	32
Tabela 7 –	Compostos identificados na Pi-CG/EM da lignina (MWL) de <i>E. grandis</i> e respectivas áreas relativas (%), nas temperaturas de 300 a 600 °C.....	34
Tabela 8 –	Compostos identificados na Pi-CG/EM da lignina (MWL) de <i>E. urograndis</i> e respectivas áreas relativas (%), nas temperaturas de 300 a 600 °C.....	35
Tabela 9 –	Relação S/G determinada na Pi-CG/EM serragem de <i>E. grandis</i> e <i>E. urograndis</i>	40
Tabela 10 –	Relação S/G determinada na Pi-CG/EM serragem sem extrativo de <i>E. grandis</i> e <i>E. urograndis</i>	41
Tabela 11 –	Proporção entre as unidades siringila (S): guaiacila (G): <i>p</i> -hidroxifenila (H) da serragem com e sem extrativo de <i>E. grandis</i> e <i>E. urograndis</i> e na lignina (MWL) de <i>E. grandis</i> , na temperatura de 600 °C.....	41

LISTA DE ABREVIATURAS

AG	Ácido graxo
AL	Álcool graxo
C	Carboidratos
CA	Compostos aromáticos
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
ECF	Elemental chlorine free (livre de cloro elementar)
EG	Éster graxo
G	Unidade guaiacila
H	Unidade <i>p</i> -hidroxifenila
IV	Infravermelho
LG	Lignina guaiacila
LG-S	Lignina guaiacila-siringila
LH-G	Lignina <i>p</i> -hidroxifenila-guaiacila
LH-G-S	Lignina <i>p</i> -hidroxifenila-guaiacila-siringila
LM	Derivado de modificado de lignina
LS	Lignina siringila
MWL	Milled wood lignin (lignina de madeira moída)
NI	Não identificado
Pi-CG/EM	Pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas
S	Unidade siringila
S/G	Relação siringila/guaiacila
TCF	Totally chlorine free (totalmente livre de cloro)
TFA	Ácido trifluoroacético

RESUMO

SILVA, Vanessa Lopes, M. S., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2006. **Caracterização de ligninas de *Eucalyptus* spp. pela técnica de pirólise associada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas.** Orientador: Luiz Cláudio de Almeida Barbosa. Co-Orientadores: Célia Regina Álvares Maltha, Jorge Luiz Colodette e Antônio Jacinto Demuner.

A lignina é um dos principais componentes da madeira, assim como a celulose e a hemicelulose. Sabe-se que a composição da lignina em relação às quantidades de unidades siringila (S) e guaiacila (G) pode afetar a eficiência da polpação kraft. Portanto, este trabalho foi realizado com o objetivo de desenvolver uma metodologia para a determinação da relação S/G em madeiras de *Eucalyptus* spp., utilizando-se a pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (Pi-CG/EM), com vistas à seleção de clones de eucalipto para a polpação kraft. Foram realizadas análises de Pi-CG/EM da serragem, da serragem livre de extrativos, do extrativo em acetona e da lignina (MWL) das espécies de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis*, nas temperaturas de 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600 °C. Na análise dos pirogramas da serragem sob as várias temperaturas, notou-se a presença de muitos monômeros fenólicos derivados da lignina e diversos compostos furânicos e pirânicos oriundos da desidratação e rearranjo dos carboidratos. Na temperatura de 600 °C foi observado que a abundância relativa de compostos derivados dos carboidratos superava a de compostos originários da lignina. A relação S/G variou muito em função da temperatura, sendo que a 300 °C foi obtida a máxima relação S/G em ambas as espécies de *Eucalyptus*. Observou-se, durante os experimentos, que a quantidade de amostra a ser pirolisada também interfere na relação S/G, além da temperatura. As análises dos pirogramas das serragens livres de extrativos mostraram comportamento semelhante ao da serragem com extrativo. Na análise dos pirogramas dos extrativos em acetona, notou-se a presença de vários ácidos graxos, hidrocarbonetos, álcoois, compostos aromáticos e éster graxo. Já nas análises dos pirogramas das ligninas (MWL) ficou evidenciado que a relação S/G foi muito parecida com a da madeira com extrativo na temperatura de 550 °C. Nas temperaturas mais baixas, somente alguns compostos foram volatilizados, enquanto a 600 °C muitos compostos foram degradados, formando derivados modificados da lignina, por exemplo o 3-

metoxicatecol. Os estudos realizados demonstraram que a utilização da Pi-CG/EM é ferramenta poderosa para a caracterização da relação S/G, devido a sua alta sensibilidade. A temperatura de 550 °C indicou ser a mais adequada para a pirólise da serragem. Na pirólise da serragem sem extrativo, dos extrativos em acetona e da lignina (MWL), notou-se que os extrativos influenciam pouco a determinação da relação S/G, já os carboidratos, mais do que os extrativos. A metodologia desenvolvida neste trabalho mostrou-se eficaz na determinação da relação S/G na serragem com extrativo e sem extrativo, visto que a utilização dos oito compostos marcadores dos derivados de lignina (guaiacol, 4-metilguaiacol, 4-vinilguaiacol e *trans*-isoeugenol, siringol, 4-metilsiringol, 4-vinilsiringol e *trans*-propenilsiringol) na temperatura de 550 °C foi satisfatória na determinação da relação S/G. Isso possibilitará às indústrias determinarem a relação S/G em espécies de *Eucalyptus* de maneira mais rápida do que pela oxidação por nitrobenzeno.

ABSTRACT

SILVA, Vanessa Lopes, M.S., Universidade Federal de Viçosa, august 2006.

Characterizing the lignins of *Eucalyptus* spp. by the pyrolysis technique associated to both gas chromatography and mass spectrometry.

Advisers: Luiz Cláudio de Almeida Barbosa. Co-adviser: Célia Regina Álvares Maltha, Jorge Luiz Colodette and Antônio Jacinto Demuner.

Lignin is one of the main wood components as well as the cellulose and hemicellulose. It is known that the composition of lignin relative to the amounts of unit syringyl (S) and guaiacyl (G) can affect the efficiency of the kraft pulping. Thus, this work was carried out to develop a methodology for the determination of the S/G relationship in the *Eucalyptus* spp. wood, by using the pyrolysis coupled to the gas chromatography and mass spectrometry (Pi-CG/EM), in order to selecting eucalyptus clones for kraft pulping. Some analyses were accomplished for Pi-CG/EM of the wood, extractive-free wood, acetone extractive and lignin (MWL) of the *Eucalyptus grandis* and *Eucalyptus urograndis* species at the temperatures of 300, 350, 400, 450, 500, 550 and 600 °C. When analyzing the pyrograms of the wood under several temperatures, The presence of many phenolic monomers from the lignin and several furanic and pyranic compounds originating from either dehydration and the carbohydrate rearrangements were observed, when analyzing the wood pyrograms. At 600 °C temperature, the relative abundance of the compounds from the carbohydrates overcame that of the compounds originating from lignin. The S/G relationship largely varied as a function of the temperature, and the maximum S/G relationship in both species of Eucalyptus were obtained at 300 °C. Besides the temperature, the amount of the sample to be pyrolysed was observed to interfere into S/G relationship. The analyzed pyrograms of the extractive-free woods showed a similar behavior to that of the wood with extractive. When analyzing the pyrograms of the acetone extractives, the following presence were observed: several fatty acids, hydrocarbons, alcohols, aromatic compounds and fatty ester. In the analyses of the lignin pyrograms (MWL), however, the S/G relationship was very similar to that of the wood with extractive at 550 °C temperature. At the

lowest temperatures, only few compounds were volatilized, whereas at 600 °C many compounds were degraded, therefore composing lignin-modified derivatives, such as 3-methoxycatechol. The accomplished studies showed the uses of the Pi-CG/EM to be a powerful tool for the characterization of the S/G relationship because its high sensibility. The temperature at 550 °C showed to be most appropriate for the pyrolysis of the wood. In the pyrolysis of the extractiveless wood, acetone extractives and lignin (MWL), it was noticed that the extractives have just few influence on the determination of the S/G relationship, and the carbohydrates more than the extractives. The methodology developed in this work showed to be effective for determination of the S/G relationship in both wood with and without extractives, since the use of those eight marker compounds for lignin derivatives (guaiacol, 4-methylguaiacol, 4-vinylguaiacol and trans-isoeugenol, syringol, 4-methylsyringol, 4-vinylsyringol and trans-propenylsyringol) at 550 °C temperature were satisfactory in determining the S/G relationship. This result will be useful to the industries, as making possible the determination of the S/G relationship in Eucalyptus species on a faster way than by the nitrobenzene oxidation.

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

Introdução Geral

O termo lignina foi introduzido em 1838 por Anselme Payen para designar o resíduo solúvel obtido no tratamento da madeira por ácido nítrico concentrado. Durante um longo período, a constituição química desse resíduo permaneceu obscura. Em 1917, Peter Klason propôs que a lignina poderia ser classificada como uma substância macromolecular constituída de unidades do álcool coniferílico mantidas juntas através de ligações do tipo éter. Em 1940, estudos baseados em reações clássicas da Química Orgânica levaram à conclusão de que, de forma geral, a lignina era constituída de unidades fenilpropanóides unidas por ligações éter e carbono-carbono (SJOSTRÖM, 1981).

Atualmente, sabe-se que a lignina é um polímero natural complexo composto por macromoléculas tridimensionais de origem fenilpropano, sendo encontrada na parede celular de alguns vegetais, representando cerca de 20 a 30% da biomassa. A presença da lignina na parede secundária das células diferenciadas (fibras, traqueídeos, esclereídeos) constitui uma matriz polimérica, que confere rigidez e resistência à compressão e também é responsável pelo caráter hidrofóbico da matriz de polissacarídeos da parede celular.

Os aspectos gerais da polimerização da lignina e da biossíntese de seus monômeros são estudados há mais de 40 anos (SARKANEN, 1971; CHEN, 1991; SEDEROFF e CHANG, 1991).

A modificação da biossíntese de ligninas é um campo bastante atrativo para pesquisas em razão do seu grande potencial econômico. Árvores transgênicas com quantidades reduzidas de lignina ou com suas composições alteradas podem apresentar diferentes “performances” agrônômicas e na polpação de madeiras (HALPIN et al., 1994; NI et al., 1994; PIQUEMAL et al., 1998; VOM ENDT et al., 2000, GOMIDE et al., 2005). Na polpação de madeiras, a composição da lignina é um importante parâmetro no que se refere à taxa de deslignificação, consumo de

reagentes químicos e rendimento de polpa.

A biossíntese da lignina nas plantas é realizada pela rota do ácido chiquímico, sendo este convertido em ácido prefênico e, posteriormente, transformado nos aminoácidos tirosina e fenilalanina. Esses dois aminoácidos são os pontos de partida para a produção dos álcoois *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico (Figura 1) nas vesículas de Golgi. Esses três precursores são a base do polímero da lignina, lignina *p*-hidroxifenila (H) derivada do álcool *p*-cumarílico, Guaiacila (G) derivada do álcool coniferílico e a Siringila (S) do álcool sinapílico (SARKANEN, 1971; FENGEL e WEGNER, 1983).

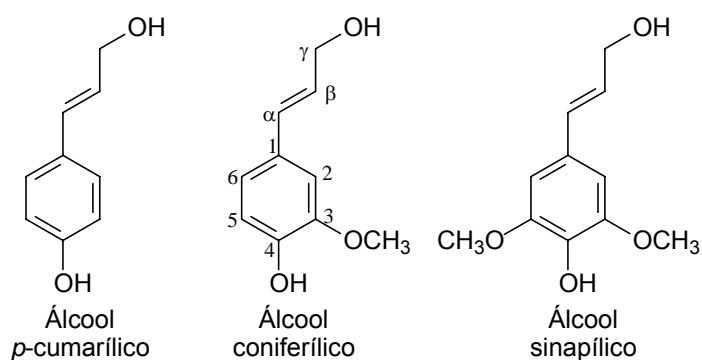


Figura 1 – Precursores primários da lignina.

Esses precursores entram em contato com enzimas desidrogenases (peroxidases e lacases), conduzindo a abstração inicial de um hidrogênio radicalar no fenol, o que dá início a todo o processo de polimerização nos sítios de lignificação (FREUDENBERG e NEICH, 1968).

As ligações para a formação da lignina podem ocorrer nos átomos de carbono da cadeia lateral do propano, no núcleo aromático e na hidroxila fenólica. A ligação de principal ocorrência entre as unidades de fenilpropano é do tipo β-O-4 (éter-arila). Além dessa ligação, outros tipos podem ocorrer, como as ligações 4-O-5, 1-O-4, α-O-4, 5-5, 1-5, β-5, β-1, β-β e as ligações condensadas nos carbonos 2 e 6 (Figura 1).

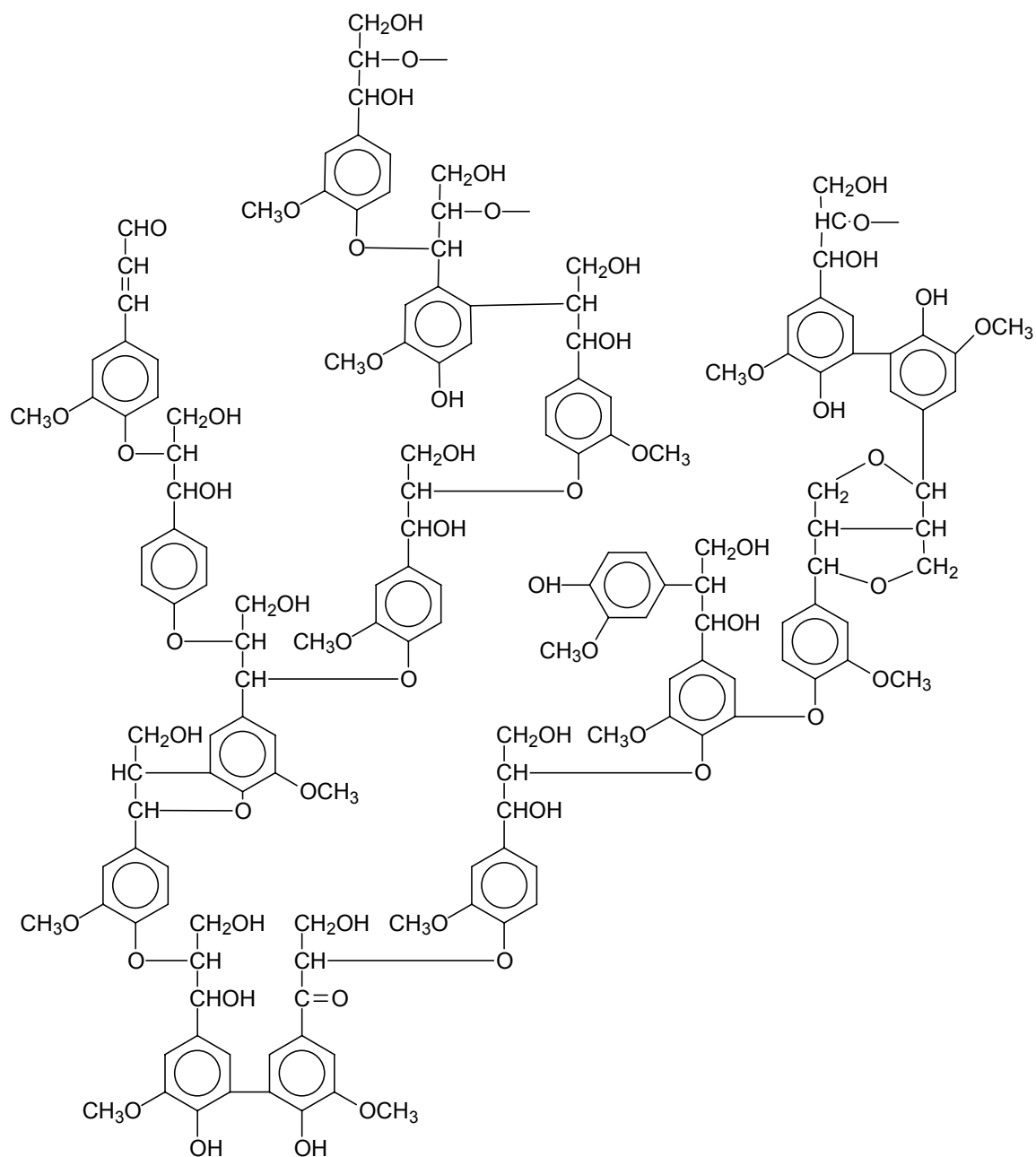
A lignina é encontrada em muitas espécies do reino vegetal, porém as proporções dos álcoois *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico não são as mesmas em todas elas e variam de acordo com a espécie, o tecido e a localização na parede celular (RODRIGUES et al., 2001; RODRIGUES et al., 1999). Assim, as

ligninas foram classificadas de acordo com as quantidades relativas de unidades *p*-hidroxifenila, unidades guaiacila e unidades siringila.

A classificação atual divide as ligninas em duas classes principais: lignina guaiacila (tipo G) e lignina guaiacila-siringila (tipo G-S), com as ligninas *p*-hidroxifenila-guaiacila (tipo H-G) e *p*-hidroxifenila-guaiacila-siringila (tipo H-G-S), sendo subclasses das ligninas tipo G e G-S, respectivamente.

A lignina guaiacila (G) é a lignina do grupo das gimnospermas, com exceção das gimnospermas que apresentam relações de afinidades mais estreitas com as angiospermas (*Welwitschia*, *Ephedra* e *Gentum*), dos gêneros *Tetraclinus*, *Podocarpus*, da ordem Cycadales e da divisão Pterophyta. A sua formação é basicamente a partir da polimerização do álcool coniferílico. Já a lignina *p*-hidroxifenila-guaiacila (H-G) é a lignina das madeiras de compressão das árvores de coníferas. A sua formação envolve a polimerização do álcool coniferílico e *p*-cumarílico. A produção da lignina H-G se deve às modificações na fisiologia da árvore, em resposta ao estresse ou ferimento. Uma estrutura típica da lignina de conífera está mostrada na Figura 2.

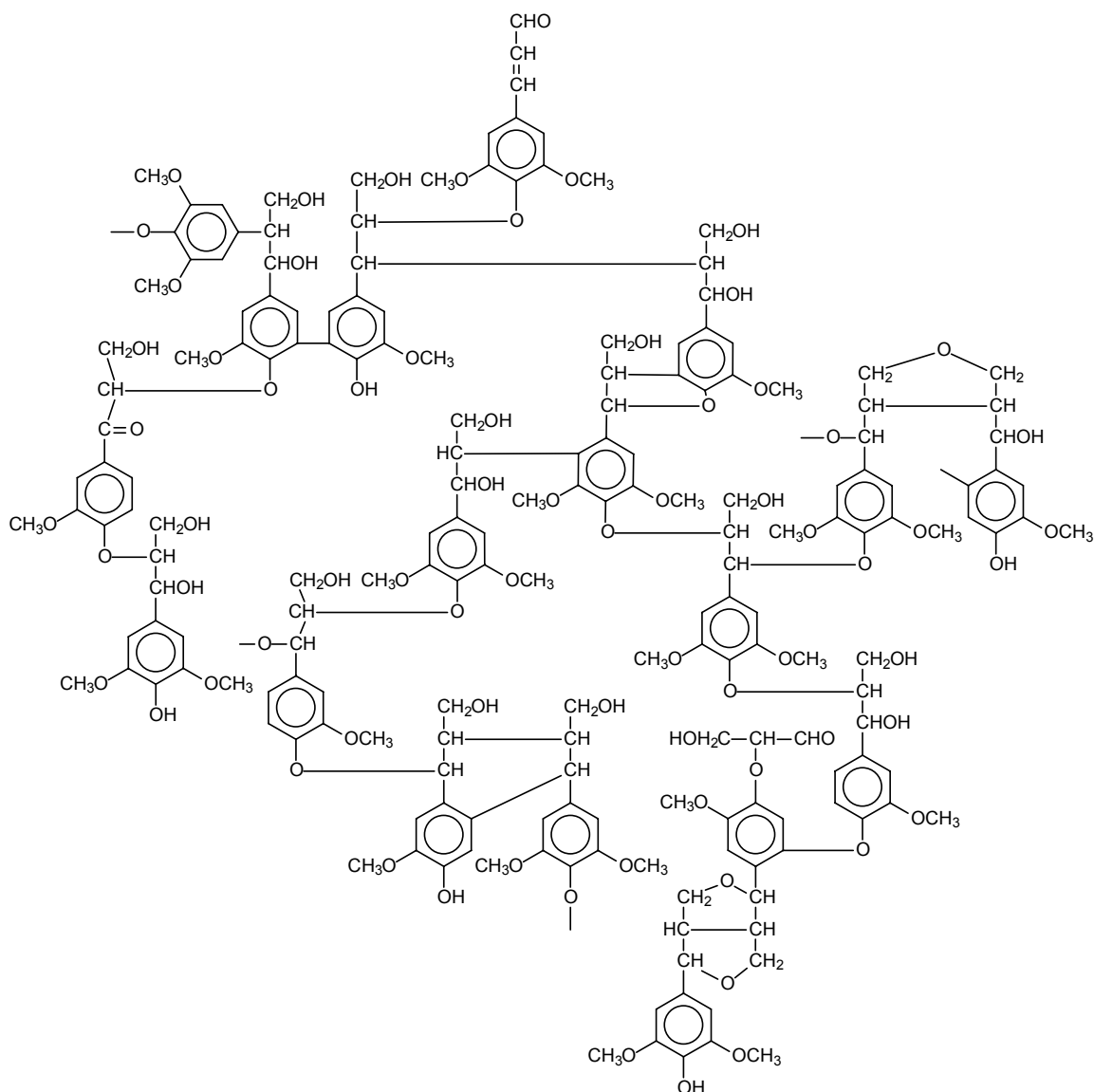
A lignina guaiacila-siringila (G-S) é a lignina pertencente ao grupo das angiospermas, das coníferas excepcionais e de algumas espécies da divisão Pterophyta. A sua formação é principalmente a partir da co-polimerização do álcool coniferílico e do álcool sinapílico. A lignina *p*-hidroxifenila-guaiacila-siringila (H-G-S) ocorre nos tecidos lenhosos das gramíneas. As ligninas são compostas de núcleos de lignina do tipo G-S, com grupos periféricos de unidades dos ácidos 4-hidroxicinâmico e ferúlico, sendo o 4-hidroxicinâmico o mais comum. Os grupos periféricos são ligados aos grupos de hidroxila do núcleo nas posições C- α e C- β das cadeias laterais, e com menor frequência através das ligações α -aril-éter. A Figura 3 ilustra uma estrutura de lignina de folhosas.



Fonte: Gierer (1980)

Figura 2 – Esquema de uma estrutura química da lignina de coníferas.

Dentre as espécies de gimnospermas, parece haver pouca variação na lignina, mas existem grandes diferenças entre as espécies das angiospermas. Essas diferenças são mais relevantes no que diz respeito à relação siringila/guaiacila, relação essa que tem influência considerável na taxa de deslignificação pelo processo kraft (DEL RIO et al., 2004; DEL RIO et al., 2005).



Fonte: Morais (1994)

Figura 3 – Esquema de uma estrutura química da lignina de folhosas.

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 (TSUTSUMI *et al.*, 1995). Porém, essa é uma questão ainda controversa, pois, enquanto alguns pesquisadores encontram boas correlações na relação S/G de algumas espécies com menor consumo de álcali e aumento de rendimento de polpa celulósica, outros questionam esses resultados (WALLIS *et al.*, 1996). Tal fato se deve à heterogeneidade da madeira dentro da mesma

espécie e também ao fato de alguns autores considerarem o rendimento de polpa diretamente relacionado com a composição polissacarídica da madeira, atribuindo à estrutura da lignina efeito secundário. Entretanto, 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 (CHIANG, 2001).

Muitos métodos de degradação química têm sido utilizados para a determinação da relação S/G nas madeiras, por exemplo a oxidação com permanganato de potássio e a oxidação alcalina com nitrobenzeno (TANAHASHI e HIGUCHI, 1988; XIE e YASUDA, 2004) e também a acidólise (LUNDQUIST, 1992), tioacetólise (ONA et al, 1997) e a oxidação com CuO (MARTÍNEZ et al., 1991). Entretanto, esses métodos requerem procedimentos trabalhosos, demandam tempo e, ainda, necessitam de grande quantidade de amostra de madeira. Métodos espectrocópicos, como espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (FAIX, 1991) e ressonância magnética nuclear (RMN) (XIE e YASUDA, 2004; MARTÍNEZ et al., 1991), 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, à baixa resolução dos espectros e também à necessidade de extração da lignina da madeira.

A pirólise acoplada à cromatografia 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 e, ou, isolamento da lignina, que é uma etapa bastante demorada e trabalhosa (RALPH e RATFIELD, 1991; FAIX *et al.*, 1990; MEIR e FAIX, 1992). A Pi-GC/EM tem sido utilizada para o cálculo das relações de S/G em madeira, especialmente em espécies de eucalipto (DEL RÍO, 2005).

A pirólise é definida como a quebra de macromoléculas em fragmentos menores usando-se somente a energia térmica, na ausência de oxigênio. O

comportamento das moléculas em temperaturas elevadas é dependente das forças de ligação que as mantêm unidas. No entanto, as fragmentações que as macromoléculas sofrem resultam, principalmente, de quebras homolíticas e, em menor escala, quebras heterolíticas.

Vários trabalhos já foram publicados mostrando os produtos identificados na pirólise de diferentes tipos de madeiras (GUTIÉRREZ *et al.*, 2004; GUTIÉRREZ *et al.*, 2006; NONIER *et al.*, 2006; RALPH e HATFIELD, 1991).

