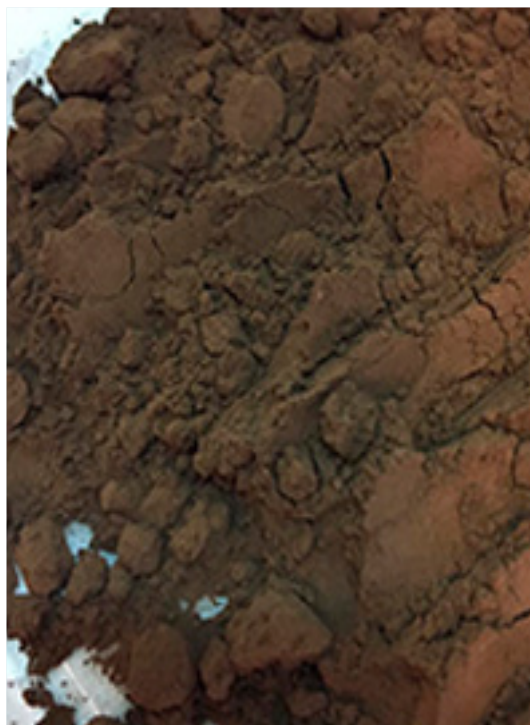
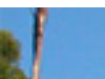


Metodologia de Caracterização Físico-Química de Lignina Kraft



**Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Agroenergia
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**

**BOLETIM DE PESQUISA
E DESENVOLVIMENTO
22**

**Metodologia de Caracterização
Físico-Química de Lignina Kraft**

*Sílvio Vaz Jr.
Washington Magalhães
Luiz Alberto Colnago
Wesley Gabriel de Oliveira Leal*

**Embrapa Agroenergia
Brasília, DF
2020**

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na

Embrapa Agroenergia
Parque Estação Biológica (PqEB), s/nº
Ed. Embrapa Agroenergia
Caixa Postal 40315
CEP 70770-901, Brasília, DF
Fone: +55 (61) 3448-1581
Fax: +55 (61) 3448-1589
www.embrapa.br/agroenergia
www.embrapa.br/fale-conosco/sac/

Comitê Local de Publicações
da Embrapa Agroenergia

Presidente
Patrícia Verardi Abdelnur

Secretária-Executiva
Lorena Costa Garcia Calsing

Membros
Adilson Kobayashi, André Leão, Dasciana Rodrigues, Emerson Leo Schultz, Felipe Carvalho, Thais Salum, Wesley Leal

Supervisão editorial e revisão de texto
Luciane Chedid Melo Borges

Normalização bibliográfica
Ana Flávia do Nascimento Dias Côrtes

Projeto gráfico da coleção
Carlos Eduardo Felice Barbeiro

Editoração eletrônica e tratamento das imagens
Maria Goreti Braga dos Santos

Montagem da capa
Foto esquerda da Embrapa Florestas e a da direita de Silvio Vaz Jr.

1ª edição
Publicação digital (2020)

Todos os direitos reservados.

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Embrapa Agroenergia

Metodologia de caracterização físico-química de Lignina Kraft / Silvio Vaz Junior et al ... – Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2020.

27 p. - (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento / Embrapa Agroenergia, 22).

ISSN: 2177-0395

Sistema requerido: Adobe Acrobat Reader

Modo de Acesso: World Wide Web

1. Processo Kraft. 2. Lignina. I. Vaz Junior, Silvio. II. Embrapa Agroenergia. III. Série.

CDD 579

Sumário

Resumo	5
Abstract	6
Introdução.....	7
Material e Métodos	9
Resultados e Discussão	14
Conclusões.....	25
Referências	25

Metodologia de Caracterização Físico-Química de Lignina Kraft

Sílvio Vaz Jr.¹

Washington Magalhães²

Luiz Alberto Colnago³

Wesley Gabriel de Oliveira Leal⁴

Resumo – A presente Metodologia descreve a aplicação otimizada das técnicas analíticas ATG, BET, ¹³C-RMN, DSC, FTIR, MEV-EDS, Py-GC-MS e SEC-ELSD na caracterização físico-química de uma amostra de lignina kraft, obtida de híbrido nacional de *E. grandis* x *E. urophylla*. Por meio de tais técnicas, foi possível observar as várias propriedades físico-químicas da lignina, de modo a poder avaliar a utilização da mesma como suporte de liberação lenta ou controlada de moléculas bioativas de interesse agrícola.

Termos para indexação: lignina, processo kraft, liberação controlada.

¹ Químico, doutor em Química Analítica, pesquisador da Embrapa Agroenergia, Brasília, DF.

² Engenheiro Químico, doutor em Ciências e Engenharia de Materiais, pesquisador da Embrapa Florestas, Colombo, PR.

³ Farmacêutico, doutor em Química, pesquisador da Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP.

⁴ Químico, mestre em Química, analista da Embrapa Agroenergia, Brasília, DF.

Methodology for Physicochemical Characterization of Kraft Lignin

Abstract – The present Methodology describes the optimized application of the analytical techniques TGA, BET, ^{13}C -NMR, DSC, FTIR, SEM-EDS, *Py*-GC-MS and SEC-ELSD in the physicochemical characterization of a kraft lignin sample obtained from *E. grandis* x *E. urophylla* hybrid plant. By means these techniques it was possible to observe the various physicochemical properties of lignin in order to be able to evaluate the use of kraft lignin as a carrier for controlled release of bioactive molecules of agricultural interest.

Index terms: lignin, kraft process, controlled release.

Introdução

A indústria de base florestal fechou 2017 com superávit de US\$ 9,0 bilhões, com um avanço de 15% em relação ao ano anterior, havendo no Brasil 7,84 milhões de hectares de árvores plantadas de eucalipto, pinus e demais espécies (acácia, araucária, paricá e teca), cuja maior parte (35%) é dedicada à indústria de papel e celulose (Indústria..., 2019). Para cada tonelada de polpa de celulose produzida pelo processo kraft – o mais comumente utilizado pelo setor –, gera-se de 1,7 a 1,8 tonelada de licor negro (em massa seca) (Darmawan et al., 2017). A lignina responde por cerca de 35% do conteúdo mássico total do licor negro (Wallmo et al., 2017); ou seja, para cada tonelada de polpa produzida, tem-se de 595 kg a 630 kg de lignina kraft disponíveis após sua recuperação deste licor.

