



RELAÇÃO S/G DA LIGNINA DA MADEIRA DE CLONES DE EUCALYPTUS spp. EM DIFERENTES LOCAIS DE PLANTIO

Ana Clara Caxito de Araújo¹, Pedro Paulo de Carvalho Braga¹, Paulo Fernando Trugilho¹,
Isabel Cristina Nogueira Alves de Melo¹, Túlio Anselmo Sacramento Vieira¹, Alfredo
Napoli¹.

1- Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Lavras, Lavras, Brasil.

Resumo: A composição química da madeira é um dos fatores que afetam a qualidade da biomassa para uso energético, sendo que, atualmente, a composição química da lignina tem sido investigada como uma das possíveis características que elevam o rendimento gravimétrico em carvão vegetal. Neste sentido, o objetivo deste estudo foi avaliar a relação siringil/guaiacil da lignina em clones de eucaliptos plantados em diferentes localidades e avaliar a relação funcional existente entre esta característica e o teor de lignina na madeira e, o rendimento em carvão vegetal. Observou-se relação S/G média variando entre 3,22 e 3,78 entre os clones nos locais de plantio. O teor de lignina e o rendimento gravimétrico da carbonização não apresentaram tendência definida de comportamento em função da relação S/G.

Palavras-chave: siringil, guaiacil, carvão vegetal, teor de lignina.

Abstract: The chemical composition of the wood is one of the factors that affect the quality of biomass for energy use, and, currently, the chemical composition of lignin has been investigated as a possible features that raise the gravimetric yield in charcoal. In this sense, the objective of this study was to evaluate the relationship syringyl/guaiacyl of lignin eucalyptus clones in different locations and evaluate the functional relationship between this feature and the lignin content in the wood and the yield of charcoal. Observed average S/G ratio ranging between 3.22 and 3.78 among clones in planting sites. The lignin content and the gravimetric yield of carbonization showed no definite trend of behavior depending on the S / G ratio.

Keywords: syringyl, guaiacyl, charcoal, lignin content.

1. INTRODUÇÃO

A constituição química associada à variabilidade das características físicas, mecânicas e anatômicas proporcionam os mais variados usos da madeira, sendo crescente o estudo da biomassa lignocelulósica como matéria-prima para produção de energia. Para esta finalidade a composição química da madeira é de fundamental importância para a qualidade do produto. Um dos principais produtos energéticos provenientes da madeira é o carvão vegetal.

Vários estudos verificaram relação positiva entre o teor de lignina na madeira e o rendimento gravimétrico da carbonização (RGC) (BRITO E BARRICHELO, 1977; TRUGILHO & SILVA, 2004, DOREZ et al., 2014), mas resultados controversos podem ser encontrados na literatura.

Um dos atributos da madeira para carbonização que tem ganhado a atenção é a composição da lignina, especificamente a relação entre os monômeros fenilpropanóides



siringil e guaiacil que a compõe. Estudos como o de Campos (2009); Santos (2010); Soares (2011); Castro et al. (2013) e Pereira et al. (2013), sugerem que a menor relação entre os monômeros siringil e guaiacil (S/G) na estrutura da lignina proporciona maior rendimento em carvão vegetal devido às estruturas (monômeros) do tipo guaiacil serem mais resistentes à degradação térmica.

Além da relação entre a composição da lignina e o rendimento e propriedades do carvão vegetal, também é necessário averiguar possíveis modificações no conteúdo dos monômeros guaiacil (G) e siringil (S), em função do material genético e das variáveis ambientais, tendo em vista as diversas espécies do gênero *Eucalyptus* disponíveis para silvicultura, e as variadas condições edafoclimáticas existentes no Brasil. É sabido que a proporção entre os monômeros S e G pode variar com o material genético (CASTRO, 2011), idade (CASTRO, 2011; SOARES, 2011), condições de solo e clima (MORAIS, 1992), tecido vegetal e morfologia da célula (FUKUSHIMA, 2001; WU; FUKAZAWA; OHTANI, 1992).

Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar a relação S/G entre materiais genéticos do gênero *Eucalyptus* em diferentes locais de plantio e, verificar o comportamento do teor de lignina e rendimento gravimétrico da carbonização em função da relação entre os monômeros siringil e guaiacil da lignina.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material biológico

Foram utilizados os clones de *Eucalyptus* spp, I-144 e I-220 provenientes da empresa Aperam Bioenergia e 3334, 3335 e 3281, da empresa Plantar, todos aos 6 anos de idade, plantados em espaçamento de 3,5 m x 2,5 m.

Os clones foram amostrados em plantios comerciais da empresa Saint-Gobain Pam Bioenergia localizados nas fazendas Areão (21°51'S; 40°07'W) e Ponte (21°51'S; 44°10'W), localizadas no municípios de Bom Jardim de Minas; e Fazendas Brejos (21°45'S; 44°02'W), localizada no município de Lima Duarte, ambos em Minas Gerais.

Os dois municípios apresentam solo do tipo Latossolo e Cambissolo, temperatura média de 20,4°C e precipitação anual média de 1.250 mm. O manejo do plantio foi o mesmo para as três localidades amostradas.

Tabela 1. Clones de *Eucalyptus* amostrados por fazenda

Município	Fazenda	Clones
Bom Jardim de Minas	Areão	I-220
		I-144
		3334
		3281
	Ponte	I-220
		I-144
Lima Duarte	Brejos	3334
		3335
	Brejos	I-220
		I-144

2.2. Amostragem e preparo das amostras

Foram amostradas quatro árvores por clone e local representados na Tabela 1. De cada árvore, retirou-se discos de 2,5 cm de espessura a 2%, 10%, 30%, 50% e 70% da altura

comercial da árvore (considerada até um diâmetro mínimo de 5 cm com casca), conforme recomendado por Pádua (2009).

Os discos foram descascados e seccionados em quatro cunhas opostas, passando pela medula. Duas cunhas opostas foram utilizadas para carbonização e as outras duas, para as análises químicas da madeira. Tanto para a carbonização quanto para as análises químicas, foi utilizada a madeira dos 5 pontos longitudinais de amostragem em cada árvore para compor uma amostra.

As cunhas de madeira destinadas às análises químicas foram transformadas em cavacos utilizando uma plaina de laboratório, sendo posteriormente transformadas em serragem em um moinho de rotor modelo MA-090/CF e classificadas em peneiras entre as granulometrias de 40-60 mesh para as devidas análises.

2.3. Análises químicas

Foram removidos os extrativos e determinada a umidade da serragem da madeira, conforme a norma NBR14660 (2004) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

A análise quantitativa dos monômeros sirringil e guaiacil da lignina da madeira foi realizada por meio da oxidação da serragem da madeira com nitrobenzeno seguida da análise de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE ou HPLC, da sigla em inglês), de acordo com a metodologia descrita em Lin & Dence (1992), com modificações. Para isso, utilizou-se a serragem classificada entre as granulometrias de 40 e 60 mesh.

Para oxidação, pesou-se 200 mg a.s. de serragem livre de extrativos. Esta massa foi colocada em reatores de aço inox, juntamente com 7 mL da solução aquosa de NaOH (2 mol/L) e 0,5 mL de nitrobenzeno. Os reatores foram lacrados e levados ao banho de óleo com glicerina por 2 horas e 30 minutos, a 170 °C. Em seguida, o material oxidado foi transferido para funis de separação para proceder à extração da lignina com clorofórmio (Figura 1A). A extração foi realizada em três tempos de dois minutos, utilizando-se 30 mL de clorofórmio em cada uma. Na segunda extração adicionou-se, além do clorofórmio, 2,5 mL de HCl 4N. A fase orgânica foi coletada e deixada em capela química para evaporação do clorofórmio.