Alguns estudos têm sido realizados com o intuito de estudar a relação S/G das espécies de *Eucalyptus* em alguns valores preestabelecidos de temperatura (RODRIGUES *et al.*, 2001; YOKOI *et al.*, 2001). Entretanto, nenhuma informação foi encontrada sobre a influência da temperatura de pirólise, dos extrativos e dos carboidratos na determinação da relação S/G em madeiras de *Eucalyptus*.

Del Rio *et al.* (2001) pirolisaram a serragem, a lignina kraft, a 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. As principais unidades siringila e guaiacila derivadas da degradação da lignina, comuns nos pirogramas, foram detectadas e chamadas de marcadores dos derivados da lignina. Dentre esses compostos estão guaiacol, 4-metilguaiacol, 4-etilguaiacol, 4-vinilguaiacol, eugenol, *cis*- e *trans*-isoeugenol, como unidades guaiacila; e siringol, 4-metilsiringol, 4-etilsiringol, 4-vinilsiringol, siringaldeído, 4-alilsiringol, *cis*- e *trans*-propenilsiringol, como unidades siringila.

Hernando *et al.* (2004), utilizando em seu trabalho os marcadores dos derivados de lignina para a determinação da relação S/G na temperatura de 550 °C, não obtiveram variações significativas nessa relação quando utilizaram todos os derivados da lignina e somente os marcadores, na espécie de *E. globulus*. Os 10 marcadores utilizados foram: guaiacol, 4-metilguaiacol, 4-vinilguaiacol, *trans*-isoeugenol, coniferaldeído, nas unidades guaiacila; e siringol, 4-metilsiringol, 4-vinilsiringol e *trans*-propenilsiringol e sinapaldeído, nas unidades siringila.

Este trabalho teve como objetivo desenvolver uma metodologia para determinar a relação S/G em madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis*, visando a seleção de clones para a melhoria do processo de polpação kraft da madeira.

Referências

CHEN, C. Lignins: occurrence in woody tissues, isolations, reactions and structure. In: LEWIN, M.; GOLDSTEIN, I. S. (Eds.). **Wood structure and composition**. [S. l.:] Marcel Dekker, 1991. p.183-255.

CHIANG, V.L. Genetic engineering of lignin and cellulose biosynthesis in trees for wood quality improvement. In: BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER COMPONENTS, 7., 2001, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte: BSCL, 2001. p. 9-18.

DEL RÍO, J.C.; GUTIÉRREZ A.; HERNANDO, M.; LANDÍN, P.; ROMERO, J.; MARTÍNEZ, A.T. Determining the influence of eucalypt lignin composition in paper pulp yield using Py-GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 74, p. 104-109, 2005.

DEL RÍO, J.C.; GUTIÉRREZ A.; HERNANDO, M.; LANDÍN, P.; ROMERO, J.; MARTÍNEZ, A.T. **Correlation between lignin syringyl/guaiacyl ratio in eucalypt wood and paper pulp yield** – Presented at the 16th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis. Alicante, Spain, 2004. p. 165.

DEL RIO, J.C.; GUTIÉRREZ, A.; ROMERO, J.; MARTÍNEZ, M.J.; MARTÍNEZ, A.T. Identification of residual lignin markers in eucalypt kraft pulps by Py-GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 58-59, p. 425-439, 2001.

FAIX, O. Classification of lignins from different botanical origins by FT-IR spectroscopy. **Holzforschung**, v. 45, p. 21-27, 1991.

FAIX, O.; MEIER, D.; FORTMANN, I. Thermal degradation products of wood. A collection of electron-impact (EI) mass spectra of monomeric lignin derived products. **Holz Roh-Werkstoff**, v. 48, p. 351-354, 1990.

FENGEL, D.E.; WEGNER, G. **Wood chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin-New York: Walter de Gruyter & Co, 1983.

FREUDENBERG, K.; NEICH, A.C. **Constitution and biosynthesis of lignin**. Berlin: Springer-Verlag, 1968.

GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J.L.; OLIVEIRA, R.C.; SILVA, C.M. Technological characterization of the new generation of Eucalyptus clones in Brazil for kraft pulp production. **Revista Árvore**, v. 29, p. 129-137, 2005.

GUTIÉRREZ, A.; RODRÍGUEZ, I.M.; DEL RIO, J.C. Chemical characterization of lignin and lipid fractions in industrial hemp bast fibers used for manufacturing high-quality paper. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 54, p. 2138-2144, 2006.

GUTIÉRREZ, A.; RODRÍGUEZ, I.M.; DEL RIO, J.C. Chemical characterization of

lignin and lipid fractions in kenaf bast fibers used for manufacturing high-quality paper. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 52, p. 4764-4773, 2004.

HALPIN, C.; KNIGHT, M. E.; FOXON, G. A.; CAMPBELL, M. M.; BOUDET, A. M.; BOON, J. J.; CHABBERT, B.; TOLLIER, M. T.; SCHUCH, W. Manipulation of lignin quality by down-regulation of cinnamyl alcohol dehydrogenase. **The Plant Journal**, v. 6, p. 339-350, 1994.

HERNANDO, M.; LANDÍN, P.; TOVAL, G.; ROMERO, J. In: CONGRESSO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACIÓN EN CELULOSA Y PAPEL (CIADICYP), 2004, Córdoba, Espanha. **Resumos...** Córdoba, 2004.

LUNDQUIST, K. Characterization in solution: chemical degradation methods. In: LIN, S. Y.; DENCE, C. W., (Eds.). **Methods in lignin chemistry**. Berlin: Springer-Verlag, 1992. p. 289-300.

MARTÍNEZ, A.T.; GONZÁLEZ, A.E.; PRIETO, A.; GONZÁLEZ-VILA, F.J.; FRÜND, R. p-Hydroxyphenyl : guaiacyl : syringyl ratio of lignin in some austral hardwoods estimated by CuO-oxidation and solid-state NMR. **Holzforschung**, v. 45, p. 279-284, 1991.

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.

NI, W.; PAIVA N.L.; DIXON, R.A. Reduced lignin in transgenic plants containing a caffeic acid O- metil transferase antisense gene. **Transgenic Research**, v. 3, p. 120-126, 1994.

NONIER, M.F.; VIVAS, N.; VIVAS DE GAULEJAC, N.; ABSALON, C.; SOULIÉ, Ph.; FOUQUET, E. Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry of *Quercus* sp. Wood. Application to structural elucidation of macromolecules and aromatic profiles of different species. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 75, p. 181-193, 2006.

ONA, T.; SONODA, K.; SHIBATA, M. Relationship of lignin content, lignin monomeric composition and hemicellulose composition in the same trunk sought by their within-tree variations in *Eucalyptus camaldulensis* and *E. globulus*. **Holzforschung**, v. 51, p. 396-404, 1997.

PIQUEMAL, J.; LAPIERRE, C.; MYTON, K.; O'CONNELL, A.; SCHUCH, W.; GRIMA-PATTENATI, J.; BOUDET, A.M. Down-regulation of cinnamoyl-CoA reductase induces significant changes of lignin profiles in transgenic tobacco plants. **Plant Journal**, v. 13, p. 71-83, 1998.

RALPH, J.; HATFIELD, R.D. Pyrolysis-GC-MS characterization of forage materials. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 39, p. 1426-1437, 1991.

RODRIGUES, J.; GRAÇA, J.; PEREIRA, H. Influence of tree eccentric growth on syringyl/guaiacyl ratio in *Eucalyptus globulus* wood lignin assessed by analytical pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 58-59, p. 481-489, 2001.

RODRIGUES, J.; GRAÇA, J.; PEREIRA, H. Determination of tree to tree variation in syringyl/guaiacyl ratio of *Eucalyptus globulus* wood lignin by analytical pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 48, p. 121-128, 1999.

SARKANEN, K. V. Dehydrogenative polymerization and structure of lignins. 4. Precursors and their polymerization. In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. (Eds.). **Lignins: occurrence, formation, structure and reactions**. [S.I.]: John Wiley & Sons, 1971, p. 95-163.

SEDEROFF, R.; CHANG, H. Lignins biosynthesis. In: LEWIN, M.; GOLDSTEIN, I. S. (Eds.). **Wood structure and composition**. [S.I.]: Marcel Dekker. 1991, 263-280.

SJÖSTROM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. New York, USA: Academic Press, Inc., 1981, p 71.

TANAHASHI, M.; HIGUCHI, T. Chemical degradation methods for characterization of lignins. **Methods in Enzymology**, v. 161, p. 101-113, 1988.

TSUTSUMI, Y.; KONDO, R.; SAKAI, K.; IMAMURA, H. The difference of reactivity between syringyl lignin and guaiacyl lignin in alkaline systems. **Holzforschung**, v. 49, p. 423-428, 1995.

VOM ENDT, D.; COSTA, P.; ZAGO, M.K.; ZANETTINI, M.H.B.; PASQUALI, G. Genes de lignificação – Em busca do eucalipto transgênico com reduzidos teores de ligninas. **Revista Biotecnologia**, v. 15, p. 152-159, 2000.

WALLIS, A.F.A.; WEARNE, R.H.; WRIGHT, P.J. Analytical characteristics of plantation eucalypt woods relating to kraft pulp yields. **Appita Journal**, v. 49, p. 427-432, 1996.

YOKOI, H.; NAKASE, T.; ISHIDA, Y.; OHTANI, H.; TSUGE, S.; SONODA, T.; ONA, T. Discriminative analysis of *Eucalyptus camaldulensis* grow from seeds of various origins base don lignin components measured by pyrolysis-gas chromatography. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 57, p. 145-152, 2001.

XIE, Y.; YASUDA, S. Difference of condensed lignin structures in eucalyptus species. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 19, p. 18-21, 2004.

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

Resumo

A pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas (Pi-CG/EM) foi usada para caracterizar a serragem, a serragem livre de extrativos, o extrativo em acetona e a lignina (MWL) das espécies de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis*, nas temperaturas de 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600 °C. As análises dos pirogramas da serragem e serragem livre de extrativos revelaram a presença de vários compostos aromáticos derivados da lignina e compostos derivados da desidratação e rearranjo dos carboidratos. A análise do extrato em acetona mostrou a presença de ácidos graxos, compostos fenólicos, hidrocarbonetos e ésteres. Analisando a lignina, pode-se observar que a relação S/G na temperatura de 550 °C foi muito semelhante à da madeira com e sem extrativos. Os resultados apontaram que a metodologia desenvolvida foi muito 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).

1. Introdução

A lignina é um componente da parede celular das plantas, juntamente com a celulose e as hemiceluloses. Outros componentes minoritários, como os extrativos e os minerais, também estão presentes na madeira, mas não pertencem à parede celular (BLASI et al., 1999; LI et al., 2004; YANG et al., 2006). A lignina é uma macromolécula constituída de três unidades fenilpropanóides derivadas dos álcoois *p*-cumárico, coniferílico e sinapílico (Figura 1). 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. As ligninas de angiospermas, como a dos *Eucalyptus* spp., geralmente consistem de unidades de siringila e guaiacila, enquanto nas gimnospermas predominam unidades guaiacila e pequenas quantidades de *p*-hidroxifenila. As ligninas de gramíneas incluem as três unidades citadas anteriormente (SARKANEN e HERGERT, 1971).

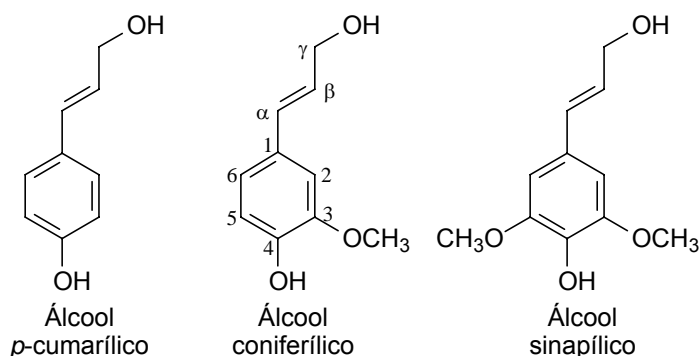


Figura 1 – Precursores primários da lignina.

É conhecido que a lignina siringila é mais reativa em sistemas alcalinos que a lignina guaiacila (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 das madeiras na indústria 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 muito tempo e são trabalhosos.

A pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas (Pi-CG/EM), no entanto, é uma técnica eficiente para a caracterização de macromoléculas como a lignina, pois é um método com alta sensibilidade, requer pouca quantidade de amostra (cerca de 100 µg) e não necessita de manipulação prévia e, ou, isolamento da lignina (MEIER e FAIX, 1992; DEL RIO et al., 2001; DEL RIO et al., 2005). A técnica da Pi-CG/EM 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 várias metodologias são utilizadas, mas nenhuma 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).

O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia para a determinação da relação S/G em madeiras de *Eucalyptus* spp. através da técnica Pi-CG/EM, visando à seleção de clones de madeiras que levem à melhoria nos processos de polpação da madeira.

2. Material e Métodos

2.1. Coleta e preparo da amostra

Foram utilizadas para a realização deste trabalho duas espécies de eucalipto (*Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis*) com aproximadamente 7 anos de idade, provenientes do Estado do Mato Grosso, Brasil. As madeiras de cada espécie foram transformadas em cavacos, num picador de laboratório. Foi, ainda, realizada uma classificação manual, para eliminação de pedaços de cascas, de nós e de cavacos com defeitos de corte. Para a completa homogeneização dos cavacos, utilizou-se um misturador esférico mecânico com capacidade para 260 L. Os cavacos, classificados e homogeneizados, foram secados ao ar para uniformização da umidade. Os cavacos de cada amostra foram transformados em serragem, com o uso de moinho Wiley, sendo a serragem classificada em peneiras de 40 e 60 mesh. As análises químicas das serragens foram realizadas após o acondicionamento em sala acimatizada a 25 °C e 50% de umidade relativa por 24 horas.

2.2. Extração com acetona

As serragens (2 g absolutamente seca) foram submetidas à extração em aparelho Soxhlet com aproximadamente 150 mL de acetona por cinco horas, para a retirada dos extrativos. O extrativo e parte da serragem livre de extrativos foram separados para a análise por Pi-CG/EM, enquanto o restante da serragem livre de extrativo foi utilizado para a análise de lignina total e análise da relação siringil/guaiacil da madeira.

2.3. Determinação de lignina total

A determinação de lignina total foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Gomide e Demuner (1986) para a lignina Klason insolúvel em ácido. Para a lignina Klason solúvel em ácido, a determinação foi realizada conforme Goldschmid (1971).

Após a remoção do extrativo, a serragem (300 mg) foi transferida quantitativamente para um tubo de ensaio de cerca de 60 mm de comprimento e 15 mm de diâmetro. Em seguida, foi adicionado ácido sulfúrico 72% (3 mL; resfriado a 10-15 °C), e o conjunto foi mantido em banho-maria a 30 ± 0,2 °C por 1 h, mantendo-se freqüentemente a agitação com bastão de vidro. Após esse tempo, transferiu-se quantitativamente a mistura para um frasco de vidro e esse foi fechado hermeticamente, com tampa de borracha e lacre de alumínio. Colocou-se o frasco numa autoclave calibrada para 118 °C e 27 psi, mantida a temperatura máxima por 1 h. A mistura foi filtrada em cadinho de vidro sinterizado, previamente preparado com uma camada de óxido de alumínio (2-3 mm) e pesado. A lignina retida no cadinho foi lavada com água destilada quente até a completa remoção do ácido. O cadinho foi secado em estufa a 105 ± 3 °C até peso constante, sendo em seguida determinado o peso da lignina e, finalmente, o teor de lignina Klason no material lenhoso.

$$\text{Teor de Lignina Klason Insolúvel} = \frac{\text{Peso do resíduo em gramas}}{\text{Peso inicial da amostra (a.s.) em gramas}} \times 100$$

O filtrado da lignina Klason (~500 mL) foi diluído e transferido

quantitativamente para um balão volumétrico de 1 L e, em seguida, analisado por absorção no ultravioleta nos comprimentos de onda de 280 nm e 215 nm. A quantidade de lignina solúvel no filtrado foi determinada pela seguinte fórmula:

$$\text{Teor de Lignina Solúvel} = \frac{(4,538 \times A_{215}) - A_{280}}{300 \times P} \times 100$$

em que: A_{215} = absorvância obtida no comprimento de onda de 215 nm;

A_{280} = absorvância obtida no comprimento de onda de 280 nm; e

P = peso absolutamente seco (g) da amostra utilizada na determinação da lignina Klason.

As determinações foram feitas em triplicata para cada amostra de serragem.

2.4. Isolamento da lignina pelo método da lignina de madeira moída ou lignina Bjorkman ("Milled wood lignin" – MWL)

Uma modificação do procedimento de Bjorkman (1956) foi aplicada para o isolamento da lignina de madeira moída (MWL). A serragem (150 g, absolutamente seca) foi transferida para um béquer e adicionados 350 mL da solução de aquosa de NaOH (1%, v/v), agitando com o bastão de vidro. O béquer foi colocado em banho-maria e coberto com vidro de relógio por 1 h. Ao fim de 1 h, o material foi filtrado em um cadinho e lavado com água destilada quente, depois com 100 mL de ácido acético aquoso (10%, v/v) e, finalmente, com água destilada quente até a remoção total do ácido. A serragem foi secada e, em seguida, extraída com acetona por 5 h em aparelho Soxhlet. A serragem livre de extrativos foi colocada em um moinho de bolas vibratório com 10 mL de tolueno e deixada por agitação durante seis dias. Em seguida, a lignina foi extraída do pó da serragem com dioxano/água (95:5 v/v), sob agitação constante por quatro dias. Após esse tempo, a solução obtida foi filtrada e o filtrado, concentrado em evaporador rotatório até a secura. O resíduo obtido foi dissolvido em ácido acético 90% (v/v), precipitado com éter dietílico e centrifugado. O resíduo foi novamente lavado e centrifugado com éter dietílico e, finalmente, com éter de petróleo. O sobrenadante foi eliminado e o resíduo, secado sob vácuo em P_2O_5 por dois dias,

obtendo-se, assim, a lignina de madeira moída.

2.5. Determinação da relação siringila/guaiacila pela oxidação por nitrobenzeno

A determinação da relação S/G das amostras de eucalipto foram realizadas pelo método da oxidação por nitrobenzeno (LIN e DENCE, 1992).

Foram utilizados 200 mg de serragem livre de extrativo, absolutamente seca. Em seguida, a amostra (200 mg) foi colocada em reatores de aço inox e sendo adicionados 7 mL da solução aquosa de NaOH 2 mol/L e 0,5 mL de nitrobenzeno. Após lacrar os reatores, a amostra foi levada ao banho de óleo (glicerina) por 2,5 h a 170 °C. A amostra oxidada foi transferida para um funil de separação e extraída com clorofórmio, em seis tempos de 2 min cada, utilizando-se 30 mL de clorofórmio em cada extração. Após a primeira extração foram adicionados 2,5 mL de HCl 4 mol/L na fase aquosa. As fases orgânicas foram reunidas e o solvente, evaporado totalmente. A amostra foi transferida a um balão volumétrico de 50 mL com acetonitrila/água (1:1 v/v), completando o volume com a mesma solução. Em seguida, a amostra foi filtrada em membrana de 0,45 µm de celulose regenerada e analisada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A separação dos produtos da oxidação por nitrobenzeno foi alcançada utilizando-se a coluna LC-18. A fase móvel usada foi acetonitrila/água (1:6 v/v) com pH igual a 2,6, sendo regulada com a utilização do ácido trifluoroacético (TFA). A análise no ultravioleta foi realizada no comprimento de onda igual a 280 nm, na temperatura de 40 °C, sendo o fluxo de 1,5 mL/min. Os padrões utilizados foram a vanilina, para a unidade guaiacila e o siringaldeído, para a unidade siringila. Curvas de calibração da vanilina e do siringaldeído foram feitas para a determinação da quantidade de cada um na amostra, e as concentrações utilizadas foram 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 em acetonitrila/água (1:1 v/v). A relação S/G é representada pela concentração de siringaldeído (siringila)/concentração de vanilina (guaiacila). As análises foram realizadas em triplicata.

2.6. Análise por espectroscopia no infravermelho

Os espectros no infravermelho (IV) das ligninas (MWL) e dos extrativos em acetona foram obtidos em espectrômetro PERKIM ELMER SPECTRUM 1000, na faixa de 500 a 4.000 cm^{-1} , em pastilhas de KBr (1%, m/m), com resolução de 4 cm^{-1} e oito varreduras.

2.7. Pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas (Pi-CG/EM)

Realizaram-se análises das amostras de serragem, serragem livre de extrativos, extrativos em acetona e lignina (MWL) das duas espécies de eucalipto em duplicata. 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 $^{\circ}\text{C}$ por 10 s.

As análises por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas foram realizadas em aparelho GC-MS PQ5050A da marca Shimadzu e pirolisador de microforno da mesma marca, usando coluna capilar de sílica fundida DB-5 (30 m \times 0,25 mm de diâmetro \times 0,25 μm de filme) e hélio como gás de arraste à razão de fluxo de 1 mL/min e de split 1/10. A temperatura do injetor foi 100 $^{\circ}\text{C}$. Na coluna, a temperatura inicial foi de 45 $^{\circ}\text{C}$ por 4 min, aumentando de 45 a 240 $^{\circ}\text{C}$ na taxa de 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, permanecendo nessa temperatura por 10 min. A temperatura do detector foi de 250 $^{\circ}\text{C}$ e na interface CG-EM, de 290 $^{\circ}\text{C}$. 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 foi

calculada pela divisão da soma das áreas relativas dos picos de todas as unidades de siringila pela soma das áreas dos picos de todas as unidades guaiacila. 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).

3. 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. Este método, no entanto, é trabalhoso e demanda muito tempo para a sua realização, pois necessita da extração da serragem em acetona, seguida da reação de oxidação por nitrobenzeno em meio básico. Depois a amostra oxidada é extraída com clorofórmio e, posteriormente, analisada por CLAE, sendo necessário o uso de padrões e curvas de calibração para a determinação da relação S/G. Tendo em vista o desenvolvimento de uma metodologia mais rápida, em que se obtivesse o mesmo resultado da oxidação por nitrobenzeno, o método da pirólise acoplado à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas (Pi-CG/EM) foi utilizado em serragens de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis*.

Para o desenvolvimento dessa metodologia foi realizada a pirólise da serragem nas temperaturas de 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600 °C, a fim de escolher 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 executadas visando verificar a influência dos carboidratos e dos extrativos na determinação da relação S/G da lignina naquelas mesmas temperaturas. A Figura 2 ilustra as atividades desenvolvidas.

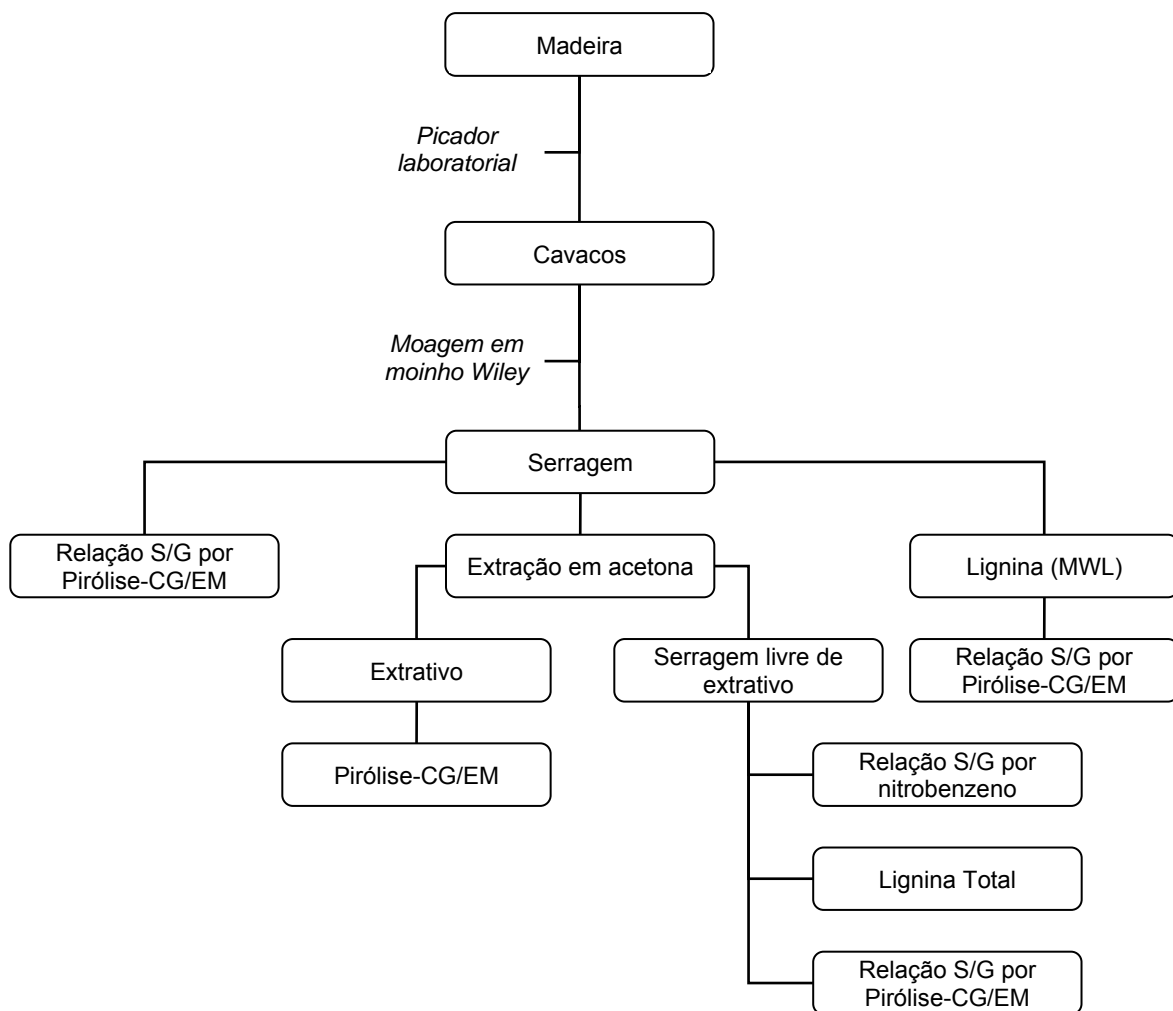


Figura 2 – Organograma das atividades desenvolvidas.