Os materiais lignocelulósicos, ou biomassa lignocelulósica, são formados por estruturas duras e fibrosas constituídas, majoritariamente, pelos polisacarídeos celulose e hemicelulose (cerca de 70% da massa seca), entremeados por uma macromolécula fenólica, a lignina (cerca de 30% da massa seca). A lignina, por sua vez, encontra-se unida à celulose e à hemicelulose por ligações covalentes e de hidrogênio. Em menores proporções, e dependendo da origem do vegetal, também podem ser encontrados resinas, ácidos graxos, fenóis, taninos, compostos nitrogenados e sais minerais, principalmente, de cálcio, potássio e magnésio (Neureiter et al., 2002).

Desse modo, o entendimento das propriedades físico-químicas da molécula de lignina kraft é de fundamental importância para sua utilização tecnológica, como na liberação controlada de ingredientes ativos de interesse agrícola.

Aspectos Estruturais da Molécula de Lignina

A lignina é um componente da parede celular dos vegetais, normalmente considerada recalcitrante e também inibidora da digestibilidade das plantas forrageiras, acentuando a sua ação à medida que a planta envelhece (Fukushima et al., 2000). Do ponto de vista funcional, ligninas facilitam o transporte de água, conferem resistência às paredes celulares e impedem degradação dos polissacarídeos da parede, atuando como uma importan-

te linha de defesa contra patógenos, insetos e outros herbívoros (Hatfield; Vermerris, 2001).

Pesquisas têm sido realizadas com o intuito de permitir aplicações mais nobres das ligninas, em termos tecnológicos, a partir de um maior conhecimento das propriedades dessa complexa e abundante matéria-prima (Alessio et al., 2008). As ligninas são biossintetizadas via polimerização de três monômeros fenilpropanóides (Figura 1). Estes monômeros apresentam estruturas que variam entre si apenas no grau de metoxilação dos carbonos 3 e 5. São eles os álcoois *p*-coumarílico (ausência de grupamentos metoxílicos), coniferílico (metoxilação no C3) e sinapílico (metoxilação em C3 e C5) (Fukushima; Hatfield, 2003). A presença desses monolignóis, ou unidades 4-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S), variam de acordo com a planta (Suhas et al., 2007; Dewick, 2009; Mann, 2005; Donaldson, 2001).

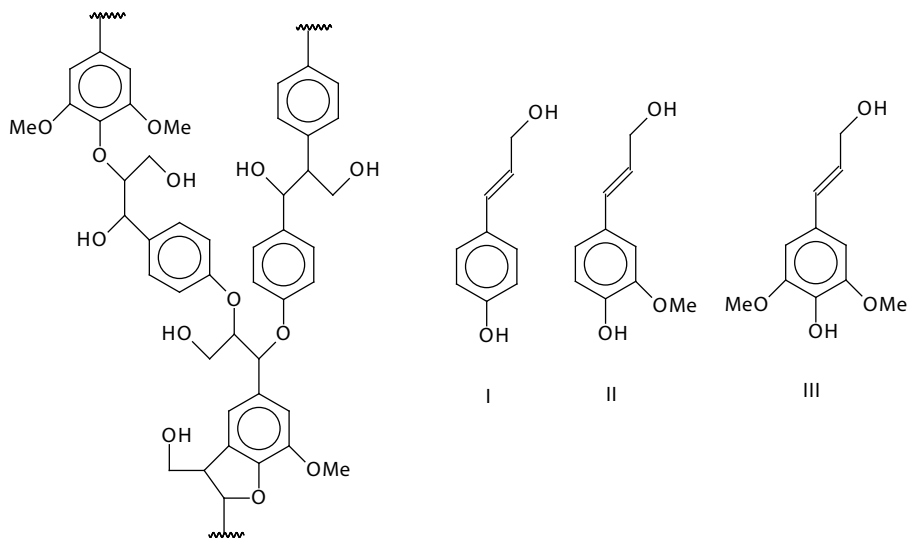


Figura 1. Estrutura química da lignina (esquerda) e seus precursores (direita): (I) álcool *p*-coumaril (unidade 4-hidroxifenil, H); (II) álcool coniferílico (unidade guaiacil, G); (III) álcool sinapílico (unidade siringil, S).

Fonte: adaptado de Vaz Jr. (2016).

O acoplamento oxidativo entre monolignóis pode resultar na formação de várias ligações entre diferentes interunidades. Em ligninas oriundas de plantas nativas, as unidades de fenilpropano estão ligadas umas às outras por

uma série de ligações características do tipo β -O-4, β -5, β - β , etc. (Ruggiero et al., 2005); sendo grande a sua concentração na lamela e menor na parede secundária da célula vegetal (Sarkanen, 1971).

Devido à sua estrutura química, a lignina é insolúvel na maioria dos solventes orgânicos; por isso, o seu isolamento é difícil. Porém, quando se consegue sua separação, geralmente se compromete a sua estrutura molecular original. Embora não seja possível extrair a lignina sem degradá-la, estima-se que a sua massa molecular possa estar compreendida na faixa de 1.000 g mol^{-1} a $20.000 \text{ g mol}^{-1}$. Quando isoladas, apresentam uma cor escura, sendo relativamente estáveis em soluções de ácidos minerais e solúveis em bases aquosas quentes (Hocking, 2005).

Para a utilização de um polímero, como a lignina kraft, como um suporte (*carrier*) de liberação de moléculas biologicamente ativas – por exemplo pesticidas, herbicidas, semioquímicos, etc. –, é desejável que o mesmo possua as seguintes características (Yusoff et al., 2016; Hack et al., 2012): i) superfície porosa; ii) presença de grupamentos que permitam polimerização interfacial; iii) facilidade de processamento industrial; iv) biodegradabilidade; v) biocompatibilidade; vi) atóxico. Ademais, conforme estudo prévio da Embrapa Agroenergia de aplicação de lignina kraft em liberação controlada (Vaz Junior. et al., 2018), é desejável, ainda: i) superfície compatível com a adsorção requerida; ii) disponibilidade e acessibilidade a sítios de interação intermoleculares.

Cabe ressaltar que a lignina já vem sendo utilizada no desenvolvimento de formulações de liberação controlada ou lenta de agroquímicos, como herbicida e inseticida, devido às suas características poliméricas, o que auxilia na proteção do ingrediente ativo contra fotodegradação e volatilização (Yusoff et al., 2016).

Material e Métodos

Descrição da Amostra Caracterizada

A amostra de estudo (Figura 2) foi obtida de madeira de híbrido nacional *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, a qual passou pelo processamen-

Foto: Sílvio Vaz Jr.



Figura 2. Amostra de lignina kraft de híbrido nacional de *E. grandis* x *E. urophylla* utilizada no estudo.

to kraft utilizado pela indústria de celulose e papel (Castro, 2009), atualmente o principal processo em uso no Brasil. Suas características físicas eram as seguintes:

- Pó fino marrom escuro.
- Insolúvel em água.
- Odor característico.

