

ANÁLISE DA MADEIRA DO *Pinus oocarpa* PARTE II – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DA LIGNINA DE MADEIRA MOÍDA¹

Sérgio Antônio Lemos de Morais², Evandro Afonso do Nascimento² e Dárley Carrijo de Melo³

RESUMO – Este estudo caracterizou a Lignina de Madeira Moída (LMM) proveniente de *Pinus oocarpa* cultivado na região do Cerrado brasileiro. A LMM foi isolada e analisada por meio das espectrometrias no infravermelho com transformada de Fourier (IVTF), de ressonância magnética nuclear do próton e carbono-13 e por intermédio de métodos químicos de análise por via úmida. A LMM apresentou uma fórmula mínima igual a $C_9H_{9,2}O_{2,6}(OCH_3)_{0,8}$ e massas molares médias em massa (\bar{M}_w) e numérica (\bar{M}_n) de 3.969 e 1.133 Da, respectivamente. A LMM dessa madeira se enquadra dentro das ligninas típicas de coníferas.

Palavras-chave: *Pinus oocarpa*, lignina e lignina de madeira moída.

CHEMICAL ANALYSIS OF THE *Pinus oocarpa* WOOD.PART II – CHARACTERIZATION OF THE MILLED WOOD LIGNIN

ABSTRACT – This work presents the characterization of the milled wood lignin (MWL) of the *Pinus oocarpa* cultivated in the Brazilian cerrado. FTIR, carbon-13 and proton NMR spectroscopies as well as wet chemical methods were used. The established C_9 unit formula for MWL was $C_9H_{9,2}O_{2,6}(OCH_3)_{0,8}$ and its relative molecular weights (\bar{M}_w) and (\bar{M}_n) were 3969 and 1133 Da, respectively. *Pinus oocarpa* MWL was typical of softwood lignins.

Key words: *Pinus oocarpa*, lignin, milled wood lignin.

1. INTRODUÇÃO

A madeira é constituída fundamentalmente pelos componentes macromoleculares celulose, hemicelulose e lignina, presentes em porcentuais variáveis. Uma simplificação indica que a celulose é um esqueleto envolvido por duas substâncias que funcionam como recheio (hemiceluloses ou polioses), sendo ambas envolvidas pela lignina, que atua como um cimento para dar rigidez ao conjunto.

A lignina, o segundo material mais abundante no reino vegetal, é uma substância química que confere rigidez à parede celular e atua como um composto de

ligação da celulose e polioses, gerando uma estrutura resistente a impacto, compressão e dobra. Pelo decréscimo que causa na permeação de água por meio das paredes das células dos tecidos condutores do xilema, a lignina tem uma função importante no intrincado transporte interno de água, nutrientes e metabólitos (PHILIPP e D'ALMEIDA, 1988).

A lignina é um polímero natural proveniente da condensação desidrogenativa de três álcoois precursores: *trans*-coniferílico, *trans*-sinapílico e *p*-cumarílico. Em madeiras de coníferas (moles) predominam, basicamente, subestruturas do tipo guaiacilpropano,

¹ Recebido em 1º. 09.2003 e aceito para publicação em 20.04.2005.

² Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia – UFU, 38400-089 Uberlândia-MG. E-mail: <salemos@ufu.br>.

³ Faculdade de Engenharia Química da UFU.

provenientes do álcool *trans*-coniferílico; em madeiras de folhosas (duras), existe uma mistura de quantidades significativas de subestruturas guaiacil e siringilpropano, resultantes da polimerização dos precursores *trans*-coniferílico e *trans*-sinapílico, respectivamente. Já em palhas e gramíneas, além de unidades guaiacílicas e siringílicas, encontram-se subestruturas do tipo *p*-hidroxifenilpropano proveniente da polimerização do álcool *p*-cumarílico, todas em quantidades relevantes. A proporção molar dessas subestruturas na planta depende, principalmente, da espécie (CHEN, 1991).

