

GABRIEL DE CASTRO BAIÃO BRUMANO

**AVALIAÇÃO DE LIGNINA SOLÚVEL EM MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS
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
2015**

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

B893a
2015
Brumano, Gabriel de Castro Baião, 1988-
Avaliação de lignina solúvel em materiais lignocelulósicos
pela técnica de pirólise associada à cromatografia gasosa e à
espectrometria de massas / Gabriel de Castro Baião Brumano. –
Viçosa, MG, 2015.
xiv, 35f. : il. ; 29 cm.

Inclui anexos.

Orientador: Jorge Luiz Colodette.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.21-25.

1. Lignina - Análise. 2. Pirólise. 3. Cromatografia a gás.
4. Espectrometria de massa. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Química. Programa de Pós-graduação em
Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 547.7

GABRIEL DE CASTRO BAIÃO BRUMANO

**AVALIAÇÃO DE LIGNINA SOLÚVEL EM MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS
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: 18 de setembro de 2015.

Sergio Antonio Fernandes
(coorientador)

Dalton Longue Junior

Jorge Luiz Colodette
(orientador)

*Para minha esposa Érika, que foi quem leu este primeiro,
Dedico*

A melhor coisa a fazer quando se está triste – respondeu Merlin, começando a fumar e soltar baforadas – é aprender alguma coisa. Essa é a única coisa que nunca falha. Você pode ficar velho e trêmulo em sua anatomia, pode passar a noite acordado escutando a desordem de suas veias, pode sentir saudades de seu único amor, pode ver o mundo ao seu redor ser devastado por lunáticos malvados ou saber que sua honra foi pisoteada no esgoto das mentes baixas. Só há uma coisa para isso: aprender. Aprender por que o mundo gira e o que o faz girar. Essa é a única coisa da qual a mente não pode jamais se cansar, nem se alienar, nem se torturar, nem temer ou descrer, e nunca sonhar em se arrepender. Aprender é o que lhe resta. Veja a quantidade de coisas que existem para aprender...

A espada na pedra

T.H. WHITE

AGRADECIMENTOS

Expresso meus agradecimentos a todos aqueles que de alguma forma colaboraram para a realização do presente estudo.

Agradeço a Deus por estar presente em todos os momentos me guiando e me dando forças e por tudo que Ele tem me proporcionado.

À minha família que sempre foram presença viva nos momentos felizes e de dificuldades. Obrigada por todo amor e incentivo.

À minha esposa Érika pelo amor, carinho e à ajuda direta na realização dessa dissertação.

A Universidade Federal de Viçosa, particularmente ao Departamento de Química que contribuiu para a realização deste estudo.

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

Em especial ao professor Jorge Luiz Colodette pelos ensinamentos transmitidos, incentivo e pela orientação.

Ao professor Sergio Antonio Fernandes pela disponibilidade e vontade de participar desse estudo.

Ao amigo professor Dalton Longue Junior por ter sido meu tutor desde o início da minha vida acadêmica.

A todos os funcionários do Laboratório de Celulose e Papel que estiveram sempre à disposição nos momentos em que eu precisei.

A todos os amigos do Laboratório de Celulose e Papel que direta ou indiretamente contribuíram de forma positiva para a realização deste trabalho.

A todos os amigos que estiveram presentes nesta fase da minha vida.

BIOGRAFIA

GABRIEL DE CASTRO BAIÃO BRUMANO, filho de Cícero Magno Baião Brumano e Rita de Cássia Santana de Castro, nasceu em Viçosa, Minas Gerais, em 18 de novembro de 1988.

Cursou o ensino médio no Colégio de Aplicação - COLUNI de 2004-2006. Em maio de 2009 iniciou o curso de Graduação em Química pela Universidade Federal de Viçosa, diplomando-se em julho de 2013. Em agosto deste mesmo ano iniciou o curso de Pós-Graduação em Agroquímica, em nível de mestrado, submetendo-se à defesa de dissertação em setembro de 2015.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE ABREVIATURAS	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xiii
INTRODUÇÃO GERAL.....	1
ARTIGO	3
RESUMO	3
1. INTRODUÇÃO.....	4
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	5
2.1. PRODUÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DOS CAVACOS.....	6
2.2. PREPARO DAS AMOSTRAS DE CAVACOS PARA PRODUÇÃO DE SERRAGEM	6
2.3. POLPAÇÃO KRAFT	6
2.4. POLPAÇÃO PRÉ-HIDRÓLISE KRAFT.....	7
2.5. LAVAGEM E DEPURAÇÃO DAS AMOSTRAS DE POLPA CELULÓSICA	8
2.6. EXTRAÇÃO COM ACETONA	8
2.7. DETERMINAÇÃO DE LIGNINA TOTAL	8
2.8. PREPARO DAS AMOSTRAS PARA A ANÁLISE DE PIRÓLISE ACOPLADA À CROMATOGRAFIA GASOSA E À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (Pi-CG/EM)	10
2.9. PIRÓLISE ACOPLADA À CROMATOGRAFIA GASOSA E À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (Pi-CG/EM)	10
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	11
3.1. DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE LIGNINA	11
3.2. IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS POR PI-CG/EM	12
3.2.1. HIDROLISADO DA SERRAGEM DE EUCALIPTO E PINUS.....	12
3.2.2. HIDROLISADO DAS POLPAS DE EUCALIPTO E PINUS	16
4. CONCLUSÃO	20
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	21

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Fluxograma das atividades desenvolvidas.
- Figura 2. Pirograma da amostra do hidrolisado da serragem de Eucalipto.
- Figura 3. Pirograma da amostra do hidrolisado da serragem de Pinus.
- Figura 4. Estruturas derivadas de pirólise da lignina.
- Figura 5. Estruturas derivadas de pirólise da lignina.
- Figura 6. Pirograma da amostra do hidrolisado de polpa Kraft de Eucalipto (KE).
- Figura 7. Pirograma da amostra do hidrolisado de polpa Pré-hidrólise Kraft de Eucalipto (PHKE).
- Figura 8. Pirograma da amostra do hidrolisado de polpa Kraft de Pinus (KP).
- Figura 9. Pirograma da amostra do hidrolisado polpa Pré-hidrólise Kraft de Pinus (PHKP).
- Figura 10. Reações da formação de Furfural e Hidroximetilfurfural a partir de carboidratos da madeira.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1. Condições de polpação kraft para as amostras de Eucalipto e Pinus.
- Tabela 2. Condições da Pré-hidrólise kraft para as amostras de Eucalipto e Pinus.
- Tabela 3. Condições de polpação kraft para as amostras pré-hidrolisadas de Eucalipto e Pinus.
- Tabela 4. Composição de lignina nas amostras de serragem e polpa celulósica provenientes de Eucalipto e Pinus.
- Tabela 5. Principais compostos identificados por Pi-CG/EM em hidrolisado de serragem de Eucalipto e Pinus.
- Tabela 6. Principais compostos identificados por Pi-CG/EM em hidrolisado das polpas de Eucalipto.
- Tabela 7. Principais compostos identificados por Pi-CG/EM em hidrolisado das polpas de Pinus.
- Tabela 8. Principais compostos identificados por Pi-CG/EM em hidrolisado de serragem de Eucalipto.
- Tabela 9. Principais compostos identificados por Pi-CG/EM em hidrolisado de serragem de Pinus.
- Tabela 10. Principais compostos identificados por Pi-CG/EM em hidrolisado de polpa Kraft de Eucalipto.
- Tabela 11. Principais compostos identificados por Pi-CG/EM em hidrolisado de polpa pré-hidrólise Kraft de Eucalipto

Tabela 12. Principais compostos identificados por Pi-CG/EM em hidrolisado de polpa Kraft de Pinus.

Tabela 13. Principais compostos identificados por Pi-CG/EM em hidrolisado de polpa pré-hidrólise Kraft de Pinus.

LISTA DE ABREVIATURAS

C – Carboidratos

DAP – Diâmetro na altura do peito

G – Lignina guaiacila

H – Lignina *p*-hidroxifenila

HMF – Hidroximetilfurfural

KE – Hidrolisado de polpa Kraft de Eucalipto

KP – Hidrolisado de polpa Kraft de Pinus

M – Derivados modificados de lignina

MWL – *Milled wood lignin* (lignina de madeira moída)

NI – Composto não identificado

Pi-CG/EM – Pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas

PHKE – Hidrolisado de polpa Pré-hidrólise Kraft de Eucalipto

PHKP – Hidrolisado polpa Pré-hidrólise Kraft de Pinus

S – Lignina siringila

TR – Tempo de retenção

UR – Umidade relativa

UV – Ultravioleta

RESUMO

BRUMANO, Gabriel de Castro Baião, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Setembro de 2015. **Avaliação de lignina solúvel em materiais lignocelulósicos pela técnica de pirólise associada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas.** Orientador: Jorge Luiz Colodette. Coorientador: Sergio Antonio Fernandes.