Descrição das Técnicas Analíticas e da Metodologia Utilizada

A metodologia otimizada teve como referência aquela proposta por El Khaldi-Hansen et al. (2016) para análise de ligninas, a qual, após adaptação às necessidades experimentais – como avaliar uma amostra de lignina kraft para uso da mesma em experimentos de liberação lenta ou controlada –, foi sistematizada para dois objetivos de aplicação complementares entre si: elucidação da estrutura molecular e composição química e determinação das propriedades físicas. Sendo assim, as técnicas analíticas utilizadas foram as seguintes:

- Análise termogravimétrica (ATG): para observação da decomposição térmica da amostra.
- Análise de área superficial (BET) da amostra: para determinação de propriedade físico-química.

- Calorimetria exploratória diferencial (DSC): para observação da temperatura de transição vítrea da amostra, para determinação de propriedade físico-química.
- Cromatografia em fase líquida de exclusão por tamanho com detector de espalhamento de luz (SEC-ELSD): para observação da distribuição do tamanho da molécula, para determinação de propriedade físico-química.
- Cromatografia em fase gasosa com sonda de pirólise acoplada a detector de espectrometria de massas (*Py*-GC-MS): para elucidação estrutural.
- Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR): para elucidação estrutural.
- Microscopia eletrônica de varredura aliada à identificação dos elementos químicos presentes na amostra por espectrometria de raios X (MEV-EDS): para observação da morfologia da superfície da amostra – para determinação de propriedade físico-química – e para a determinação da sua composição química.
- Ressonância magnética nuclear do ^{13}C em estado sólido (^{13}C -RMN), com ângulo mágico: para elucidação estrutural.

A seguir, são descritas as condições operacionais de cada uma das técnicas.

ATG

A curva termogravimétrica e sua derivada em função da temperatura foram obtidas em um analisador térmico TGA Q500 (TA Instruments), utilizando uma razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e suporte de amostra de alumina. O corpo de prova foi aquecido a partir da temperatura ambiente ($23\text{ }^{\circ}\text{C}$) até $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob atmosfera de nitrogênio, a uma vazão de 50 mL min^{-1} . Após alcançar os $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, substituiu-se o nitrogênio por oxigênio, à mesma vazão, com aquecimento até $950\text{ }^{\circ}\text{C}$.

BET

A amostra de lignina foi submetida a um tratamento prévio de temperatura a vácuo para eliminar contaminações adquiridas pela exposição à atmosfera

ambiente. Após este tratamento, a amostra foi resfriada com nitrogênio líquido a vácuo até a temperatura de equilíbrio (- 200 °C). Inseriu-se, de forma controlada, o adsorbato (nitrogênio de alta pureza) na câmara de ensaio com a adsorção sendo medida até que se atingisse a pressão de equilíbrio. A partir desta pressão de equilíbrio, calculou-se a quantidade de adsorbato adsorvido à superfície da amostra e, portanto, a área superficial desta última. O ensaio foi realizado utilizando o equipamento FlowSorb II 2300 (Micromeritics), com a interpretação dos dados utilizando a teoria de Brunauer-Emmett-Teller (BET) de adsorção de gases em multicamadas (Brunauer et al., 1983).

¹³C-RMN no estado sólido

Utilizou-se um espectrômetro Unity Inova 400 MHz (Varian), para a caracterização dos carbonos em função de seu ambiente químico, operando em frequência de ressonância de 100,58 MHz, banda espectral da polarização cruzada de 50 kHz, tempo de contato de 1 ms, tempo de repetição de 500 ms, tempo de aquisição de 0,0128 ms, varredura de 0 – 230 ppm. A amostra foi inserida em rotor de zircônia de 5 mm, com ângulo mágico de 6,4 kHz e rampa do canal de ¹H de 110 – 60% (em kHz), segundo Novotny (2002).

DSC

As curvas DSC da amostra foram obtidas utilizando-se suporte de amostra de alumínio tampado. A amostra foi aquecida a partir da temperatura ambiente (23 °C) até 250 °C, a uma razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹ sendo, então, resfriada até 23 °C a 20 °C min⁻¹ e, novamente, aquecida até 250 °C a 20 °C min⁻¹. As análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio de alta pureza, a uma vazão de 50 mL min⁻¹ em um equipamento Polyma DSC 214 (Netzsch).

FTIR

Os espectros foram obtidos com 32 repetições em um intervalo de leitura de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹. A amostra foi preparada em pastilha de KBr anidro a uma razão mássica de 99:1. Utilizou-se um espectrômetro Nexus 4700 FTIR (Thermo Nicolet).

MEV-EDS

A identificação quantitativa dos elementos químicos presentes, ou microanálise da amostra, foi realizada por meio de EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*), utilizando-se um espectrômetro PhiZAF (EDAX) acoplado ao microscópio eletrônico Inspect (FEI), operando nos modos BSED (*backscattering electron diffraction*) e SE (*secondary electron*). A amostra, após preparação, foi colocada em suporte metálico (*stub*) e fixada com fitas dupla-face de C para melhorar a condutividade do material.

Py-GC-MS

Inseriu-se um pequeno chumaço de lã de quartzo em capilar, também de quartzo, até, aproximadamente, a metade deste último. Pela abertura oposta, foi inserida a amostra, realizando a sua pesagem logo em seguida (massa de 0,60 mg). Logo após, foi inserido outro chumaço de lã de quartzo, de modo que a amostra ficasse posicionada no meio do capilar entre os dois chumaços. As condições cromatográficas foram as seguintes: injetor *split*: 100:1, 280 °C; controle de fluxo por pressão; pressão de 200 kPa; purga de 3 mL min⁻¹; programação de temperatura: 40 °C por 8 min, aquecimento a 3 °C min⁻¹ até 260 °C e isoterma a 260 °C por 40 min; coluna ZB1701 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm; detector triplo quadrupolo; temperatura da fonte de 240 °C; temperatura da interface de 260°C; modo de aquisição Q3 *scan*, M/Z 40-400. Para integração, foram considerados os 30 picos de maior área, sendo que um destes foi descartado por se tratar de componente proveniente de sangria da coluna. Em seguida, foi realizada a pirólise nas seguintes condições: *probe*: temperatura inicial de 200 °C por 3 minutos, rampa 20°C ms⁻¹; temperatura final de 60°C por 20s. Interface: *stand by* a 45°C, temperatura inicial de 200 °C, rampa de 100 °C min⁻¹ e temperatura final de 250 °C por 5 min. Linha de transferência a 300 °C, forno das válvulas a 280 °C. Gás de purga: nitrogênio industrial. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo em fase gasosa GCMS-TQ8040 Shimadzu com uma sonda (*probe*) para pirólise e detector de espectrometria de massas acoplados ao mesmo.