O conhecimento dos componentes da estrutura química da lignina é de fundamental importância para seu posterior aproveitamento, assim como para a proteção do meio ambiente. As ligninas são obtidas em larga escala, em todo o mundo, como subproduto, principalmente, da indústria de polpação em que seu aproveitamento principal é como fonte de energia obtida pela queima, mas parte dela acaba sendo descartada como rejeito (MORAIS et al., 1993).

Existem diferentes tipos de extração de ligninas, e nenhum deles permite obtê-la como ela se encontra estruturalmente no vegetal, pois haverá sempre interferência entre os procedimentos de extração química e a estrutura da lignina *in situ*. Um bom método de extração deve eliminar os extrativos da madeira sem alterar significativamente a lignina. Os procedimentos que mais se adequam à extração envolvem a moagem em moinho de bolas, sob a atmosfera inerte, na presença ou ausência de solventes como tolueno, seguida da extração com clorofórmio, depois água e, finalmente, uma mistura de dioxano ou acetona aquosos. A lignina obtida é designada como Lignina de Madeira Moída (Milled Wood Lignin - MWL) (MORAIS et al., 1993).

Como não se encontrou na literatura nenhum estudo químico aprofundado acerca da lignina de madeira do *Pinus oocarpa*, o presente trabalho teve como objetivos isolar a lignina de madeira moída (LMM) e caracterizar os principais grupos funcionais presentes, identificar as principais unidades estruturais por métodos espectrométricos de análise (FTIR, RMN de ^1H e ^{13}C) e estabelecer uma fórmula mínima.

Na parte I deste trabalho foram estudados os constituintes macromoleculares e extrativos da madeira de *Pinus oocarpa*.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Madeira de *Pinus oocarpa*

A árvore foi proveniente de um reflorestamento da região de Sacramento, MG, tinha oito anos de idade e foi cortada à altura do peito. O disco resultante mediu 15,0 cm de diâmetro e 2,0 cm de espessura. Depois de descascado, ele foi picado em cavacos e moído em moinho de lâmina até a granulometria próxima de 1,0 mm. A madeira obtida foi moída em um moinho de bolas por duas semanas e peneirada, recolhendo-se a fração entre 40-60 mesh.

2.2. Isolamento da Lignina de Madeira Moída (LMM)

A fração de madeira moída com granulometria entre 40 e 60 mesh foi previamente submetida à extração com etanol: tolueno (1:2, v/v) para eliminação dos extrativos. A LMM foi extraída e purificada de acordo com o procedimento descrito por Lundquist (1992).

2.3. Caracterização da LMM

2.3.1. Análise Elementar

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinados no Laboratório da Central Analítica da USP – São Paulo. O valor do oxigênio foi calculado por diferença.

2.3.2. Acetilação

A acetilação foi realizada de acordo com o método descrito por Chen (1992a).

2.3.3. Ressonância Magnética Nuclear do Carbono 13 (RMN de ^{13}C) e Hidrogênio (RMN de ^1H)

Os espectros em RMN de ^{13}C foram obtidos na frequência de 100,6 MHz, usando-se CDCl_3 como solvente, seqüência de pulso ZGPG 30, ângulo de 30° para o pulso principal e aquisição de pulso a 1,0 s, com o acúmulo de 10.000 espectros.

Para os espectros em RMN de ^1H , foi usada uma frequência de 400 MHz, e a aquisição de pulso foi a cada 0,1 s, sendo acumulados 500 espectros.

2.3.4. Espectros no Infravermelho

Os espectros no infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro da firma Shimadzu, modelo FTIR, série 8000. E 1,0 mg da amostra foi misturado e triturado com 99,0 mg de KBr, por um período de 20 min; depois,

a mistura foi pastilhada e introduzida no espectrofotômetro.

2.3.5. Reação de Oximação e Determinação de Carbonilas Totais

Procedeu-se à reação de oximação de acordo com o método proposto por Kröger et al. (1965). Para calcular o teor de carbonilas na macromolécula de lignina, utilizaram-se os valores da análise de CHN da LMM antes e depois da reação de oximação (MORAIS, 1992).