3.1. Caracterização das madeiras de eucaliptos

O método de oxidação por nitrobenzeno foi utilizado como referência para a determinação da relação S/G nas espécies de *E. grandis* e *E. urograndis*.

As serragens sem extrativos, após serem oxidadas com nitrobenzeno, foram submetidas à análise por CLAE, utilizando-se a vanilina e o siringaldeído como os padrões das unidades guaiacil e siringil, respectivamente. A quantificação da vanilina foi realizada por meio da curva de calibração preparada com padrão de vanilina nas concentrações de 0,375; 0,75; 1,125; e 1,5 mmol/L em acetonitrila/água (1:1), com $r^2=0,9994$. O siringaldeído foi quantificado por meio da curva de calibração preparada com padrão de siringaldeído nas concentrações de

0,825; 1,65; 2,475; e 3,3 mmol/L, em acetonitrila/água (1:1), com $r^2=0,9989$. A relação S/G foi determinada pela divisão da concentração de siringaldeído pela concentração de vanilina. A Tabela 1 contém os resultados obtidos da relação S/G pela oxidação por nitrobenzeno e o teor de lignina Klason total nas amostras de *E. grandis* e *E. urograndis*.

Tabela 1 – Teores de lignina Klason total (%) e relação S/G pela oxidação por nitrobenzeno nas espécies de *E. grandis* e *E. urograndis*

Amostras	Lignina Klason total %			Relação S/G por nitrobenzeno
	Insolúvel	Solúvel	Total	
<i>E. grandis</i>	20,6	2,7	23,3	2,1
<i>E. urograndis</i>	27,8	2,4	30,2	2,5

Os teores de lignina Klason total foram obtidos com o objetivo de determinar a porcentagem de lignina nas amostras de eucaliptos. Os teores de lignina Klason insolúvel ao tratamento da serragem em ácido sulfúrico 72% foram iguais a 20,6% para *E. grandis* e 27,8% 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. Resultando em teores de lignina Klason total iguais a 23,2% para *E. grandis* e 30,2% para *E. urograndis*.

A análise por espectroscopia no infravermelho foi realizada com o propósito de determinar os grupos funcionais do extrativo em acetona e da lignina (MWL). A análise por espectroscopia no infravermelho do extrativo em acetona evidenciou a presença de ácidos graxos, substâncias hidroxiladas, a exemplo de alguns carboidratos, compostos fenólicos e compostos alifáticos e aromáticos. A análise dos espectros no infravermelho da lignina (MWL) confirmou a presença dos compostos aromáticos da lignina, a presença de cetonas e hidroxilas fenólicas e alcoólicas.

Apesar da técnica de espectroscopia no infravermelho ser muito eficiente na determinação dos grupos funcionais, essa não permite identificar os compostos químicos em uma mistura como o extrativo ou em um polímero complexo como a lignina, sendo necessário o uso de uma técnica que possibilite identificar separadamente cada um dos compostos. A técnica usada foi a pirólise acoplada à

cromatografia gasosa e à espectrometria de massas, que permite fragmentar polímeros complexos através do pirolisador, separá-los por meio da cromatografia e identificá-los pela espectrometria de massas.

3.2. Identificação dos compostos por Pi-CG/EM

As serragens dos eucaliptos foram pirolisadas nas temperaturas de 300 a 600 °C, como mostrado na Figura 3 para o *E. grandis*. O Anexo D apresenta os pirogramas para o *E. urograndis*. Os produtos degradados foram classificados de acordo com a sua origem, como carboidrato (C), lignina guaiacila (LG), lignina siringila (LS), lignina *p*-hidroxifenila (LH) e derivado modificado da lignina (LM) (Tabelas 2 e 3). Os derivados modificados da lignina foram considerados os compostos cujas unidades não pertencem aos tipos *p*-hidroxifenila, guaiacila e siringila.

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). Dentre os derivados dos carboidratos, os principais compostos identificados foram o 2,3-dihidro-5-metilfuran-2-ona (16), 4-hidroxi-5,6-dihidro-(2*H*)-piran-2-ona (19) e levoglucosan (57).

Em seguida, a serragem foi submetida à extração com acetona por 5 h. Após a remoção do solvente, a acetona foi totalmente evaporada e a serragem livre de extrativos foi também pirolisada, tendo o intuito de verificar a influência do extrativo na determinação da relação S/G. Na Figura 4, apresentam-se os pirogramas da serragem livre de *E. grandis*. Os pirogramas de *E. urograndis* estão mostrados no Anexo E. As Tabelas 4 e 5 listam os compostos identificados e as áreas relativas dos produtos de pirólise da serragem sem extrativo, nas temperaturas de 300 a 600 °C, de *E. grandis* e *E. urograndis*. O pico de maior intensidade dos derivados de lignina foi o correspondente ao 4-vinilsiringol (58), seguido do *trans*-propenilsiringol (66). Dentre os derivados de carboidratos, os picos de maiores intensidades foram correspondentes aos compostos (3*H*)-furan-2-ona (4) e ao 2-furaldeído (9).

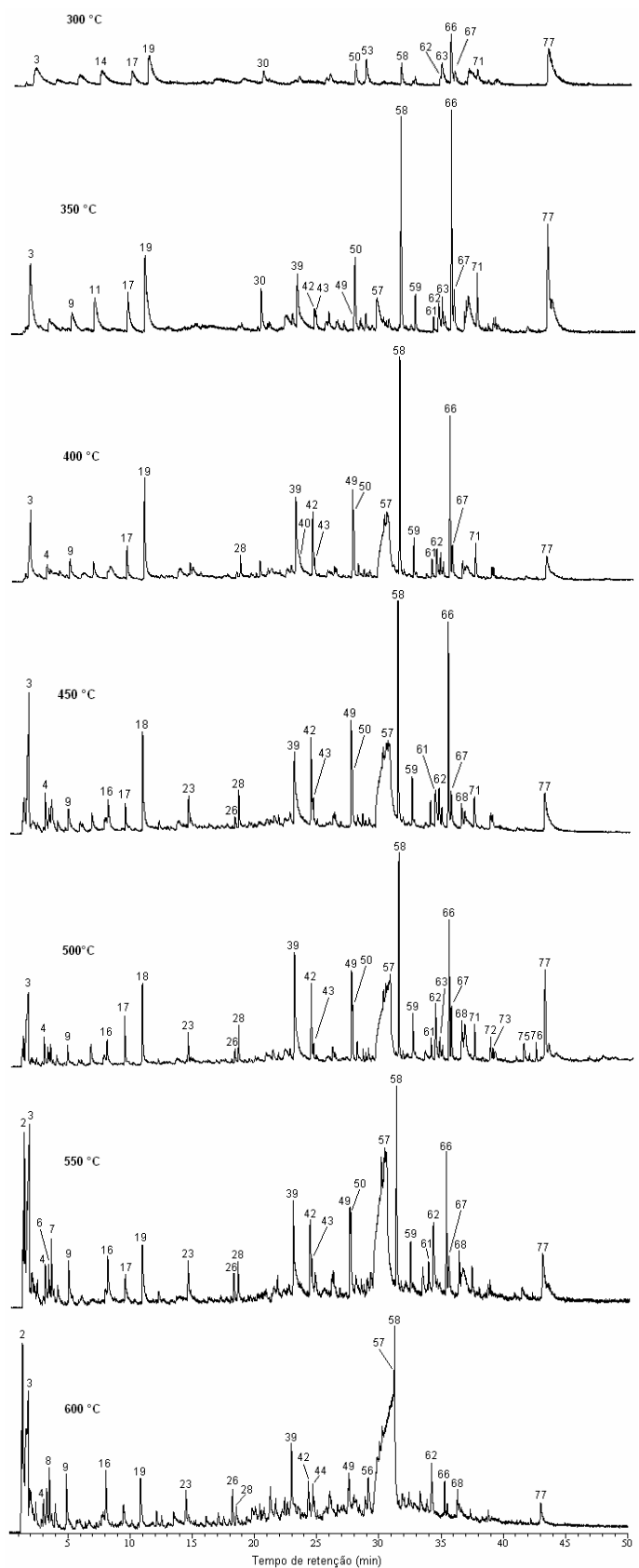


Figura 3 – Pirogramas da serragem de *E. grandis* nas temperaturas de 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600 °C.

Tabela 2 – Compostos identificados na Pi-CG/Em da serragem de *E. grandis* e respectivas áreas relativas (%), nas temperaturas de 300 a 600 °C

Pico*	TR	Nome	Origem**	Áreas relativas (%)						
				300	350	400	450	500	550	600
1	1.26	NI							2,3	3,1
2	1.35	NI							5,4	7,9
3	1.81	Ácido acético	C	15,9	10,1	5,9	5,9	3,2	6,3	3,3
4	3.03	(3H)-furan-2-ona	C			1,3	1,4	1,0	1,1	0,9
6	3.30	3-hidroxipropanal	C				0,4	0,6	0,9	1,5
7	3.41	(2H)-furan-3-ona	C					0,5		
8	3.50	NI						0,7	1,6	1,9
9	4.86	2-furaldeído	C		2,3	0,9	1,0	0,9	1,5	2,0
10	6.74	NI			6,0		0,9			
14	7.69	NI		6,3						
16	8.06	2,3-diidro-5-metilfuran-2-ona	C				1,1	0,7	0,9	1,8
17	9.44	NI		5,7	2,9	1,9	1,4	1,4	1,0	
19	10.83	4-hidroxi-5,6-diidro-(2H)-piran-2-ona	C	17,4	9,0	6,8	3,4	3,1	2,9	1,5
20	10.90	3-hidroxi-2-metil-2-ciclopenten-1-ona	C				0,8			
23	14.49	Guaiacol	LG				1,1	1,0	1,2	0,7
26	18.23	NI					0,5	0,4	0,7	1,4
28	18.53	4-metilguaiacol	LG			1,1	1,1	1,3	1,4	0,4
30	20.17	NI		2,0	2,6	0,9				
32	20.42	2-etil-5-metilfenol	LM							0,4
34	21.22	NI								0,3
35	21.29	3-metoxicatecol	LS							1,1
37	22.42	trans-4-propenilfenol	LH							0,5
39	22.97	4-vinilguaiacol	LG		3,3	4,4	3,3	4,6	3,9	1,9
40	23.13	1,4-dideoxi-D-glicerohe-1-enepirenona-3-ulona	C			1,2	1,8	2,0		
42	24.32	Siringol	LS		1,2	4,2	3,7	3,2	3,5	1,4
43	24.48	Eugenol	LG		1,0	0,8	0,6	0,5	0,9	0,3
44	24.69	NI								0,8
45	25.58	NI			0,8					
47	26.09	Vanilina	LG					0,7		
49	27.52	4-metilsiringol	LS		0,8	4,1	3,0	3,2	2,7	0,5
50	27.60	trans-isoeugenol	LG	3,6	5,0	3,0	2,7	1,9	2,7	1,3
52	28.09	Homovanilina	LG			0,6	0,6	0,5	0,5	
53	28.42	G-CH=C=CH2	LG	5,3	1,9		0,5	0,4		
54	28.64	G-CH=C=CH2	LG					0,3		
55	28.88	Acetoguaiacona	LG				0,4	0,4		0,6
56	29.13	NI							0,9	1,7
57	31.28	Levoglucosan+4-etilsiringol+guaiacil acetona	C+LS+LG		4,2	28,3	34,8	33,4	37,1	52,0
58	31.28	4-vinilsiringol	LS	3,7	12,7	11,3	7,3	9,4	6,8	6,7
59	32.42	4-alilsiringol	LS		2,1	1,6	1,3	1,2	1,1	
61	33.87	cis-4-propenilsiringol	LS		0,7	0,7	0,6	0,6	0,7	
62	34.25	Siringaldeído	LS	0,9	2,5	2,3	2,5	2,7	2,0	1,7
63	34.54	S-CH=C=CH2	LS	2,9	2,9	1,2	1,6	0,7		
65	34.76	S-CH=C=CH2	LS			0,8	0,6	0,5		
66	35.29	trans-4-propenilsiringol	LS	10,2	14,2	8,5	6,0	5,0	4,1	0,9
67	35.49	Homosiringaldeído	LS	2,0	2,4	2,1	1,8	2,2	1,5	
68	36.32	Acetosiringona	LS		0,9	0,9	1,1	1,4	0,9	0,7
69	36.38	Coniferaldeído	LG		0,6	0,5	0,4	0,8		
70	36.51	Álcool trans-coniferílico	LG		1,5	0,5	0,6	1,5		
71	37.35	Siringil acetona	LS	1,6		1,9	1,3	1,0	0,8	
72	38.59	NI				0,6	0,7	0,8		
73	38.76	Propiosiringona	LS			0,5	0,6	0,4		
75	41.24	Álcool cis-sinapílico	LS		2,5			0,8		
76	42.23	NI						0,3		
77	43.01	Sinapaldeído	LS	22,5	5,9	1,5	3,2	5,0	2,6	1,0
% Derivados de carboidratos				33,3	25,6	44,4	50,6	45,4	50,7	62,9
% Derivados de lignina				52,7	62,1	52,5	45,9	51,2	37,3	20,1

*O número do pico refere-se aos pirogramas da Figura 3.**Origem dos compostos: LG, lignina tipo guaiacila; LS, lignina tipo siringila; C, carboidratos; e LM, derivado modificado da lignina.

Tabela 3 – Compostos identificados na Pi-CG/Em da serragem de *E. urograndis* e respectivas áreas relativas (%), nas temperaturas de 300 a 600 °C

Pico*	TR	Nome	Origem**	Áreas Relativas (%)							
				300	350	400	450	500	550	600	
3	1.81	Ácido acético	C	23,3	7,5	7,9	5,5	5,3	7,0	11,5	
4	3.03	(3H)-furan-2-ona	C		2,1	2,3	2,7	2,0	1,9	2,0	
6	3.30	3-hidroxiopropanal	C				0,8	1,1	2,0	3,9	
7	3.41	(2H)-furan-3-ona	C				0,7	0,9			
8	3.50	NI					2,3	2,8	3,4	5,3	
9	4.86	2-furaldeído	C		0,8	1,0	1,5	1,8	2,5	3,2	
10	6.74	NI				1,1					
11	6.93	NI		11,1	1,1						
13	7.65	(5H)-furan-2-ona	C			0,9	0,7	1,2			
16	8.06	2,3-diidro-5-metilfuran-2-ona	C			2,9	2,5	2,3	3,0	3,9	
17	9.44	NI			1,1	1,1	1,4	1,3	1,4		
19	10.83	4-hidroxy-5,6-diidro-(2H)-piran-2-ona	C	10,7	8,2	7,4	6,2	4,4	4,2	2,8	
21	11.33	NI		0,9							
22	12.18	NI					0,8	0,8	1,0		
23	14.49	Guaiacol	LG		0,6	1,5	2,0	2,0	1,9	2,0	
24	14.73	NI					0,7				
25	14.91	NI				2,2					
28	18.53	4-metilguaiacol	LG			0,8	1,2	1,2	0,9		
30	20.17	NI		5,0	1,7	0,7					
35	21.29	3-metoxicatecol	LS				0,4		2,2	3,4	
36	21.68	4-etilguaiacol	LG						0,7		
37	22.42	trans-4-propenilfenol	LH							0,8	
39	22.97	4-vinilguaiacol	LG		3,7	3,9	3,5	3,2	3,8	3,2	
42	24.32	Siringol	LS		4,5	6,7	6,8	6,3	4,9	2,5	
43	24.48	Eugenol	LG		0,7	0,7	0,8	0,8	0,8	0,9	
44	24.69	NI									
45	25.58	NI			0,3						
47	26.09	Vanilina	LG		1,1	0,8	0,9	0,9	1,9		
48	26.18	cis-isoeugenol	LG		0,3	0,4	0,4	0,4	0,5		
49	27.52	4-metilsiringol	LS		3,1	4,6	4,4	4,7	3,2		
50	27.60	trans-isoeugenol	LG	3,1	2,8	2,2	2,8	1,9	1,7		
52	28.09	Homovanilina	LG		0,5	0,4	0,5	0,6	0,7		
53	28.42	G-CH=C=CH2	LG	2,0	0,4	0,2	0,4	0,5			
54	28.64	G-CH=C=CH2	LG				0,2	0,4			
55	28.88	Acetoguaiacona	LG		0,5	0,4	0,5	0,6	0,9	1,0	
56	29.13	NI							2,6	3,2	
57	31.28	Levoglucosan+4-etilsiringol+guaiacil acetona	C+LS+LG		1,4	9,6	11,5	11,2	11,4	38,3	
58	31.28	4-vinilsiringol	LS	3,6	14,3	12,3	10,2	8,2	8,4	3,1	
59	32.42	4-alilsiringol	LS	0,7	2,1	1,9	1,9	1,9	1,3		
60	33.31	NI							1,9		
61	33.87	cis-4-propenilsiringol	LS		0,9	0,7	0,8	0,8	0,7		
62	34.25	Siringaldeído	LS	4,8	3,7	3,0	3,4	3,8	5,2	3,1	
63	34.54	S-CH=C=CH2	LS	2,1	1,1	0,8	1,2	0,8			
64	34.66	Álcool cis-coniferílico	LG		0,7			0,4			
65	34.76	S-CH=C=CH2	LS		0,6	0,6	0,9	0,5			
66	35.29	trans-4-propenilsiringol	LS	8,8	10,7	8,1	7,5	6,3	3,6	1,4	
67	35.49	Homosiringaldeído	LS	2,6	1,8	1,5	1,8	2,0	1,9	1,1	
68	36.32	Acetosiringona	LS		1,2	1,4	1,4	1,8	2,1		
69	36.38	Coniferaldeído	LG		3,3	1,3	0,9	1,3	1,8		
70	36.51	Álcool trans-coniferílico	LG		5,4	2,0	0,6	2,2	1,4		
71	37.35	Siringil acetona	LS		3,0	2,1	1,4	1,1	0,7		
72	38.59	NI			0,6	0,7	0,7	1,0	0,6		
73	38.76	Propiosiringona	LS		0,6	0,6	0,6	0,6	0,9		
74	40.68	Álcool diidrosinapílico	LS					0,5			
75	41.24	Álcool cis-sinapílico	LS	2,8	1,3	0,6	0,8	1,4	1,1		
77	43.01	Sinapaldeído	LS	18,5	6,5	2,8	3,6	5,5	3,2	4,4	
78	43.27	Álcool trans-sinapílico	LS					1,0			
				% derivados de carboidratos	34,0	20,0	32,0	32,1	30,2	32,0	65,6
				% derivados de lignina	49,0	74,2	61,2	60,5	62,2	54,7	25,0

*O número do pico refere-se aos pirogramas do Anexo D.**Origem dos compostos: LG, lignina tipo guaiacila; LS, lignina tipo siringila; C, carboidratos; e LM, derivado modificado da lignina.

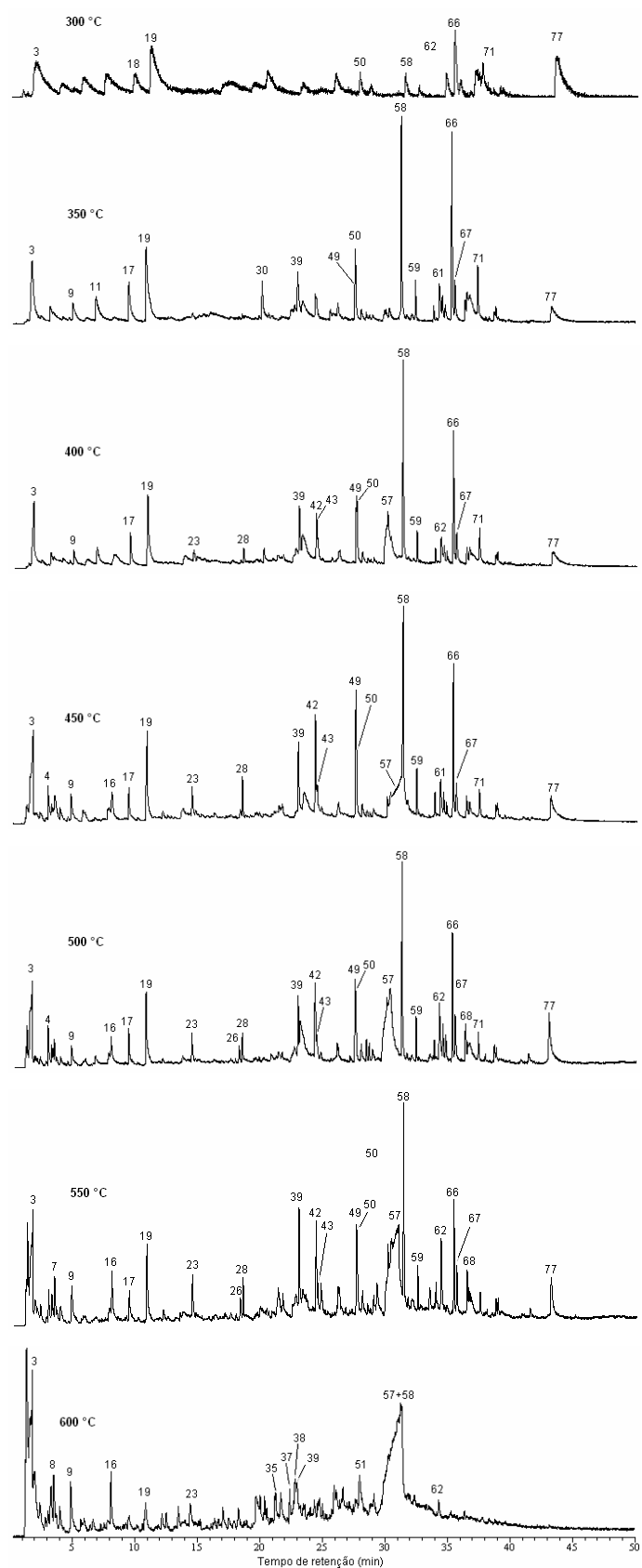
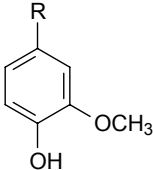
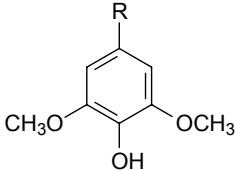


Figura 4 – Pirogramas da serragem livre de extrativos de *E. grandis* nas temperaturas de 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600 °C.

As análises dos pirogramas das serragens com e sem extrativos apontaram a predominância de compostos fenólicos derivados da lignina (Tabelas 2 a 5). Foram identificados 37 compostos derivados da lignina, sendo 1 do tipo *p*-hidroxifenila, 16 do tipo guaiacila, 19 do tipo siringila e 1 derivado da modificação da lignina. As fórmulas de alguns desses compostos estão apresentados na Figura 5.





R=	Unidades Guaiacila (G)	Unidades Siringila (S)
H	Guaiacol (23)	Siringol (42)
CH ₃	4-metilguaiacol (28)	4-metilsiringol (49)
CH ₂ -CH ₃	4-etilguaiacol (36)	4-etilsiringol (57)
CH=CH ₂	4-vinilguaiacol (39)	4-vinilsiringol (58)
CH ₂ -CH=CH ₂	Eugenol (43)	4-alilsiringol (59)
CHO	Vanilina (47)	Siringaldeído (62)
CH=CH-CH ₃	Isoeugenol (<i>cis/trans</i>) (48/50)	4-propenilsiringol (<i>cis/trans</i>) (61/66)
CH ₂ -CHO	Homovanilina (52)	Homosiringaldeído (67)
CH=C=CH ₂	G-CH=C=CH ₂ (53/54)	S-CH=C=CH ₂ (63/65)
CO-CH ₃	Acetoguaiacona (55)	Acetosiringona (68)
CH ₂ -CO-CH ₃	Guaiacilacetona (57)	Siringilacetona (71)
CH=CH-CH ₂ -OH	Álcool coniferílico (<i>cis/trans</i>) (64/70)	Álcool sinápico (<i>cis/trans</i>) (75/78)
CH=CH-CHO	Coniferaldeído (69)	Sinpaldeído (77)
CO-CH ₂ -CH ₃		Propiosiringona (73)
CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH		Álcool diidrosinapil (74)

Figura 5 – Compostos derivados da lignina encontrados nos pirogramas da serragem e da serragem livre de extrativos de *E.grandis* e *E.urograndis*, nas temperaturas de 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600 °C.

As unidades guaiacila e siringila são constituintes monoméricos da macromolécula de lignina, mas os derivados furânicos e pirânicos são os produtos de múltiplas desidratações e rearranjos dos carboidratos sobre aquecimento (RALPH e HATFIELD, 1991; GALLETTE e BOCCHINI, 1995). Dentre os derivados dos carboidratos estão (3*H*)-furan-2-ona (4), 2,3-dihidro-5-metilfuran-2-ona (16), 4-hidroxi-5,6-dihidro-(2*H*)-piran-2-ona (19) e levoglucosan (57), entre outros, como mostrado na Figura 6.