SEC-ELSD

A amostra foi solubilizada em tetrahydrofurano (THF) a uma concentração final de $4,06 \mu\text{g L}^{-1}$. Sistema de cromatografia líquida de alta eficiência Prominence Shimadzu. Fase móvel: THF grau HPLC, vazão 1 mL min^{-1} , tempo de análise 15 min; fase estacionária: coluna Shimpack GPC-803, 300 mm x 8 mm; volume de injeção de $5 \mu\text{L}$; temperatura da coluna $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Detector de espalhamento de luz evaporativo - ELSD-LT II Shimadzu; temperatura do detector: $40 \text{ }^\circ\text{C}$; padrão de calibração utilizado: poliestireno Shodex XL-105.

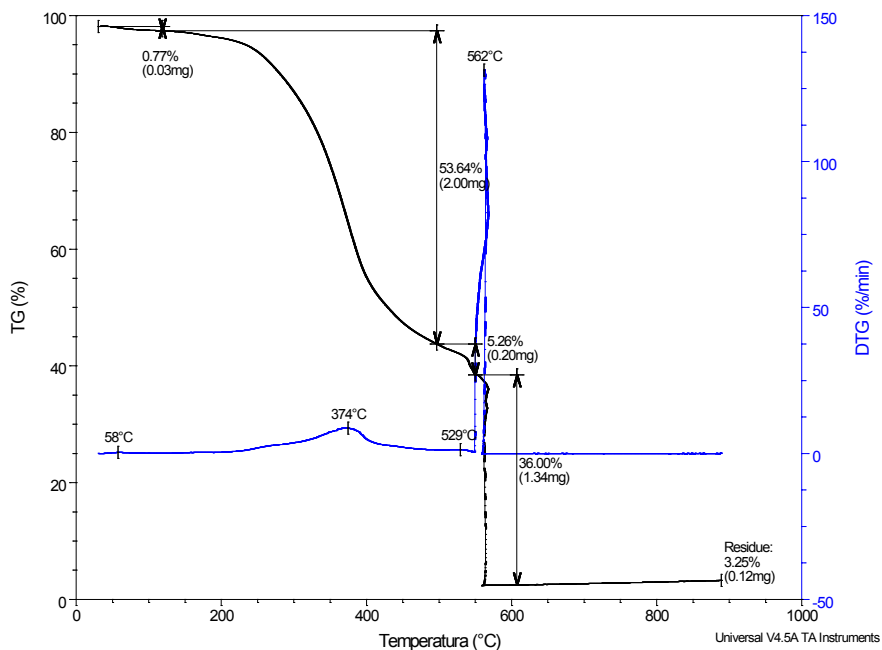


Figura 3. Curva termogravimétrica da amostra de lignina kraft.

Resultados e Discussão

ATG

Na Figura 3, é apresentado o termograma obtido para a amostra.

Segundo Kim et al. (2014), a degradação térmica da lignina de madeira ocorre em um amplo intervalo de temperatura, a partir de cerca de 154 °C, estendendo-se até temperaturas bastante elevadas. Desse modo, foi possível observar esse mesmo comportamento térmico na amostra analisada.

Cabe destacar que, no intervalo de cerca de 200 °C a 300 °C, ocorre a degradação de álcoois alifáticos, ácidos e ésteres (Gambarato, 2014), com um pico sendo observado em 374 °C (primeira derivada da curva termogravimétrica, Figura 3), o que é um indicativo da presença de tais grupos. A mesma derivada na Figura 3 forneceu um pico bem acentuado a 562 °C, provavelmente devido à decomposição de anéis aromáticos (KIM et al., 2014).

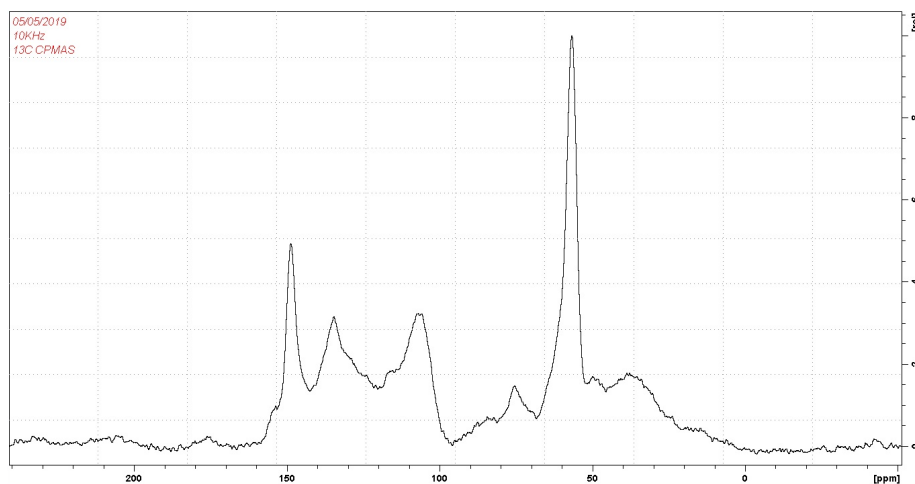


Figura 4. Espectro da amostra de lignina kraft obtido pela técnica de ^{13}C -RMN no estado sólido com polarização cruzada e ângulo mágico.

BET

Obteve-se um valor da área superficial da amostra de $2,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Valores da literatura estão na ordem de $1,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Pareek et al., 2013). Desse modo, é esperado que, quanto maior a área superficial da amostra, maior deverá ser sua atividade de liberação lenta devido a uma maior disponibilidade de sítios de interação intermoleculares, como $-\text{OH}$, grupamentos alquila e arila.

^{13}C -RMN no estado sólido

O espectro obtido é apresentado na Figura 4.

As seguintes atribuições a grupamentos em função do deslocamento químico podem ser feitas:

- 0 – 45 ppm: C alifático não substituído devido aos grupamentos metil-terminais.
- 45 – 65 ppm: C associado a N-alquílico, como em proteínas, e C metoxílico.
- 60 – 110 ppm: C associado ao O alifático.
- 110 – 140 ppm: C aromático não-substituído e alquil-substituído.