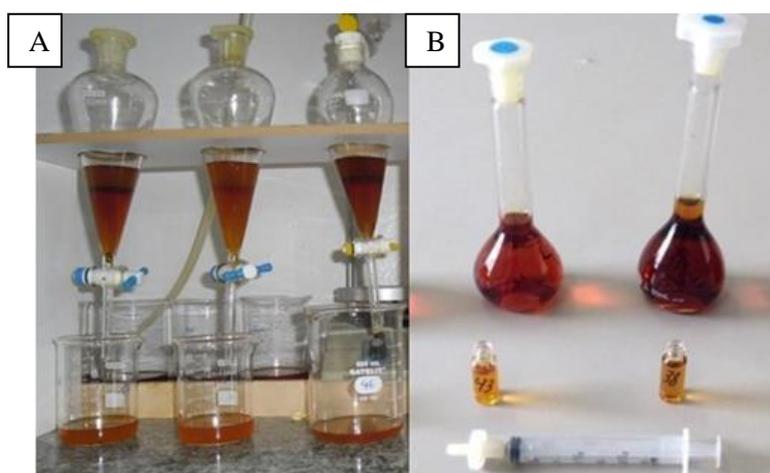


Figura 1. Fase da extração com coleta da fase orgânica após oxidação alcalina da madeira com nitrobenzeno (A) e amostra após fase de extração e volatilização, diluída em água/acetonitrila (1:1) (B)

Após evaporação, a amostra foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL e o volume completado com solução de acetonitrila/água (1:1 v/v). Esta solução foi filtrada em membrana de celulose regenerada de 0,45 µm para remoção dos compostos de alto peso



molecular (Figura 1B) e em seguida procedeu-se a análise de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), para quantificação das unidades estruturais derivadas da oxidação da lignina siringil-guaiacil.

A CLAE foi realizada em aparelho Shimadzu CBM-20A, equipado com detector UV-SPD-20A, operando em comprimento de onda de 280 nm. Foi utilizada coluna LC-18 com temperatura do forno de 40 °C e volume de injeção das amostras de 10 µL. A fase móvel foi injetada com um fluxo de 1,0 mL/min e consistiu em uma mistura de acetonitrila:água (1:6 v/v) com pH ajustado em 2,6 com ácido trifluoroacético. Para obtenção das curvas de calibração utilizou-se soluções padrão de vanilina nas concentrações de 0,10; 0,15; 0,21; 0,30; 0,50; 0,75 e 1,50 mmol/L para quantificação dos derivados das unidades guaiacil e soluções padrão de siringaldeído nas concentrações de 0,22; 0,33; 0,47; 0,66; 1,10; 1,65 e 3,30 mmol/L para quantificação dos derivados das unidades siringil. As soluções foram preparadas em mistura de acetonitrila/água (1:1 v/v).

O teor de lignina insolúvel (Klason) foi obtido de acordo com a metodologia proposta por Gomide e Demuner (1986) e o teor de lignina solúvel (Klason) em ácido sulfúrico foi determinado de acordo com a metodologia proposta por Goldschimid (1971). O teor de lignina total foi obtido pelo somatório dos teores de lignina solúvel e insolúvel.

2.4. Carbonização

Para carbonização, selecionou-se com base no DAP médio da população, uma árvore de cada clone e local. Desta, foram pesados quinhentos gramas de madeira sólida retirados dos discos amostrados na árvore. A madeira foi seca em estufa a 103±2 °C e alocada em um reator para a carbonização. A carbonização foi realizada em forno elétrico (mufla) com temperatura inicial de 100 °C, taxa de aquecimento de 1,67 °C.minuto⁻¹, temperatura final de 450 °C estabilizada por um período de 30 minutos.

Após a carbonização foi avaliado o rendimento gravimétrico em carvão vegetal (RGC) tendo como base a massa seca da madeira.

2.5. Análise dos dados

Foi determinada a média aritmética, da relação S/G da lignina, das 4 árvores amostradas por clone e local de plantio. A relação funcional existente entre a relação S/G e o teor de lignina total e rendimento gravimétrico da carbonização foi determinada para uma árvore amostrada por clone e local de plantio.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores médios da relação S/G da lignina da madeira dos cinco clones de *Eucalyptus* spp. nos locais de plantio apresentaram pequena amplitude, sendo 3,22 e 3,78, o valor mínimo e máximo, respectivamente (Tabela 2).