O cálculo da porcentagem de carbonilas (C=O) foi realizado por meio da equação 1 (KRÖGER et al., 1965).

$$\%C=O = \frac{186,2 (\%N_1 - \%N)}{93,4 - (\%N_1 - \%N)} \quad (1)$$

em que:

$\%N_1$ = teor de nitrogênio na lignina após a reação de oximação; e

$\%N$ = teor de nitrogênio na lignina antes da reação de oximação.

A partir desse valor, calculou-se o teor molar de carbonilas por mol de metoxilas (C=O/OCH₃), utilizando a equação 2.

$$C=O/OCH_3 = \frac{31(\%C=O)}{28(\%OCH_3)} \quad (2)$$

A quantidade molar por unidade C₉ (C=O/C₉) foi determinada pela equação 3.

$$C=O/C_9 = (C=O/OCH_3) \times (n^\circ OCH_3/C_9) \quad (3)$$

2.3.6. Determinação dos Grupos Metoxílicos

Para a determinação do teor de grupos metoxílicos, foi utilizado o procedimento modificado de Zeisel-Vieböck-Schwappach (ZAKIS et al., 1994).

2.3.7. Determinação da Fórmula Mínima

Utilizando os valores das porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio, obtidos por meio da análise de CHN e do teor de grupos metoxílicos, determinouse a fórmula mínima para a lignina. Segundo Freudenberg e Neish (1968), a fórmula mínima de ligninas pode ser representada pela fórmula geral C₉H_XO_Y(OCH₃)_Z, em que X, Y e Z são dados pelas seguintes equações:

$$X = \frac{277(\%H) - 27(\%OCH_3)}{2,584(\%C) - (\%OCH_3)} \quad (4)$$

$$Y = \frac{17,45(\%O) - 9(\%OCH_3)}{2,584(\%C) - (\%OCH_3)} \quad (5)$$

$$Z = \frac{9(\%OCH_3)}{2,584(\%C) - (\%OCH_3)} \quad (6)$$

2.3.8. Determinação de Grupos Hidroxila

O teor de hidroxilas totais foi estimado por meio dos teores de carbono calculados antes e depois da acetilação, equação 7 (LUNDQUIST, 1979).

$$\%OH_{total} = \frac{40,5(\%C - \%C')}{(\%C - 57,14)} \quad (7)$$

em que:

$\%C$ = porcentagem de carbono na lignina antes da reação de acetilação; e

$\%C'$ = porcentagem de carbono na lignina acetilada.

A quantidade molar de hidroxilas totais por unidade C₉ foi calculada pela equação 8.

As hidroxilas fenólicas e alifáticas foram estimadas a partir do valor de hidroxilas totais e da intensidade de prótons provenientes desses grupos no espectro de ressonância magnética nuclear protônica (RMN de ¹H).

2.3.9. Distribuição de Massas Molares

A distribuição de massas molares relativas, média em massa (M) e massa molar média em número (M_n), foi feita por meio da análise de cromatografia por permeação de gel (CPG).

2.3.10. Reação de Oxidação com Nitrobenzeno

Para a oxidação com nitrobenzeno foi utilizado um reator Parr de 25,0 mL. Foram colocados 25,0 mg de lignina, 9,0 mL de solução de NaOH (2,5 mol dm⁻³) e 1,0 mL de nitrobenzeno no reator, que foi fechado e deixado a 170 °C durante três horas, para que a reação pudesse ocorrer. O produto oxidado foi purificado e o derivado silitado, obtido através da reação com BSTFA, de acordo com o procedimento descrito por Chen (1992b). Os produtos foram identificados e quantificados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A redução de contaminantes alifáticos foi uma das dificuldades encontradas ao isolar a LMM do *Pinus oocarpa*. Vários procedimentos foram testados, e o que se mostrou mais adequado para o isolamento da LMM foi o descrito por Lundquist (1992).

As análises mais indicativas da reprodutibilidade de uma lignina são os teores de grupos metoxilas e CHN (MORAIS et al., 1993). Na Tabela 1, apresenta-se a análise dos conteúdos de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio da LMM, lignina de madeira moída acetilada (LMM-Ac), LMM após a reação de oximação (LMM-Ox) e a porcentagem de grupos metoxilas.