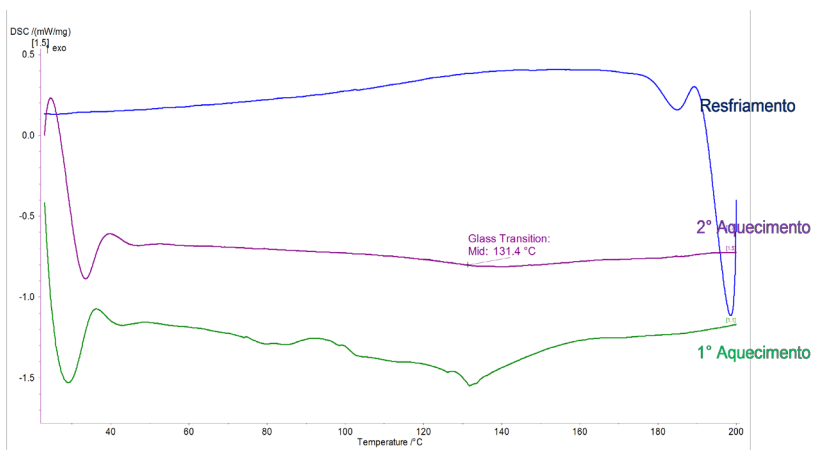


Figura 5. Curvas de DSC obtidas para a amostra de lignina kraft.

- 110 – 160 ppm: C aromático total relacionado a grupamento não-substituído, alquil-substituído e fenólico.
- 140 – 160 ppm: C fenólico.

Tais atribuições são típicas de ligninas de madeira dura, como o eucalipto (Saliba et al., 2001), e vão ao encontro dos resultados obtidos por EDS (visto mais à frente), FTIR e Py-GC-MS.

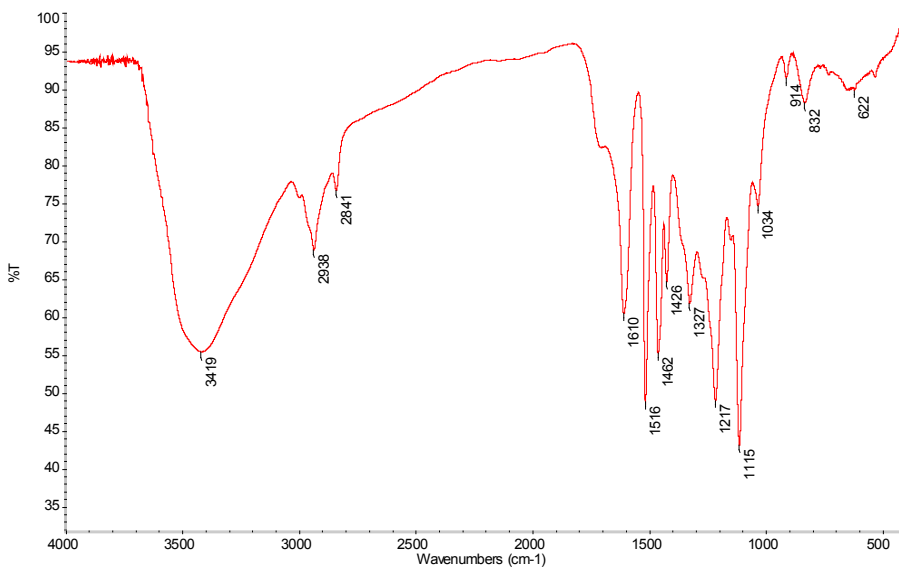


Figura 6. Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra de lignina kraft.

DSC

Na Figura 5, apresentam-se as curvas de DSC referentes ao aquecimento e resfriamento da amostra.

O segundo aquecimento da amostra forneceu um valor de T_g (temperatura de transição vítrea) de 131,4 °C, temperatura esta típica de um polímero amorfo, como a lignina (Klock, 2013). Cabe ressaltar que a T_g é a principal transição térmica de interesse ao estudo.

FTIR

A Figura 6 apresenta o espectro obtido para a amostra.

A partir das principais bandas observadas no espectro da Figura 6, fez-se a atribuição às mesmas na Tabela 1.

Tabela 1. Atribuição de bandas de absorção na região do infravermelho da amostra de lignina kraft.

Número de onda (cm ⁻¹)	Intensidade da banda	Atribuição
3419	Forte	H-O-
2938	Média	-OCH ₃
2841	Fraca	CH ₃ - e -CH ₂ -
1610	Média	C=O
1516	Média	Anel benzênico
1462	Média	Anel benzênico
1426	Fraca	Alcano
1217	Média	C-O
1115	Média	C-O
1034	Fraca	C-O
914	Fraca	C=C-H
832	Média	C=C-H