Para se determinar a quantidade de lignina em materiais lignocelulósicos é necessário o seu isolamento através do método Klason. Este consiste basicamente em solubilizar os carboidratos presentes na amostra em ácido sulfúrico concentrado, restando como precipitado a lignina insolúvel em ácido. Porém, em 1971, Goldshimid relatou a necessidade de analisar o hidrolisado, através de espectroscopia no Ultravioleta (UV), pois neste haveria fragmentos de lignina, conhecida como lignina solúvel em ácido. Além da lignina, alguns compostos derivados de carboidratos degradados absorvem no UV e no mesmo comprimento de onda desta, o que pode gerar erros na metodologia. Portanto, com o avanço dos métodos analíticos, este estudo foi realizado para caracterizar amostras de hidrolisados de materiais lignocelulósicos quanto à constituição química de componentes que absorvem no UV e até mesmo confirmar a existência da própria lignina. Para isto, utilizou-se a pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (Pi-CG/EM). Foram realizadas análises de Pi-CG/EM dos hidrolisados Klason de serragem livre de extrativos de híbridos de *Eucalyptus grandis x urophylla* e *Pinus taeda* e dos hidrolisados de polpas celulósicas livre de extrativos derivadas da polpação kraft e pré-hidrolise kraft de híbridos de *Eucalyptus grandis x urophylla* e *Pinus taeda*. Na análise dos pirogramas dos hidrolisados da serragem das duas madeiras, comprovou-se a presença de lignina devido aos picos referentes aos monômeros fenólicos derivados da lignina. Com relação à análise dos pirogramas dos hidrolisados das polpas celulósicas, foram encontrados picos que também comprovam a presença da lignina, porém, os compostos que possuíam maior relação percentual eram os relativos aos compostos furfural e hidroximetilfurfural. Estes absorvem no mesmo comprimento de onda da lignina, gerando erros na leitura da análise de lignina solúvel. Neste estudo ficou evidente que a análise da composição de lignina de serragens livres de extrativos deve ser acompanhada de uma leitura da

absorção no UV dos hidrolisados, já que no hidrolisado haverá uma parte da lignina. Para as amostras de polpa celulósica, independentemente do processo e da matéria-prima, o percentual de compostos que interferem na análise de UV é bastante elevado, o que gera erros no teor de lignina presente nessas amostras.

ABSTRACT

BRUMANO, Gabriel de Castro Baião, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, September, 2015. **Soluble lignin evaluation of lignocellulosic materials by pyrolysis technique associated with gas chromatography and mass spectrometry.** Advisor: Jorge Luiz Colodette. Co-advisor: Sergio Antonio Fernandes.

To determine the amount of lignin in lignocellulosic materials is required isolation by Klason method. This method consists in to solubilize the carbohydrate present in the sample in concentrated sulfuric acid to precipitate remaining lignin insoluble in acid. However, in 1971, it reported Goldshimid the need of analyzing the hydrolyzate by means of spectroscopy Ultraviolet (UV), since this would lignin fragments, known as acid soluble lignin, in addition to degraded carbohydrates. In addition lignin, some derivatives of these compounds degraded carbohydrates absorb light in the same wavelength, which can cause errors in the methodology. Therefore, with the advance of analytical methods, this study was performed to characterize samples from lignocellulosic material and the formation of chemical components that absorb in the UV and even confirm the existence of the lignin in the hydrolyzate. For this, we used the pyrolysis and gas chromatography coupled to mass spectrometry (Py-GC / MS). Were conducted Pi-CG analysis / MS of hydrolyzed Klason of extractive free sawing of hybrid *Eucalyptus grandis x urophylla* e *Pinus taeda* and hydrolyzed free pulps extractives derived from the kraft pulping and pre-hydrolysis kraft of hybrid *Eucalyptus grandis x urophylla* e *Pinus taeda*. In the analysis of the pyrograms hydrolysates of both wood sawdust, it proved the presence of the peaks due to lignin derivatives related to the phenolic lignin monomer. Regarding the analysis of pyrograms the hydrolysates of pulps were found satisfactory peaks which show the presence of lignin, however, compounds that had greater percentage ratio were related to furfural and hydroxymethylfurfural compounds. These absorb the same wavelength of lignin, causing errors in the reading of lignin analysis. In this study it became evident that the analysis of the extractive free sawdust lignin composition must be accompanied by an absorption in the UV reading of hydrolysates, as in the hydrolyzate will be a part of the lignin. For pulp samples, regardless of the process and the raw material, the percentage of compounds that interfere with

the UV analysis is quite high, which causes errors in the lignin content in such samples.

INTRODUÇÃO GERAL

Com o avanço da ciência e o desenvolvimento de novas tecnologias, o olhar técnico sobre as análises químicas torna-se cada vez mais crítico. Assim, pode-se avaliar a qualidade de um método utilizado e até mesmo comprová-lo com maior exatidão.

Em diversos setores da ciência muitos métodos são validados constantemente, tendo como consequência o aperfeiçoamento de métodos já existentes e o desenvolvimento de novas técnicas mais precisas, rápidas e com menor custo.

Tratando-se de celulose e papel, um setor bastante solidificado no Brasil e no resto do mundo, vários métodos são utilizados para a caracterização completa da madeira, desde a matéria prima até seu produto final, a polpa celulósica e o papel.

O processamento industrial desse setor, de maneira geral, consiste em separar a lignina e individualizar suas fibras (celulose e hemicelulose), de modo que essas sejam separadas com menor dano possível.

As ligninas fazem parte do grupo de substâncias aromáticas da madeira, caracterizadas pela presença de grupos fenólicos, podendo representar 20 a 30 % do peso da madeira. As frações mais significativas das substâncias fenólicas presentes na madeira são as de ligninas, que geralmente possuem alto peso molecular e são insolúveis em solventes comuns (COLODETTE e GOMES, 2015).

As estruturas da lignina e sua composição são alvo de muitos estudos, onde já possuem informações sobre sua rota Biosintética e sua composição química estrutural. Para isso, faz-se necessário a utilização de diversas técnicas avançadas, dentre elas a Pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (Pi-CG-EM).

Entretanto, ao se analisar esse composto, tanto em análises de rotina em laboratórios do setor industrial, tanto na elaboração de ciência, têm-se como obstáculo o seu difícil isolamento, sendo este um dos maiores problemas encontrados para melhor elucidação de sua estrutura.

Atualmente existem dois métodos principais para o isolamento da lignina: o Método de Björkman (qualitativo) conhecido como Lignina de Madeira Moída (MWL); e método Klason onde a lignina é utilizada como resíduo sólido de reações através da hidrólise ácida.

O método Klason é considerado o método perfeito para coníferas, porém no caso de folhosas deve ser acompanhado da medição de lignina solúvel por espectroscopia no ultravioleta (UV). Neste método, uma parte da lignina é solubilizada no ácido e, devido à absorção da lignina no UV, este hidrolisado é analisado em um espectrofotômetro em UV, determinando-se o teor de lignina presente neste, e, conseqüentemente na amostra.

Com a utilização de métodos mais modernos de análise, como Pi CG/EM, pode-se analisar o hidrolisado (lignina solúvel) para detectar quais os produtos da hidrólise e se existem compostos interferentes na absorção em UV, descartando-se ou não a necessidade da leitura por esse.

Dessa forma, este estudo teve como objetivo analisar o hidrolisado produzido na análise de lignina solúvel, através do método de Pi-CG/EM, utilizando-se amostras de madeira de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *urophylla* e *Pinus taeda*. Além disso, foi produzido polpa celulósica através da polpação kraft e pré-hidrólise kraft das respectivas madeiras, para que também fossem analisados os hidrolisado de lignina solúvel de polpas celulósicas.

ARTIGO

AVALIAÇÃO DE LIGNINA SOLÚVEL EM MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS PELA TÉCNICA DE PIRÓLISE ASSOCIADA À CROMATOGRAFIA GASOSA E À ESPECTROMETRIA DE MASSAS

RESUMO

A técnica de pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (Pi-CG/EM) foi utilizada para caracterizar os hidrolisados formados pela utilização da metodologia Klason em serragens livres de extrativos de híbridos de *Eucalyptus grandis x urophylla* e *Pinus taeda* e os hidrolisados de polpas livre de extrativos derivadas da polpação kraft e da pré-hidrolise kraft produzidas das mesmas madeiras. Na análise dos pirogramas dos hidrolisados das serragens, notou-se a presença de lignina devido a picos derivados da pirólise desta e diversos compostos com origem de carboidratos degradados, sendo a principal presença a dos compostos furfural e hidroximetilfurfural. Com relação à análise dos pirogramas dos hidrolisados das polpas celulósicas, foram detectados picos que comprovam a presença de lignina, sendo que os compostos com maior relação percentual são o furfural e hidroximetilfurfural. Neste estudo, fica evidente que a análise da composição de lignina de serragens livres de extrativos deve ser acompanhada de uma leitura da absorção no UV dos hidrolisados, devido a presença de lignina no hidrolisado. Com relação às amostras de polpa celulósica, o percentual de compostos que interferem na análise de UV foi bastante elevado, o que gera erros na quantificação de lignina presente em amostras de materiais lignocelulósicos.

1. INTRODUÇÃO

A madeira é fonte dominante de matéria-prima para a indústria de celulose e papel no Brasil e no mundo. O conhecimento da composição química específica de seus componentes macromoleculares é crucial para a avaliação de sua qualidade e para o aperfeiçoamento de tecnologias no controle dos processos de produção da polpa de celulose e do papel. Além disso, com o avanço do conceito moderno das fábricas de celulose em biorrefinaria, torna-se cada vez mais propício a utilização da lignina, que é um resíduo deste setor industrial, não apenas como energia, mas para a utilização até mesmo como combustível renovável (BI et al., 2015; HUANG et al., 2014; OGUNKOYA et al., 2015; WANG et al., 2015).

A lignina, terceiro principal componente presente na madeira (COLODETTE e GOMES, 2015), vem sendo alvo de vários estudos para o aprimoramento do entendimento de sua estrutura e caracterização, sendo o método de pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrômetro de massas um dos mais utilizados recentemente (CHEN et al., 2015; OHRA-AHO et al., 2013; ZHANG et al., 2012; ZHAO et al., 2014).