Dessa forma, utilizando os valores da análise de CHN e o conteúdo de OCH₃, determinou-se a fórmula mínima para a LMM do *Pinus oocarpa*: C₉H_{9,2}O_{2,6}(OCH₃)_{0,8}. Assim, a unidade C₉ da lignina do *Pinus oocarpa* apresenta massa molar de 183,6 Da. A quantidade de OCH₃/C₉, equivalente a 0,8 para essa lignina, foi, portanto, abaixo de 1,0, indicando a presença de unidades *p*-hidroxifenilpropano, que são desprovidas de metoxilas, compondo a macromolécula dessa lignina.

Ligninas contêm grupos carbonilas que podem estar conjugados ou não com o anel aromático. Utilizando os valores de porcentagem de nitrogênio antes e depois da reação de oximação (Tabela 1), calculou-se uma porcentagem de carbonila igual a 1,62%. A partir desse valor, determinaram-se o teor molar de carbonilas por mol de metoxilas e a quantidade molar por unidade C₉ (C=O/C₉), que resultaram em 0,13 e 0,10, respectivamente. Assim, em 100 unidades C₉ estão presentes 10 grupos carbonila.

Tabela 1 – Resultados da análise elementar e conteúdo de grupos metoxila para LMM, LMM-Ac e LMM-Ox do *Pinus oocarpa*

Table 1 – Elemental composition and methoxyl groups content of MWL, acetylated MWL and oximated MWL from *Pinus oocarpa*

	Composição (%)		
	LMM	LMM-Ac	LMM-Ox
C	63,44	62,11	57,23
H	6,33	5,47	6,07
N	0,99	0,50	1,80
O	29,24	31,92	34,90
OCH3	13,61	-	-

As hidroxilas têm papel importante no tocante às propriedades da macromolécula de lignina, como solubilidade e propriedades adesivas. A quantidade de hidroxilas totais na macromolécula de lignina é estimada usando os valores do teor de carbono na molécula antes e depois da reação de acetilação (MORAIS, 1992). Empregando os valores percentuais de carbono da LMM antes e depois da reação de acetilação (Tabela 1), encontrou-se um teor de hidroxilas totais de 8,55%, o que equivale a 0,92 de hidroxila total por unidade monomérica (C₉). Esse resultado indica que em 100 unidades C₉ de lignina estão presentes 92 grupos de hidroxilas fenólicas e alifáticas.

As propriedades de ligninas são mais bem compreendidas se estimar a massa molar ou sua distribuição (SUN et al., 2000). A massa molar média em massa (\bar{M}_w) e a massa molar média em número (\bar{M}_n), obtidas pela cromatografia de permeação em gel, alcançaram os valores de 3969 e 1133 Da, respectivamente. O valor encontrado para a polidispersão foi de 3,5, resultado que aponta que a lignina de *Pinus oocarpa* possui distribuição de moléculas relativamente pouco dispersa, ou seja, suas massas molares estão compreendidas em um intervalo relativamente estreito.

A oxidação de ligninas com nitrobenzeno produz a vanilina como produto principal. Folhosas formam a vanilina e o seringaldeído, enquanto gramíneas, além desses dois aldeídos, produz o *p*-hidroxibenzaldeído. Na oxidação da LMM do *Pinus oocarpa* foram encontrados os compostos: *p*-hidroxibenzaldeído, vanilina e 4-hidróxi-3-metoxibenzóico. Não foi detectada a presença do seringaldeído e do ácido 4-hidróxi-3,5-dimetoxibenzóico. Tal resultado confirma a natureza guaiacólica da lignina do *Pinus oocarpa* e que existem unidades aromáticas não metoxiladas na estrutura dessa macromolécula, como indicou a fórmula mínima (C₉).

A Figura 1 ilustra o espectro no infravermelho com transformada de Fourier (IVTF). O espectro mostrado é típico de ligninas. Portanto, o método utilizado na extração e purificação da lignina da madeira do *Pinus oocarpa* foi adequado e forneceu uma amostra que é representativa dessa macromolécula. As bandas a 1.268,17 e 1.137,80 cm⁻¹ indicam, também, que a lignina da madeira do *Pinus oocarpa* é do tipo guaiacila.