Fotos: Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

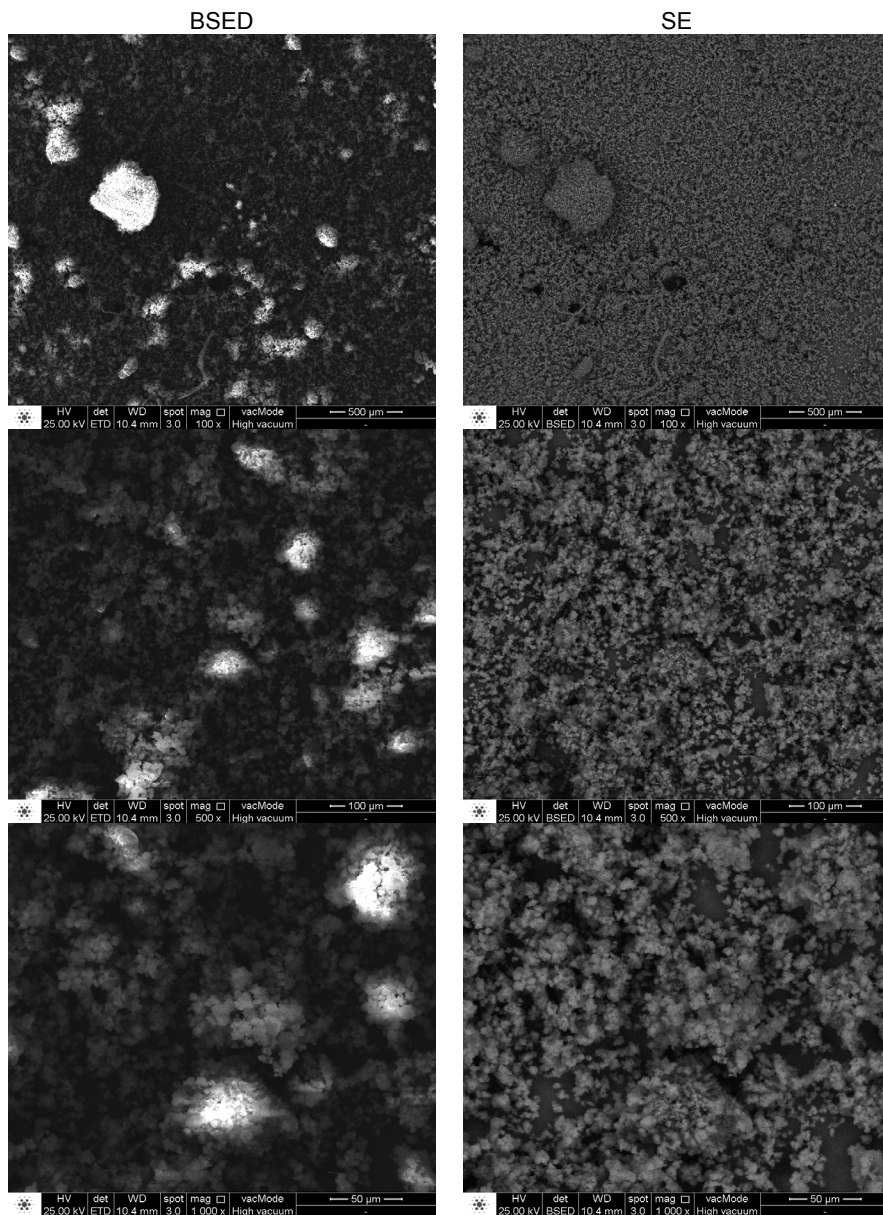


Figura 7. Micrografias da amostra de lignina kraft. Modos BSED (*backscattering electron diffraction*) e SE (*secondary electron*).

As bandas de absorção observadas eram típicas de lignina de madeira dura, como o eucalipto (Saliba et al., 2001).

MEV-EDS

Na Figura 7, apresentam-se as micrografias obtidas.

Por meio das micrografias, foi possível observar as características morfológicas da lignina como um típico material polimérico poroso, ficando demonstrada uma uniformidade e homogeneidade da superfície da amostra, o que facilita o processo de liberação lenta de compostos orgânicos incorporados à molécula de lignina (Behin; Sadeghi, 2016).

Já a análise composicional por EDS forneceu as porcentagens mássicas da Tabela 2.

Tabela 2. Composição elementar da amostra de lignina kraft.

Elemento	% m/m
C	65,93
O	31,17
Na	0,36
Al	0,27
S	2,26

Como era de se esperar, o maior teor de elemento presente era de carbono (65,93% m/m), seguido pelo oxigênio (31,17% m/m). Cabe ressaltar que a molécula de lignina é rica em grupamentos oxigenados, como hidroxilas e éteres (Figura 1). Tais valores vão ao encontro daqueles obtidos por ^{13}C -RMN, FTIR e Py-GC-MS (visto a seguir).

A presença de Na, Al e S provavelmente se deve a resíduos inorgânicos do processamento kraft da madeira de eucalipto utilizada.

Py-GC-MS

A Figura 8 apresenta o fragmentograma total da amostra.

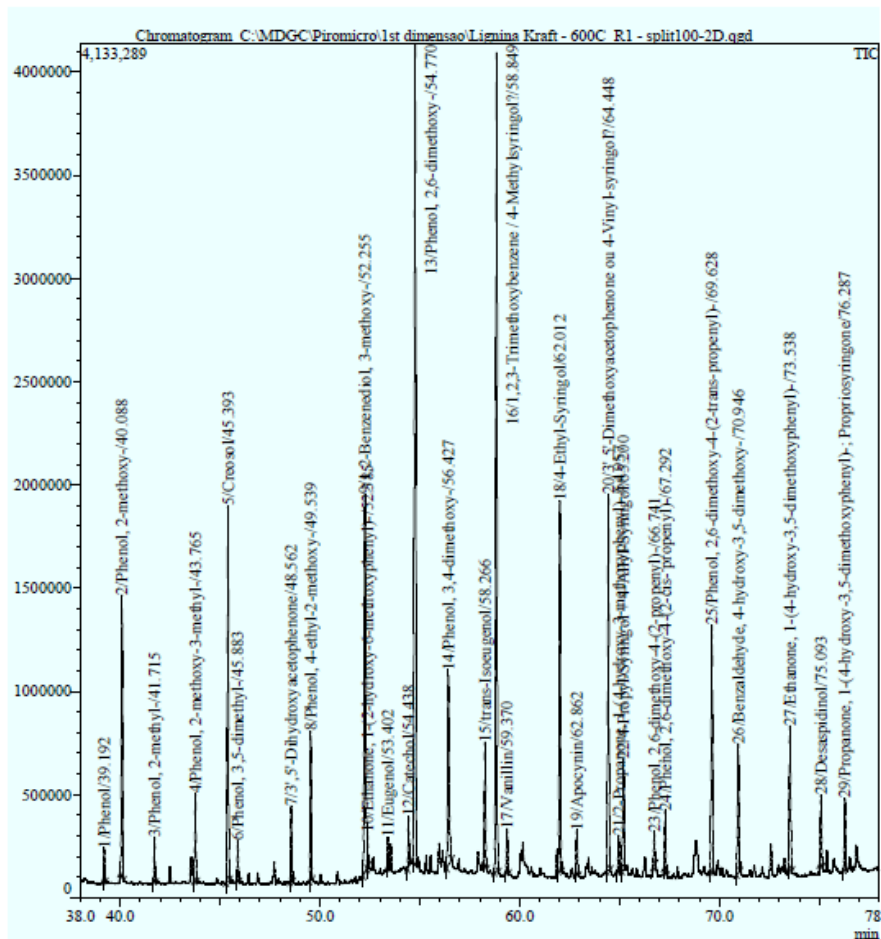


Figura 8. Fragmentograma obtido por Py-GC-MS para a amostra de lignina kraft.

Na Tabela 3, são identificados os principais compostos decorrentes da degradação pirolítica da amostra.

A unidade monomérica presente em maior quantidade (68%) foi a unidade siringil (S), ou álcool sinapílico – vide Figura 1 –, seguido da unidade guaiacil (G), 23%, e da *p*-hidroxifenil (H), 5%. Esse resultado se mostrou típico de lignina extraída de *E. grandis* e *E. urophylla* (Klock, 2013). Ademais, e como já esperado, a maioria dos compostos identificados ou são fenóis ou possuem o grupamento fenol em sua estrutura, o que é frequentemente observado em ligninas analisadas por esta técnica analítica (Rencoret et al., 2016).

Tabela 3. Atribuição dos picos de fragmentação obtidos por Py-GC-MS da amostra de lignina kraft, a partir de comparações de similaridade com a biblioteca de espectros do NIST.