Tabela 2. Valores médios da relação S/G dos clones dentro dos locais de plantio (fazendas)

Clone/Local	Areão	Brejos	Ponte	Médias clonais
0144	3,35	3,73	3,78	3,62
0220	3,53	3,57	3,58	3,56
3281	3,22	-	-	3,22
3334	3,78	-	3,67	3,72
3335	-	-	3,63	3,63
Médias locais	3,47	3,65	3,67	
Coefficiente de Variação (%)	4,20	6,82	6,08	



A média da relação S/G está de acordo com o observado na literatura. Campos (2009) observou essa relação entre 2,89 e 5,32 para 128 indivíduos provenientes de um plano de cruzamento de *Eucalyptus urophylla* x *E. grandis*, situado no Congo, África, com 59 meses. Soares (2011) em estudo com híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* aos 3,5 e 7 anos, provenientes de plantio comercial no estado de São Paulo observou valores entre 2,3 e 3,5. Valores inferiores também são observados, Gomide et al. (2005) obtiveram para nove clones de *Eucalyptus* spp. relação S/G entre 2,0 e 2,8. Pereira et al. (2013) obtiveram para seis clones de *Eucalyptus Camaldulensis*, *Eucalyptus urophylla* e híbridos de *Eucalyptus urophylla*, provenientes de teste clonal, relação de 2,33 a 2,95.

O coeficiente de variação experimental da relação S/G foi de baixa magnitude em todos os locais, indicando homogeneidade desta característica entre os clones das fazendas, sendo as médias provenientes da fazenda Areão as que apresentaram menor coeficiente de variação.

A variabilidade da relação S/G tem sido observada em madeiras do mesmo gênero e até mesmo para mesma espécie. Rodrigues et al. (1999), em estudo acerca da madeira de *Eucalyptus globulus*, aos 9 anos de idade, observaram que a relação S/G foi significativamente influenciada pela procedência dos indivíduos, variando de 1,96 a 2,32 entre os 3 sítios das duas procedências estudadas. Os autores observam ainda variação desta relação entre árvores de um mesmo local e procedência, sugerindo a seleção de indivíduos nas procedências superiores.

Observa-se pelas figuras 2A e 2B que o teor de lignina total e o rendimento gravimétrico em carvão vegetal não apresentam uma tendência definida do comportamento em função da variação da relação S/G.

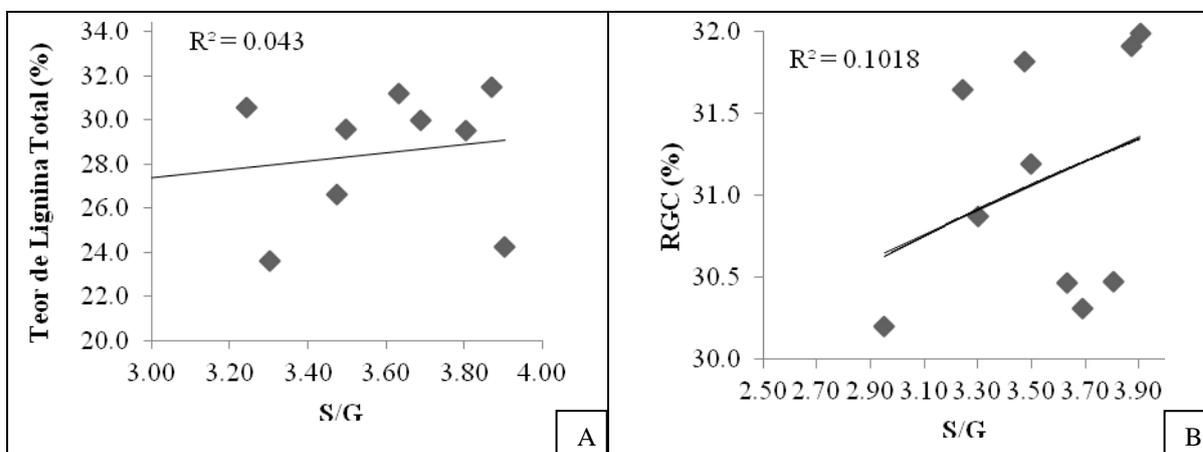


Figura 2. Relação funcional entre a relação siringil/guaiacil e o teor de lignina total (A) e rendimento gravimétrico da carbonização (RGC) (B)

Em treze híbridos de choupos (*Populus sp.*) aos 9 anos de idade, foi observado por Bose et al. (2009) uma redução da S/G com o aumento do teor de lignina. O mesmo comportamento foi observado por Yamada et al. (2006) em eucaliptos, diferentemente deste estudo.