Na Figura 2, apresenta-se o espectro de RMN de ¹³C da LMM-Ac. A análise do espectro ratifica as observações da espectroscopia no IVTF de que a lignina

dessa madeira é do tipo guaiacila. Na Tabela 2 se encontram as atribuições de sinais característicos dessas unidades (NIMZ e LUDEMANN, 1976; LITIA et al., 2003).

O sinal devido ao carbono metoxílico (56,4 ppm) está bastante intenso, indicando que a abundância

desse grupo na macromolécula de lignina é elevada. Contaminantes alifáticos na lignina isolada são também evidentes nesse espectro, apresentando sinais de 21,3 a 30,0 ppm. As pequenas intensidades desses sinais evidenciam que a porcentagem desses contaminantes é pouco significativa.

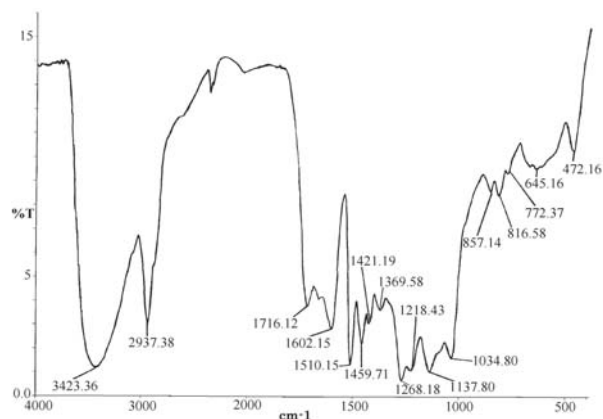


Figura 1 – Espectro no IVTF da lignina de madeira moída do *Pinus oocarpa*, em pastilha de KBr 1%.

Figure 1 – FTIR spectrum of *Pinus oocarpa* MWL, in 1% KBr.

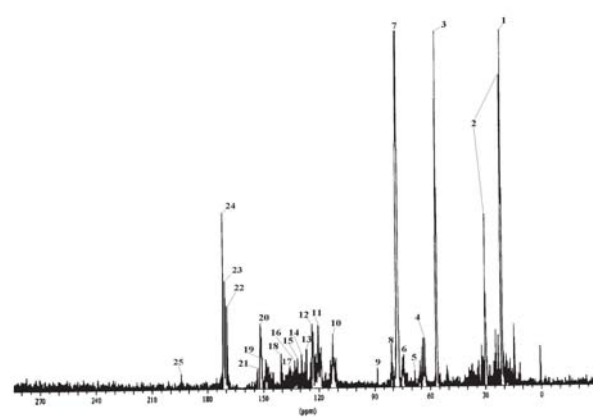


Figura 2 – Espectro de RMN de ^{13}C da LMM acetilada do *Pinus oocarpa*.

Figure 2 – ^{13}C NMR spectrum of acetylated MWL from *Pinus oocarpa*.

Tabela 2 – Atribuições dos sinais no espectro de RMN de ^{13}C da LMM acetilada do *Pinus oocarpa*

Table 2 – Signals assignment in the ^{13}C NMR spectrum of acetylated MWL from *Pinus oocarpa*