Identificação	Composto	Monômero*	Tempo de retenção (min)	Área	% Área
2	Phenol, 2-methoxy- (Guaiacil)	G	40,088	1677234	5,0%
4	Phenol, 2-methoxy-3-methyl-	G	43,766	460928	1,4%
5	Creosol	G	45,394	1927232	5,7%
8	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	G	49,538	1077126	3,2%
9	1,2-Benzenediol, 3-methoxy-	G	52,241	2065280	6,1%
10	Ethanone, 1-(2-hydroxy-6-methoxyphenyl)-	G	52,373	221656	0,7%
11	Eugenol	G	53,402	121310	0,4%
15	trans-Isoeugenol	G	58,269	616811	1,8%
17	Vanillin	G	59,371	293997	0,9%
19	Apocynin; 1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)ethanone	G	62,860	338318	1,0%
21	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	G	64,960	402359	1,2%
1	Phenol	H	39,195	322482	1,0%
3	Phenol, 2-methyl-	H	41,714	236350	0,7%
6	Phenol, 3,5-dimethyl-	H	45,885	196540	0,6%
7	3',5'-Dihydroxyacetophenone	H	48,559	363955	1,1%
12	Catechol ; 1,2-benzenediol	H	54,439	590433	1,7%

Continua...

Tabela 3. Continuação.

Identificação	Composto	Monômero*	Tempo de retenção (min)	Área	% Área
13	Phenol, 2,6-dimethoxy-	S	54,770	5579131	16,5%
14	Phenol, 3,4-dimethoxy-	S	56,430	1242054	3,7%
16	1,2,3-Trimethoxybenzene / 4-Methylsyringol?	S	58,848	5222121	15,4%
18	4-Ethyl-Syringol	S	62,011	2625986	7,8%
20	3',5'-Dimethoxyacetophenone ou 4-Vinyl-syringol?	S	64,447	2294835	6,8%
22	4-Propyl-Syringol + 4-Allyl-Syringol	S	65,216	638049	1,9%
23	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	S	66,733	214819	0,6%
24	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-cis-propenyl)-	S	67,292	282667	0,8%
25	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-trans-propenyl)-	S	69,628	1213221	3,6%
26	Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy-	S	70,946	856794	2,5%
27	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-	S	73,539	1165461	3,4%
28	4-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)propan-2-one	S	75,092	864277	2,6%
29	4-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)propan-1-one	S	76,286	698215	2,1%
	Área total			33809641	100,0%

*H = *p*-hidroxifenil; G = guaiacil, S = siringil.

SEC-ELSD

O cromatograma obtido para a amostra é apresentado na Figura 9.

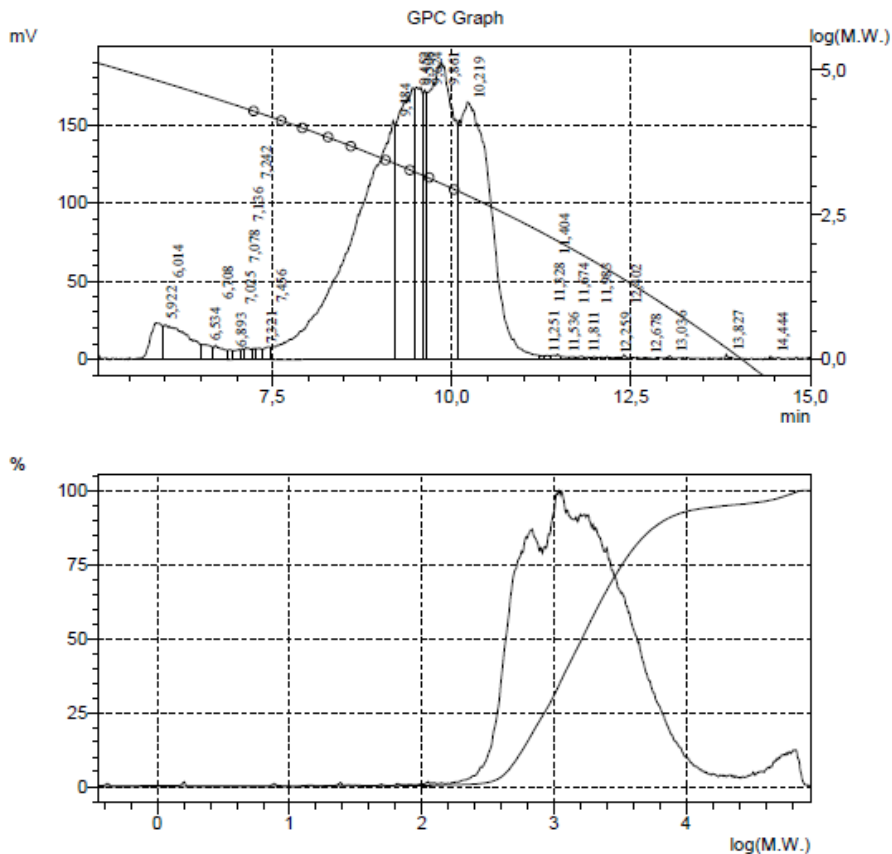


Figura 9. Cromatograma de exclusão por tamanho para a amostra de lignina kraft. A curva de calibração de poliestireno pode ser vista com 9 pontos na imagem superior.

A partir do cromatograma da Figura 9, o *software* LabSolutions da Shimadzu calculou os valores dos parâmetros de análise:

- M_n (média numérica da massa molecular): 569 g mol^{-1}
- M_w (massa molecular): 4751 g mol^{-1}

Os valores calculados para M_n e M_w estão próximos daqueles observados em literatura para lignina kraft (Constant et al., 2016).

Conclusões

Concluiu-se, a partir dos resultados obtidos pelas técnicas analíticas aqui aplicadas, que:

- A utilização de várias técnicas analíticas auxilia no melhor entendimento das propriedades físico-químicas da molécula de lignina, já que elas são complementares entre si.
- A amostra de lignina kraft estudada apresentou-se adequada para uso em experimentos de liberação lenta e/ou controlada de moléculas orgânicas bioativas, principalmente devido à sua constituição química, característica morfológica e área superficial.
- O conjunto das técnicas analíticas utilizadas mostrou-se adequado para a avaliação do uso da lignina kraft em liberação lenta e/ou controlada, podendo ser facilmente replicado a outros tipos de lignina para o mesmo fim.

Referências

ALESSIO, P.; CAVALHERI, A. S.; PASQUINI, D.; CURVELO, A. A. S.; CONSTANTINO, C. J. L. Fabricação de filmes ultrafinos de ligninas de bagaço de cana-de-açúcar via evaporação térmica a vácuo. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 27, p. 169-174, 2008.

BEHIN, J.; SADEGHI, N. Utilization of waste lignin to prepare controlled-release urea. **International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture**, v. 5, p. 289-299, 2016.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1983.

CASTRO, H. F. de. **Processos químicos industriais II**. Apostila 4: papel e celulose. São Paulo: Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de Lorena. 2009. Disponível em: < <https://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5840556/434/apostila4papelecelulose.pdf>>. Acesso em: set. 2019.