O método lignina Klason é um dos mais utilizados em laboratórios e indústrias de celulose e papel (HORST et al., 2014; IBÁÑEZ e BAUER, 2014). Neste, a amostra é solubilizada em ácido sulfúrico concentrado onde ocorre a quebra dos açúcares presentes em monômeros, restando desta forma lignina como produto sólido. Entretanto, parte da lignina presente pode ser solubilizada no ácido utilizado, sendo necessária a complementação dessa análise através de uma leitura em UV (GOLDSCHIMID, 1971).

Durante a hidrólise ácida, alguns compostos além dos carboidratos, podem ser formados, como é o caso do furfural e o hidroximetilfurfural (HMF), produtos de degradação e repolimerização de polissacarídeos (KUMAR et al., 2015; MOLINA et al., 2015; PEDERSEN et al., 2015; RAMLI e AMIN 2015; YANG et al., 2015). Esses compostos absorvem no mesmo comprimento de onda da lignina solúvel em ácido, o que pode acarretar erros em sua detecção e posterior leitura (ANDRADE et al., 2015; COLMENAR et al., 2015; ROCHA, et al., 2015; ROCHA, et al., 2012; ZHANG et al., 2010).

Com o desenvolvimento de tecnologias que detectam com precisão diversos compostos, um estudo mais profundo na caracterização dos componentes da lignina solúvel se faz necessário.

Neste estudo, foram analisados os hidrolisados obtidos através da metodologia Klason para a análise de lignina solúvel de diferentes materiais lignocelulósicos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O presente estudo foi realizado no Laboratório de Celulose e Papel (LCP) da Universidade Federal de Viçosa (UFV). Foram utilizados dois tipos de madeira, híbridos de *Eucalyptus grandis x urophylla* (Eucalipto) e *Pinus taeda* (Pinus). Toretos de aproximadamente 50 cm retirados do DAP (diâmetro na altura do peito) e à 25, 50, 75 e 100 % da altura comercial, foram recebidos, picados e transformados em cavacos. A Figura 1 representa o esquema do trabalho desenvolvido.

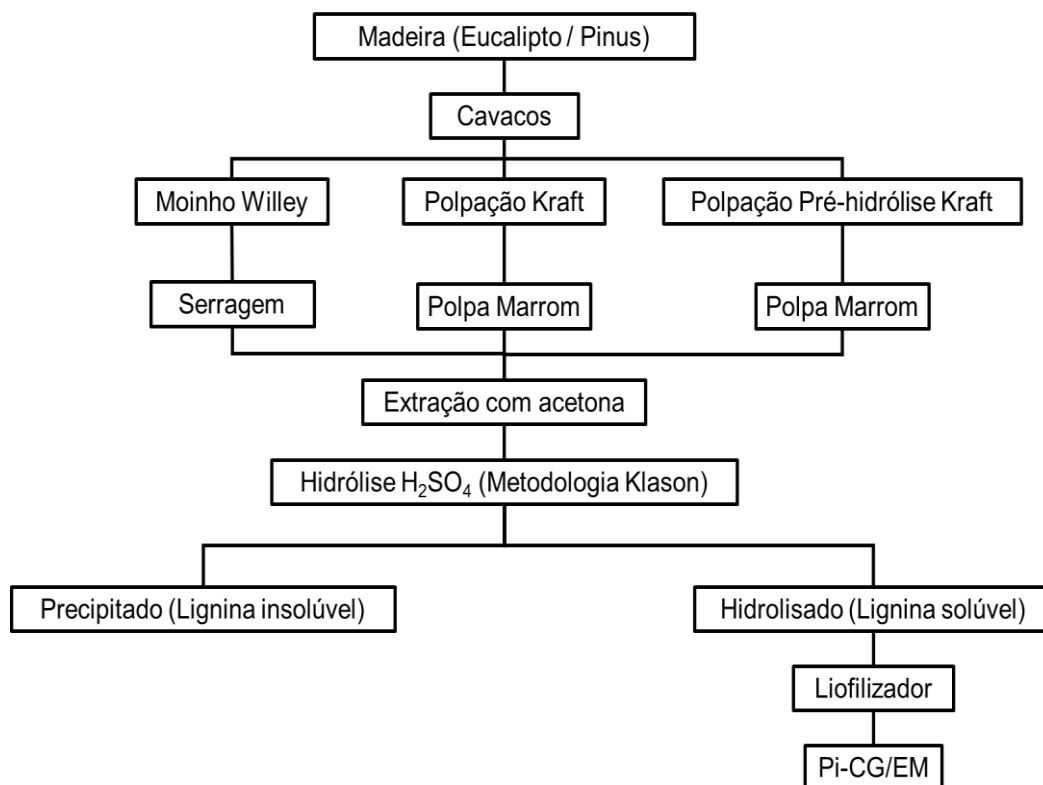


Figura 1. Fluxograma das atividades desenvolvidas.

2.1. PRODUÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DOS CAVACOS

As amostras de Eucalipto e Pinus foram transformadas em cavacos utilizando-se um picador laboratorial de discos dotado de três facas. Inicialmente os cavacos foram classificados pelo sistema de peneiramento do próprio picador (peneiras de 40 x 40 mm e 5 x 5 mm de abertura). Os cavacos “aceitos” (retidos na peneira de 5 x 5 mm), foram secos ao ar para atingir um teor de umidade uniforme e estável, homogeneizados e foram retiradas amostras pela técnica de quarteamento. A fração dos cavacos aceitos foi novamente classificada, desta vez manualmente, em peneira de 12 x 12 mm de abertura. Os nós, cavacos com defeitos de corte e as “cunhas”, que poderiam provocar heterogeneidade nos resultados do estudo, também foram retirados. As amostras foram acondicionadas em sacos de polietileno para evitar modificações em seus teores de umidade e ataque de micro-organismos.

2.2. PREPARO DAS AMOSTRAS DE CAVACOS PARA PRODUÇÃO DE SERRAGEM

Parte das amostras de cavacos de Eucalipto e Pinus foram transformadas em serragem, em moinho Willey, e posteriormente classificadas em peneiras 40 e 60 mesh. A serragem utilizada nas análises foi aquela retida na peneira de 60 mesh. As serragens das madeiras foram acondicionadas em sala com umidade relativa (UR) e temperatura constantes de 50 % e 23 °C respectivamente e, em seguida, foi determinado o teor absolutamente seco. As amostras foram acondicionadas em recipientes hermeticamente fechados.

2.3. POLPAÇÃO KRAFT

Foram realizados cozimentos com repetição (500 g de cavacos absolutamente secos) em um digestor batch tipo M&K com capacidade de 8 litros, a fim de se obter polpa celulósica de número kappa 16 ± 2 para a amostra de Eucalipto e 25 ± 5 para a amostra de Pinus. Esse digestor é equipado com um trocador de calor e bomba de circulação direta, sendo o tempo e a temperatura controlados por computador. Na Tabela 1 encontram-se

as condições utilizadas para a polpação Kraft convencional.

Tabela 1. Condições de polpação Kraft para as amostras de Eucalipto e Pinus

Condições do cozimento	Eucalipto	Pinus
Sulfidez (%)	30	35
Licor/Madeira (m ³ /t)	0,25	0,25
Temperatura de reação (°C)	170	170
Tempo até temperatura (min)	60	60
Tempo à temperatura (min)	60	90
Álcali efetivo (% como NaOH)	18	23

2.4. POLPAÇÃO PRÉ-HIDRÓLISE KRAFT

Os tratamentos de pré-hidrólise foram realizados com repetição (500 g de cavacos absolutamente secos) em um digestor batch tipo M&K com capacidade de 8 litros. A Tabela 2 apresenta as condições utilizadas para a pré-hidrólise.

Tabela 2. Condições da pré-hidrólise kraft para as amostras de Eucalipto e Pinus

Condições	Eucalipto	Pinus
Licor de cozimento	Somente água	Somente água
Licor/Madeira (m ³ /t)	0,25	0,25
Temperatura de reação (°C)	170	170
Tempo até temperatura (min)	60	60
Tempo à temperatura (min)	15	30

Ao final dos tratamentos de pré-hidrólise, os cavacos foram imediatamente processados pela polpação Kraft, a fim de se obter número kappa 9 - 10 para a amostra de Eucalipto e 10 - 14 para a amostra de Pinus. A Tabela 3 apresenta as condições utilizadas para a polpação Kraft nos cavacos após o tratamento de pré-hidrólise.

Tabela 3. Condições de polpação Kraft para as amostras pré-hidrolisadas de Eucalipto e Pinus

Condições	Eucalipto	Pinus
Sulfidez (%)	30	35
Licor/Madeira (m ³ /t)	0,25	0,25
Temperatura de reação (°C)	170	170
Tempo até temperatura (min)	60	60
Tempo à temperatura (min)	60	90
Álcali efetivo (% como NaOH)	20	26

2.5. LAVAGEM E DEPURAÇÃO DAS AMOSTRAS DE POLPA CELULÓSICA

As polpas foram lavadas em água à temperatura ambiente, utilizando caixa com tela de aço inox de 150 mesh ao fundo para completa remoção do licor residual. As individualizações das fibras foram realizadas em hydropulper laboratorial de 20 litros de capacidade. A polpa foi depurada em um depurador laboratorial vibratório Voith com fendas de 0,2 mm de abertura para remoção de rejeitos.

2.6. EXTRAÇÃO COM ACETONA

As amostras de serragem e polpa (5 g absolutamente seca) foram submetidas à extração em aparelho Soxhlet com aproximadamente 150 mL de acetona por cinco horas, para a retirada dos extrativos. As amostras livres de extrativos foram separadas para a análise de lignina total e posterior preparo para a análise no Pi-CG/EM.