Pico Nº	δ (ppm)	Atribuição
1	21,0	-CH ₃ em grupo acetila
2	21,3 a 30,0	-CH ₃ e CH ₂ em cadeias alifáticas saturadas
3	56,4	-OCH ₃
4	63,4	C γ em unidades β -O-4, C β em unidades fenilcumaranas
5	67,5	C γ em unidades fenilcumaranas
6	75,5	C α em unidades β -O-4
7	77,0 – 78,0	Solvente (CDCl ₃)
8	81,3	C β em unidades β -O-4
9	89,6	C α em unidades fenilcumaranas
10	112,2	C ₂ em unidades guaiacílicas e C ₂ em unidades guaiacílicas acet. (G-CH(OAc) -)
11	120,2	C ₅ em β -aril éter, eterificada (forma eritro); C ₆ G-CH(OAc)- β -aril éter
12	123,2	C ₅ unidades guaiacílicas acet. (C α -OAc e -OR); C β em unidades guaiacílicas acet.
13	127,5	C ₂ /C ₆ de unidades p-hidroxifenílicas
14	128,0	C β em unidades guaiacílicas (G-CH=CH-CHO)
15	131,5	C ₁ em unidades guaiacílicas (eterificadas); C ₅ em unidades bifenílicas (C ₅ -C ₅)
16	132,6	C β em cinamaldeído
17	135,7	C ₄ em unidades Se-CH(OAc)
18	140,0	C ₁ e C ₄ em unidades G-CH-O-; C ₄ em unidades G-CH(OAc)
19	147,1	C ₄ em unidades guaiacílicas eterificadas (β -aril-éter, forma eritro)
20	151,4	C ₃ unidades guaiacílicas acet. (C α -OAc); C ₄ unidades guaiacílicas (C α -OR e -OAc)
21	152,4	C ₃ em unidades guaiacílicas eterificadas; C α em unidades guaiacílicas
22	169,1	CO em acetila aromática
23	170,0	CO em acetila alifática secundária
24	171,1	CO em acetila alifática primária
25	194,5	α -CO e γ -CHO

G = unidade guaiacílica, Ac = grupo acetila e Se = siringílica eterificada.

Na Figura 3, apresenta-se o espectro de RMN de ^1H . As atribuições dos sinais que aparecem nesse espectro estão citadas na Tabela 3 (LUNDQUIST, 1979; RALPH et al., 1998).

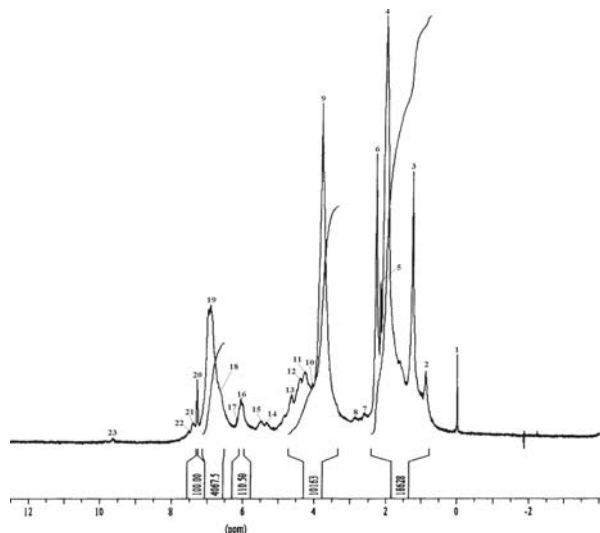


Figura 3 – Espectro de RMN de ^1H da LMM acetilada do *Pinus oocarpa*.

Figure 3 – ^1H NMR spectrum of acetylated MWL from *Pinus oocarpa*.

Informações importantes quanto aos grupos hidroxilas presentes na macromolécula de lignina podem ser obtidas do espectro de RMN de ^1H . Os sinais a 2,02 ppm (prótons de acetato alifático) e a 2,16 e 2,29 ppm (prótons de acetatos aromáticos) são originários de hidroxilas alifáticas e fenólicas, respectivamente. De acordo com a intensidade desses sinais e conhecendo o valor da quantidade molar de hidroxilas totais na macromolécula de lignina (0,92), calculou-se o equivalente a 0,64 de hidroxila alifática e 0,28 de fenólicas, ou seja, em cada 100 unidades C_9 da lignina do *Pinus oocarpa* são encontradas 64 hidroxilas alifáticas e 28 hidroxilas fenólicas.