CONSTANT, S.; WIENK, H. L. J.; FRISSEN, A. E.; PEINDER, P. D.; BOELEN, R.; VAN ES, D. S.; GRISEL, R. J. H.; WECKHUYSEN, B. M.; HUIJGEN, W. J. J.; GOSSELINK, R. J. A.; RUIJNINCX, P. C. A. New insights into the structure and composition of technical lignins: a comparative characterisation study. **Green Chemistry**, v. 18, p. 2651-2665, 2016.

DARMAWAN, A.; HARDI, F.; YOSHIKAWA, K.; AZIZ, M.; KOJI, T. Enhanced process integration of black liquor evaporation, gasification, and combined cycle. **Applied Energy**, v. 204, p. 1035 – 1042, 2017.

- DEWICK, P. M. **Medicinal natural products: a biosynthetic approach**. 3. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2009.
- DONALDSON, L. A. Lignification and lignin topochemistry: an ultrastructural view. **Phytochemistry**, v. 57, p. 859-873, 2001.
- EL KHALDI-HANSEN, B.; SCHULZE, M.; KAMM, B. Qualitative and quantitative analysis of lignins from different sources and isolation methods for an application as a biobased chemical resource and polymeric material. In: VAZ JUNIOR., S. **Analytical techniques and methods for biomass**. Switzerland: Springer, 2016. p.15-44.
- FUKUSHIMA, R. S.; GARIPPO, G.; HABITANTE, A. M. Q. B.; LACERDA, R. S. Extração da lignina e emprego da mesma em curvas de calibração para a mensuração da lignina em produtos vegetais. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 29, p. 1302-1311, 2000.
- FUKUSHIMA, R. S.; HATFIELD, R. D. Espectros de duas formas de lignina obtidos por ressonância magnética nuclear. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 38, p. 505-511, 2003.
- GAMBARATO, B. C. **Isolamento e caracterização de ligninas de palha de cana-de-açúcar**. 106 f. Tese (Doutorado em Ciências – Conversão de Biomassa) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.
- HACK, B.; EGGER, H.; UHLEMANN, J.; HENRIET, M.; WIRTH, W.; VERMEER, A.W.P.; DUFF, D. G. Advanced agrochemical formulations through encapsulation strategies? **Chemie Ingenieur Technik**, v. 84, p. 223 – 234, 2012.
- HATFIELD, R.; VERMERRIS, W. Lignin formation in plants: the dilemma of linkage specificity. **Plant Physiology**, v. 126, p. 1351–1357, 2001.
- HOCKING, M. B. **Chemical technology and pollution control**. 3. ed. Amsterdã: Elsevier, 2005.
- INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES (IBÁ). **Dados estatísticos**. 2019. Disponível em: <<https://iba.org/dados-estatisticos>>. Acesso em: set. 2019.
- KIM, J.; HWANG, H.; OH, S.; KIM, Y.; KIM, U.; CHOI, J.W. Investigation of structural modification and thermal characteristics of lignin after heat treatment. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 66, p. 57-65, 2014.
- KLOCK, U. **Lignina: disciplina química da madeira**. Universidade Federal do Paraná. UFPR/ DETF. Disponível em: <<http://www.madeira.ufpr.br/disciplinasklock/quimicadamadeira/lignina20132.pdf>>. Acesso em: set. 2019.
- MANN, J. **Secondary metabolism**. 2. ed. New York: Oxford University Press, 2005.
- NEUREITER, M.; DANNER, H.; THOMASSER, C.; SAIDI, B.; BRAUN, R. Dillute-acid hydrolysis of sugarcane bagasse at varying conditions. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 98, p. 49-58, 2002.
- Novotny, E. H. **Estudos espectroscópicos e cromatográficos de substâncias húmicas de solos sob diferentes sistemas de preparo**. 215 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
- PAREEK, N.; GILLGREN, T.; JÖNSSON, L. J. Adsorption of proteins involved in hydrolysis of lignocellulose on lignins and hemicelluloses. **Bioresource Technology**, v. 148, p. 70-77, 2013.
- RENCORET, J.; DEL RÍO, J.C.; NIEROP, K.G.J.; GUTIÉRREZ, A.; RALPH, J. Rapid Py-GC/ MS assessment of the structural alterations of lignins in genetically modified plants. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 121, p. 155-164, 2016.

RUGGIERO, R.; MACHADO, A. E. H.; GARDRAT, C.; HOAREAU, W.; GRELIER, S.; SIEGMUND, B.; CASTELLAN, A. Photodegradation of sugar cane bagasse acidolysis lignins. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, v. 173, p. 150–155, 2005.

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; DE MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D. Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, p. 917-928, 2001.

SARKANEN, K. V.; LUDWING, C. A. **Lignins occurrence, formation, structure and reactions**. New York: Wiley Interscience, 1971.

SUHAS, P. J. M. C.; CARROTT, M. M. L. R. Lignin: from natural adsorbent to activated carbon: a review. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2301–2312, 2007.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ. Lignina – disciplina química da madeira. 2013. Disponível em: <<http://www.madeira.ufpr.br/disciplinasklock/quimicadamadeira/lignina20132.pdf>>, acessado em setembro 2019. **Tirei essa referência troquei por Klock, U.**

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. 2009. Escola de Engenharia de Lorena. Processos Químicos Industriais II. Apostila 4: Papel e Celulose. Disponível em: <<https://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5840556/434/apostila4papelecelulose.pdf>>, acessado em setembro 2019. **Tirei essa referência troquei por Castro ...**

VAZ JUNIOR., S. The use of analytical chemistry to understand biomass. In: VAZ JUNIOR., S. **Analytical techniques and methods for biomass**. Switzerland: Springer, 2016. p. 1-13.

VAZ JUNIOR., S.; BLASSIOLI-MORAES, M. C.; COSTA, E. S.; BORGES, M.; LAUMANN, R. A.; COLODETTE, J. L. **Estudo da aplicação de Lignina Kraft em formulação de liberação controlada para manejo integrado de pragas**. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2018. 46 p. (Embrapa Agroenergia. Boletim de pesquisa e desenvolvimento, 17).

WALLMO, H.; WIMBY, M.; LARSSON, A. **Increase production in your boiler with LignoBoost**. Disponível em: <<http://www.tappi.org/content/events/09IBBC/papers/49.1.pdf>>. Acesso em set. 2019.

YUSSOF, S. N. M.; KAMARI, A.; ALJAFREE, N. F. A. A review of materials used as carriers agents in pesticide formulations. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 13, p. 2977-2994, 2016.

Embrapa

Agroenergia

MINISTÉRIO DA
AGRICULTURA, PECUÁRIA
E ABASTECIMENTO



PÁTRIA AMADA
BRASIL
GOVERNO FEDERAL

CGPE 16025