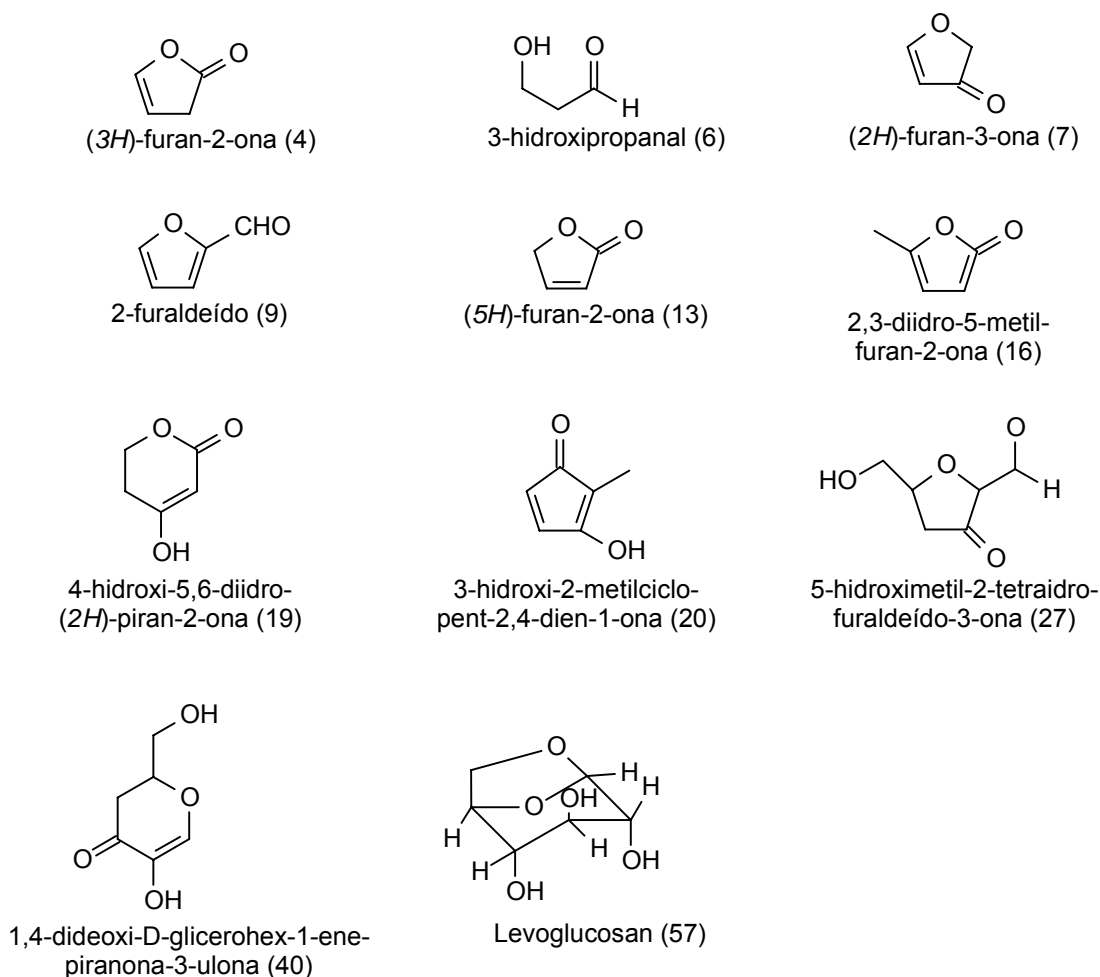


Figura 6 – Compostos derivados dos carboidratos encontrados nos pirogramas das serragens com e sem extrativos de *E.grandis* e *E. urograndis*, nas temperaturas de 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600 °C.

Os produtos obtidos pela pirólise estão de acordo com os de trabalhos anteriores (DEL RIO et al., 2005; DEL RIO et al., 2001; IBARRA et al., 2005; RODRIGUES et al., 2001), em que foram realizadas pirólises das serragens da espécie de *E. globulus* e encontrados compostos semelhantes dos derivados da lignina e dos carboidratos. Del Rio *et al.* (2001) e Rodrigues et al. (2001) utilizando a técnica da Pi-CG/EM em serragens de *E. globulus*, identificaram 13 compostos do tipo guaiacila, 15 do tipo siringila e 27 derivados de carboidratos. Em comparação com o presente trabalho, todos os derivados de lignina foram identificados. Já os derivados de carboidratos, somente o 3-hidroxiopropanal, (2H)-furan-3-ona, 2-furaldeído, (5H)-furan-2-ona e o 4-hidroxi-5,6-diidro-(2H)-piran-2-ona foram identificados na pirólise de *E. globulus*. Os outros derivados de carboidratos, (3H)-furan-2-ona, 2,3-dihidro-5-metilfuran-2-ona, 3-hidroxi-2-

metilciclopent-2,4-dien-1-ona, 5-hidroxi-metil-2-tetrahidrofuraldeído-3-ona e 1,4-dideoxi-D-glicerohex-1-enepirano-3-ulona já foram identificados na pirólise de *Hibiscus cannabinus* e *Cannabis sativa* (GUTIÉRREZ et al.,2006; GUTIÉRREZ et al.,2004).

Conforme os resultados, a soma das porcentagens das áreas relativas dos derivados da lignina foi maior do que os derivados dos carboidratos na maioria das temperaturas. Isso se deve à maior estabilidade térmica dos compostos aromáticos da lignina durante a pirólise e frente ao impacto de elétrons do espectrômetro de massas, bem como à baixa estabilidade no caso dos polissacarídeos quando submetidos à pirólise, pois eles sofrem múltiplas desidratações e rearranjos (RALPH e HATFIELD, 1991; GALLETTE e BOCCHINI, 1995). Entretanto, na temperatura de 600 °C os derivados da lignina tiveram as menores áreas relativas. De acordo com trabalhos publicados (NONIER *et al.*, 2006), isso pode ser devido ao fato de que a lignina, quando submetida a altas temperaturas (>500 °C), inicialmente se despolimeriza. No entanto, simultaneamente ocorrem reações de repolimerização que induzem a um aumento do grau de polimerização da lignina, seguido pelo decréscimo da sensibilidade térmica.

A presença de um derivado modificado de lignina (2-etil-5-metilfenol) foi notada na temperatura de 600 °C. A lignina, ao ser submetida a altas temperaturas, sofre reações de repolimerização e pode ser também degradada e, ou, rearranjada, formando esse tipo de composto.

Tabela 4 – Compostos identificados na Pi-CG/EM da serragem livre de extrativos de *E. grandis* e respectivas áreas relativas (%), nas temperaturas de 300 a 600 °C

Pico*	TR	Nome	Origem**	Áreas Relativas (%)						
				300	350	400	450	500	550	600
3	1.81	Acido acético	C	12,6	10,7	7,7	5,5	5,5	3,4	7,5
4	3.03	(3 <i>H</i>)-furan-2-ona	C			1,4	2,5	2,0	1,4	1,0
6	3.30	3-hidroxiopropanal	C				0,8	0,9	1,0	2,8
7	3.41	(2 <i>H</i>)-furan-3-ona	C				0,9	0,8	0,4	
8	3.50	NI					2,8	1,5	1,6	2,6
9	4.86	2-furaldeído	C			0,9	1,5	1,3	1,7	2,6
11	6.93	NI			2,5	1,5				
15	7.81	NI		8,1						
16	8.06	2,3-diidro-5-metilfuran-2-ona	C				1,8	1,6	1,7	2,8
17	9.44	NI			3,6	2,6	1,9	1,6	0,7	
18	10.08	NI		6,7						
19	10.83	4-hidroxi-5,6-diidro-(2 <i>H</i>)-piran-2-ona	C	19,3	10,4	8,5	6,8	4,3	4,0	1,1
23	14.49	Guaiacol	LG			0,9	2,0	1,6	1,6	1,3
27	18.37	5-hidroximetil-2-tetrahidrofuraldeid-3-ona	C				0,5	0,8	0,9	0,8
28	18.53	4-metilguaiacol	LG			1,0	2,0	1,4	1,3	
29	19.98	NI				0,8				
30	20.17	NI			3,1					
31	20.41	NI								0,7
33	20.75	NI		4,9						
35	21.29	3-metoxicatecol	LS							1,8
37	22.42	<i>trans</i> -4-propenilfenol	LH							1,3
38	22.84	NI								1,5
39	22.97	4-vinilguaiacol	LG		4,0	4,5	4,1	2,9	3,4	1,6
41	23.33	NI				2,7				
42	24.32	Siringol	LS		1,4	4,3	6,0	4,8	4,3	
43	24.48	Eugenol	LG		1,3	1,5	1,3	0,8	0,9	
44	24.69	NI							1,4	
46	26.03	NI		4,0						
47	26.09	Vanilina	LG				0,7	0,9	1,0	
48	26.18	<i>cis</i> -isoeugenol	LG		0,7	0,8	0,5	0,5	0,8	
49	27.52	4-metilsiringol	LS			4,0	6,2	4,4	3,5	
50	27.60	<i>trans</i> -isoeugenol	LG	2,9	6,4	4,0	3,2	2,8	3,1	
51	28.00	NI								2,0
52	28.09	Homovanilina	LG			0,6	0,8	0,7	0,6	
53	28.42	G-CH=C=CH ₂	LG				0,3	0,8	0,5	
54	28.64	G-CH=C=CH ₂	LG				0,2	0,6	0,3	
55	28.88	Acetoguaiacona	LG				0,5	0,4	0,4	0,8
57	28.88	Levoglucosan+4-etilsiringol+guaiacil acetona	C+LS+LG			12,4	9,0	22,5	33,1	66,8
58	31.28	4-vinilsiringol	LS	3,5	14,6	13,6	12,7	9,1	7,4	
59	32.42	4-alilsiringol	LS		2,3	1,9	2,1	1,9	1,5	
61	33.87	<i>cis</i> -4-propenilsiringol	LS		0,8	0,9	1,0	0,7	0,7	
62	34.25	Siringaldeído	LS	5,3	3,9	3,1	3,0	3,9	3,6	1,1
63	34.54	S-CH=C=CH ₂	LS		1,8	1,4	1,1	1,4	0,3	
65	34.76	S-CH=C=CH ₂	LS		0,7	0,8	0,5	0,8		
66	35.29	<i>trans</i> -4-propenilsiringol	LS	10,3	14,8	9,9	8,2	6,5	4,5	
67	35.49	Homosiringaldeído	LS		3,0	1,9	2,2	2,6	2,0	
68	36.32	Acetosiringona	LS		1,3	1,2	1,5	1,7	1,6	
69	36.38	coniferaldeído	LG		1,9	0,5	0,9	0,4	0,7	
70	36.51	Alcool <i>trans</i> -coniferílico	LG		2,5		0,4	0,5	0,3	
71	37.35	<i>cis</i> -siringil acetona	LS	3,6	3,3	2,0	1,4	1,2	0,8	
72	38.59	NI			0,8	0,7	0,9	1,0	0,7	
73	38.76	Propiosiringona	LS		0,9	0,8	0,8	0,6	0,6	
77	43.01	Sinapaldeído	LS	18,8	3,2	1,3	1,6	2,3	2,2	
		% Derivados de carboidratos		31,9	21,1	30,9	29,3	39,7	47,6	85,4
		% Derivados de lignina		44,4	68,8	60,9	65,2	56,2	47,9	7,9

*O número do pico refere-se aos pirogramas da Figura 4.**Origem dos compostos: LG, lignina tipo guaiacila; LS, lignina tipo siringila; C, carboidratos; e LM, derivado modificado da lignina.

Tabela 5 – Compostos identificados na Pi-CG/EM da serragem livre de extrativos de *E. urograndis* e respectivas áreas relativas (%), nas temperaturas de 300 a 600 °C

Pico*	TR	Nome	Origem**	Áreas Relativas (%)						
				300	350	400	450	500	550	600
3	1.81	Ácido acético	C	24,8	8,9	8,8	5,2	5,5	4,8	10,4
4	3.03	(3 <i>H</i>)-furan-2-ona	C			2,7	2,9	2,9	2,0	2,1
5	3.20	NI			2,7					
6	3.30	3-hidroxiopropanal	C			0,3	0,9	1,1	1,4	3,9
7	3.41	(2 <i>H</i>)-furan-3-ona	C				0,8	1,0	0,5	
8	3.50	NI					2,4	2,6	2,6	4,5
9	4.86	2-furaldeído	C			1,0	1,5	1,9	2,0	3,8
11	6.93	NI			2,6	1,2				
12	7.37	NI		10,5						
16	8.06	2,3-diidro-5-metilfuran-2-ona	C			2,4	2,8	2,5	2,7	4,4
17	9.44	NI				1,5	1,1	1,3	0,7	
19	10.83	4-hidroxi-5,6-diidro-(2 <i>H</i>)-piran-2-ona	C	14,8	10,1	7,8	5,5	4,8	3,6	3,0
22	12.18	NI					0,8			
23	14.49	Guaiacol	LG			1,9	2,3	2,1	1,9	1,8
27	18.37	5-hidroxi-2-tetrahidrofuraldeído-3-ona	C				0,3			
28	18.53	4-metilguaiacol	LG			0,8	1,6	1,1	1,0	
30	20.17	NI			2,3	0,8				
31	20.41	NI		4,8						
35	21.29	3-metoxicatecol	LS							3,4
37	22.42	<i>trans</i> -4-propenilfenol	LH							1,3
39	22.97	4-vinilguaiacol	LG		3,3	4,0	3,9	3,4	3,8	3,7
42	24.32	Siringol	LS		2,6	7,2	7,8	7,0	5,6	3,0
43	24.48	Eugenol	LG		1,1	1,0	0,9	0,9	0,9	0,7
46	26.03	NI		3,4						
47	26.09	Vanilina	LG			0,6	0,8	1,3	1,5	1,6
48	26.18	<i>cis</i> -isoeugenol	LG		0,8	0,7	0,6	0,5	0,6	1,0
49	27.52	4-metilsiringol	LS		4,7	4,7	5,7	4,4	3,0	2,7
50	27.60	<i>trans</i> -isoeugenol	LG	4,3		2,7	2,7	2,9	2,8	
51	28.00	NI								
52	28.09	Homovanilina	LG			0,6	0,6	0,7	0,8	
53	28.42	G-CH=C=CH ₂	LG				0,4	0,5	0,2	
54	28.64	G-CH=C=CH ₂	LG				0,2	0,2	1,0	
55	28.88	Acetoguaiacona	LG			0,4	0,7	0,8		1,1
56	29.13	NI							2,1	3,8
57	31.28	Levoglucosan+4-etilsiringol+guaiacol acetona	C+LS+LG		0,8	5,1	4,5	7,2	15,1	29,7
58	31.28	4-vinilsiringol	LS	4,0	11,9	14,2	11,9	10,8	8,8	3,8
59	32.42	4-allsiringol	LS		2,1	2,1	2,3	2,1	1,8	
61	33.87	<i>cis</i> -4-propenilsiringol	LS		0,8	0,8	1,1	0,9	0,8	
62	34.25	Siringaldeído	LS	2,9	4,6	4,1	4,2	4,8	6,7	4,8
63	34.54	S-CH=C=CH ₂	LS	4,0	1,3	1,1	1,2	0,8		
65	34.76	S-CH=C=CH ₂	LS		1,0	0,6	1,0	0,9		
66	35.29	<i>trans</i> -4-propenilsiringol	LS	8,6	12,4	8,4	8,7	7,2	5,3	1,6
67	35.49	Homosiringaldeído	LS		2,0	2,0	2,1	2,7	3,0	
68	36.32	Acetosiringone	LS		1,4	1,8	1,9	2,1	2,8	1,5
69	36.38	Coniferaldeído	LG		4,3	1,4	1,3	1,4	1,7	
70	36.51	Álcool <i>trans</i> -coniferílico	LG		8,6	2,3	1,4	2,2	0,6	
71	37.35	Siringil acetona	LS	3,1	3,7	2,1	1,5	1,3	0,9	
72	38.59	NI			0,7	0,8	1,1	0,8	0,8	
73	38.76	Propiosiringona	LS		0,8	0,7	0,7	0,6	1,0	
75	41.24	Álcool <i>cis</i> -sinapílico	LS					1,1	0,7	
77	43.01	Sinapaldeído	LS	14,9	4,4	1,4	2,7	3,9	4,2	2,2
% Derivados de carboidratos				39,6	19,8	28,1	24,4	26,9	32,1	57,3
% Derivados de lignina				41,8	71,8	67,6	70,2	68,6	61,4	34,2

*O número do pico refere-se aos pirogramas da Figura 4.**Origem dos compostos: LG, lignina tipo guaiacila; LS, lignina tipo siringila; C, carboidratos; e LM, derivado modificado da lignina.

Os extrativos obtidos pela extração da serragem com acetona apresentaram teores iguais a 2,0 e 0,7% para a espécie de *E. grandis* e de *E.urograndis*, respectivamente. Os extrativos em acetona foram analisados por Pi-CG/EM, e os compostos derivados da pirólise classificados como ácidos graxos (AG), álcoois graxos (AL), compostos aromáticos (CA), hidrocarbonetos (H), ésteres graxos (EG) e compostos não-identificados (NI). A Figura 7 ilustra os

pirogramas dos extrativos em acetona de *E. urograndis*. O Anexo F mostra os pirogramas dos extrativos em acetona de *E. grandis*.

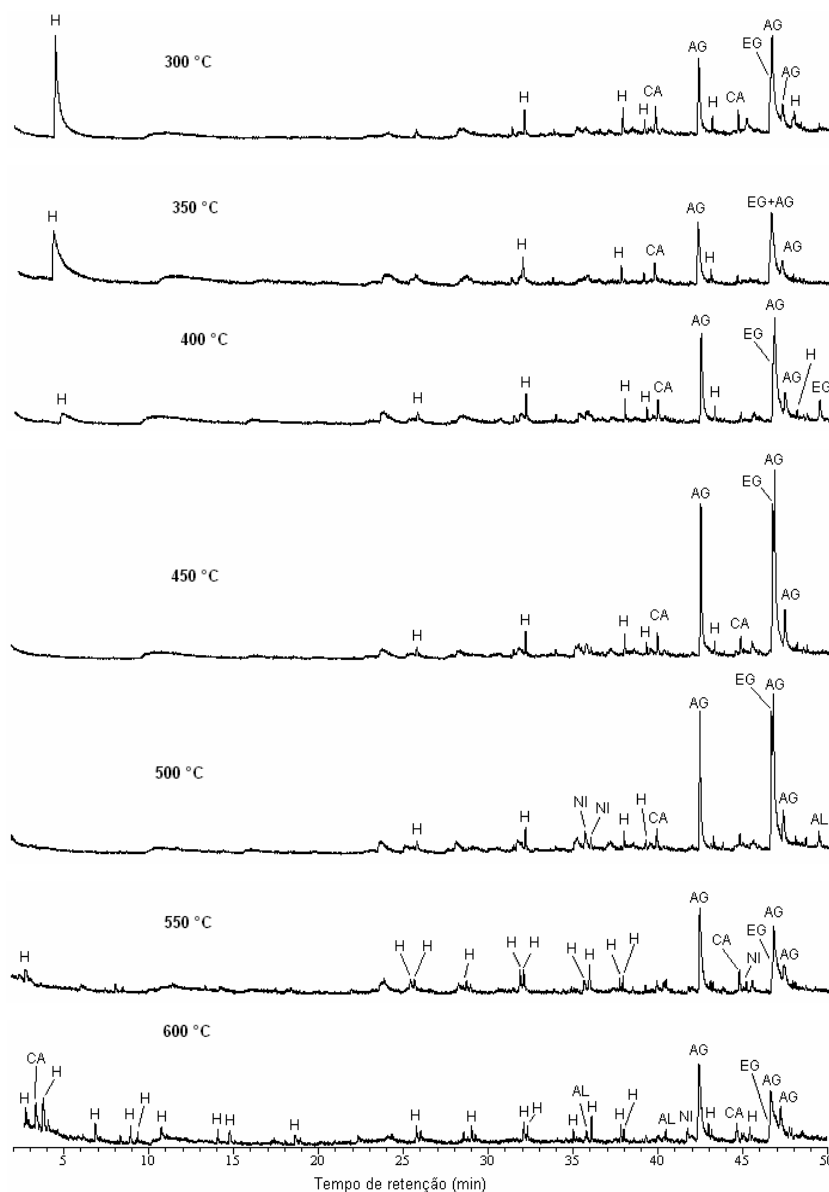


Figura 7 – Pirogramas do extrativo em acetona de *E. urograndis* nas temperaturas de 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600 °C. AG = ácidos graxos, AL = álcoois graxos, CA = compostos aromáticos, H = hidrocarbonetos, EG = ésteres graxos e NI = compostos não-identificados.

Observou-se no extrato em acetona a predominância de hidrocarbonetos e ácidos graxos em quase todos os casos (Tabela 6). Os principais ácidos graxos encontrados foram os ácidos hexadecanóico, octadec-9-enóico e o octadecanóico. Dentre os hidrocarbonetos, foram identificados o heptadecano, octadecano e

eicosano, entre outros. O principal álcool graxo encontrado foi o octadecan-1-ol e o éster graxo foi o octadeca-9,12-dienoato de metila. Alguns compostos aromáticos também foram identificados, como o 2-acetil-1-hidroxi-4-metilbenzeno e o ácido 1,2-benzenodicarboxílico. Entretanto, nenhuma classe desses compostos foi identificada nos pirogramas da serragem. Isso pode ser devido à sobreposição de picos nos pirogramas ou ao baixo teor de extrativo na madeira, por volta de 1 a 4% nas madeiras de folhosas.

Tabela 6 – Constituintes químicos identificados na Pi-CG/EM do extrativo em acetona das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, nas temperaturas de 300 a 600 °C

Constituintes	Área relativa (%) de <i>E. grandis</i>							Área relativa (%) de <i>E. urograndis</i>						
	300	350	400	450	500	550	600	300	350	400	450	500	550	600
Ácidos graxos	42,5	59,6	44,6	75,7	58,0	48,2	49,4	43,2	62,1	56,2	65,5	59,2	57,4	29,1
Álcoois graxos	0	0	0	0	0	5,8	4,3	0	0	0	0	1,0	0	2,7
Compostos aromáticos	2,3	3,4	9,8	2,8	11,6	4,6	1,9	6,6	6,0	3,4	4,8	3,0	2,3	5,1
Hidrocarbonetos	53,9	29,9	13,4	11,7	16,1	13,7	31,5	42,8	16,7	23,5	6,3	5,1	19,3	37,6
Ésteres graxos	0	7,1	32,1	9,5	14,2	27,7	4,2	7,4	11,3	11,8	23,4	22,1	14,2	2,4
Não identificados	1,2	0	0	0	0	0	3,2	0	4,1	5,1	0	8,7	6,8	23,1

O isolamento da lignina pelo método de lignina de madeira moída (MWL) é o mais utilizado para análise da estrutura da lignina, pois ela não sofre grandes transformações químicas, representando, assim, a composição média da lignina da madeira. A sua obtenção foi feita a partir da extração seqüencial com NaOH 1% e acetona. Essas extrações foram realizadas com o objetivo de remover os extrativos e algum outro composto da amostra, com o intuito de evitar a formação de produtos condensados com a lignina durante o procedimento de isolamento. Em seguida, a serragem livre de extrativo foi moída no moinho de bolas juntamente com tolueno e a lignina bruta foi extraída com dioxano/água (95:5). Após a evaporação do solvente a lignina foi submetida a um processo de purificação e deixada sob vácuo em P₂O₅. A lignina (MWL) foi obtida com rendimento de 1,1% do *E. grandis* e 0,9 % do *E. urograndis*, a partir da serragem inicial.

A técnica da Pi-CG/EM foi, então, utilizada na lignina (MWL) com o propósito de observar a influência dos carboidratos na determinação da relação S/G. Na Figura 8, apresentam-se os pirogramas da lignina (MWL) de *E. urograndis*

e o Anexo G de *E. grandis*, obtidos nas várias temperaturas.