O espectro de RMN de ^1H mostra, ainda, que o sinal devido a átomos de hidrogênio metoxílicos a 3,81 ppm é relativamente intenso. Em contraposição, os prótons da cadeia lateral proveniente de unidades cinâmicas (6,00 – 6,20 ppm) apresentam sinais pouco intensos, indicando que existe pouco desse tipo de subestrutura na macromolécula de lignina. O mesmo foi observado com relação aos sinais a 6,60 ppm que, provavelmente, são de prótons vinílicos, pois unidades siringílicas não foram detectadas. Os sinais de hidrogênio pouco intensos a 2,29; 2,60; 2,80; 4,05; 4,26; e 5,26 ppm indicaram a presença de subestruturas

Tabela 3 – Atribuições dos sinais no espectro de RMN de ^{13}C da LMM acetilada do *Pinus oocarpa*
Table 3 – Signals assignment in the ^{13}C NMR spectrum of acetylated MWL from *Pinus oocarpa*

Pico N ^o	δ (ppm)	Atribuição
1	0,0	TMS
2	0,88	($-\text{CH}_2-$) Prótons de hidrocarbonetos alifáticos (contaminantes)
3	1,26	($-\text{CH}_2-$) Prótons de hidrocarbonetos alifáticos (contaminantes)
4	2,02	(CH_2-) Prótons de acetato alifático
5	2,16	(CH_2-) Prótons de acetato alifático ou fenólico
6	2,29	(CH_2-) Prótons de acetato fenólico
7	2,60	(H)- α de subestruturas β - β do tipo isotaxiresinol e secoisolariciresinol (Figura 8)
8	2,80	B α de subestruturas β - β do tipo isotaxiresinol e α_1 e α_2 de subestruturas do tipo secoisolariciresinol (Figura 8)
9	3,82	($\text{CH}_3\text{O}-$) Prótons em grupos metoxílicos
10	4,05	(H)- α de subestruturas isotaxiresinol; (H)- γ 1 de subestruturas secoisolariciresinol
11	4,26	(H)- γ em várias estruturas
12	4,40	(H)- γ em subestruturas β -O-4 (forma eritro) e subestruturas β -5
13	4,63	(H)- β em subestruturas β -O-4 (prótons metilênicos em unidades cinâmicas alcoólicas)
14	5,26	(H)- α em subestruturas fenicumarama bifênlica (Figura 8)
15	5,48	(H)- α em subestruturas β -5; (H)- α em benzilaril éteres não-cíclicos, (H)- β em 2-arylpropilfenonas
16	6,05	(H)- α em estruturas β -O-4 e β -1; Hb em unidades cinâmicas alcoólicas; prótons aromáticos (de unidades guaiacílicas)
17	6,18	(H)- β de subestruturas vinílicas eterificadas ou não
18	6,60	Prótons aromáticos de unidades siringílicas, alguns prótons vinílicos
19	6,93	Prótons aromáticos de unidades guaiacílicas, alguns prótons vinílicos
20	7,29	Clorofórmio (solvente)
21	7,40	Prótons aromáticos de subestruturas do tipo benzaldeído
22	7,50	Prótons aromáticos <i>orto</i> a grupos carbonílicos
23	9,70	Prótons formila em subestruturas do tipo cinamaldeído e benzaldeído

complexas, como: isotaxiresinol, secoisolariciresinol e 1-(3,4-dimetoxifenil)-2-(4-carboximetilfnóxi)-propan-1,3-diol, que podem estar presentes na macromolécula dessa lignina (LUNDQUIST, 1979; RALPH et al., 1998).