2.7. 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, as amostras (300 mg) foram transferidas 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 $30 \pm 0,2$ °C por 1 hora, mantendo-se frequentemente 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 hora. 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 acondicionado em estufa a 105 ± 3 °C para a remoção da água residual até peso constante, sendo em seguida determinado o peso da lignina e, finalmente, o teor de lignina Klason no material lenhoso.

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

Equação 1

O filtrado da lignina Klason (aproximadamente 100 mL) foi diluído e transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 250 mL 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:

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

Equação 2

Em que:

A_{215} = absorbância obtida no comprimento de onda de 215 nm;

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

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

lignina Klason.

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

2.8. PREPARO DAS AMOSTRAS PARA A ANÁLISE DE PIRÓLISE ACOPLADA À CROMATOGRAFIA GASOSA E À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (Pi-CG/EM)

As amostras do hidrolisado (lignina solúvel) da serragem e da polpa, foram neutralizadas com hidróxido de sódio (NaOH) até pH de aproximadamente 6,0. Em seguida, as amostras foram liofilizadas em um liofilizador Liobras L101. As amostras foram armazenadas em *ependorfs*.

2.9. PIRÓLISE ACOPLADA À CROMATOGRAFIA GASOSA E À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (Pi-CG/EM)

As amostras liofilizadas (aproximadamente 10 mg para os hidrolisados de serragem e 15 mg para os hidrolisados das polpas celulósicas) foram colocadas em cadinho de platina e pirolisadas, separadamente, na temperatura de 550 °C. Essa temperatura foi baseada em Silva (2006), que verificou o efeito da temperatura no comportamento pirolítico da serragem de Eucalipto, concluindo que nessa temperatura os compostos lignocelulósicos são totalmente pirolisados e não sofrem degradações severas.

As análises por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas foram realizadas em aparelho GC-MS QP 2010 Ultra da marca Shimadzu e pirolisador de microforno PY-2020 da Frontier lab. Foi utilizado uma coluna capilar de sílica fundida Rtx-5MS (30 m × 0,25 mm de diâmetro × 0,25 µm de filme) e hélio como gás de arraste à razão de fluxo de 1,78 mL/min e de split 1/20 (amostras de hidrolisado de serragem) e 1/10 (amostras de hidrolisados de polpa). A temperatura do injetor foi 200 °C. Na coluna, a temperatura inicial foi de 40 °C por 4 min, aumentando de 45 a 290 °C na taxa de 4 °C/min, permanecendo nessa temperatura por 10 min. A temperatura do detector foi de 290 °C e na interface CG-EM, de 290 °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 e NIST 2011), pelo modo de fragmentação das moléculas e pela comparação com os dados da literatura (CHEN et al., 2015; MARCELO, 2007; OHRA-AHO et al., 2013; SILVA, 2006; ZHANG et al., 2012; ZHAO et al., 2014).

A quantificação foi baseada nas áreas dos picos (soma das áreas dos picos igual a 100 %) (RODRIGUES et al., 2001; NONIER et al., 2006).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE LIGNINA

Os teores de lignina obtidos pelo método de Klason, para determinação da porcentagem de lignina nas amostras de serragem e de polpa celulósica estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Composição de lignina nas amostras de serragem e polpa celulósica provenientes de Eucalipto e Pinus

Amostra	Lignina Klason total (%)		
	Insolúvel	Solúvel	Total
Serragem de Eucalipto	25,5	2,7	28,2
Serragem de Pinus	30,2	0,9	31,1
Polpa Kraft de Eucalipto	1,5	0,8	2,3
Polpa pré-hidrólise Kraft de Eucalipto	1,3	0,6	1,9
Polpa Kraft de Pinus	3,5	0,3	3,8
Polpa pré-hidrólise Kraft de Pinus	1,6	0,1	1,7

O teor de lignina insolúvel da amostra de serragem de Eucalipto (25,5 %) foi menor quando comparada à amostra de Pinus (30,2 %). O contrário ocorre para o teor de lignina solúvel, onde a amostra Eucalipto apresentou 2,7 % e a amostra de Pinus 0,9 %.

A diferença na composição de lignina solúvel entre as duas amostras, se deve ao fato da lignina de Eucalipto ser mais reativa que a do Pinus, e isso ocorre, por sua vez, devido à maior presença de grupos Siringila quando comparado à Guaiacila, o que fornece uma lignina menos condensada e mais apta às reações químicas (COLODETTE e GOMES, 2015).

Nas amostras de polpa, os teores de lignina solúvel e insolúvel diminuem expressivamente se comparados com a serragem (Tabela 4). Isso ocorre pelo fato da polpa ter passado pelo processo de polpação, onde ocorre a deslignificação da madeira retirando-se a maior parte da lignina, sendo que a lignina presente na polpa é menos reativa, pois é a lignina que resiste ao processo altamente alcalino da polpação (COLODETTE e GOMES, 2015).

Novamente, devido à característica de relação de lignina guaiacila e siringila, os teores de lignina solúvel foram maiores nas amostras de Eucalipto quando comparados com as amostras de Pinus.

Através dessas análises por espectrofotometria no UV, introduzida por Goldschimid em 1971, nota-se a presença de lignina solúvel em todas as amostras, o que demonstra a importância deste método na quantificação de lignina em diversas amostras.

3.2. IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS POR PI-CG/EM

3.2.1. HIDROLISADO DA SERRAGEM DE EUCALIPTO E PINUS

Os pirogramas das amostras do hidrolisado das serragens de Eucalipto e Pinus estão apresentados nas Figuras 2 e 3.

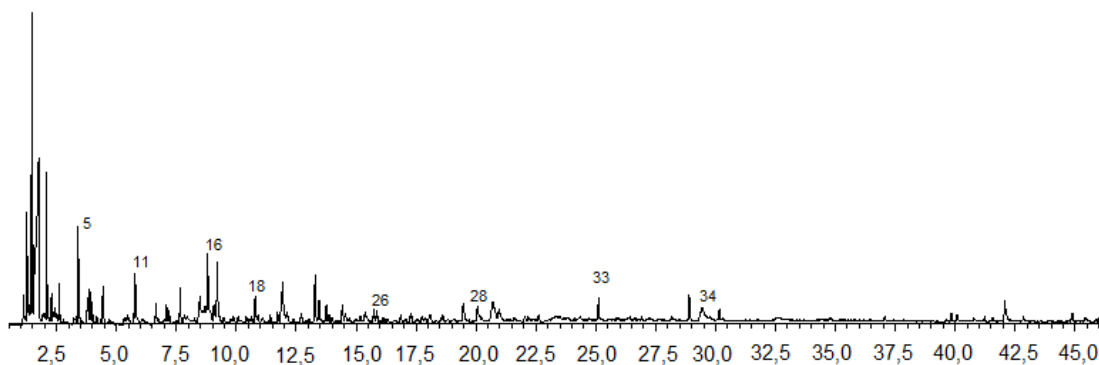


Figura 2. Pirograma da amostra do hidrolisado da serragem de Eucalipto.

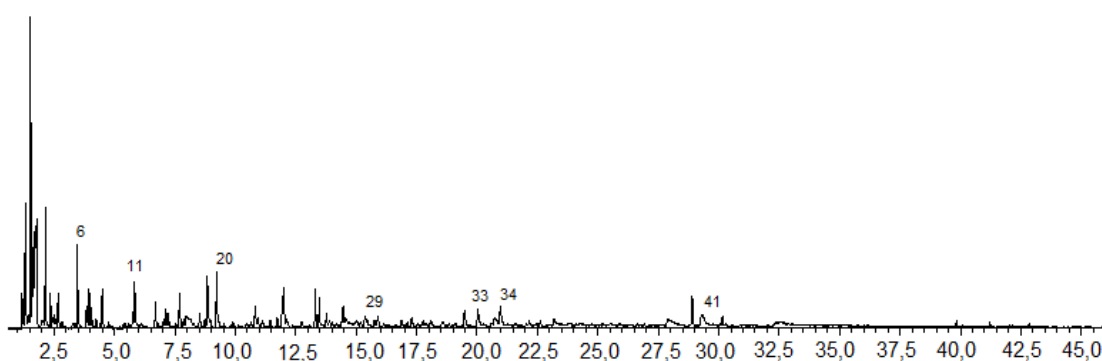


Figura 3. Pirograma da amostra do hidrolisado da serragem de Pinus.

Os compostos foram identificados pela análise dos pirogramas e posterior comparação com dados da literatura. Porém, para alguns compostos não foi possível a identificação, devido à baixa resolução de seus espectros de massa. As Tabelas com todos os compostos identificados estão apresentadas em Anexo.

Como o alvo deste trabalho é a comparação de produtos de degradação de carboidratos que interferem na análise de lignina solúvel e a confirmação da presença de lignina, foi construída a Tabela 5 com os principais compostos identificados nas amostras de hidrolisados de serragem de pinus e eucalipto com esse perfil.

Tabela 5. Principais compostos identificados por Pi-CG/EM em hidrolisado de serragem de Eucalipto e Pinus

Compostos	Eucalipto		Pinus	
	Pico	Área (%)	Pico	Área (%)
Furfural	11	3,17	11	2,65
Fenol	19	0,74	22	0,63
Metifenol	25	0,54	28	0,86
Guaiacol	26	0,82	29	0,38
Catecol	28	1,25	33	1,3
Hidroximetilfurfural	30	0,5	34	1,88
Metilcatecol	31	0,55	35	0,3
Siringol	33	1,66	-	-
Acetisiringona	35	0,13	-	-
Vanilina	-	-	38	0,22

Em pirólise analítica, a lignina é fragmentada produzindo uma mistura de compostos aromáticos (YANG et al., 2013). Com base nos produtos da pirólise, a lignina pode ser caracterizada e classificada em termos de suas unidades siringila e guaiacila, uma vez que o padrão presente na sua estrutura original é mantido.