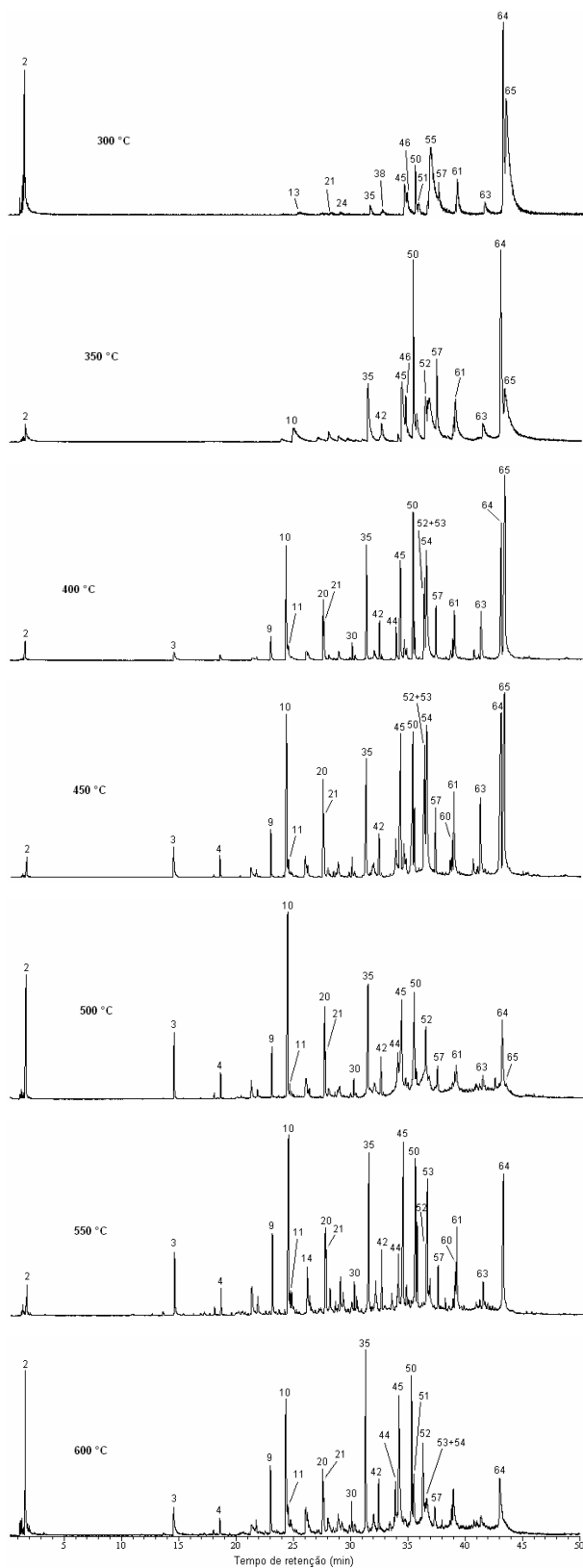


Figura 8 – Pirogramas da lignina (MWL) de *E. urograndis*, nas temperaturas de 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600°C.

Nas Tabelas 7 e 8 listam-se os compostos identificados nos pirogramas de

E. grandis e *E. urograndis*. Os compostos que tiveram as maiores intensidades foram siringol (10), 4-vinilsiringol (35), siringaldeído (45), *trans*-propenilsiringol (50), álcool *trans*-coniferílico (54) e sinapaldeído (64).

Tabela 7 – Compostos identificados na Pi-CG/EM da lignina (MWL) de *E. grandis* e respectivas áreas relativas (%), nas temperaturas de 300 a 600 °C

Pico*	TR	Nome	Origem**	Áreas Relativas (%)						
				300	350	400	450	500	550	600
1	1.33	NI						5,0	11,2	18,7
2	1.89	Ácido acético		21,4	78,8	27,5	10,5	11,2	23,1	17,4
3	14.58	Guaiacol	LG					1,3	1,3	1,5
4	18.55	4-metilguaiacol	LG				1,2	2,3	1,9	1,2
5	20.64	NI								1,3
6	21.32	3-metoxicatecol	LS					1,3	2,0	2,3
7	21.70	4-etilguaiacol	LG				0,3	0,8	1,0	
8	22.65	4-alilfenol	LH							1,5
9	23.05	4-vinilguaiacol	LG		0,6	1,6	1,8	2,0	2,0	1,9
10	24.35	Siringol	LS	2,3	0,5	2,6	3,4	5,5	4,7	3,6
11	24.54	Eugenol	LG	1,0	0,3	0,8	0,7	1,0	0,9	1,3
12	24.76	NI							1,7	2,1
13	25.26	NI								1,0
14	26.04	Vanilina	LG		2,0	4,2	2,9	3,4	3,8	5,3
16	26.26	<i>cis</i> -isoeugenol	LG		0,3	0,5	0,6	0,7	0,7	0,7
17	26.52	NI								0,7
18	26.83	NI								1,1
19	27.11	NI						0,4		0,8
20	27.53	4-metilsiringol	LS		0,1	1,7	6,3	10,1	6,2	2,4
21	27.62	<i>trans</i> -isoeugenol	LG	8,4	1,7	3,9	1,7		1,4	2,1
22	27.74	NI								0,6
23	27.96	Homovanilina	LG			1,2	1,3	1,1	1,2	0,3
24	28.44	G-CH=C=CH ₂	LG		0,5		0,8	0,9		
25	28.63	G-CH=C=CH ₂	LG				0,3	0,9		
26	28.86	Acetoguaiacona	LG			1,5	2,2	2,8	2,9	3,1
27	29.23	NI							0,9	1,8
28	29.38	NI								0,5
29	29.81	NI								1,2
30	30.05	4-etilsiringol	LS				0,8	1,1	1,2	0,7
31	30.25	Guaiacil acetona	LG			0,5	0,5	0,6	0,6	0,5
32	30.41	NI							0,5	0,6
33	30.65	NI								0,7
34	31.03	NI			0,4	0,9	0,4			
35	31.27	4-vinilsiringol	LS	9,2	1,4	5,4	5,8	5,1	4,2	2,0
36	31.55	NI					0,6	0,5		
37	31.77	NI								1,2
38	31.93	G-CO-CH=CH ₂	LG		1,7	2,7	2,5	1,5	0,3	0,8
39	31.98	NI					0,4			
40	32.05	NI				0,6				
41	32.36	NI								1,6
42	32.41	4-alilsiringol	LS		0,7	2,9	2,8	2,9	2,0	
43	32.62	4-propilsiringol	LS				0,2	0,3		
44	33.84	<i>cis</i> -4-propenilsiringol	LS		0,2	1,1	1,8	1,9	1,4	0,7
45	34.23	Siringaldeído	LS	15,3	4,2	12,3	9,5	9,7	8,6	7,1
46	34.55	S-CH=C=CH ₂	LS	11,2	1,3	1,7	1,1	1,0		
48	34.77	S-CH=C=CH ₂	LS			0,6				
49	34.78	NI					0,6	0,5		
50	35.33	<i>trans</i> -4-propenilsiringol	LS	23,4	3,2	11,4	11,1	9,1	5,3	1,9
51	35.44	Homosiringaldeído	LS		0,6	2,2	2,8	1,7	1,9	0,1
52	36.26	Acetosiringona	LS		0,6	4,3	9,1	7,2	5,5	4,8
54	36.60	Álcool <i>trans</i> -coniferílico	LG							
55	36.63	NI					0,9	0,8		
57	37.30	Siringil acetona	LS			2,0	1,9	1,4		
58	38.61	NI					0,9	0,4		
59	38.77	NI				0,9	2,0	1,2		1,0
61	38.90	S-CO-CH=CH ₂	LS		0,6	3,7	5,0	2,2	1,4	1,0
64	42.89	Sinapaldeído	LS	7,9	0,2	1,4	5,3		0,4	1,0

* O número do pico refere-se aos pirogramas no Anexo G. **Origem dos compostos: LG, lignina tipo guaiacila; LS, lignina tipo siringila; e LM, derivado modificado da lignina.

Tabela 8 – Compostos identificados na Pi-CG/EM da lignina (MWL) de *E. urograndis* e respectivas áreas relativas (%), nas temperaturas de 300 a 600 °C

Pico*	TR	Nome	Origem**	Áreas Relativas (%)						
				300	350	400	450	500	550	600
2	1.89	Ácido acético		15,4	1,2	0,8		4,5		5,4
3	14.58	Guaiacol	LG			0,7	1,3	2,0	2,4	1,0
4	18.55	4-metilguaiacol	LG				0,7	0,9	0,8	0,6
6	21.32	3-metoxicatecol	LS				0,6	0,5	1,9	
7	21.70	4-etilguaiacol	LG				0,1		0,7	
9	23.05	4-vinilguaiacol	LG			1,2	1,3	1,9	2,9	3,0
10	24.35	Siringol	LS		2,2	7,3	7,4	10,8	10,2	9,0
11	24.54	Eugenol	LG		1,7	0,5	0,4	0,7	0,8	1,2
12	24.76	NI							0,8	
13	25.26	NI		1,2						
14	26.04	Vanilina	LG			0,7	1,4	1,6	2,5	2,2
15	26.13	NI					0,2	0,5		
16	26.26	<i>cis</i> -isoeugenol	LG				0,3	0,4	0,9	0,8
20	27.53	4-metilsiringol	LS		0,2	2,6	3,5	4,1	3,4	2,8
21	27.62	<i>trans</i> -isoeugenol	LG	0,6	1,0	1,4	1,1	1,9	2,3	2,7
23	27.96	Homovanilina	LG	0,7					0,9	
26	28.86	Acetoguaiacona	LG			0,6	0,6	1,1	1,4	
30	30.05	4-etilsiringol	LS			0,6	0,5	0,7	1,0	1,4
35	31.27	4-vinilsiringol	LS	2,3	7,8	6,4	5,4	7,8	8,4	10,8
38	31.93	G-CO-CH=CH ₂	LG	1,8					1,1	0,7
42	32.41	4-allsiringol	LS		1,4	1,7	1,7	2,3	2,4	2,6
44	33.84	<i>cis</i> -4-propenilsiringol	LS		0,5	1,5	1,2	2,2	2,0	1,7
45	34.23	Siringaldeído	LS	3,5	9,3	6,6	7,5	10,0	11,5	12,1
46	34.55	S-CH=C=CH ₂	LS	0,4	2,3	1,0	1,0			
47	34.61	Álcool <i>cis</i> -coniferílico	LG			0,4	1,0			
48	34.77	S-CH=C=CH ₂	LS			0,6	0,6			
50	35.33	<i>trans</i> -4-propenilsiringol	LS	3,2	11,7	7,5	7,4	8,4	6,6	7,0
51	35.44	Homosiringaldeído	LS	1,7	2,0	2,0	2,3	2,4	3,8	4,5
52	36.26	Acetosiringona	LS	1,0	3,9	3,1	3,1	4,8	3,8	6,7
53	36.42	Coniferaldeído	LG		2,7	3,3	4,6	1,8	6,0	2,1
54	36.60	Álcool <i>trans</i> -coniferílico	LG		7,2	11,0	9,9	4,6	1,0	3,9
55	36.63	NI		20,6					1,2	
56	37.00	NI		1,0						
57	37.30	Siringil acetona	LS	1,5	5,1	2,6	2,5	1,9	2,2	1,8
58	38.61	NI						0,5		
59	38.77	NI			0,3					
60	38.79	Propriosiringona	LS		1,0	0,8	1,0	1,1	1,6	1,0
61	38.90	S-CO-CH=CH ₂	LS	2,7	4,0	2,6	4,3	3,7	4,3	4,4
62	40.63	Álcool diidrosinapílico	LS			0,4	0,7	0,6		
63	41.31	Álcool <i>cis</i> -sinapílico	LS	2,3	2,2	3,4	4,0	2,7	1,9	2,1
64	42.89	Sinapaldeído	LS	19,2	19,8	9,7	10,0	10,2	9,4	7,5
65	43.29	Álcool <i>trans</i> -sinapílico	LS	20,9	12,6	19,0	12,2	3,4		1,3

* O número do pico refere-se aos pirogramas na Figura 7. **Origem dos compostos: LG, lignina tipo guaiacila; LS, lignina tipo siringila; e LM, derivado modificado da lignina.

A lignina de eucalipto (angiosperma) é uma macromolécula tridimensional formada por co-polimerizações de dois álcoois fenilpropanóides (álcool coniferílico e sinapílico). Sabe-se que a despolimerização térmica da lignina produz aldeídos fenólicos. Durante a primeira etapa da pirólise, acredita-se que os álcoois são despolimerizados e termo-oxidados em seus correspondentes aldeídos. De fato, vanilina, homovanilina e coniferaldeído foram identificados como derivados das unidades guaiacil, além de siringaldeído, homosiringaldeído e sinapaldeído, que foram identificados como derivados siringil.

Segundo Nonier et al. (2006), os aldeídos produzem pela termo-oxidação intermediários instáveis, provavelmente ácidos fenólicos, que após sofrerem uma termo-descarboxilação resultam em fenóis voláteis (como exemplo eugenol,

guaiacol, siringol e 4-alilsiringol). Esses fenóis voláteis são convertidos em cetonas fenólicas através de uma termo-oxidação, formando, assim, a acetoguaiacona e acetosiringona.

Os derivados de lignina (MWL) identificados na pirólise mostraram-se muito semelhantes aos derivados de lignina identificados na pirólise das serragens com e sem extrativos. Entretanto, na pirólise da lignina (MWL), além dos 34 compostos identificados nas serragens com e sem extrativo, foram também, identificados mais três compostos derivados da lignina (Figura 9).

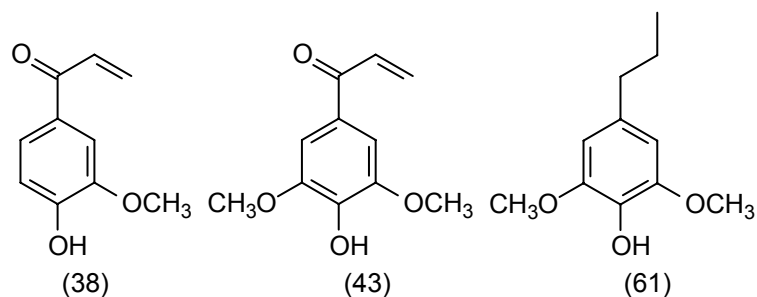


Figura 9 – Três diferentes compostos identificados na pirólise da lignina (MWL) de *E. grandis* e *E. urograndis* nas temperaturas de 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600 °C.

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

A relação S/G foi determinada pelo somatório das áreas relativas de todos os compostos do tipo siringila e do tipo guaiacila. Na Figura 10, mostra-se a relação S/G da serragem, da serragem livre de extrativo e da lignina (MWL) das duas espécies de eucaliptos nas várias condições de temperatura. Os valores da relação S/G obtidos situaram-se entre 18,9 (*E. urograndis*) e 0,8 (*E. grandis*).

Na temperatura de 300 °C foram obtidos os maiores valores da relação S/G. Isso pode ser explicado pelo fato de a lignina siringila não possuir o carbono reativo C5 (Figura 1) disponível para a reação na etapa de polimerização na biossíntese da lignina, o que faz que ela apresente uma estrutura menos condensada e, conseqüentemente, é mais fácil de ser despolimerizada. No entanto, a lignina guaiacila requer maior energia para a ruptura das ligações carbono-carbono das macromoléculas em produtos voláteis, devido ao seu grande

estado de polimerização (MONTIES, 1992).

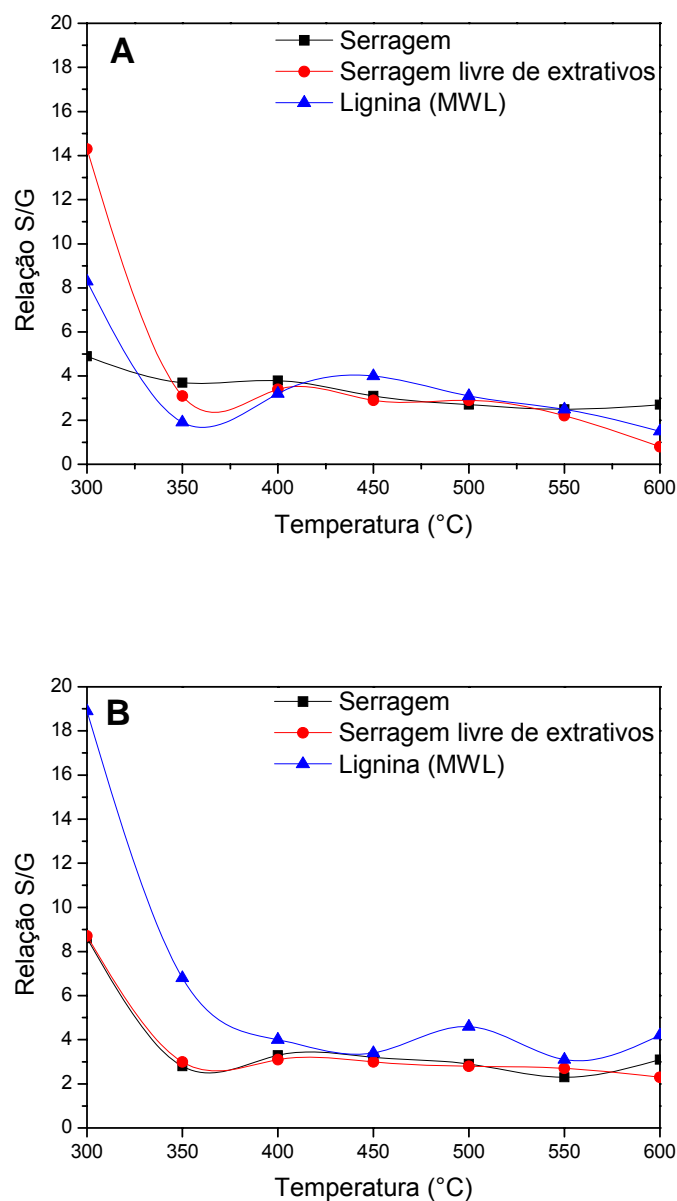


Figura 10 – Relação S/G da serragem, da serragem sem extrativo e da lignina (MWL) de *E. grandis* (A) e *E. urograndis* (B), nas temperaturas de 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600 °C.

Na maioria das temperaturas, as unidades siringila tiveram uma maior área relativa (%) em relação às unidades guaiacila, menos na temperatura de 600 °C para a serragem livre de extrativo de *E. grandis*. De acordo com Nonier et al. (2006), a queda da relação S/G com o aumento da temperatura se deve à repolimerização da lignina após a sua despolimerização durante a pirólise, e essa

repolimerização ocorre principalmente em unidades siringila.

A serragem com e sem extrativos tiveram valores muito próximos da relação S/G nas temperaturas de 400, 450, 500 e 550 °C para a espécie de *E. grandis* e nas temperaturas de 300, 350, 400, 450 e 500 °C para a espécie de *E. urograndis*. A influência dos extrativos na determinação da relação S/G foi pouco evidenciada, visto que na maioria das temperaturas a relação S/G foi a mesma ou muito próxima. Já na comparação entre a relação S/G da lignina (MWL) e da serragem, houve valores próximos somente nas temperaturas de 500 e 550 °C para a espécie de *E. grandis*; 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.

É conhecido que os valores da relação S/G podem variar de 2,0 a 3,2 nos eucaliptos brasileiros (GOMIDE et al., 2005). Todavia, as análises dos pirogramas revelaram variações discrepantes em *E. grandis* e *E. urograndis*. Essas variações da relação S/G são devidas à temperatura da pirólise e também a outras condições da pirólise, que podem alterar as áreas dos picos (ARIAS, 2006; DEMIRBAS, 2004; ERICSSON, 1985). Dentre essas condições estão a quantidade de amostra e a superfície de contato da amostra, entre outros.

Durante a realização deste trabalho, verificou-se que a relação S/G variou drasticamente numa mesma amostra de lignina, devido à variação da quantidade de amostra pirolisada, como mostrado na Figura 11. Esses pirogramas foram obtidos da lignina (MWL) de *E. urograndis* na temperatura de 550 °C. O pirograma **C** foi realizado com aproximadamente 100 µg de lignina (MWL); o pirograma **B** utilizou aproximadamente a metade da quantidade de lignina (MWL) de **C** e o pirograma **A** cerca da metade da quantidade de **B**. Os resultados das relações S/G foram de 23,7 no pirograma **A**, 7,5 para o pirograma **B** e 3,1 no pirograma **C**. Diante dos resultados, foi feito um levantamento bibliográfico na busca de informação sobre a variação da relação S/G em função da quantidade de amostra a ser pirolisada, mas nada foi encontrado até o momento.

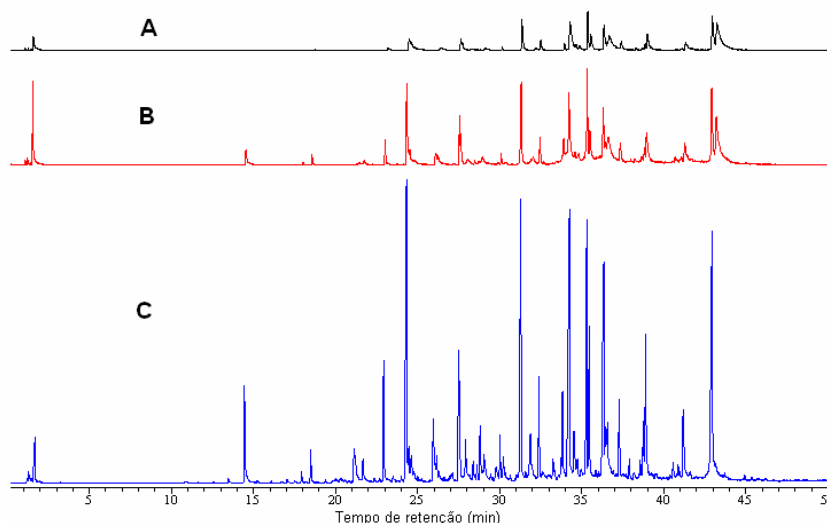


Figura 11 – Pirogramas da lignina de *E. urograndis* em diferentes quantidades de amostra na temperatura de 550 °C. **A:** ~ 25 µg, **B:** ~ 50 µg e **C:** 100 µg.

Além da quantidade de amostra, a temperatura também foi outro fator determinante nas análises. Segundo Ramiah (1970), a pirólise acima de 500 °C garante que os principais compostos lignocelulósicos (lignina, celulose e hemicelulose) da serragem sejam pirolisados. Entretanto, na temperatura de 600 °C foi notada a presença de um composto derivado da modificação da lignina no pirograma da serragem com extrativo de *E. grandis*, alterando, assim, o valor da relação S/G. Já na temperatura de 550 °C não foi verificada a presença de nenhum derivado modificado da lignina, não afetando tanto a relação S/G quanto a temperatura de 600 °C. Diante disso, a temperatura de 550 °C foi considerada a mais adequada para a pirólise da serragem, já que nesta temperatura a madeira é totalmente pirolisada e não ocorrem degradações severas da lignina, como a formação de derivados modificados da lignina.

Os resultados das relações S/G com a pirólise na temperatura de 550 °C e com o método de referência de oxidação por nitrobenzeno foram comparados, e observou-se que a relação S/G na espécie de *E. grandis* foi igual a 2,5 e, a de *E. urograndis*, 2,3, enquanto o método-referência foi de 2,1 e 2,5, respectivamente. Tendo o intuito de obter valores mais próximos da relação S/G da lignina entre os dois métodos utilizaram-se neste trabalho os marcadores de lignina. Segundo o trabalho de Del Rio et al. (2001), a lignina possui alguns compostos considerados marcadores dos derivados de lignina, que podem ser utilizados para a

quantificação da relação S/G da lignina (HERNANDO et al., 2004). Os marcadores de lignina foram utilizados nas serragens de *E. grandis* e *E. urograndis*, na temperatura de 550 °C. Os marcadores de lignina utilizados foram guaiacol, 4-metilguaiacol, 4-vinilguaiacol e *trans*-isoeugenol nas unidades guaiacila; e siringol, 4-metilsiringol, 4-vinilsiringol e *trans*-propenilsiringol nas unidades siringila. Foram obtidos valores de 1,9 no *E. grandis* e 2,4 no *E. urograndis*, nas relações S/G (Tabela 9); e valores muito próximos da relação S/G, obtida pelo método da oxidação por nitrobenzeno, os quais foram 2,1 e 2,5, respectivamente. 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.

Tabela 9 – Relação S/G determinada na Pi-CG/EM serragem de *E. grandis* e *E. urograndis*

Temperatura (°C)	Relação S/G de <i>E. grandis</i>			Relação S/G de <i>E. urograndis</i>		
	Todos*	Marcadores**	Nitrobenzeno***	Todos*	Marcadores**	Nitrobenzeno***
300	4,9	3,9		8,6	4,0	
350	3,7	3,5		2,8	4,6	
400	3,8	3,4		3,3	3,8	
450	3,1	2,4	2,1	3,2	3,0	2,5
500	2,7	2,4		2,9	3,1	
550	2,5	1,9		2,3	2,4	
600	2,7	2,2		3,1	1,3	

Relação S/G, obtida com *todas as unidades siringila e guaiacila derivadas da pirólise da lignina, **com a utilização dos 10 marcadores de derivados de lignina e ***pelo método da oxidação por nitrobenzeno.

Os marcadores de lignina também foram utilizados para a serragem livre de extrativo na temperatura de 550 °C, e os valores obtidos da relação S/G foram de 2,1 em *Eucalyptus grandis* e 2,4 em *Eucalyptus urograndis*, também muito próximos da relação obtida pela oxidação por nitrobenzeno (Tabela 10).

Tabela 10 – Relação S/G determinada na Pi-CG/EM serragem sem extrativo de *E. grandis* e *E. urograndis*

Temperatura (°C)	Relação S/G de <i>E. grandis</i>			Relação S/G de <i>E. urograndis</i>		
	Todos*	Marcadores**	Nitrobenzeno***	Todos*	Marcadores**	Nitrobenzeno***
300	14,3	4,7		8,7	2,9	
350	3,1	3,0		3,0	9,6	
400	3,4	3,0		3,1	3,7	
450	2,9	2,9	2,1	3,0	3,2	2,5
500	2,9	2,8		2,8	3,1	
550	2,2	2,1		2,7	2,4	
600	0,8	0		2,3	2,0	

Relação S/G, obtida com *todas as unidades siringila e guaiacila derivadas da pirólise da lignina, **com a utilização dos 10 marcadores de derivados de lignina e ***pelo método da oxidação por nitrobenzeno.

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 11.