Alguns trabalhos relatam associação entre a relação S/G e o teor de lignina total (CASTRO et al., 2013; BOSE et al., 2009) o que nem sempre é comprovado (CAMPOS, 2009; SANTOS, 2010; SOARES et al., 2014.). Esta discrepância entre estudos ocorre devido a ação das enzimas 5-Adenosil-Metionine:Cafeato/5-Hidroxi (CAOMT) e CCoAOMT que sintetizam os ácidos responsáveis pela formação dos álcoois precursores da



lignina, sinapílico e coniferílico, em monômeros siringil e guaiacil, respectivamente, na parede celular.

De acordo com Zhong et al. (1998), citado em um estudo compilado realizado por Monteiro et al. (2004), a redução da enzima CCoAOMT resulta em uma diminuição no teor de lignina e de seus componentes estruturais com maior taxa de redução da lignina guaiacil resultando no aumento da relação S/G. Entretanto, a redução simultânea de CCoAOMT e CAOMT resulta na diminuição no teor de lignina total e a redução da CAOMT reduz apenas unidades de lignina siringil e conseqüentemente ocorre decréscimo da relação S/G. Dessa forma, a relação entre as estruturas da lignina e o teor de lignina total na madeira é variável em função da atividade enzimática, portanto a variação de uma destas variáveis não implica na variação da outra de forma constante, podendo estas se correlacionarem de forma positiva, negativa ou não se correlacionarem.

Espera-se que elevadas proporções do monômero guaiacil na molécula da lignina proporcionem maior resistência à degradação térmica, durante a pirólise da madeira, pois nestas unidades tem uma posição aromática, C5, disponível para realizar ligações entre átomos de carbono durante o processo de biossíntese da lignina. Estas ligações apresentam elevada estabilidade, ocasionando maior polimerização e conseqüentemente uma maior quantidade de energia será necessária para quebrar as mesmas (GUTIÉRREZ; RODRÍGUEZ; DEL RÍO, 2006; PEREIRA et al., 2013). Neste sentido, menor relação S/G seria desejável à biomassa destinada à produção de carvão com o intuito de obter maior rendimento do carvão vegetal, entretanto este comportamento não foi observado neste estudo. Comportamento diverso é observado na literatura a respeito da influência da relação S/G da lignina da madeira no RGC.

Santos (2010) observou relação S/G entre 2,6 e 3,25 para 4 clones de híbridos de *Eucalyptus* aos 7 anos de idade, sendo que, o clone que apresentou menor rendimento gravimétrico da carbonização (28,27%) também apresentou a maior relação S/G (3,25). Porém a relação inversa não foi observada e não houve correlação significativa do RGC com a relação S/G ($R=0,19$).

Em amostras da madeira de *Eucalyptus* spp. com sete anos e meio provenientes de um teste clonal, Pereira et al. (2013) observaram S/G entre 2,33 e 2,95 e variação do RGC entre 34,33% e 35,76%. Mesmo com baixa variabilidade destes valores houve correlação significativa ($R=-0,58$) da relação S/G com o RGC, evidenciando tendência de acréscimo do RGC com a redução da relação S/G.

Desta forma, ainda se fazem necessários estudos acerca do tema para esclarecer a importância da qualidade da lignina para o rendimento em carvão vegetal.

4. CONCLUSÃO

O teor de lignina total e o rendimento gravimétrico da carbonização não apresentam tendência definida de comportamento em função da relação S/G.

5. AGRADECIMENTOS

Ao apoio da CAPES, do CNPq e da FAPEMIG por conceder recursos financeiros para aquisição de suplementos fundamentais para a realização desse trabalho, bem como viabilizar a participação no II CBCTEM