Nos pirogramas, é evidenciada a presença de lignina nas duas amostras de hidrolisados de serragens de diferentes matérias primas. As estruturas derivadas da lignina presentes em ambas as amostras referem-se aos compostos fenol, metilfenol, guaiacol, catecol e metilcatecol (Figura 4).

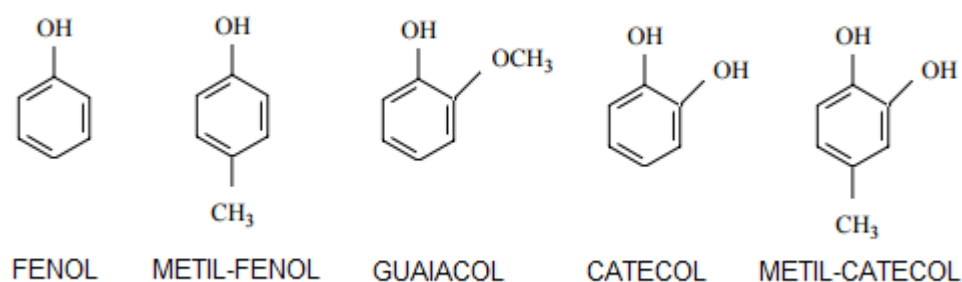


Figura 4. Estruturas derivadas de pirólise da lignina.

Existem estudos que demonstram que as estruturas fenol, metilfenol, catecol e metilcatecol derivam da lignina (ASMADI et al., 2011a; ASMADI et al., 2011b; ATADANA, 2010; YANG et al., 2013). Através destes estudos, é

possível associar o fato da maior presença do composto Guaiacol na amostra de Eucalipto. A lignina do Eucalipto apresenta uma maior quantidade de grupos Siringila em sua composição, enquanto a lignina do pinus é formada basicamente por grupos Guaiacila. Portanto, uma parte do Guaiacol presente na amostra de Eucalipto se deve a desmetoxilação do grupo Siringil (ASMADI et al., 2011a; ASMADI et al., 2011b; ATADANA, 2010; YANG et al., 2013).

A presença de lignina é um fator marcante na amostra de Eucalipto, devido à presença do pico correspondente ao Siringol, originado do maior grupo constituinte da lignina desta espécie, a Siringila. Outro derivado da siringila presente na amostra é o composto acetosiringona (Figura 5).

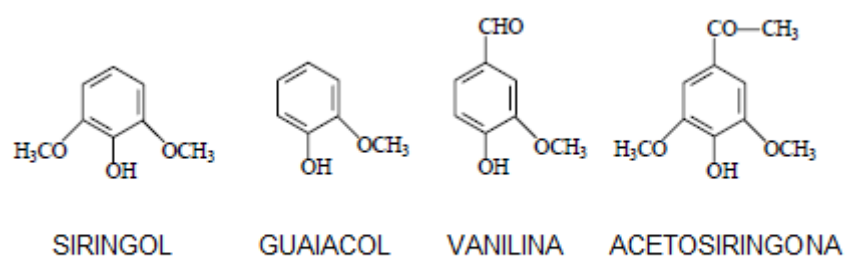


Figura 5. Estruturas derivadas de pirólise da lignina.

Na amostra de Pinus, dois picos característicos desta espécie estão representados pelo Guaiacol e a Vanilina, derivado da lignina Guaiacila, apresentando maior chance de ser de fato encontrada nesta amostra.

A presença dos compostos furfural e hidroximetilfurfural identificados no Pi-CG/EM, não estão relacionados necessariamente com a presença destes nas amostras do hidrolisado, já que podem ser produtos da própria pirólise de celulose e das hemiceluloses (MARCELO, 2007; OHRA-AHO et al., 2013; PUSHKARAJ, 2010; SILVA, 2006).

Como há lignina nas amostras e a presença dos interferentes furfural e hidroximetilfurfural são devido à própria pirólise dos carboidratos da madeira e não à presença destes nas amostras do hidrolisado, a leitura de lignina solúvel no espectrofotômetro no UV é resultado apenas da absorção da lignina nos hidrolisados de serragem de pinus e principalmente na de eucalipto.

3.2.2. HIDROLISADO DAS POLPAS DE EUCALIPTO E PINUS

Os pirogramas das amostras do hidrolisado das polpas de eucalipto e pinus estão apresentados nas Figuras 6, 7, 8 e 9. As amostras dos hidrolisados das polpas celulósicas foram nomeadas como: hidrolisado de polpa Kraft de Eucalipto (KE), hidrolisado de polpa Pré-hidrólise Kraft de Eucalipto (PHKE), hidrolisado de polpa Kraft de Pinus (KP) e hidrolisado de polpa Pré-hidrólise Kraft de Pinus (PHKP).

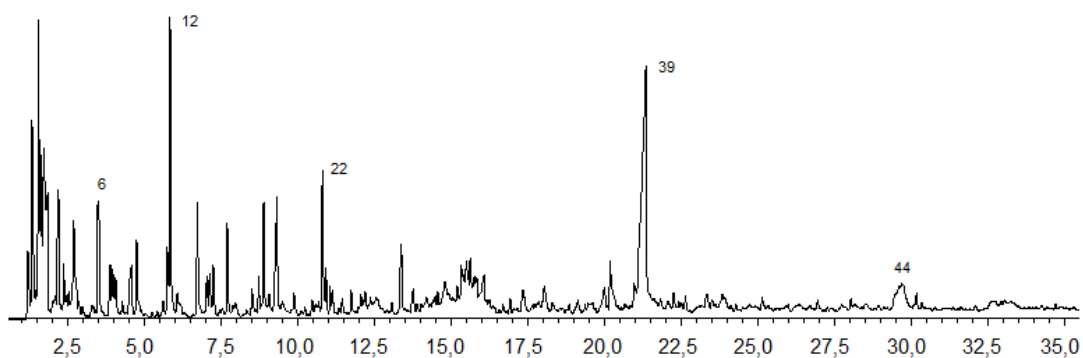


Figura 6. Pirograma da amostra do hidrolisado de polpa Kraft de Eucalipto (KE).

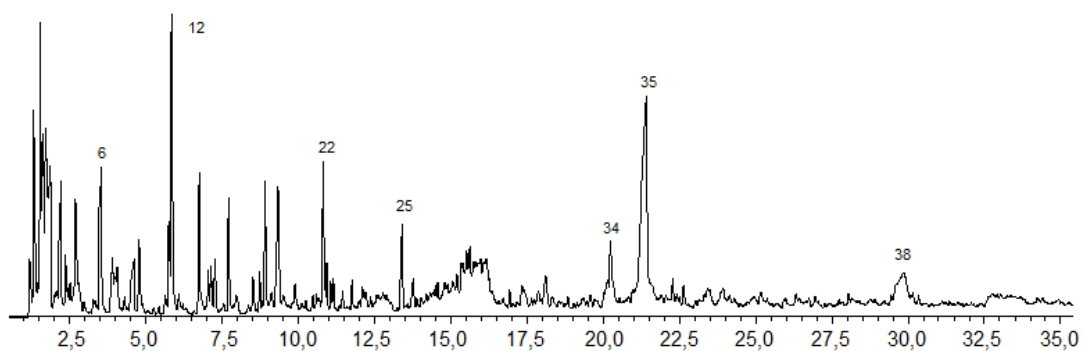


Figura 7. Pirograma da amostra do hidrolisado de polpa Pré-hidrólise Kraft de Eucalipto (PHKE).

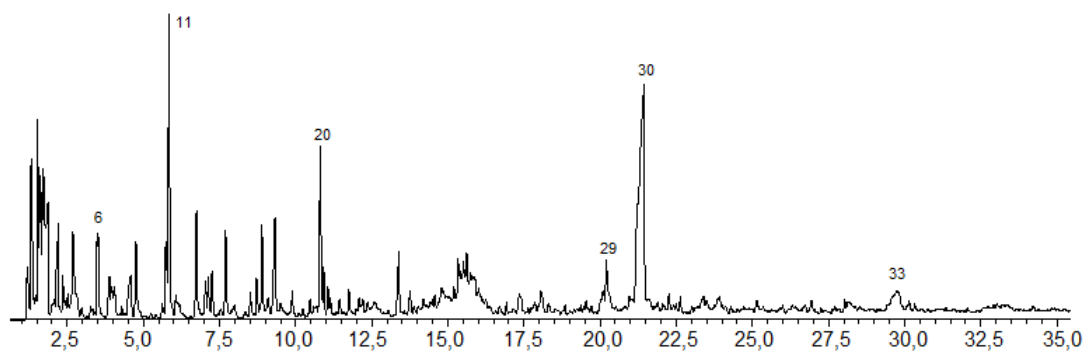


Figura 8. Pirograma da amostra do hidrolisado de polpa Kraft de Pinus (KP).