Tabela 11 – Proporção entre as unidades siringila (S): guaiacila (G): *p*-hidroxifenila (H) da serragem com e sem extrativo de *E. grandis* e *E. urograndis* e na lignina (MWL) de *E. grandis*, 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	-

4. Conclusão

Os estudos realizados demonstraram que a técnica de Pi-CG/EM é ferramenta eficiente para a determinação da relação S/G, devido à sua alta sensibilidade. A temperatura de 550 °C mostrou ser a mais adequada para a pirólise da serragem, pois nessa temperatura os principais compostos lignocelulósicos foram totalmente pirolisados e não ocorreram degradações severas, como a formação de derivados modificados da lignina. Com a pirólise da serragem sem extrativo, dos extrativos em acetona e da lignina (MWL), pôde-se notar que os extrativos interferem pouco na determinação da relação S/G da lignina, no entanto os carboidratos demonstraram influenciar mais a determinação da relação S/G.

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, podendo ser utilizada pelas indústrias na determinação da relação S/G em espécies de *Eucalyptus* de maneira mais rápida do que pela oxidação por nitrobenzeno. Entretanto, novos estudos devem ser realizados, para verificar se essa metodologia se aplica também a outras espécies de *Eucalyptus*.

5. Referências

ARIAS, M.E.; POLVILLO, O.; RODRÍGUES, J.; HERNÁNDEZ, M.; GONZÁLEZ-PÉREZ, J.A.; GONZÁLEZ-VILA, F.J. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 77, p. 63-67, 2006.

BILLA, E.; KARKIOS, E.G.; MONTIES, B. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 71-75, 1998.

BJÖRKMAN, A. Studies on finely divided wood. **Svensk Papperstidning**, Stockholm, v. 3, p. 477-485, 1956.

BLASI, C.D.; SIGNORELLI, G.; RUSSO, C.D.; REA, G. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, p. 2216-2224, 1999.

COLLINS, D.J.; PILOTTI, C.A.; WALLIS, A.F.A. **Appita Journal**, v. 43, p. 193-198, 1990.

DEL RIO, J.C.; GUTIÉRREZ, A.; ROMERO, J.; MARTÍNEZ, M.J.; MARTÍNEZ, A.T. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 58-59, p. 425-439, 2001.

DEL RIO, J.C.; GUTIÉRREZ, A.; HERNANDO, M.; LANDIN, P.; ROMERO, J.; MARTÍNEZ, A. T. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 74, p. 104-109, 2005.

DEMIRBAS, A. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 72, p. 243-248, 2004.

ERICSSON, I. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 8, p. 73-86, 1985.

GALLETTE, G.C.; BOCCHINI, P. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 9, p. 815-826, 1995.

GOMIDE, J.L.; DEMUNER, B.J. **O Papel**, v. 47, p. 36-38, 1986.

GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J.L.; OLIVEIRA, R.C.; SILVA, C.M. **Revista Árvore**, v. 29, p. 129-137, 2005.

GOLDSCHMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. (Eds.). **Lignins: occurrence, formation, structure and reactions**, [S.l.] John Wiley & Sons, 1971. Cap. 6.

GUTIÉRREZ, A.; RODRÍGUEZ, I.M.; DEL RIO, J.C. **Journal of Agriculture and food chemistry**, v. 54, p. 2138-2144, 2006.

GUTIÉRREZ, A.; RODRÍGUEZ, I.M.; DEL RIO, J.C. **Journal of Agriculture and food chemistry**, v. 52, p. 4764-4773, 2004.

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.; RODRÍGUES, I.M.; ROMERO, J.; MARTÍNEZ, M.J.; MARTÍNEZ, A.T. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 74, p. 116-122, 2005.

LI, S.G.; XU, S.P.; LIU, S.Q.; YANG, C.; LU, Q.H. **Fuel Processing Technology**, v. 85, p. 1201-1211, 2004.

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.

MONTIES, B. In: GUIMBERTEAU, G. (Eds.). **Le bois et la qualité des vins et des eau-de-vie**. Bordeaux: Vigne et vin Publications Internationales, 1992. p. 59.

NONIER, M.F.; VIVAS, N.; VIVAS DE GAULEJAC, N.; ABSALON, C.; SOULIÉ, Ph.; FOUQUET, E. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 75, p. 181-193, 2006.

RALPH, J.; HATFIELD, R.D. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 39, p. 1426-1437, 1991.

RAMIAH, M.V. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 14, p. 1323-1337, 1970.

RODRIGUES, J.; MEIER, D.; FAIX, O.; PEREIRA, H. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 48, p. 121-128, 1999.

RODRIGUES, J.; GRAÇA, J.; PEREIRA, H. **Journal of Analytical and Applied**

Pyrolysis, v. 58-59, p. 481-489, 2001.

SARKANEN, K.V.; HERGERT, H.L. **Lignins: occurrence, formation, structure and reaction**. New York: Wiley, 1971.

TSUTSUMI, Y.; KONDO, R.; SAKAI, K.; IMAMURA, H. **Holzforschung**, v. 49, p. 423-428, 1995.

WALLIS, A.F.A.; WEARNE, R.H.; WRIGHT, P.J. **Appita Journal**, v. 49, p. 427-432, 1996.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; ZHENG, C.; LU, D.H.; LIANG, D.T. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 388-393, 2006.

YOKOI, H.; NAKASE, T.; ISHIDA, Y.; OHTANI, H.; TSUGE, S.; SONODA, T.; ONA, T. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 57, p. 145-152, 2001.

Conclusão Geral

Os estudos realizados evidenciaram que a técnica de Pi-CG/EM é ferramenta eficiente para a determinação da relação S/G, devido a sua alta sensibilidade. A temperatura de 550 °C mostrou ser a mais adequada para a pirólise da serragem, pois nessa temperatura os principais compostos lignocelulósicos foram totalmente pirolisados e não ocorreram degradações severas, como a formação de derivados modificados da lignina. Com a pirólise da serragem sem extrativo, dos extrativos em acetona e da lignina (MWL), pôde-se notar que os extrativos interferem pouco na determinação da relação S/G da lignina, no entanto os carboidratos demonstraram influenciar mais a determinação da relação S/G.

A metodologia empregada neste trabalho mostrou-se eficaz na determinação da relação S/G, visto que as utilizações dos marcadores dos derivados de lignina (guaiacol, 4-metilguaiacol, 4-vinilguaiacol e *trans*-isoeugenol, siringol, 4-etilsiringol, 4-vinilsiringol e *trans*-propenilsiringol) apresentaram-se úteis no cálculo da relação S/G na temperatura de 550 °C, permitindo às indústrias a determinação da relação S/G em espécies de *Eucalyptus* de maneira mais rápida do que pela oxidação por nitrobenzeno. Entretanto, novos estudos precisam ser realizados, para verificar se essa metodologia se aplica também a outras espécies de *Eucalyptus*.

ANEXOS

ANEXO A

CROMATOGRAMAS DE CLAE DAS AMOSTRAS OXIDADAS POR NITROBENZENO DE *E. grandis* E *E. urograndis*

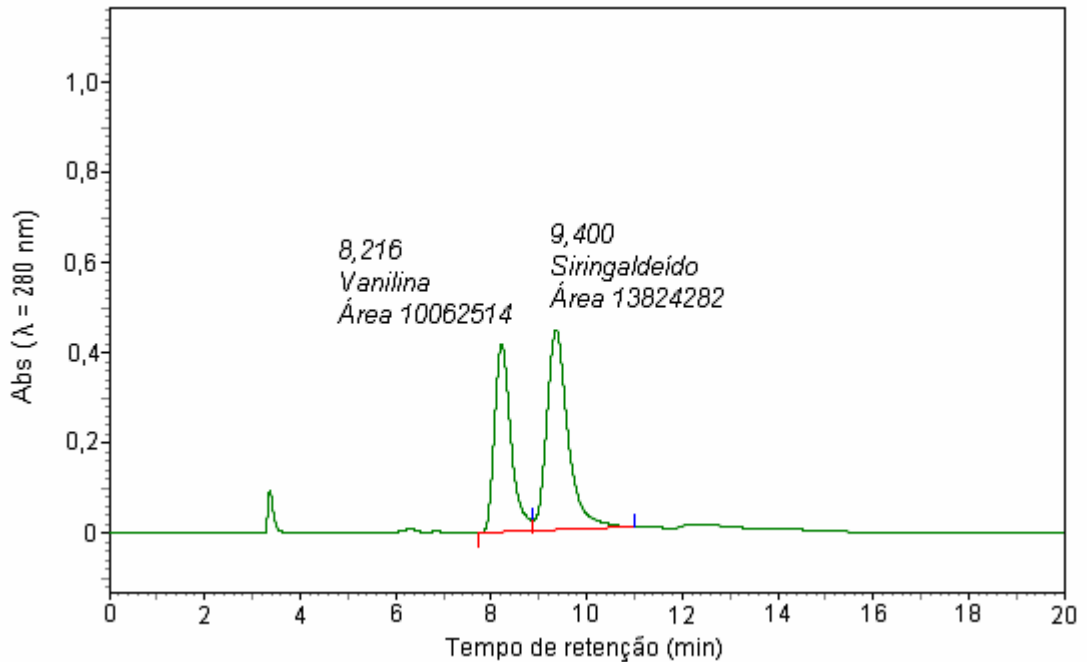


Figura 1A.1 – Cromatogramas de CLAE das amostras oxidadas por nitrobenzeno de *E. grandis* (repetição 1).

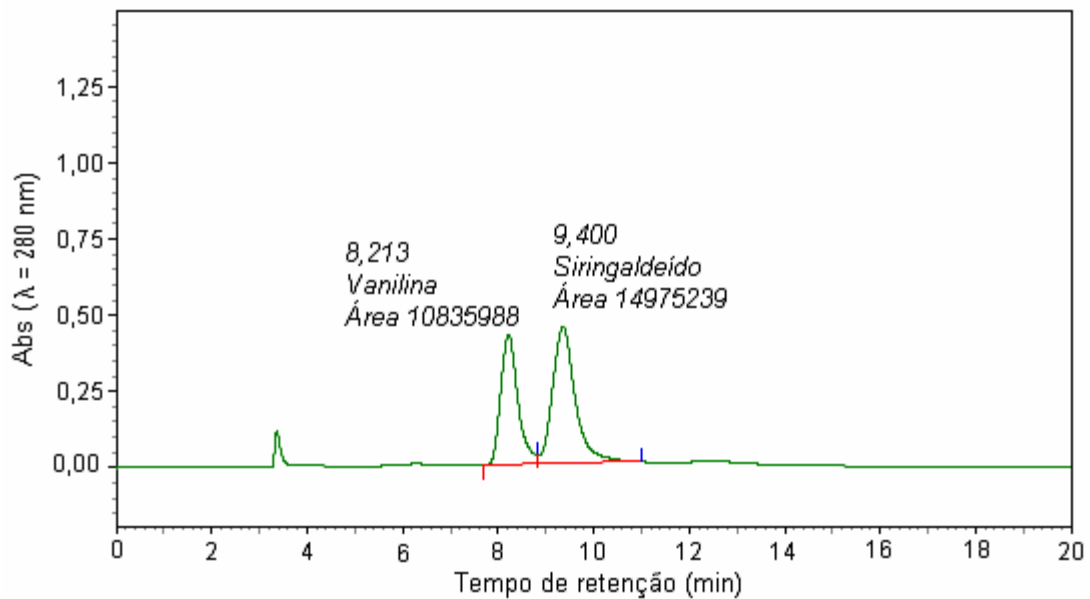


Figura 1A.2 - Cromatogramas de CLAE das amostras oxidadas por nitrobenzeno de *E. grandis* (repetição 2).

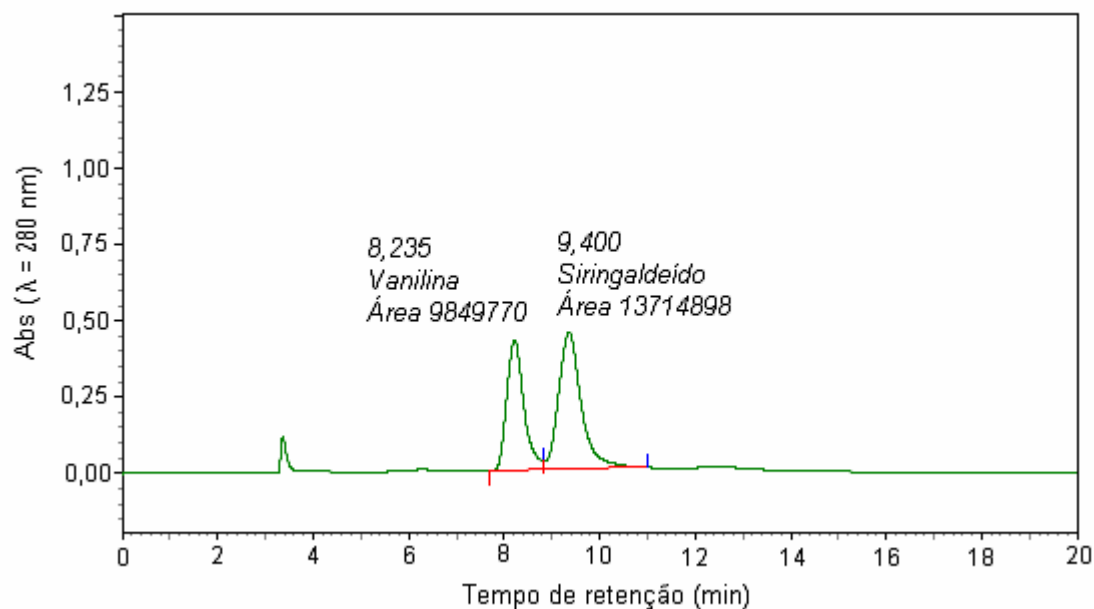


Figura 1A.3 – Cromatogramas de CLAE das amostras oxidadas por nitrobenzeno de *E. grandis* (repetição 3).

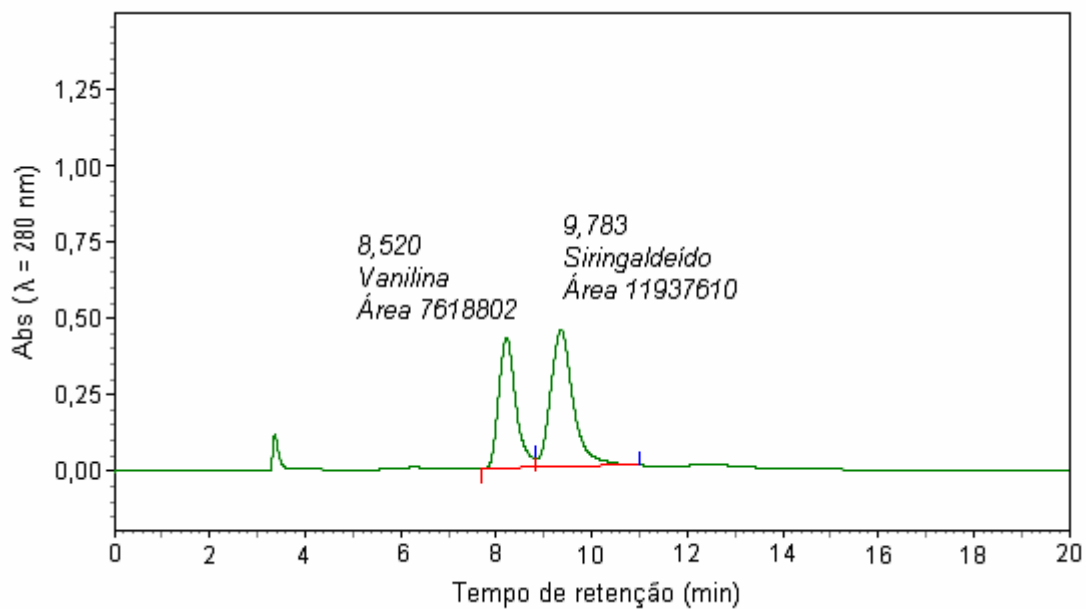


Figura 2A.1 – Cromatogramas de CLAE das amostras oxidadas por nitrobenzeno de *E. urograndis* (repetição 1).

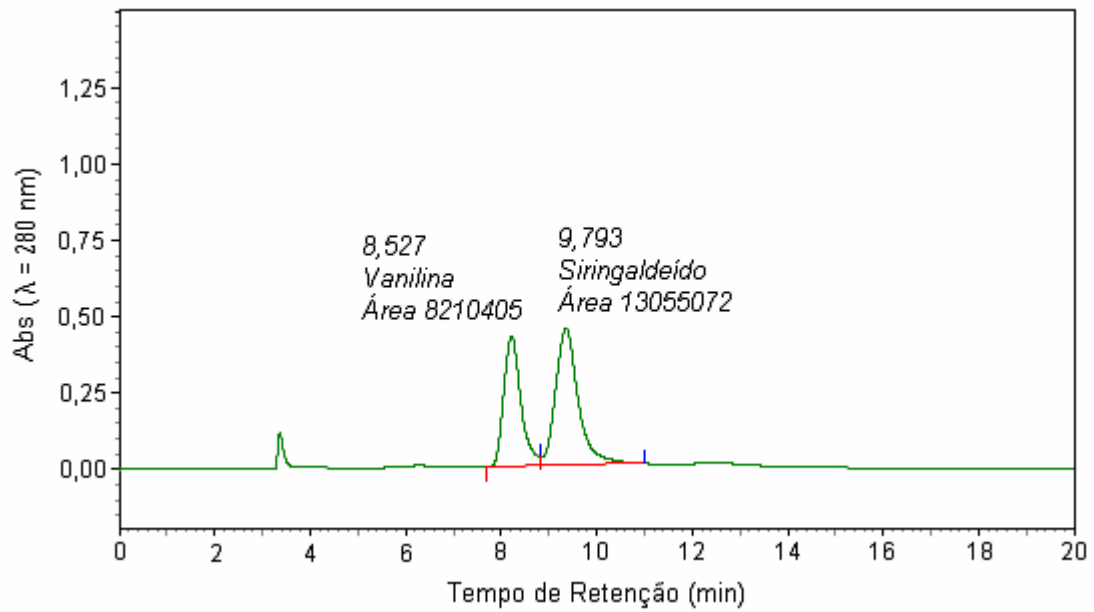


Figura 2A.2 – Cromatogramas de CLAE das amostras oxidadas por nitrobenzeno de *E. urograndis* (repetição 2).

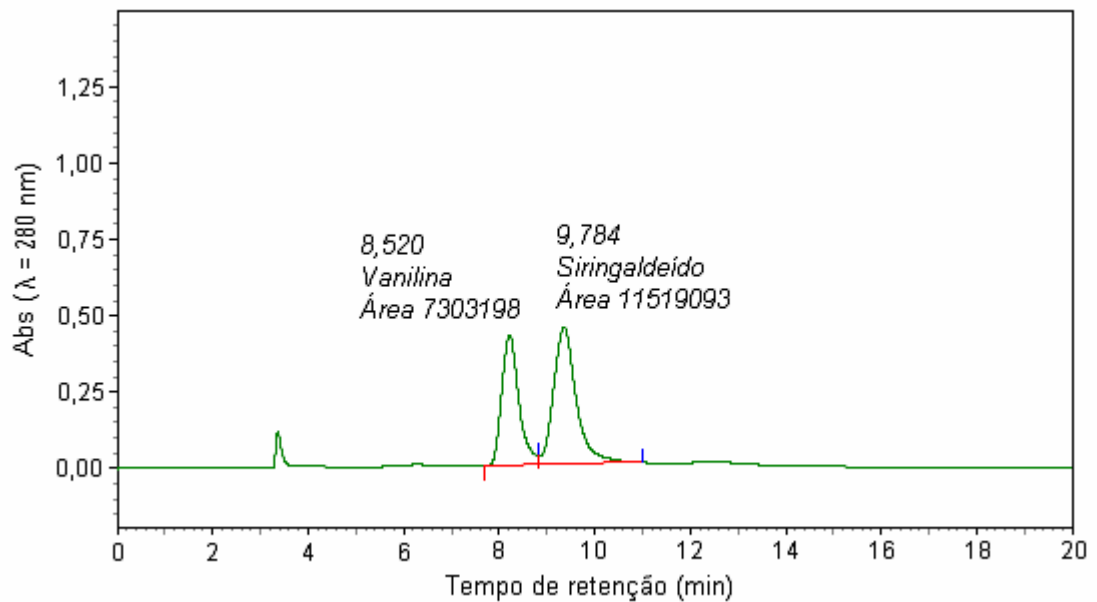


Figura 2A.3 – Cromatogramas de CLAE das amostras oxidadas por nitrobenzeno de *E. urograndis* (repetição 3).

ANEXO B

CURVAS DE CALIBRAÇÃO DA VANILINA E DO SIRINGALDEÍDO

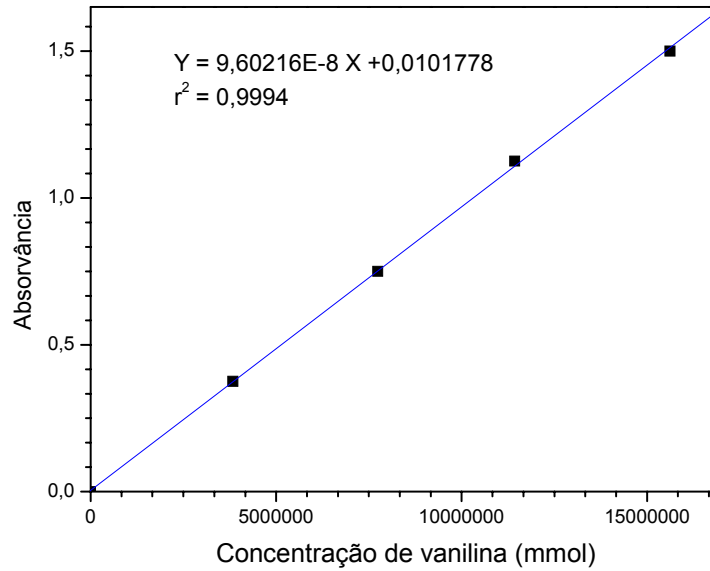


Figura 1B – Curva de calibração da vanilina nas concentrações de 0,375; 0,75; 0,125 e 1,5 mmol/L.

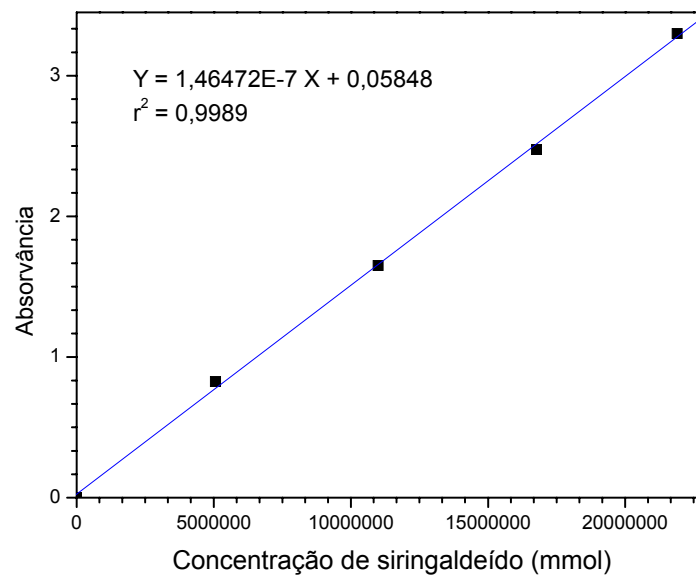


Figura 2B – Curva de calibração da siringaldeído nas concentrações de 0,825; 1,65; 2,475; e 3,3 mmol/L.

ANEXO C

ESPECTROS NO INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS DE LIGNINA (MWL) E EXTRATIVO EM ACETONA

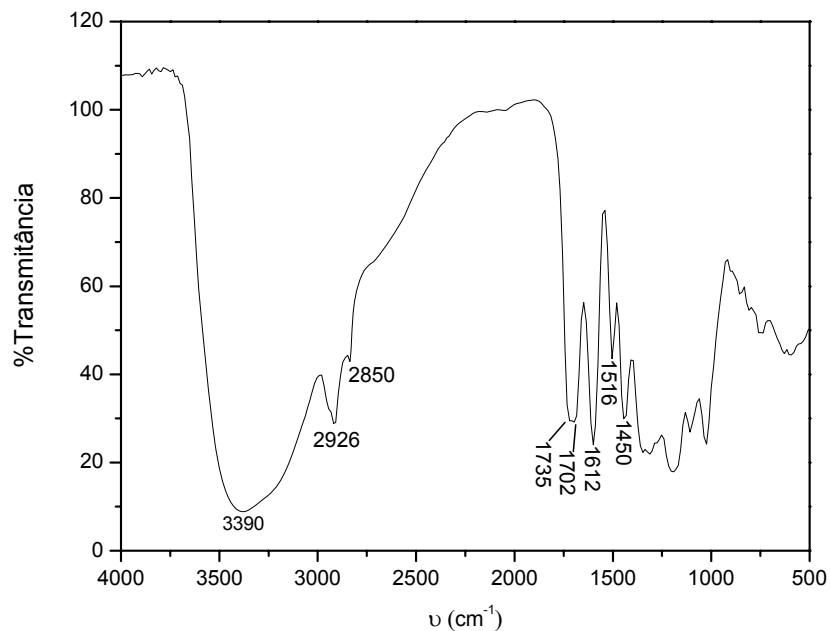


Figura 1C – Espectros no infravermelho (KBr) do extrativo de *E. grandis*.

