

---

## LIGNINA DE BJÖRKMAN

### (Um método de degradação mecânica)

---

**HEBER DOS SANTOS ABREU**  
Dr., Prof. Adjunto, DPF - IF- UFRRJ

#### RESUMO:

O método de Björkman de isolamento de lignina é utilizado em vários laboratórios de química da madeira do mundo inteiro. As evidências de modificações químicas da protolignina durante o processo de isolamento pelo método de Björkman tem sido alvo de interesse, já que, vários produtos de reação a partir de modelos dos tipos B-O-4 e B-5 são formados via reação de homólise em ambiente (moinho de bolas) gerador de energia mecânica.

PALAVRAS CHAVES: Lignina de Björkman, Energia Mecânica, Mecanoquímica

#### INTRODUÇÃO:

Descobrir a aplicação de alguns produtos da degradação mecânica da lignina ainda não é objeto de estudo, entretanto, verifica-se a existência de vários trabalhos de pesquisa invocando a discutir a formação de algumas substâncias e mecanismo de reação sob os efeitos da energia mecânica durante o processo de isolamento da lignina de Björkman. FORZIATI et all, em 1950 verificaram a eficiência da moagem da celulose em um moinho de bolas vibratório, observando os valores correspondente ao nível de oxidação promovido, eficiência do moinho, etc. BJÖRKMAN e PERSON, analisaram a variação da composição elementar, o teor de OH fenólica, teor de metoxila e a formação de complexos de lignina-carboidratos, após moagem da madeira em um moinho de bolas vibratório, com diferentes tempos de moagem.

#### MECANOQUÍMICA :

ZHENG LEE et all, verificaram o aumento da % de C, H e O, do teor de metoxila e do teor de unidades siringila relacionando-os ao aumento do tempo de moagem. A origem morfológica da lignina de Björkman foi considerada provavelmente oriunda da lamela média e da parede secundária. WHITING e GORING, também relacionam a parede secundária a origem deste tipo de lignina. MAURER e FENGEL, que com aplicação da densiometria por ultravioleta, verificaram a origem morfológica da LMM oriunda da lamela média e da parede secundária das fibras de faixa. MAURER et all, observaram que a LMM tem origem da parede secundária utilizando  $^{13}\text{C}$  e  $^3\text{H}$  como marcadores em precursores injetados. Observaram que a lamela média e a extremidade celular somente são afetadas após um certo período de tempo de moagem. A presença de lignina e de polioses, confere juntas a essas regiões uma certa plasticidade e

elasticidade ao contrário da parede secundária, que mesmo contendo ambos constituintes apresenta-se possivelmente mais suscetível aos efeitos da energia mecânica. WEGNER e FENGEL, testaram o ultra-som para o isolamento de LMM. BRAUNEL, modificou o método original de Björkman, que por sua vez destacou o uso do tiocianato de sódio no processo de isolamento.

### MECANISMO DE REAÇÃO:

DIAM-YAN LEE e SUSIMOTO, usando modelos de lignina do tipo  $\beta$ -O-4 e  $\beta$ -5, sob mesmas condições, em um moinho de bolas observaram a formação de vários produtos de reação homolítica. Predominantemente as cisões homolíticas, foram localizadas sobre ligações enfraquecidas pelo efeito retirador de elétrons das carbonila ligadas ao primeiro átomo de carbono da cadeia lateral do anel (B). (Esquema 1).

O efeito da carbonila foi determinado pelo rendimento de cada substância produzida, após moagem em um moinho de bolas convencional (Figura 1). No caso B, por se tratar de um modelo de peso molecular maior do que os outros, uma série de cisões homolíticas foram identificadas sobre as ligações indicadas na Figura 2.

Os modelos cumarânicos  $\beta$ -5, em meio reacional também sofrem influência da carbonila do anel (B) (Esquema 2). Os modelos metoxilados em C-4 do anel A em contra partida contribuem para diminuir o efeito mecânico sobre as ligações entre o C- $\delta$  e o átomo de oxigênio do anel furânico. Este assunto necessita de mais estudos, pois um número maior de ligações além de  $\beta$ -O-4 e  $\beta$ -5 estão presentes em todas ligninas. A obtenção de produtos químicos usando mecanoquímica também é um campo a ser explorado.