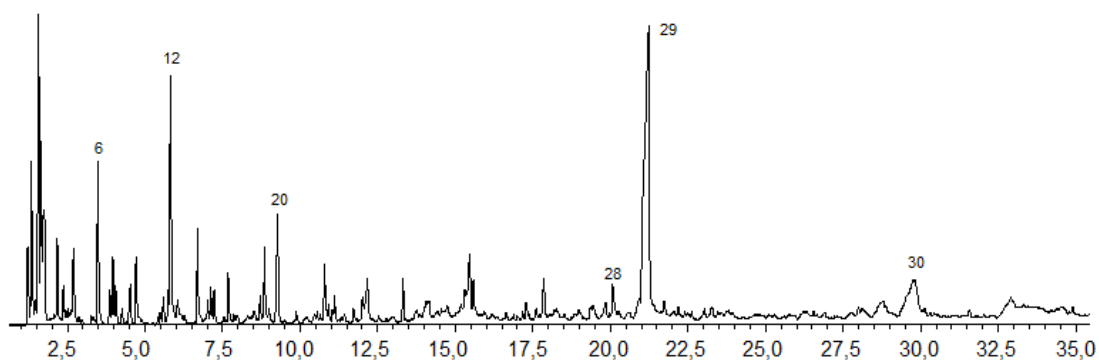


Figura 9. Pirograma da amostra do hidrolisado de polpa Pré-hidrólise Kraft de Pinus (PHKP).

Os compostos foram identificados pela análise dos pirogramas e posterior comparação com dados da literatura. Porém, para alguns compostos não foi possível a identificação, devido à baixa resolução de seus espectros de massa. As tabelas com todos os compostos identificados estão apresentadas em Anexo.

Como o alvo deste trabalho é a comparação de produtos de degradação de carboidratos que interferem na análise de lignina solúvel e a confirmação da presença de lignina, foi construída a Tabela 6 e 7 com os principais compostos identificados nas amostras de hidrolisados das polpas kraf e pré-hidrólise kraf de eucalipto e pinus com esse perfil.

Tabela 6. Principais compostos identificados por Pi-CG/EM em hidrolisado das polpas de Eucalipto

Compostos	KE		PHKE	
	Pico	Área (%)	Pico	Área (%)
Furfural	12	6,87	12	6,94
Fenol	24	0,55	24	0,71
Metifenol	27	0,29	27	0,32
Guaiacol	-	-	-	-
Catecol	38	1,2	34	1,24
Hidroximetilfurfural	39	21,88	35	19,38
Metilcatecol	40	0,41	36	0,6
Siringol	-	-	-	-
Acetisiringona	-	-	-	-
Vanilina	-	-	-	-

Tabela 7. Principais compostos identificados por Pi-CG/EM em hidrolisado das polpas de Pinus

Compostos	KP		PHKP	
	Pico	Área (%)	Pico	Área (%)
Furfural	11	6,93	12	6,39
Fenol	22	0,65	23	0,39
Metifenol	25	0,86	-	-
Guaiacol	-	-	-	-
Catecol	29	1,32	28	1,56
Hidroximetilfurfural	30	27,02	29	33,56
Metilcatecol	31	0,52	-	-
Siringol	-	-	-	-
Acetisiringona	-	-	-	-
Vanilina	-	-	-	-

Diferente das amostras dos hidrolisados de serragem, as amostras de hidrolisado das polpas não foram observados picos característicos de lignina, como picos referentes ao siringol e guaiacol. Os picos encontrados, derivados da lignina, foram os picos referentes aos compostos fenol, metilfenol, catecol e metilcatecol (ASMADI et al., 2011a; ASMADI et al., 2011b; YANG et al., 2013).

Porém, dois compostos que foram identificados com uma grande relação percentual foram o furfural e o hidroximetilfurfural, chegando até a 33,56 % para a amostra PHKP. Estes são dois interferentes na análise de lignina solúvel por absorverem no comprimento de onda da lignina no UV (ANDRADE et al., 2015; COLMENAR et al., 2015; ROCHA, et al., 2015).

Esses compostos são formados a partir da reação dos carboidratos da madeira com o ácido sulfúrico no processo de hidrólise da polpa celulósica para a análise de lignina solúvel (KUMAR et al., 2015; MOLINA et al., 2015; PEDERSEN et al., 2015; RAMLI e AMIN 2015; YANG et al., 2015).

Na Figura 10 está apresentada a reação de formação do furfural e hidroximetilfurfural a partir da celulose e hemicelulose.

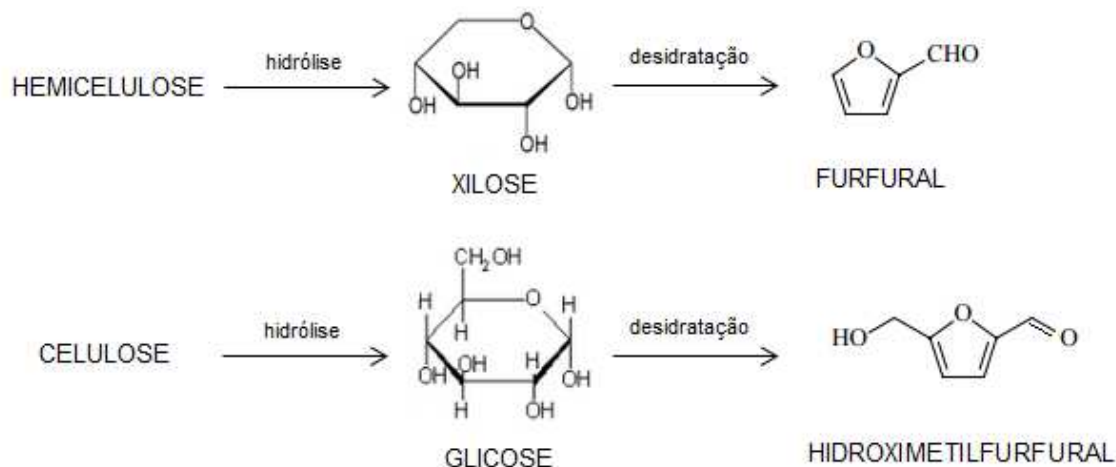


Figura 10. Reações da formação de Furfural e Hidroximetilfurfural a partir de carboidratos da madeira.

Na polpação, um processo alcalino em altas temperaturas, uma parte dos carboidratos da madeira são degradados, gerando cadeias de celulose e hemiceluloses mais aptas a reações químicas (COLODETTE e GOMES, 2015), isto gera uma maior formação dos produtos furfural e hidroximetilfurfural na hidrólise ácida para a análise de lignina solúvel de amostras de polpa celulósica. Logo, há mais furfural e hidroximetilfurfural no hidrolisado das polpas celulósicas do que no hidrolisado das serragens.

Com esta alta relação percentual dos compostos interferentes no hidrolisado, a absorção no UV será dos compostos furfural e hidroximetilfurfural. Assim, a leitura no espectrofotômetro, fica comprometida.

4. CONCLUSÃO

O estudo em Pi-CG/EM mostrou que ao se analisar a composição de lignina de serragens livres de extrativos, pelo método Klason, deve-se continuar a realizar a leitura da absorção no UV dos hidrolisados, como proposto por Goldschimid, já que a presença de lignina fica comprovada pela presença de picos de compostos referentes a mesma. Além disso, deve-se continuar desprezando os valores de absorção apenas com o comprimento de onda de 260 nm, desconsiderando a presença do furfural e hidroximetilfurfural nas amostras.

Para as amostras de polpa de celulósica, independentemente do processo e do tipo de matéria-prima, a realização da quantificação de lignina pelo método Klason não deve ser levado em consideração a presença de lignina no hidrolisado como proposto por Goldschimid, ou seja, não há lignina solúvel para amostras de polpa celulósica. A lignina solúvel para estes casos se deve à presença de produtos que interferem na leitura do UV, estes são formados durante o processo da hidrólise ácida, como é o caso dos compostos furfural e hidroximetilfurfural. Portanto, considerar o teor de lignina solúvel para polpa celulósica é superestimar o teor de lignina total, na verdade a lignina solúvel, para esses casos, é apenas o teor de compostos interferentes.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, J. K.; KOMATSU, E.; PERREAULT, H.; TORRES, Y. R.; ROSA, M. R.; FELSNER, M. L. In house validation from direct determination of 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) in Brazilian corn and cane syrups samples by HPLC–UV. **Food Chemistry**, v. 190, p. 481-486, 2015.

ASMADI, M.; KAWAMOTO, H.; SAKA, S. Thermal reactivities of catechols/pyrogallols and cresols/xylenols as lignin pyrolysis intermediates. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 92, p. 76-87, 2011a.

ASMADI, M.; KAWAMOTO, H.; SAKA, S. Thermal reactions of guaiacol and syringol as lignin model aromatic nuclei. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 92, p. 88-98, 2011b.

ATADANA, F. W. **Catalytic pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin model compounds**. Blacksburg, Virginia: 2010. 156p. Dissertação de mestrado em Biological Systems Engineering, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, 2010.

BI, P.; WANG, J.; ZHANG, Y.; JIANG, P.; WU, X.; LIU, J.; XUE, H.; WANG, T.; LI, Q. From lignin to cycloparaffins and aromatics: Directional synthesis of jet and diesel fuel range biofuels using biomass. **Bioresource Technology**, v. 183, p. 10-17, 2015.

CHEN, L.; WANG, X.; YANG, H.; LU, Q.; LI, D.; YANG, Q. Study on pyrolysis behaviors of non-woody lignins with TG-FTIR and Py-GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 113, p. 499-507, 2015.

COLMENAR, I.; GONZALEZ, S.; JIMENEZ, E.; MARTÍN, P.; SALGADO, S.; CABANAS, B.; ALBALADEJO, J. UV absorption cross sections between 290 and 380 nm of a series of furanaldehydes: Estimation of their photolysis lifetimes. **Atmospheric Environment**, v. 103, p. 1-6, 2015.