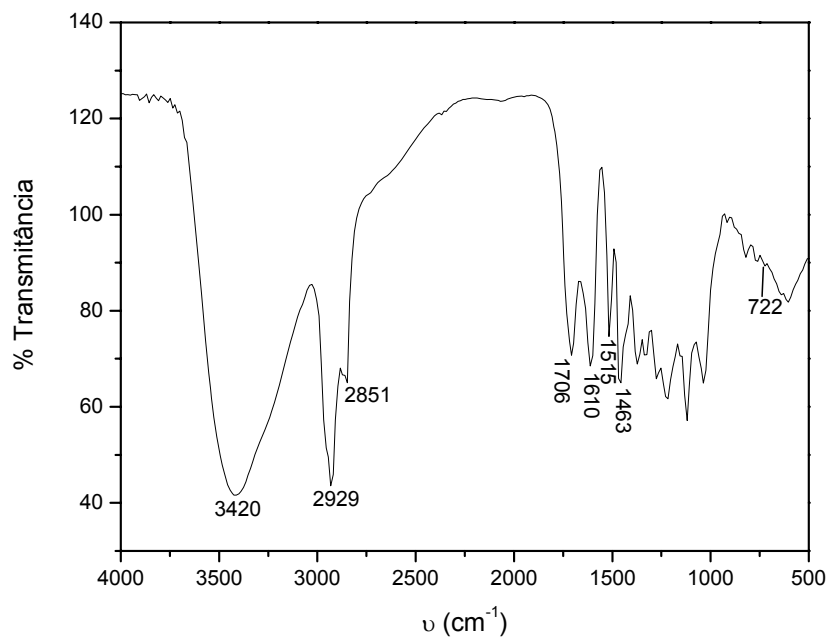


Figura 2C – Espectros no infravermelho (KBr) do extrativo de *E. urograndis*.

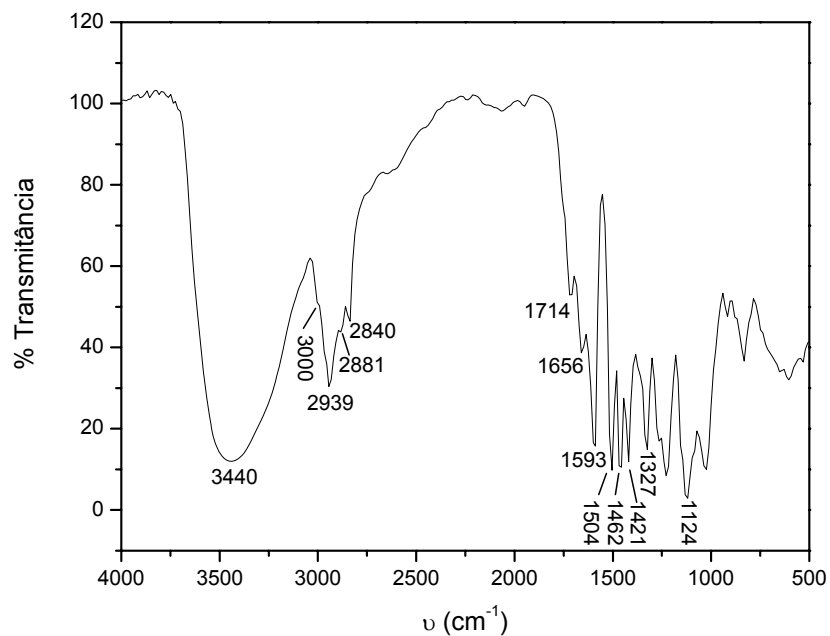


Figura 3C – Espectros no infravermelho (KBr) da lignina (MWL) de *E. grandis*.

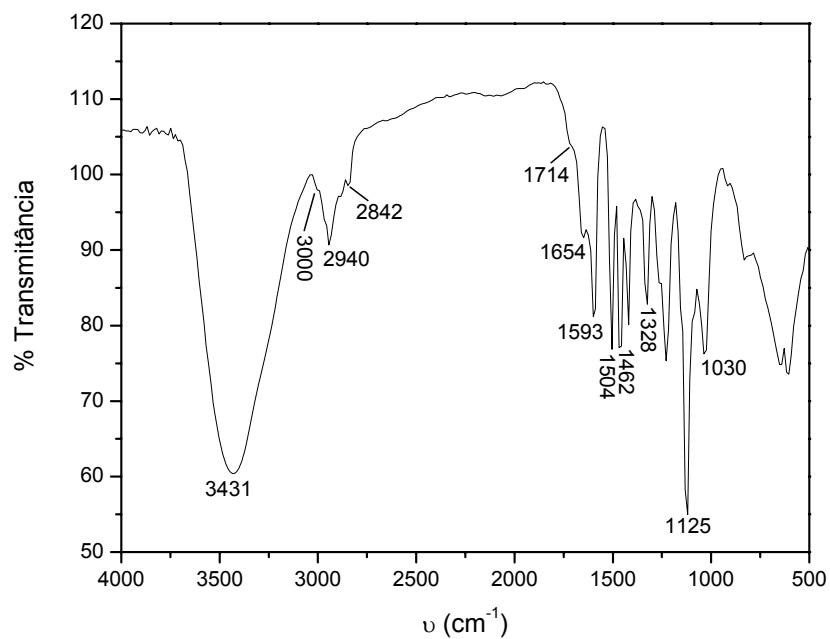


Figura 4C – Espectros no infravermelho (KBr) da lignina (MWL) de *E. urograndis*.

ANEXO D

PIROGRAMAS DA SERRAGEM DE *Eucalyptus urograndis*

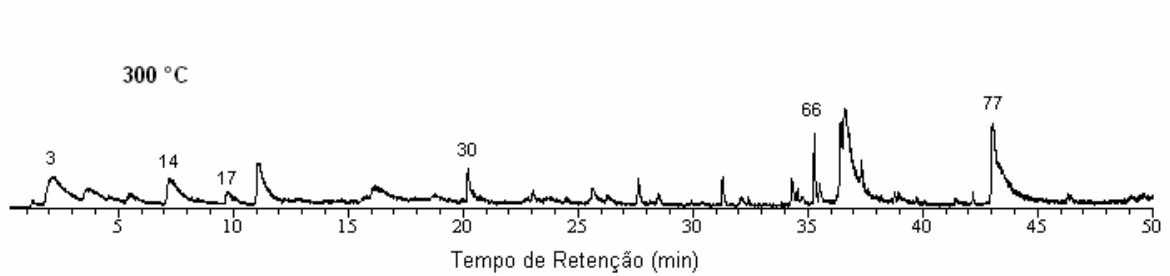


Figura 1D – Pirograma da serragem de *E. urograndis*, na temperatura de 300 °C.

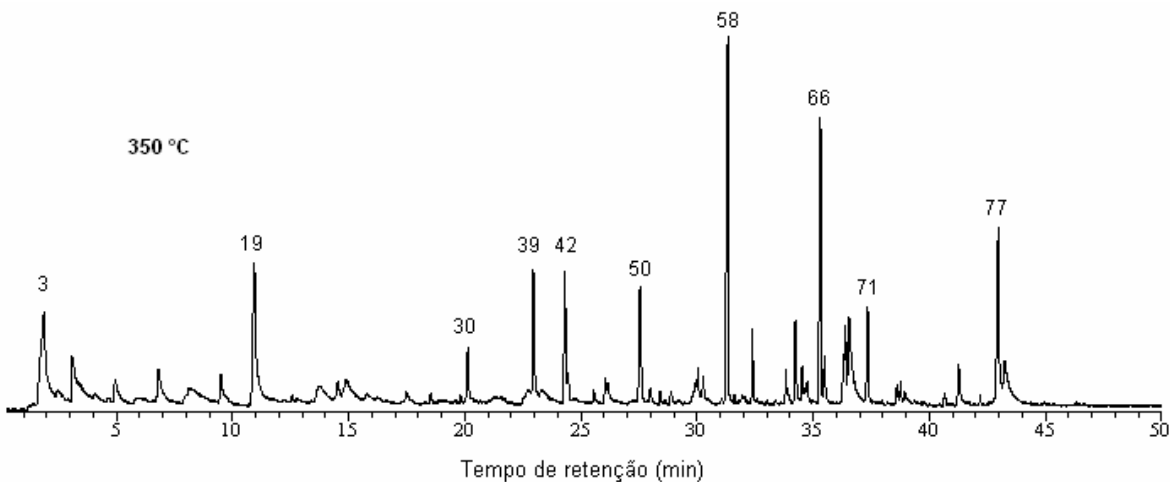


Figura 2D – Pirograma da serragem de *E. urograndis*, na temperatura de 350 °C.

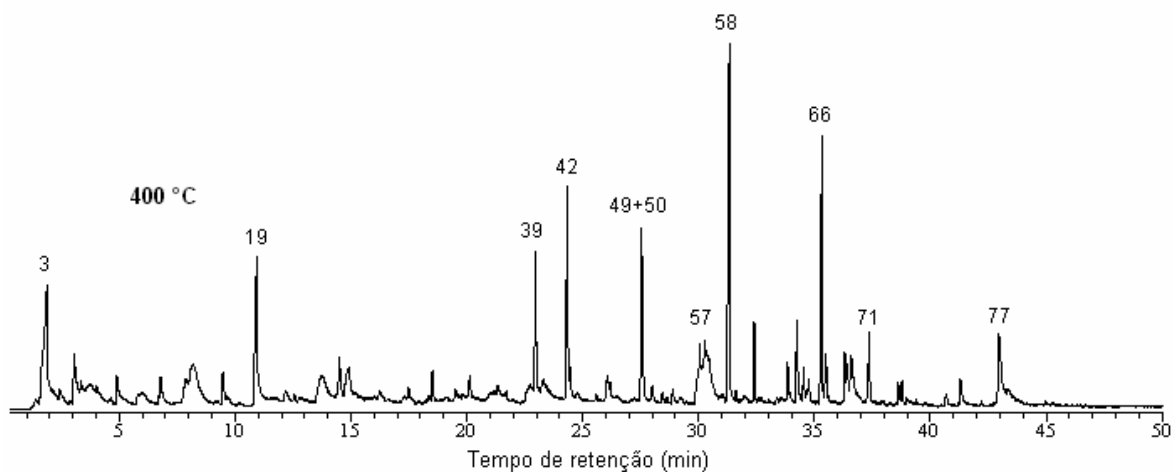


Figura 3D – Pirograma da serragem de *E. urograndis*, na temperatura de 400 °C.

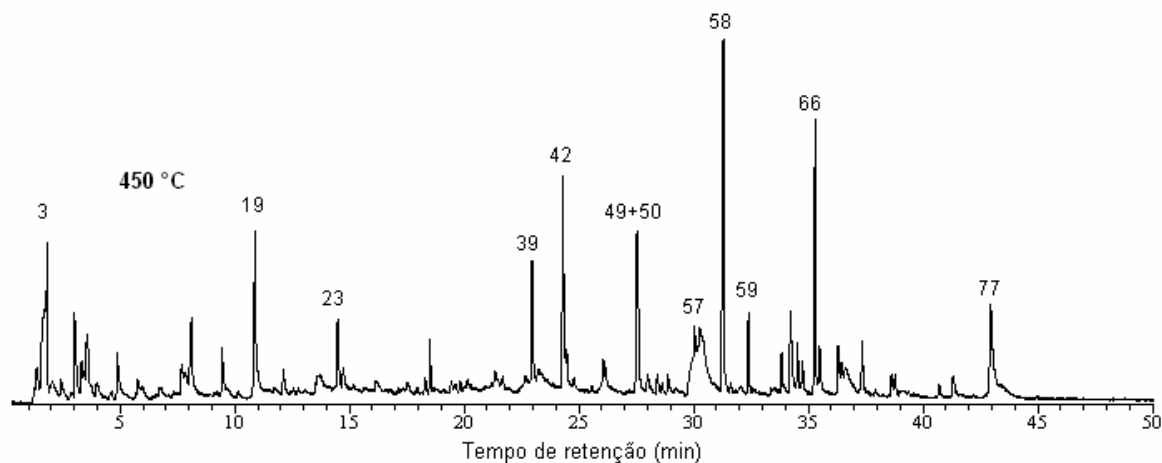


Figura 4D – Pirograma da serragem de *E. urograndis*, na temperatura de 450 °C.

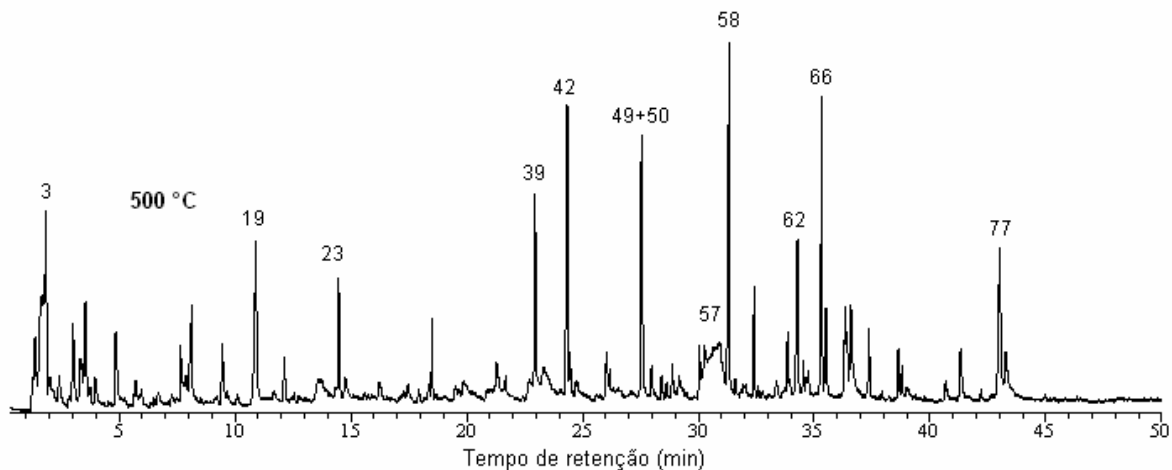


Figura 5D – Pirograma da serragem de *E. urograndis*, na temperatura de 500 °C.

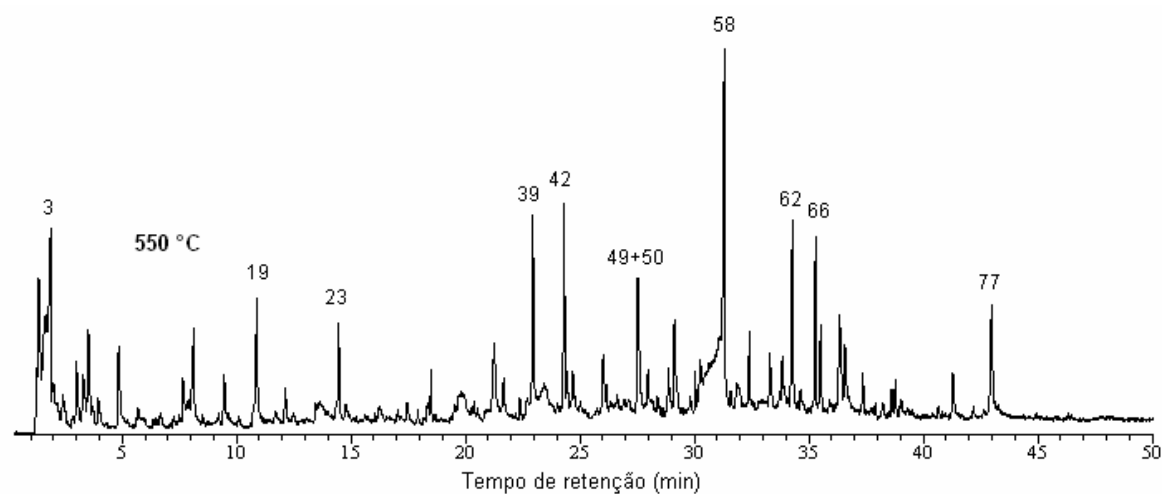


Figura 6D – Pirograma da serragem de *E. urograndis*, na temperatura de 550 °C.

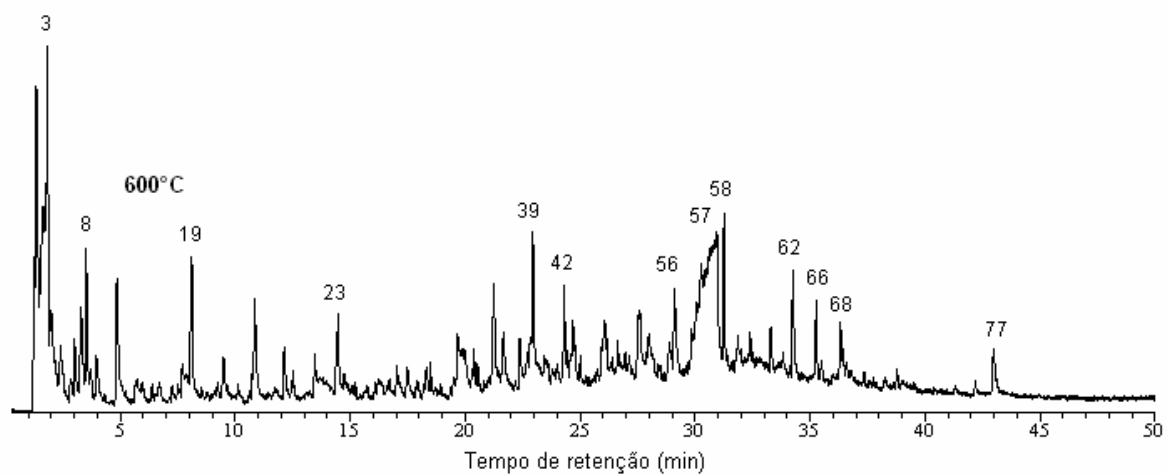


Figura 7D – Pirograma da serragem de *E. urograndis*, na temperatura de 600 °C.

ANEXO E

PIROGRAMAS DA SERRAGEM LIVRE DE EXTRATIVO DE *Eucalyptus urograndis*



Figura 1E – Piograma da serragem livre de extrativo de *E. urograndis*, na temperatura de 300 °C.

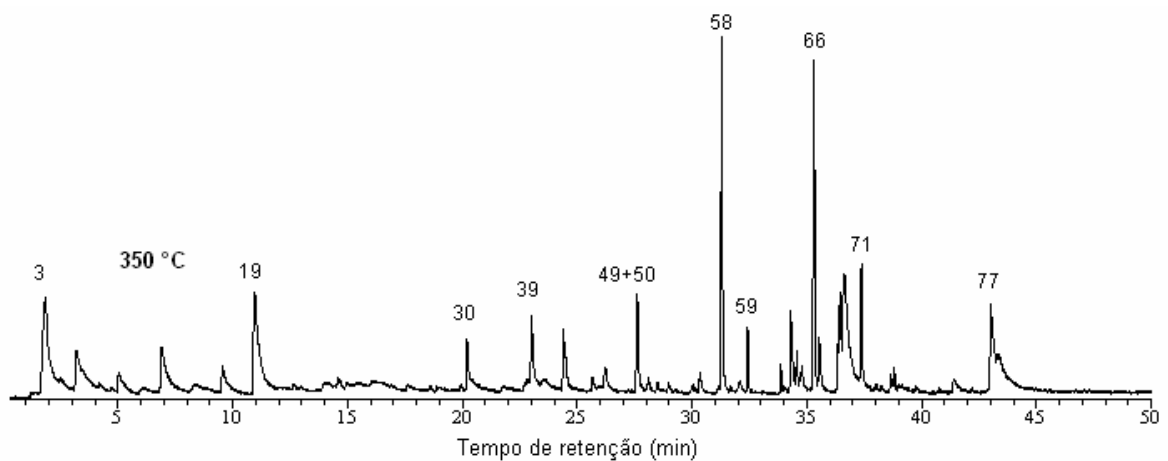


Figura 2E – Piograma da serragem livre de extrativo de *E. urograndis*, na temperatura de 350 °C.

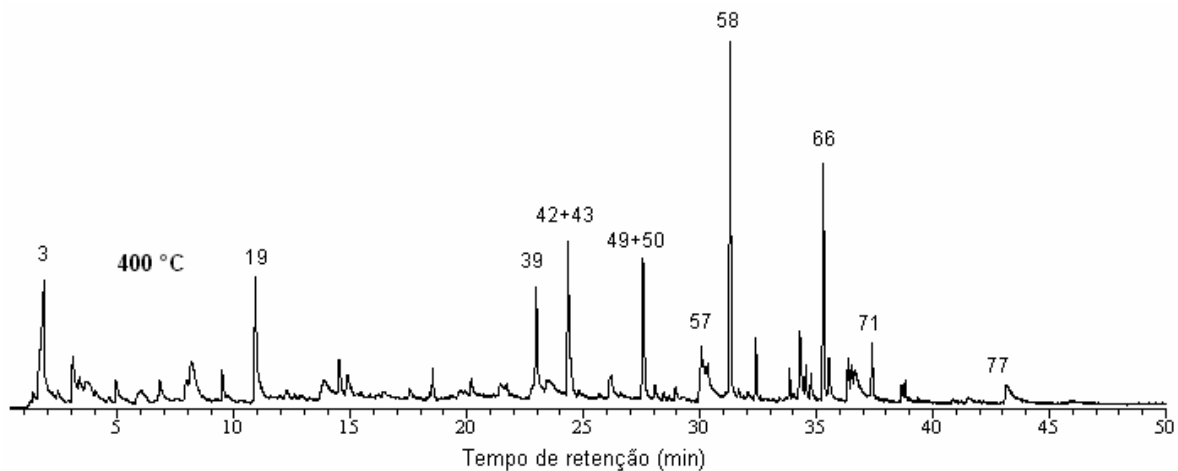


Figura 3E – Piograma da serragem livre de extrativo de *E. urograndis*, na temperatura de 400 °C.

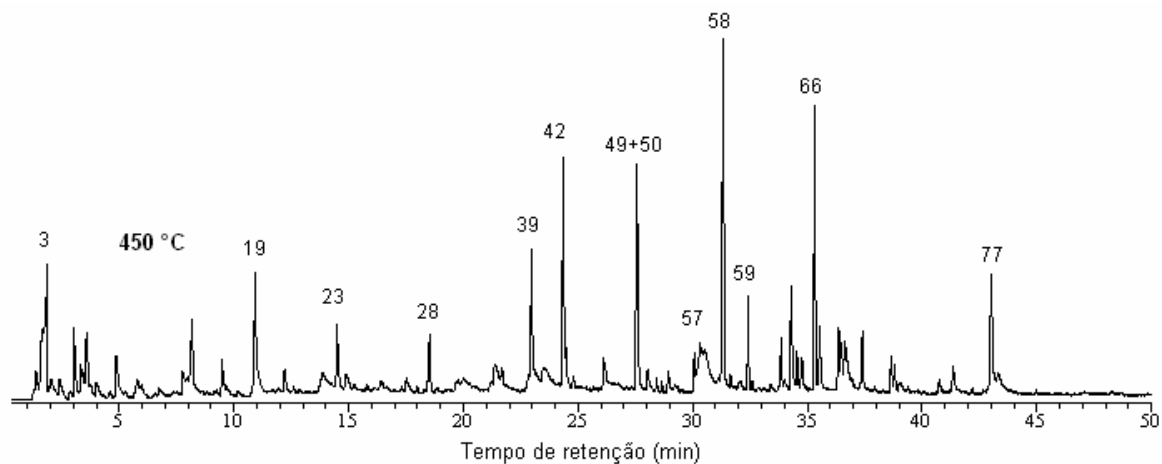


Figura 4E – Piograma da serragem livre de extrativo de *E. urograndis*, na temperatura de 450 °C.

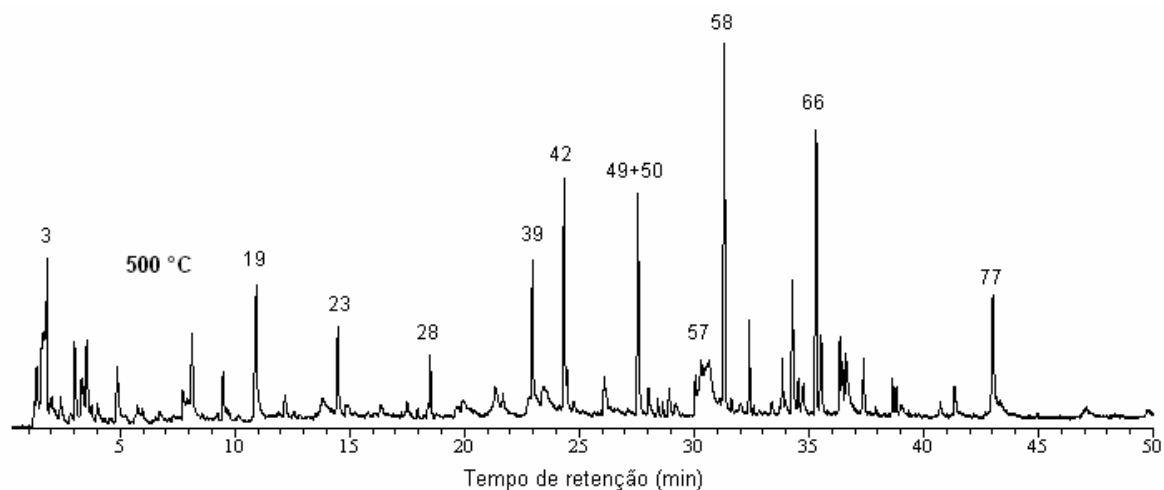


Figura 5E – Piograma da serragem livre de extrativo de *E. urograndis*, na temperatura de 500 °C.

