

NOME: CRISTIANA RESENDE MARCELO

TÍTULO: COMPARAÇÃO ENTRE PI-CG-EM E OXIDAÇÃO ALCALINA COM NITROBENZENO NA DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO SIRINGILA/GUAIACILA EM LIGNINA DE EUCALYPTUS SPP.

AUTORES: CRISTIANA RESENDE MARCELO, CRISTIANA RESENDE MARCELO, CLÁUDIO FERREIRA LIMA, LUIZ CLÁUDIO DE ALMEIDA BARBOSA, JORGE LUIZ COLODETTE

AGÊNCIA FINANCIADORA (se houver): CAPES

PALAVRA CHAVE: relação S/G; pirólise analítica; oxidação alcalina com nitrobenzo

#### RESUMO

A indústria de papel e celulose tem significativo valor no cenário mundial e o Brasil é um dos principais países representantes desse setor, destacando-se, sobretudo, na produção de celulose de fibra curta. O eucalipto é uma importante fonte de fibra curta, sendo atualmente a matéria-prima mais utilizada na produção de celulose e papel. Essa preferência deve-se ao seu rápido ciclo de crescimento e ao fato de o país deter tecnologia de ponta no processo de cultivo florestal, alcançando altos índices de produtividade. Outro fator relevante é a elevada variabilidade química e estrutural encontrada nas madeiras de suas espécies. Práticas científicas e industriais apontam que diferentes espécies de eucalipto necessitam também de diferentes condições processuais de cozimento para atingir o mesmo grau de deslignificação. A lignina é um dos principais constituintes químicos da madeira e também um componente indesejável na conversão da madeira em polpa, uma vez que a sua remoção compreende a principal etapa da fabricação do papel. Sua estrutura é bastante complexa, constituída por variações químicas de unidades p-hidrofênica (H); guaiacila (G) e siringila (S). Essa complexidade dificulta a sua caracterização, tornando-se crescente o interesse em desenvolver métodos analíticos capazes de determinar com rapidez e seletividade as unidades estruturais de lignina. Vários pesquisadores relatam que madeiras com maior proporção de unidades siringila (S) em relação às unidades guaiacila (G) melhoram o rendimento de polpa, além de serem mais facilmente deslignificadas. Assim, a relação S/G da lignina é um importante parâmetro a ser avaliado. Neste trabalho, foram realizadas análises da madeira de três clones de espécies de eucalipto e um híbrido, todos com aproximadamente sete anos de idade e cultivados no Brasil. A madeira bruta foi tratada de forma mecânica e química para obtenção de serragens e remoção dos extrativos, respectivamente. A relação siringila/guaiacila (S/G) foi determinada por pirólise analítica e pelo método degradativo de oxidação alcalina com nitrobenzeno (método de referência). Por meio da técnica de pirólise associada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (Pi-CG-EM) foram identificados 42 produtos de degradação em uma condição de 550°C, sendo 11 derivados de carboidratos e 31 derivados de lignina. Em relação aos produtos de degradação da lignina, foi observado que 14 foram derivados de estruturas guaiacila, 16 de estrutura siringila e 1 derivado de lignina modificada. No caso da degradação por oxidação alcalina com nitrobenzeno foram obtidos como produtos da oxidação das unidades siringila e guaiacila, os compostos vanilina e siringaldeído, respectivamente. A quantificação da relação siringila/guaiacila (S/G) por Pi-CG-EM foi calculada com base na divisão de área relativa dos picos registrados no pirograma correspondentes a todos os derivados de siringila e guaiacila. A relação S/G obtida pelo método oxidativo consistiu no cálculo da razão entre as concentrações de siringaldeído e de vanilina determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os valores da relação S/G estimados por Pi-CG-EM foram similares aqueles obtidos pelo método de referência para as amostras de *E. dunnii* (3,0±0,12 e 3,0±0,04) e *E. urophylla* (2,4±0,25 e 2,4±0,01). Houve uma pequena variação da razão de S/G estimada pelos dois métodos para a amostra de *E. grandis* (3,0±0,12 e 2,7±0,02). Já para o híbrido *E. urograndis* (2,6±0,29 e 2,0±0,01), a variação foi bastante significativa. Apesar de algumas diferenças observadas, pode-se inferir que a metodologia proposta empregando a Pi-CG-EM mostrou-se útil na determinação da relação S/G em amostras de madeiras de eucalipto e apresentou vantagens em relação ao método de oxidação alcalina com nitrobenzeno, tais como o rápido tempo de análise, o consumo de pequenas quantidades de amostra e a possibilidade de se trabalhar com material *in situ*. Entretanto, novos estudos devem ser realizados para minimizar as diferenças de valores observadas entre os dois métodos e avaliar a eficiência da metodologia na determinação da relação de S/G para outras espécies de eucalipto.