ESQUEMA 1. Efeito retirador de elétrons da carbonila

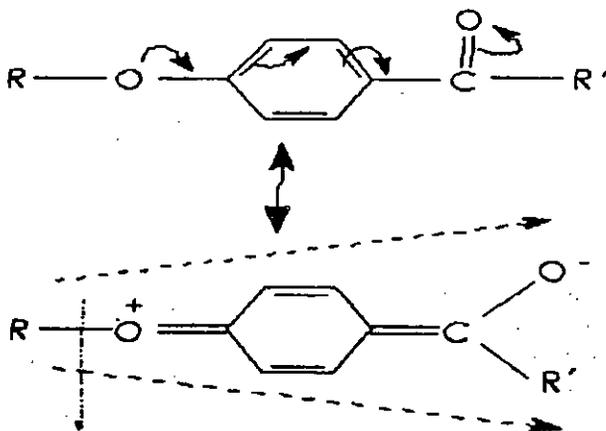


FIGURA 1. Rendimento em % de produtos da mecanoquímica dos modelos A, B, C, D, E

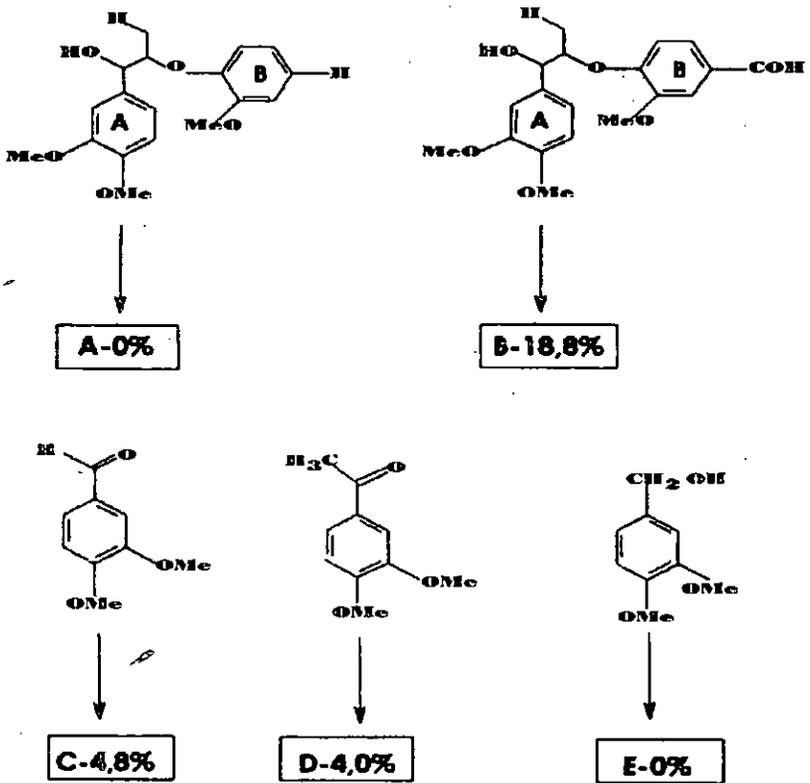
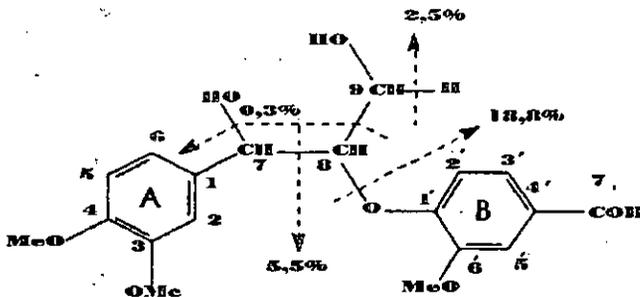
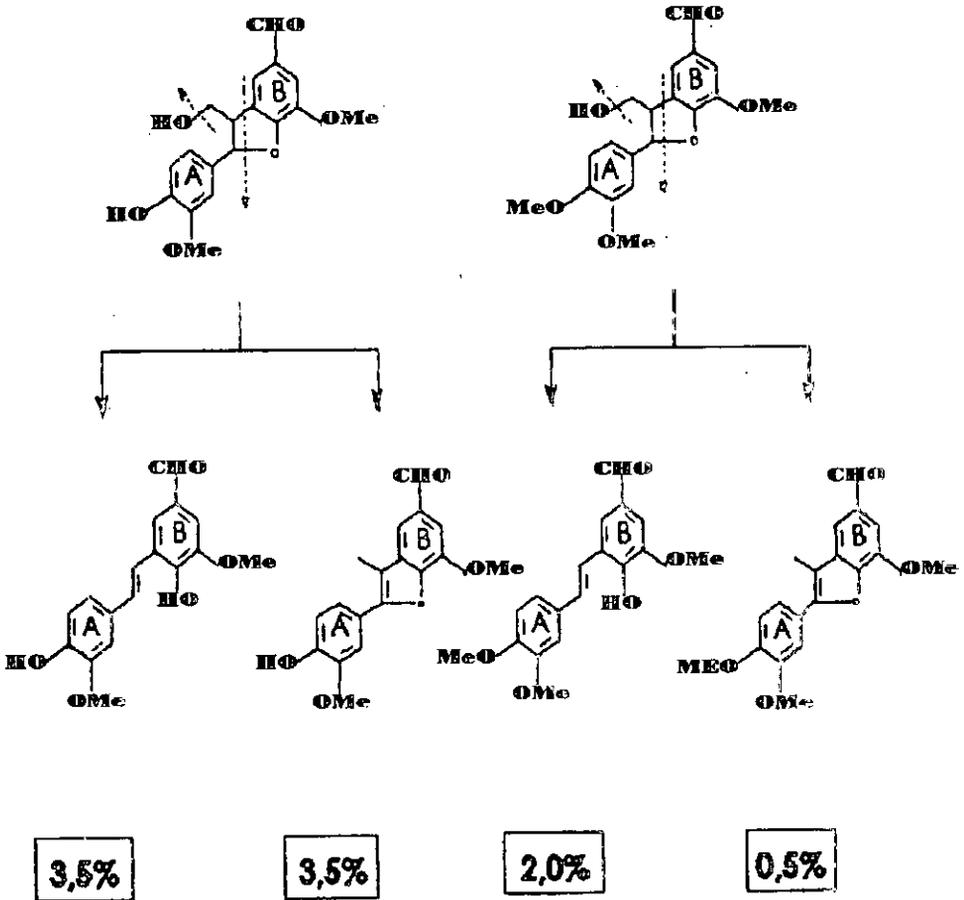


