

# Caracterização química de resíduo de pinus e eucalipto da indústria de papel e celulose

Ana Elisa B. Matias<sup>1\*</sup>, Eveline S. da Costa<sup>1\*</sup>, Raquel B. Campanha, Itânia P. Soares<sup>1</sup> e Sílvio V. Junior<sup>1</sup>

## Introdução

Estudos envolvendo a conversão termoquímica de biomassa lignocelulósica têm se tornado cada vez mais importantes visto que formam produtos de interesse industrial, com uso para biocombustíveis, formação de compostos fenólicos e hidrocarbonetos aromáticos (Yoshikawa et al., 2014). Os recursos lignocelulósicos são compostos basicamente por celulose, hemicelulose e lignina, além de extrativos e sais inorgânicos.

A lignina é uma macromolécula de estrutura amorfa, complexa, que constitui entre 17 a 33% da madeira. Trata-se de uma ampla fonte de polímeros aromáticos de natureza fenólica, cujos precursores são os álcoois coniferílico, sinapílico e p-cumarílico, distribuídos em diferentes proporções, de acordo com a espécie vegetal (Kirk, Higuchi, Chang, 1981). Na indústria de papel e celulose a lignina é o constituinte indesejável e a sua remoção é a principal etapa na conversão da madeira em polpa. As diferenças estruturais da lignina e o seu teor podem afetar o rendimento da polpação (Campbell e Sederoff, 1996). No entanto, a lignina tem potencial para aproveitamento na formação de produtos de maior valor agregado.

Assim, o objetivo do presente trabalho foi caracterizar os finos de madeiras de eucalipto (*Eucalyptus* sp.) e de pinus (*Pinus* sp.) de resíduo da indústria de papel e celulose, utilizando métodos clássicos de caracterização de madeiras e seus coprodutos, recomendados pela TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry), para aplicações posteriores da lignina.

## Metodologia

Os finos de pinus e eucalipto foram cedidos pela empresa Klabin. Foram realizados os seguintes ensaios: finos de pinus e de eucalipto foram triturados em um moinho tipo Wiley, para obtenção de uma granulometria de 40 *mesh*. Os teores de umidade e cinzas foram obtidos pelos métodos recomendados pela TAPPI (TAPPI T210 cm-03 e TAPPI T211 om-02, respectivamente). Para o isolamento da lignina as amostras devem estar livres de extrativos, a fim de se evitar interferência destes materiais orgânicos de baixo peso molecular na determinação do teor de lignina. A norma TAPPI T204 sugere que, para a determinação do

<sup>1</sup> Embrapa Agroenergia, PqEB, Av. W3 Norte (final), Brasília/DF, Brasil, 70770-901;

\*ana.matias@colaborador.embrapa.br; eveline.costa@colaborador.embrapa.br

teor de extrativos e obtenção de amostras livre de extrativos, sejam empregados solventes tóxicos, como o benzeno e diclorometano. Com a intenção de evitar o uso de tais compostos, dois sistemas de solventes foram avaliados para finos de pinus e quatro sistemas para finos de eucalipto. Os extrativos foram obtidos utilizando um sistema Soxhlet, por 4 horas, empregando-se uma mistura dos solventes etanol:ciclohexano (1:1 v/v) e etanol:tolueno (1:2 v/v), para finos de pinus (TAPPI T204 cm-97 adaptada), além de acetona e um sistema de extrativos totais (soma de três extrações sucessivas: etanol:tolueno (1:2), seguido por etanol, e por água) para finos de eucalipto (TAPPI T280 pm-99). Para determinação do teor de lignina Klason, realizou-se a hidrólise em ácido sulfúrico 72% (m/m) e a fração insolúvel foi filtrada para posterior pesagem (TAPPI T 222 om-22).

Os carboidratos totais (holocelulose) foram determinados por oxidação do material vegetal com cloro em meio ácido, proveniente da reação entre ácido acético e clorito de sódio a quente, por um período total de 5 h, após esse período o meio reacional seguiu para um banho de gelo por 30 minutos. Posteriormente, a holocelulose foi filtrada e seca em estufa a 60 °C por 12h. A holocelulose de eucalipto e pinus foi obtida do material livre de extrativo em etanol:ciclohexano e em etanol:tolueno. As amostras de lignina obtidas foram caracterizadas qualitativamente em um espectrofotômetro de infravermelho (FTIR), modelo Affinity-1 da Shimadzu, utilizando-se uma mistura de 1% da amostra diluída em KBr. Os espectros foram adquiridos a 4 cm<sup>-1</sup> de resolução, após o acúmulo de 32 varreduras, abrangendo a região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

## Resultados e Conclusões

Os resultados do teor de umidade e cinzas obtidos para pinus e eucalipto foram, respectivamente: 4,06 ± 0,59%; 0,41 ± 0,04% e 3,43 ± 0,25%; 0,47 ± 0,03%. Esses dados correspondem aqueles encontrados na literatura para a porção inorgânica da madeira, que apresenta um teor de cinzas em torno de 0,5% (FENGEL e WEGENER, 1989). Em relação ao teor de extrativos, os resultados demonstram que a extração com etanol:tolueno (1:2) foi mais eficiente para finos de pinus, com teor de extrativos de 3,6 ± 0,51%, enquanto para finos de eucalipto o sistema de extrativos totais foi o que apresentou os melhores resultados, com teor de 2,73 ± 0,06%, em decorrência, provavelmente, da extração de compostos mais polares. Todavia, os valores de lignina insolúvel e holocelulose obtidos a partir das amostras submetidas a essa extração, não foram maiores do que aqueles encontrados para os outros sistemas testados, com variações de 29,54% a 30,38% de teor de lignina e 71,48% a 79,49% de teor de holocelulose. Os maiores valores de lignina insolúvel e holocelulose foram observados para as amostras extraídas com acetona. No entanto, os teores de lignina insolúvel observados para as amostras extraídas com diferentes solventes não diferem entre si, segundo o teste Turkey (p<0,05). Os espectros de FTIR para as amostras exibem bandas características da região de impressão digital da lignina e confirmam que não houve

uma alteração na composição química das amostras de pinus ou eucalipto em decorrência do tipo de solvente empregado na obtenção de amostras livre de extrativos. Dessa forma, os resultados sugerem que o tipo de solvente empregado na obtenção de amostras livres de extrativos não influencia no teor de lignina obtido, possibilitando o uso de acetona como solvente para estas determinações. Em etapas posteriores serão realizadas análises complementares de caracterização, como determinação de celulose, hemicelulose e ácidos orgânicos.

## Apoio Financeiro

Esse trabalho foi financiado pelo BNDES/Rhodia.

## Referências

CAMPEBELL, M. M.; SEDEROFF, R. R. Variation in Lignin Content and Composition. **Plant Physiology**, Rockville, v. 110, p.3-13, 1996.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood – chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1989. 613 p.

KIRK, T. P.; HIGUCHI, T.; CHANG, H. **Lignin biodegradation: Microbiology, Chemistry, and Potencial Applications**, v. 1. 1981. 154 p.

YOSHIKAWA, T. et al. Production of phenols from lignin-derived slurry liquid using iron oxide catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 146, p. 289-297, 2014.