COLODETTE, J. L; GOMES, F. J. B. **Branqueamento de polpa celulósica -**

Da produção da polpa marrom ao produto acabado. 1. ed. Viçosa: Editora UFV, 2015. 816p.

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDIWING, C. H. (Eds). **Lignins: occurrence, formation, structure and reactions.** John Wiley e Sons, 1971. Cap. 6.

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

HORST, D. J.; BEHAINNE, J. J. R.; JÚNIOR, P. P. A.; KOVALESKI, J. L. An experimental comparison of lignin yield from the Klason and Willstatter extraction methods. **Energy for Sustainable Development**, v. 23, p. 78-84, 2014.

HUANG, S.; MAHMOOD, N.; TYMCHYSHYN, M.; YUAN, Z.; XU, C. Reductive de-polymerization of kraft lignin for chemicals and fuels using formic acid as an in-situ hydrogen source. **Bioresource Technology**, v. 171, p. 95-102, 2014.

IBÁÑEZ, A. B.; BAUER, S. Downscaled method using glass microfiber filters for the determination of Klason lignin and structural carbohydrates. **Biomass and Bioenergy**, v. 68, p. 75-81, 2014.

KUMAR, G.; GURUNATHAN, P. S.; KOBAYASHI, T.; XU, K. Q.; KIM, S. Simultaneous removal of 5-hydroxy methyl furfural (5-HMF) and hydrogen production from acid (H_2SO_4) pretreated red-algal hydrolysate via hybrid immobilized cells. **Algal Research**, v. 11, p. 326-333, 2015.

MARCELO, C. R. **Determinação da relação siringila/guaiacila em ligninas de *Eucalyptus* spp. por pirólise associada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas.** Viçosa: UFV, 2007. 63p. Dissertação de mestrado em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, 2007.

MOLINA, M. J. C.; GRANADOS, M. L.; GERVASINI, A.; CARNITI, P. Exploiment of niobium oxide effective acidity for xylose dehydration to furfural. **Catalysis Today**, v. 254, p. 90-98, 2015.

NONIER, M. F.; VIVAS, N.; VIVAS DE GAULEJAC, N.; ABSALON, C.; SOULIÉ, Ph.; FOUQUET, E. Pyrolysis–gas chromatography/mass spectrometry of *Quercu* sp. wood: Application to structural elucidation of macromolecules and aromatic profiles of different species. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 75, n. 2, p. 181-193, 2006.

OGUNKOYA, D.; LI, S.; ROJAS, O. J.; FANG, T. Performance, combustion, and emissions in a diesel engine operated with fuel-in-water emulsions based on lignin. **Applied Energy**, v. 154, p. 851-861, 2015.

OHRA-AHO, T.; GOMES, F. J. B.; COLODETTE, J. L.; TAMMINEN, T. S/G ratio and lignin structure among Eucalyptus hybrids determined by Py-GC/MS and nitrobenzene oxidation. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 101, p. 166-171, 2013.

PEDERSEN, A. T.; RINGBORG, R.; GROTKJR, T.; PEDERSEN, S.; WOODLEY, J. M. Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) by acid catalyzed dehydration of glucose–fructose mixtures. **Chemical Engineering Journal**, v. 273, p. 455-464, 2015.

PUSHKARAJ, R. P. **Understanding the product distribution from biomass fast pyrolysis**. Blacksburg, Virginia: 2010. 162p. Tese de doutorado em Chemical Engineering, Iowa State University, 2010.

RAMILI, N. A. S.; AMIN, N. A. S. A new functionalized ionic liquid for efficient glucose conversion to 5-hydroxymethyl furfural and levulinic acid. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 407, p. 113-121, 2015.

ROCHA, G. J. M.; GONÇALVES, A. R.; OLIVEIRA, B. R.; OLIVARES, E. G.; ROSSELL, C. E. V. Steam explosion pretreatment reproduction and alkaline delignification reactions performed on a pilot scale with sugarcane bagasse for bioethanol production. **Industrial Crops and Products**, v. 35, p. 274-279, 2012.

ROCHA, G. J. M.; GONÇALVES, A. R.; NAKANISHI, S. C.; NASCIMENTO, V. M.; SILVA, V. F. N. Pilot scale steam explosion and diluted sulfuric acid pretreatments: Comparative study aiming the sugarcane bagasse saccharification. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 810-816, 2015.

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

SILVA, V. L. **Caracterização de ligninas de *Eucalyptus* spp. pela técnica de pirólise associada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas**. Viçosa: UFV, 2006. 68p. Dissertação de mestrado em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, 2006.

WANG, Y.; WANG, S.; LENG, F.; CHEN, J.; ZHU, L.; LUO, Z. Separation and characterization of pyrolytic lignins from the heavy fraction of bio-oil by molecular distillation. **Separation and Purification Technology**, v. 152, p. 123-132, 2015.

YANG, L.; ZHOU, W.; SESHAN, K.; LI, Y. Green and efficient synthesis route of catechol from guaiacol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 368, p. 61-65, 2013.

YANG, F.; LI, Y.; ZHANG, Q.; SUN, X.; FAN, H.; XU, N.; LI, G. Selective conversion of cotton cellulose to glucose and 5-hydroxymethyl furfural with $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ solid super acid catalyst. **Carbohydrate Polymers**, v. 131, p. 9-14, 2015.

ZHANG, C.; CHAI, X.; LUO, X.; FU, S.; ZHAN, H. Rapid method for determination of furfural and 5-hydroxymethyl furfural in pre-extraction stream of biomass using UV spectroscopy. **Spectroscopy and Spectral Analysis**, v. 30, n. 1, p. 247-250, 2010.

ZHANG, M.; RESENDE, F. L. P.; MOUTSOGLOUA, A.; RAYNIE, D. E. Pyrolysis of lignin extracted from prairie cordgrass, aspen, and Kraft lignin by Py-GC/MS and TGA/FTIR. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 98, p. 65-71, 2012.

ZHAO, J.; XIUWEN, W.; HU, J.; LIU, Q.; SHEN, D.; XIAO, R. Thermal degradation of softwood lignin and hardwood lignin by TGFTIR and Py-GC/MS. **Polymer Degradation and Stability**, v. 108, p. 133-138, 2014.

ANEXOS

ANEXO I

Tabela 8. Principais compostos identificados por Pi-CG/EM em hidrolisado de serragem de Eucalipto

Pico	TR* (minutos)	Composto	Origem***	Área relativa (%)
1	1,25	NI**		5,42
2	1,45	NI		14,15
3	1,70	Ácido acético	C	17,34
4	2,10	NI		5,02
5	3,40	(3H)-furan-2-ona	C	5,49
6	3,80	NI		1,45
7	3,90	NI		1,22
8	4,00	NI		1,11
9	4,45	(2H)-furan-3-ona	C	2,12
10	5,75	Anidrido maléico	C	0,78
11	5,80	Furfural	C	3,17
12	6,65	Álcool furfurílico	C	0,96
13	7,10	NI		0,94
14	7,65	Ciclopent-4-en-1,3-diona	C	2,64
15	8,45	2-metilciclopent-2-en-1-ona	C	1,38
16	8,80	(5H)-furan-2-ona	C	4,37
17	9,20	2,3-diidro-5-metilfuran-2-ona	C	4,15
18	10,80	5-metilfurfural	C	1,98
19	11,70	Fenol	M	0,74
20	11,95	NI		5,37
21	13,30	3-hidroxi-2-metilciclopent-2-en-1-ona	C	3,33
22	13,45	NI		1,41
23	13,75	2,3-dimetilciclopent-2-en-1-ona	C	1,14
24	14,45	NI		1,35
25	14,35	4-metilfenol	M	0,54
26	15,75	Guaiacol	G	0,82
27	19,50	5-hidroximetil-2-tetraidrofuraldeído-3-ona	C	1,85
28	20,10	Catecol	M	1,25
29	20,70	NI		0,56
30	20,95	Hidroximetilfurfural	C	0,50
31	22,20	4-metilcatecol	M	0,55
32	22,60	NI		0,71
33	25,10	Siringol	S	1,66
34	29,45	Levoglucosan	C	2,42
35	36,45	Acetosiringona	S	0,13

*TR, tempo de retenção em minutos; **NI, composto não identificado; ***origem dos compostos: G, lignina tipo guaiacila; S, lignina tipo siringila; C, carboidratos; e M, derivado modificado da lignina;

ANEXO II

Tabela 9. Principais compostos identificados por Pi-CG/EM em hidrolisado de serragem de Pinus

Pico	TR* (minutos)	Composto	Origem***	Área relativa (%)
1	1,30	NI**		5,97
2	1,55	NI		16,19
3	1,75	Ácido acético	C	14,22
4	2,15	NI		5,40
5	2,65	NI		1,52
6	3,50	(3H)-furan-2-ona	C	4,95
7	3,95	NI		1,91
8	4,05	NI		1,07
9	4,50	(2H)-furan-3-ona	C	3,07
10	5,75	Anidrido maléico	C	0,82
11	5,85	Furfural	C	2,65
12	6,70	Alcoól furfúrico	C	1,70
13	7,05	NI		0,36
14	7,15	NI		0,95
15	7,25	NI		0,67
16	7,70	Ciclopent-4-en-1,3-diona	C	2,33
17	8,55	2-metilciclopent-2-en-1-ona	C	0,98
18	8,75	NI		0,41
19	8,85	(5H)-furan-2-ona	C	3,16
20	9,20	2,3-diidro-5-metilfuran-2-ona	C	4,26
21	10,80	5-metilfurfural	C	1,38
22	11,75	Fenol	M	0,63
23	12,00	NI		4,87
24	13,30	3-hidroxi-2-metilciclopent-2-en-1-ona	C	2,49
25	13,50	NI		1,93
26	13,75	2,3-dimetilciclopent-2-en-1-ona	C	0,93
27	14,45	NI		1,16
28	15,35	4-metilfenol	M	0,86
29	15,75	Guaiacol	G	0,38
30	15,90	NI		0,60
31	18,10	NI		0,20
32	19,50	5-hidroximetil-2-tetraidrofuraldeído-3-ona	C	1,20
33	20,05	Catecol	M	1,30
34	21,00	Hidroximetilfurfural	C	1,88
35	22,15	4-metilcatecol	M	0,30
36	22,50	NI		0,10
37	22,60	NI		0,12