6. REFERÊNCIAS



- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14660**: Madeira: amostragem e preparação para análise. Rio de Janeiro, 2004. 7 p.
- BOSE, S. K. et al. Lignin content versus syringyl to guaiacyl ratio amongst poplars. **Bioresource Technology**, Essex, n. 100, p. 1628–1633, Oct. 2009.
- CAMPOS, A. C. M. **CARVÃO DE *Eucalyptus***: EFEITO DOS PARÂMETROS DA PIROLÍSE SOBRE A MADEIRA E SEUS COMPONENTES QUÍMICOS E PREDIÇÃO DA QUALIDADE PELA ESPECTROSCOPIA NIR. 2009. 118 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras.
- CASTRO, A. F. N. M. et al. Análise multivariada para seleção de clones de eucalipto destinados à produção de carvão vegetal. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 48, n. 6, p. 627-635, jun. 2013.
- DOREZ, G. et al. Effect of cellulose, hemicellulose and lignin contents on pyrolysis and combustion of natural fibers. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 107, p. 323-331, May 2014.
- FUKUSHIMA, K. Regulation of syringyl to guaiacyl ratio in lignin biosynthesis **Journal of Plant Research**, Nagoya, v. 114, n. 4, p. 499-508, Jan. 2001.
- GOLDSCHMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. (Ed.). **Lignins**: occurrence, formation, structure and reactions. New York: John Wiley, 1971. p. 241-266.
- GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. **O Papel**, São Paulo, v. 47, n. 8, p. 36-38, ago. 1986.
- GOMIDE, J. L. et al. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* no Brasil. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 29, n. 1, p. 129-137, jan./fev. 2005.
- GUTIÉRREZ, A.; RODRÍGUEZ, I. M.; DEL RÍO, J. C. Chemical characterization of lignin fractions in industrial hemp bast fibers used for manufacturing high-quality paper pulps. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 54, n. 12, p. 2138-2144, Mar. 2006.
- LIN, S. Y.; DENCE, C. W. **Methods in lignin chemistry**. Berlin: Springer Verlag, 1992. 578 p.
- MONTEIRO, M. B. de O.; PEREIRA, R. P. W.; ABREU, H. dos S. Bioquímica da lignificação de células xilêmicas. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 11, n. 2, p. 48-57, ago./dez. 2004.
- MORAIS, S. A. L. **Contribuição ao estudo químico e espectroscópico da lignina de madeira moída do *Eucalyptus grandis*: isolamento, quantificação e análise estrutural**. 1992. 260p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1992.



OPARINA, L. V. et al. - 1971 - Apoud : BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. CORRELAÇÕES ENTRE CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DA MADEIRA E A PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL: I. DENSIDADE E TEOR DE LIGNINA DA MADEIRA DE EUCALIPTO. **IPEF** n.14, p.9-20, 1977.

PÁDUA, F. A. de. **Amostragem para avaliação da densidade básica da madeira de um híbrido de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden x *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake.** 2009. 87 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

PEREIRA, B. L. C.; CARNEIRO, A. de C. O.; CARVALHO A. M. M. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, A. C.; FONTES, M. P. F. Influence of Chemical Composition of *Eucalyptus* Wood on Gravimetric Yield and Charcoal Properties. **BioResources**, Vol. 8 (3), 2013, p. 4574-4592.

RODRIGUES, J. et al. Determination of tree to tree variation in syringyl:guaiacyl ratio of *Eucalyptus globulus* wood lignin by analytical pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 48, n. 2, p. 121-128, Jan. 1999.

SANTOS, R. C. DOS. **Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de clones de eucalipto.** 2010. 159 p. (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras. 2010.

SOARES, V. C. **Comportamento térmico, químico e físico da madeira e do carvão de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* em diferentes idades.** (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) 2011.108 p. Universidade Federal de Lavras Lavras, Lavras. 2011.

SOARES, V. C. et al. Correlações entre as propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 38, n. 3, p. 543-549, maio/jun. 2014.

TRUGILHO, P.F.; DA SILVA, D.A. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA FINAL DE CARBONIZAÇÃO NAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DO CARVÃO VEGETAL DE JATOBÉ (*Himenea courbaril* L.). *Scientia Agraria*, v. 2, n. 1, p. 45-54, out. 2004. Disponível em <<http://ojs.c3sl.ufpr.br/ojs/index.php/agraria/article/view/976/802>>. Acesso em: 10 Set. 2014.

YAMADA, T. et al. Rapid analysis of transgenic trees using transmittance near-infrared spectroscopy (NIR). **Holzforschung**, Berlin, v. 60, n. 1, p. 24-28, Jan. 2006.

WU, J.; FUKAZAWA, K.; OHTANI, J. DISTRIBUTION OF SYRINGYL AND GUAIACYL LIGNINS IN HARDWOODS IN RELATION TO HABITAT AND POROSITY FORM IN WOOD. **Holzforschung**, v. 46, n. 3, 1992, p. 181-185.