4. CONCLUSÕES

Os estudos da macromolécula de LMM do *Pinus oocarpa* evidenciaram que ela é uma lignina típica de coníferas, cuja fórmula mínima C_9 pode ser expressa por $C_9H_{9,2}O_{2,6}(OCH_3)_{0,8}$, o que equivale a uma massa molar de 183,6 Da. Suas massas molares relativas (\bar{M}_w) e (\bar{M}_n) são 3969 e 1133 Da, respectivamente.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQUFU), pelo suporte durante as experiências; e à Fundação de Apoio à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG), pela bolsa de Iniciação Científica.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CHEN, C.-L. Lignins: occurrence in woody tissues, isolation, reactions, and structure. In: LEWIN, M.; GOLDSTEIN, I. S. **Wood structure and composition**. New York: Marcel Decker, 1991. p. 183-261.
- CHEN, C.-L. Nitrobenzene and cupric oxide oxidations. In: DENCE, C. W.; LIN, S. Y.; TIMELL, T. E. **Methods in Lignin Chemistry**. New York: Springer-Verlag, 1992a. p. 301-321.
- CHEN, L.-C. Functional Group Analysis. In: DENCE, C. W.; LIN, S. Y.; TIMELL, T. E. **Methods in Lignin Chemistry**. New York: Springer-Verlag, 1992b. p. 407-422.
- COLOM, X. et al. Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy. **Polymer Degradation and Stability**, v.80, n. 3, p. 543-549, 2003.
- FREUDENBERG, K.; NEISH, A. C. **Constitution and biosynthesis of lignin**. Berlin-Heidelberg-NewYork: Springer Verlag, 1968. 120 p.
- GUERRA, A.; MENDONÇA, R.; FERRAZ, A. Molecular weight distribution of wood components extracted from *Pinus taeda* biotreated by *Ceriporiopsis subvermispora*. **Enzyme and Microbial Technology**, v.33, p. 12-18, 2003.
- KILPELAINEN, I. et al. Application of 2-dimensional NMR-spectroscopy to wood lignin structure determination and identification of some minor structural units of hardwood and softwood lignins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, n. 12, p. 2790-2794, 1994.
- KRÖGER, C.; DARSOW, G.; FUHR, K. Physikalisch-chemische Eigenschaften von Braunkohlen und Braunkohlenkomponenten. v. Die Carbonylgruppen und Äther Sauerstoff Bestimmung. **Erdöl und Kohle Erdgas Petrochemie**, v. 18, n. 9, p. 701-710, 1965.
- LIITIA, T. M. et al. Analysis of technical lignins by two- and three-dimensional NMR spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.51, n. 8, p. 2136-2143, 2003.
- LIMA, A.F.; JARÁ, E. R. P.; ALFONSO, V. A. Madeira como matéria-prima para fabricação de pasta celulósica. In: PHILIPP, P.; D'ALMEIDA, M. L.O. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2. ed. São Paulo: IPT, 1988. p.129-167.
- LUNDQUIST, K. NMR studies of lignins. 2. Interpretation of the 1H NMR spectrum of acetylated birch lignin. **Acta Chemistry Scandinavica**, v. B33, p. 27-30, 1979.
- LUNDQUIST, K. Isolation and Purification. In: DENCE, C. W.; LIN, S. Y.; TIMELL, T. E. **Methods in Lignin Chemistry**. New York: Springer-Verlag, 1992. p. 63-17.
- MORAIS, S. A. L. **Contribuição ao estudo químico e espectroscópico da lignina de madeira moída do *Eucalyptus grandis*: isolamento, quantificação e análise estrutural**. 175 f. Doutorado (Doutor em Ciências – Química Orgânica). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1992.

MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D.; NASCIMENTO, E. A. Isolamento e análise estrutural de ligninas. **Química Nova**, v. 16, n. 5, p. 435-948, 1993.

NADA, A. A. M. A. et al. Infrared spectroscopy of some treated lignins. **Polymer Degradation and Stability**, v. 62, n.1, p.157-163, 1998.

NIMZ, H. H.; LUDEMANN, H. D. ¹³C NMR-Spectra of Lignins. 6. Lignin and DHP Acetates. **Holzforschung**, v. 30, n. 2, p. 33-40, 1976.

PHILIPP, P.; D'ALMEIDA, M. L.O. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2. ed. São Paulo: IPT, 1988. 964 p.

RALPH, S. A. et al. **NMR Database of Lignin and Cell Wall Model Compounds**. US Forest Products Laboratory USDA Forest Service One Gifford Pinchot. 1998. Disponível em: <http://www.dfrc.ars.usda.gov/software.html>. Acesso em: 25 de maio de 2002.

SUN, R. et al. Characterization of lignins from wheat straw by alkaline peroxide treatment. **Polymer Degradation and Stability**, v.67, p. 101-109, 2000.

ZAKIS, G. F.; JOYCE, T.; BREZNY, R. **The functional analysis of lignins and their derivatives**. Atlanta: TAPPI Press, 1994. 94 p.