FIGURA 2. Cisões homolíticas no modelo  $\beta$ -0-4



ESQUEMA 2. Produtos da cisão homolítica do modelo  $\beta$ -5



## CONCLUSÃO

A lignina de Björkman é um produto de degradação mecânica, por isto não representa a fiel identidade da protolignina. Provavelmente muitas alterações de ordem química devem ocorrer. Portanto, estas alterações devem ser consideradas sempre quando utilizar ligninas de Björkman em estudos de análise estrutural, quimiosistemática, modelagem química, etc.

## BIBLIOGRAFIA:

- BJÖRKMAN, A. (1956) *Studies on Finely Divided Wood*. Svensk Papperstidning. Parte I. 13: 477.
- BJÖRKMAN, A. (1957) *Lignining-Carbohydrate Complexes*. Industrial And Engineering Chemistry. 9:1395
- BJÖRKMAN, A. (1957) *Studies on Finely Divided Wood*. Svensk Papperstidning. Parte 3.7:243
- BJÖRKMAN, A. PERSON, B. (1957) *Studies on Finely Divided Wood*. Svensk Papperstidning. Parte 2. 5: 158
- BJÖRKMAN, A., PERSON, B. (1957) *Studies on Finely Divided Wood*. Svensk Papperstidning. Parte 4. 8:285
- DYAN-YAN LEE SUMIMOTO, M. (1990) *Mechanochemistry of Lignin*. Holzforschung. 44:347
- DYAN-YAN LEE; MATSUOKA, M. SUMIMOTO, M. (1990) *Mechanochemistry of Lignin*. Holzforschung. Parte IV. 44:415
- FORZIATI, F. H; STONE, W. K. ; ROWEN, J. W. APPEL, W. D. (1950) *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. 2: 109
- MAURER, A. FENGEL, D. (1992) *On the Origin of Milled Wood Lignin*. Holzforschung. Parte 1. 46:417
- MAURER, A. FENGEL, D. (1992) *On the Origin of Milled Wood Lignin*. Holzforschung. Parte 2. 46:471
- WEGENER, G. FENGEL, D. (1978) *Ultrasonics*. 186