38	26,65	Vanilina	G	0,22
39	26,90	NI		0,20
40	28,90	NI		2,30
41	29,30	Levoglucozan	C	2,14
42	39,85	NI		0,48

*TR, tempo de retenção em minutos; **NI, composto não identificado; ***origem dos compostos: G, lignina tipo guaiacila; S, lignina tipo siringila; C, carboidratos; e M, derivado modificado da lignina;

ANEXO III

Tabela 10. Principais compostos identificados por Pi-CG/EM em hidrolisado de polpa Kraft de Eucalipto

Pico	TR* (minutos)	Composto	Origem***	Área relativa (%)
1	1,35	NI**		5,67
2	1,55	NI		4,24
3	1,75	Ácido acético	C	3,55
4	2,20	NI		3,45
5	2,70	NI		3,34
6	3,50	(3H)-furan-2-ona	C	5,03
7	4,05	NI		0,42
8	4,30	NI		0,22
9	4,55	NI		2,23
10	4,75	(2H)-furan-3-ona	C	1,71
11	5,75	Anidrido maléico	C	1,43
12	5,85	Furfural	C	6,87
13	6,75	Alcool furfúrico	C	2,64
14	7,05	NI		0,81
15	7,10	NI		0,81
16	7,25	NI		0,96
17	7,65	Ciclopent-4-en-1,3-diona	C	2,55
18	8,55	2-metilciclopent-2-en-1-ona	C	0,74
19	8,70	NI		0,93
20	8,90	(5H)-furan-2-ona	C	3,02
21	9,30	2,3-diidro-5-metilfuran-2-ona	C	4,93
22	10,80	5-metilfurfural	C	4,04
23	10,90	NI		0,93
24	11,75	Fenol	M	0,55
25	13,30	3-hidroxi-2-metilciclopent-2-en-1-ona	C	2,46
26	13,75	2,3-dimetilciclopent-2-em-1-ona	C	1,00
27	14,55	4-metilfenol	M	0,29
28	14,80	NI		0,74
29	15,40	NI		0,07
30	15,50	NI		0,35
31	15,60	NI		0,44
32	15,75	NI		0,16
33	15,85	NI		0,37
34	16,05	NI		0,87
35	16,90	3-etil-2-hidroxiciclopent-2-en-1-ona	C	0,36
36	17,35	NI		1,13
37	19,95	5-hidroximetil-2-tetraidrofuraldeído-3-ona	C	0,71

38	20,25	Catecol	M	1,20
39	21,45	Hidroximetilfurfural	C	21,88
40	22,25	4-metilcatecol	C	0,41
41	22,60	NI		0,31
42	23,30	NI		0,76
43	25,10	NI		0,31
44	29,70	Levoglucosan	C	4,65

*TR, tempo de retenção em minutos; **NI, composto não identificado; ***origem dos compostos: G, lignina tipo guaiacila; S, lignina tipo siringila; C, carboidratos; e M, derivado modificado da lignina;

ANEXO IV

Tabela 11. Principais compostos identificados por Pi-CG/EM em hidrolisado de polpa pré-hidrólise Kraft de Eucalipto

Pico	TR* (minutos)	Composto	Origem***	Área relativa (%)
1	1,35	NI**		5,65
2	1,55	NI		4,17
3	1,75	Ácido acético	C	4,71
4	2,20	NI		3,61
5	2,70	NI		3,03
6	3,50	(3H)-furan-2-ona	C	5,55
7	3,90	NI		0,67
8	4,09	NI		0,48
9	4,55	NI		3,17
10	4,75	(2H)-furan-3-ona	C	1,66
11	5,75	Anidrido maléico	C	1,31
12	5,85	Furfural	C	6,94
13	6,75	Álcool furfurílico	C	3,16
14	7,05	NI		0,79
15	7,15	NI		0,83
16	7,25	NI		1,02
17	7,65	Ciclopent-4-en-1,3-diona	C	2,85
18	8,55	2-metil-2-ciclopenten-1-ona	C	0,62
19	8,75	NI		0,86
20	8,90	(5H)-furan-2-ona	C	3,62
21	9,30	2,3-diidro-5-metilfuran-2-ona	C	6,14
22	10,80	5-metilfurfural	C	3,86
23	10,90	NI		0,72
24	11,75	Fenol	M	0,71
25	13,30	3-hidroxi-2-metilciclopent-2-en-1-ona	C	2,63
26	13,75	2,3-dimetilciclopentenona	C	0,22
27	14,55	4-metilfenol	M	0,32
28	15,40	NI		0,10
29	15,50	NI		0,40
30	15,60	NI		0,60
31	15,75	NI		0,24
32	16,90	3-etil-2-hidroxiciclopent-2-en-1-ona	C	0,28
33	17,35	NI		1,56
34	20,25	Catecol	M	1,24
35	21,45	Hidroximetilfurfural	C	19,38
36	22,22	4-metilcatecol	M	0,60
37	22,65	NI		0,34

38	29,70	Levoglucozan	C	4,16
----	-------	--------------	---	------

*TR, tempo de retenção em minutos; **NI, composto não identificado; ***origem dos compostos: G, lignina tipo guaiacila; S, lignina tipo siringila; C, carboidratos; e M, derivado modificado da lignina;

ANEXO V

Tabela 12. Principais compostos identificados por Pi-CG/EM em hidrolisado de polpa Kraft de Pinus

Pico	TR* (minutos)	Composto	Origem***	Área relativa (%)
1	1,30	NI**		5,16
2	1,55	NI		2,56
3	1,80	Ácido acético	C	9,96
4	2,15	NI		3,11
5	2,70	NI		2,63
6	3,50	(3H)-furan-2-ona	C	4,09
7	4,05	NI		0,46
8	4,50	NI		2,51
9	4,75	(2H)-furan-3-ona	C	2,41
10	5,75	Anidrido maléico	C	0,81
11	5,85	Furfural	C	6,93
12	6,75	Álcool furfurílico	C	2,46
13	7,05	NI		0,71
14	7,15	NI		0,78
15	7,25	NI		1,04
16	7,70	Ciclopent-4-en-1,3-diona	C	2,41
17	8,75	NI		0,90
18	8,85	(5H)-furan-2-ona	C	2,45
19	9,30	2,3-diidro-5-metilfuran-2-ona	C	4,77
20	10,80	5-metilfurfural	C	4,64
21	10,95	NI		0,96
22	11,75	Fenol	M	0,65
23	12,15	NI		0,20
24	13,35	3-hidroxi-2-metilciclopent-2-en-1-ona	C	2,47
25	15,35	4-metilfenol	M	0,86
26	15,50	NI		0,49
27	15,60	NI		0,76
28	18,10	NI		0,86
29	20,20	Catecol	M	1,32
30	21,30	Hidroximetilfurfural	C	27,02
31	22,25	4-metilcatecol	M	0,52
32	28,90	NI		0,25
33	29,30	Levoglucosan	C	2,07

*TR, tempo de retenção em minutos; **NI, composto não identificado; ***origem dos compostos: G, lignina tipo guaiacila; S, lignina tipo siringila; C, carboidratos; e M, derivado modificado da lignina;

ANEXO VI

Tabela 13. Principais compostos identificados por Pi-CG/EM em hidrolisado de polpa pré-hidrólise Kraft de Pinus

Pico	TR* (minutos)	Composto	Origem***	Área relativa (%)
1	1,35	NI**		5,08
2	1,55	NI		7,75
3	1,75	Ácido acético	C	1,02
4	2,15	NI		2,23
5	2,70	NI		2,08
6	3,50	(3H)-furan-2-ona	C	5,55
7	3,95	NI		1,83
8	4,05	NI		1,00
9	4,50	NI		1,67
10	4,70	(2H)-furan-3-ona	C	1,72
11	5,75	Anidrido maléico	C	0,67
12	5,80	Furfural	C	6,39
13	6,70	Álcool furfúrico	C	2,56
14	7,05	NI		0,43
15	7,15	NI		0,86
16	7,25	NI		0,70
17	7,70	Ciclopent-4-en-1,3-diona	C	1,03
18	8,70	NI		0,75
19	8,85	(5H)-furan-2-ona	C	2,14
20	9,30	2,3-diidro-5-metilfuran-2-ona	C	4,91
21	10,80	5-metilfurfural	C	1,78
22	10,95	NI		0,31
23	11,75	Fenol	M	0,39
24	12,15	NI		0,96
25	13,30	3-hidroxi-2-metilciclopent-2-en-1-ona	C	1,39
26	15,45	NI		1,92
27	15,60	NI		0,76
28	20,05	Catecol	M	1,56
29	21,20	Hidroximetilfurfural	C	33,56
30	29,70	Levoglucozan	C	4,64

*TR, tempo de retenção em minutos; **NI, composto não identificado; ***origem dos compostos: G, lignina tipo guaiacila; S, lignina tipo siringila; C, carboidratos; e M, derivado modificado da lignina;