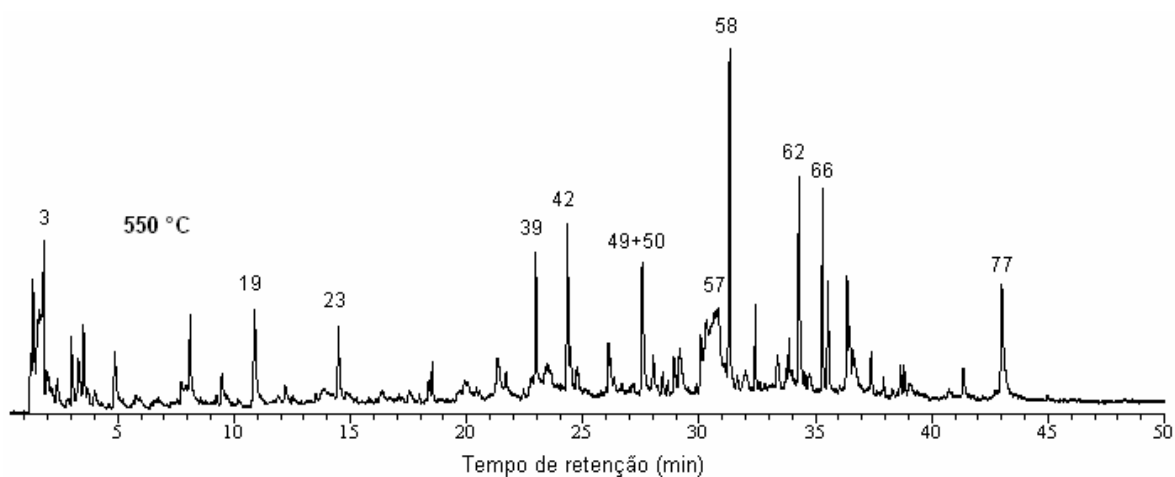


Figura 6E – Piograma da serragem livre de extrativo de *E. urograndis*, na temperatura de 550 °C.

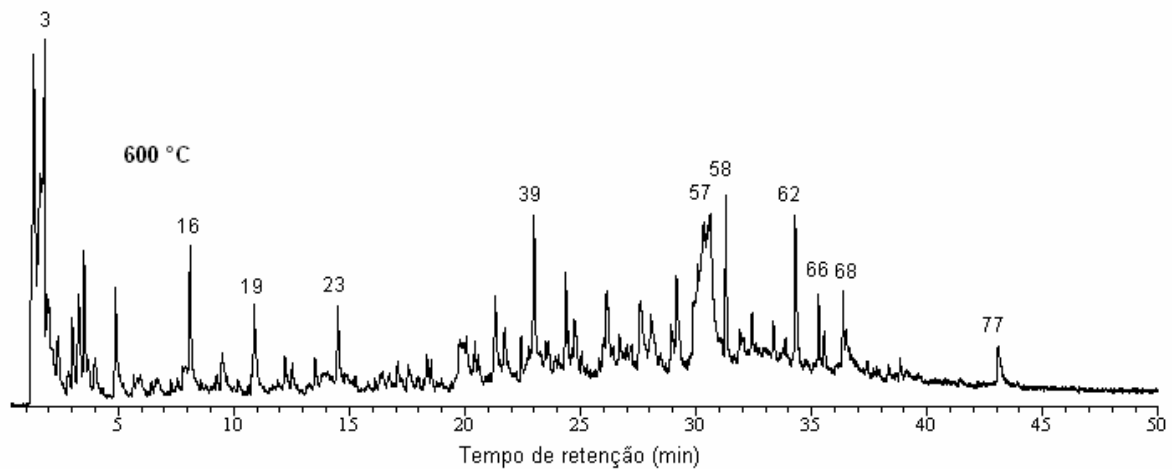


Figura 7E – Pirograma da serragem livre de extrativo de *E. urograndis*, na temperatura de 600 °C.

ANEXO F

PIROGRAMAS DO EXTRATIVO EM ACETONA DE *Eucalyptus grandis*

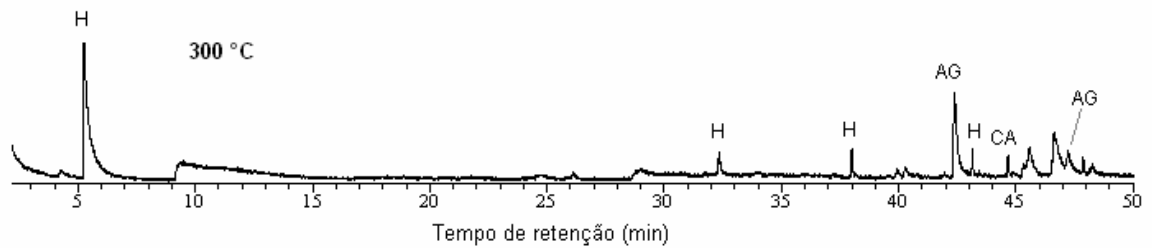


Figura 1F – Pirograma do extrativo em acetona de *E. grandis*, na temperatura de 300 °C.

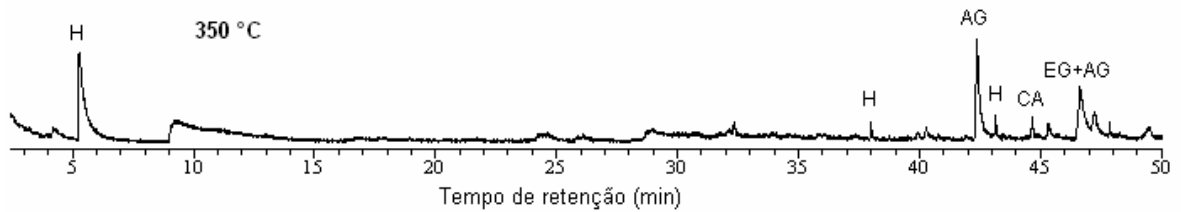


Figura 2F – Pirograma do extrativo em acetona de *E. grandis*, na temperatura de 350 °C.

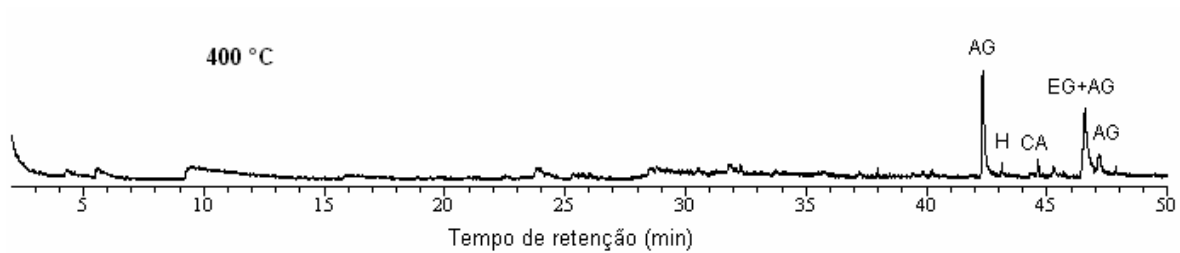


Figura 3F – Pirograma do extrativo em acetona de *E. grandis*, na temperatura de 400 °C.

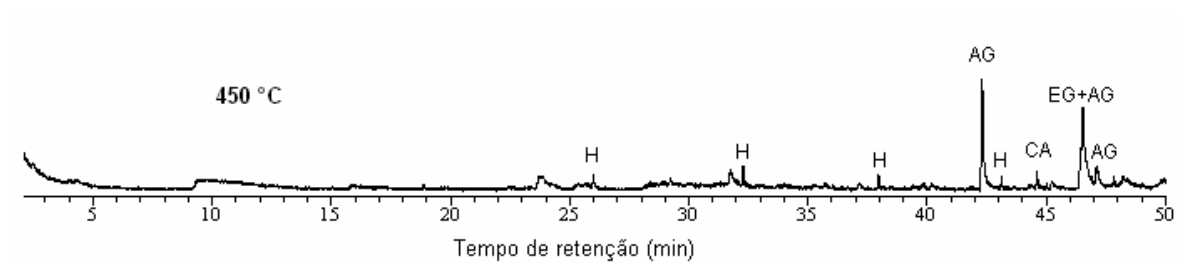


Figura 4F – Pirograma do extrativo em acetona de *E. grandis*, na temperatura de 450 °C.

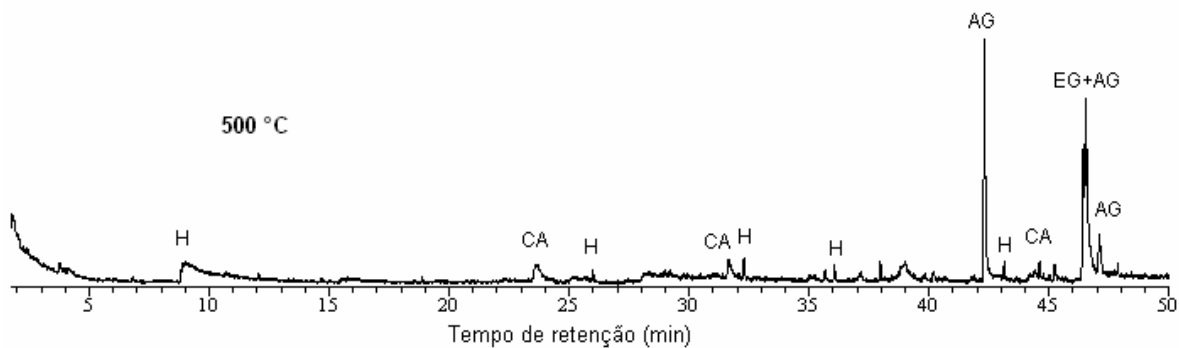


Figura 5F – Pirograma do extrativo em acetona de *E. grandis*, na temperatura de 500 °C.

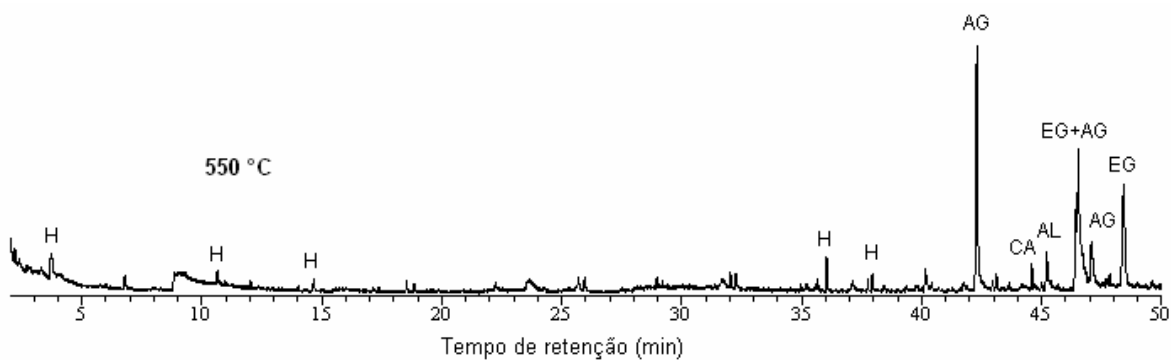


Figura 6F – Pirograma do extrativo em acetona de *E. grandis*, na temperatura de 550 °C.

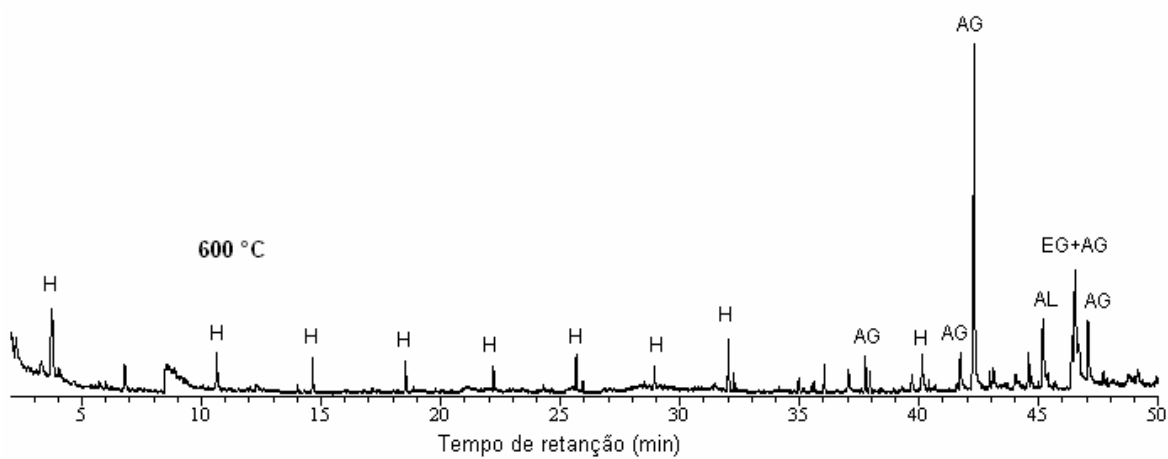


Figura 7F – Pirograma do extrativo em acetona de *E. grandis*, na temperatura de 600 °C.

ANEXO G

PIROGRAMAS DA LIGNINA (MWL) DE *Eucalyptus grandis*

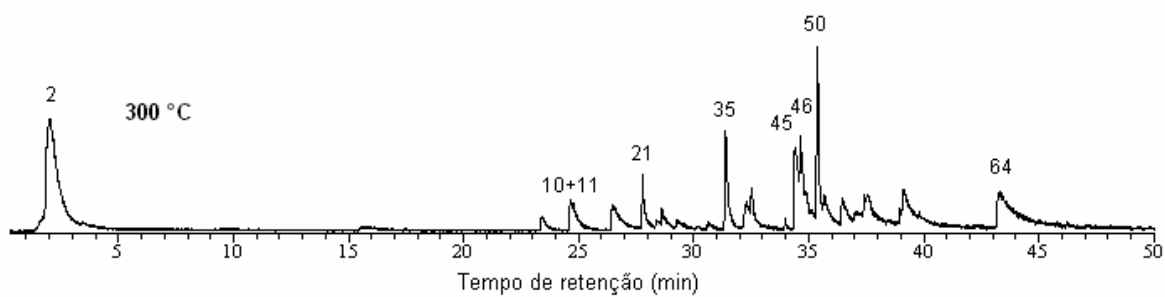


Figura 1G – Pirograma da lignina (MWL) de *E. grandis* , na temperatura de 300 °C.

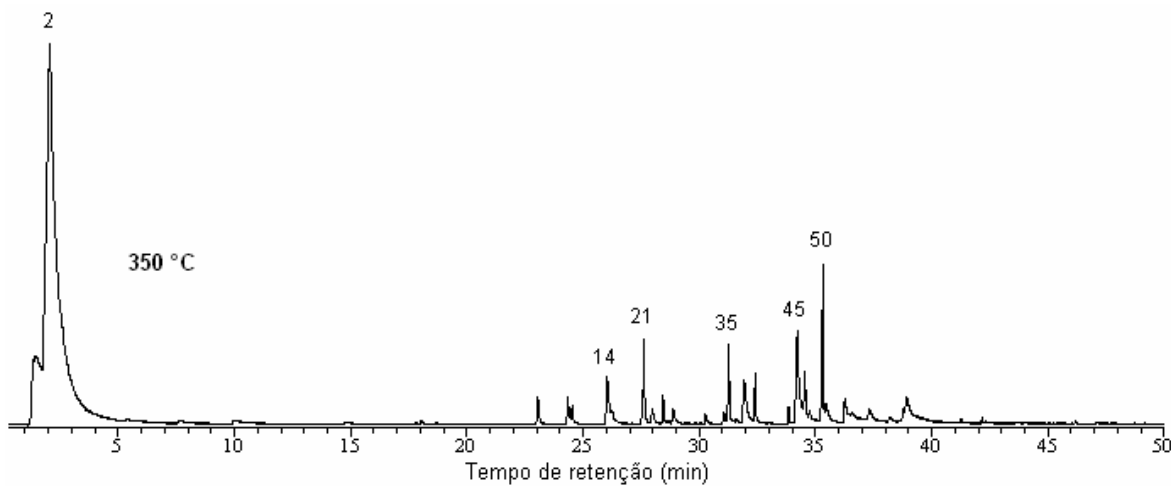


Figura 2G – Pirograma da lignina (MWL) de *E. grandis* , na temperatura de 350 °C.

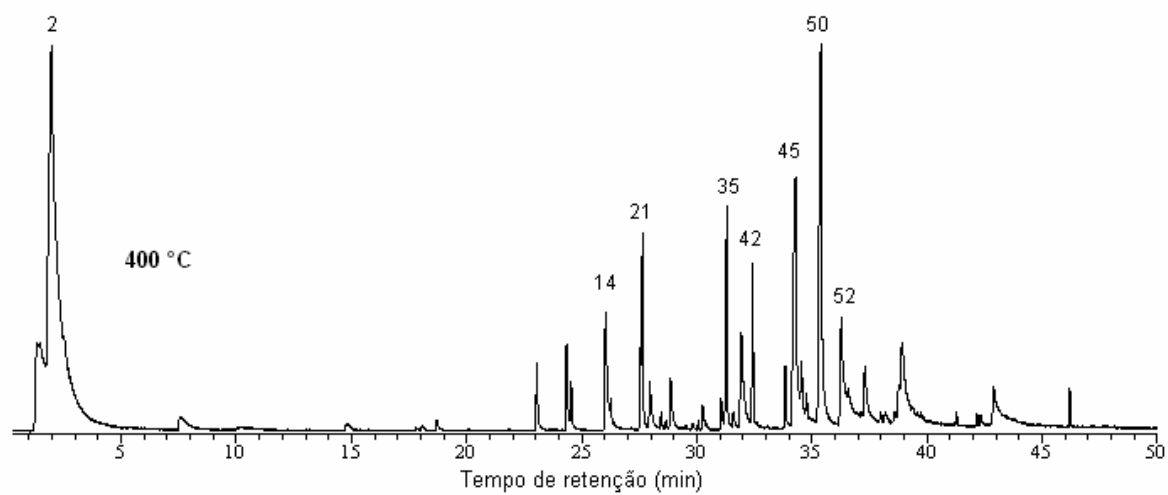


Figura 3G – Pirograma da lignina (MWL) de *E. grandis* , na temperatura de 400 °C.

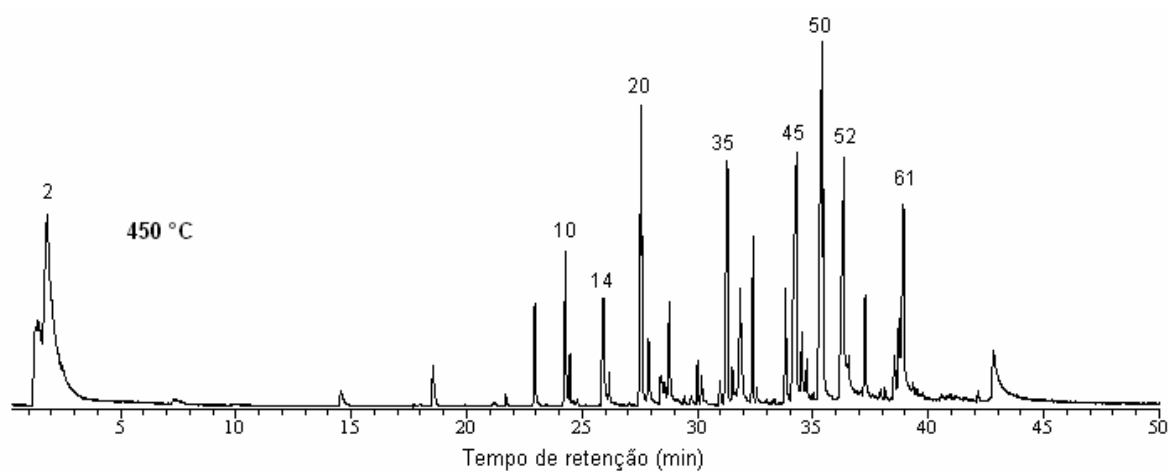


Figura 4G – Pirograma da lignina (MWL) de *E. grandis* , na temperatura de 450 °C.

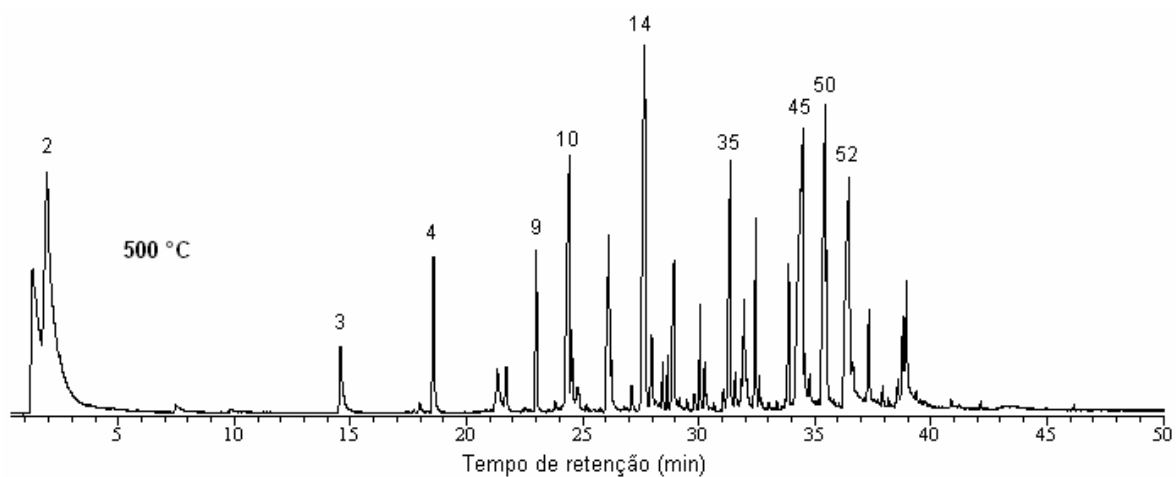


Figura 5G – Pirograma da lignina (MWL) de *E. grandis* , na temperatura de 500 °C.

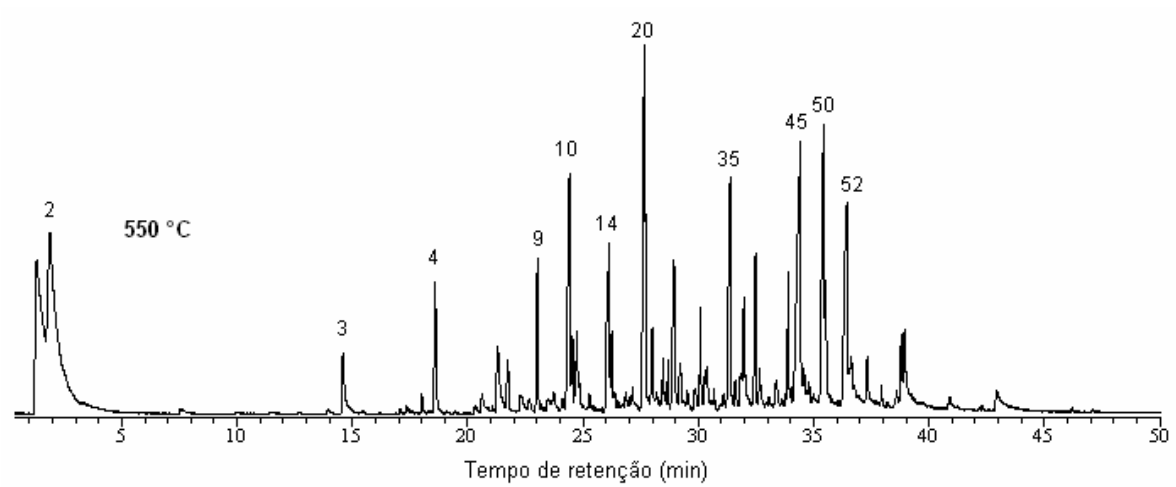


Figura 6G – Pirograma da lignina (MWL) de *E. grandis* , na temperatura de 550 °C.

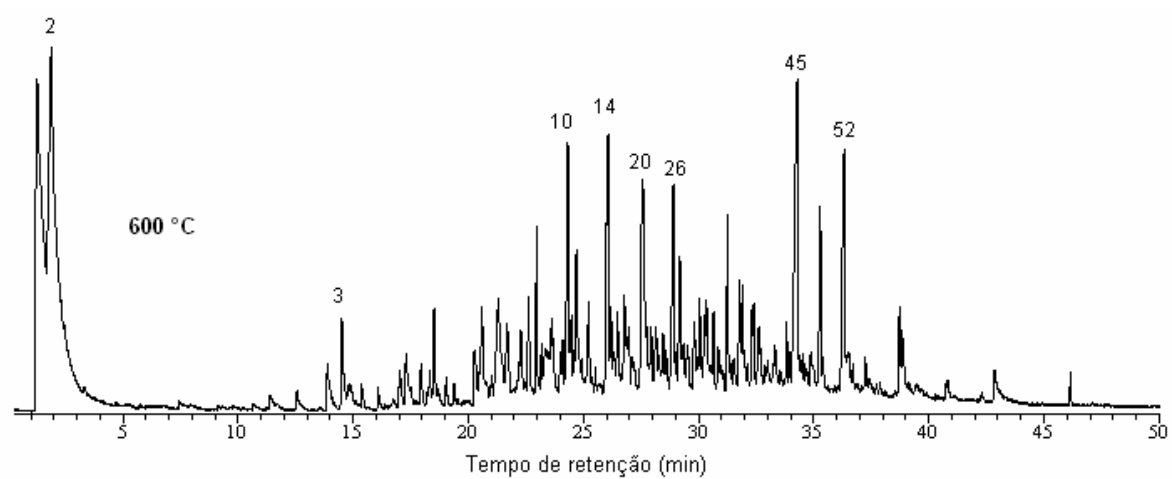


Figura 7G – Pirograma da lignina (MWL) de *E. grandis* , na temperatura de 600 °C.