

Esta versão corresponde à versão final da Tese de Mestrado defendida pela Eng. Josefina Aparecida de Souza, e aprovada pela Comissão Julgadora em 09 de agosto de 1994.



Prof. Dr. Lucia H. I. Mei
orientadora

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO - CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**UTILIZAÇÃO DE LIGNINA PARA OBTENÇÃO DE
FORMULAÇÃO E LIBERAÇÃO CONTROLADA DO ÁCIDO
2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO**

Autora: Josefina Aparecida de Souza
Orientadora: Prof. Dra. Lúcia H. Innocentini Mei

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Química, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

agosto, 1994
Campinas-S.P.



9510759

C m. 00074055.1

UNIDADE	BC
N.º PROTOCOLO	
T. UNICAMP	
S089u	
I. n.º	24.931
R. n.º	433/95
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	29/06/95
N.º CPD	

FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA CENTRAL - UNICAMP

S089u Souza, Josefina Aparecida de
Utilizacao de lignina para obtencao de formulacao de liberacao controlada do acido 2,4-diclorofenoxiacetico / Josefina Aparecida de Souza. - - Campinas, SP : [s.n.], 1994.

Orientador : Lucia Helena Innocentini Mei.
Dissertacao (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Quimica.

1. Tecnologia de liberacao controlada. 2. Lignina.
3. Diclorofenoxiacetico. I. Mei, Lucia Helena Innocentini.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Quimica. III. Titulo.

Tese defendida e aprovada, em 9 de agosto de 1994, pela banca examinadora constituída pelos professores:



Prof. Dra. Lúcia H. Innocentini Mei



Prof. Dr. Elías Basile Tambourgi



Prof. Dr. Nelson Durán

Aos meus pais, Artur e Maria Aparecida.
Aos meus irmãos e familiares.

AGRADECIMENTO ESPECIAL

*Ao Dr. André Luís Ferraz, pelo incentivo, imprescindível orientação,
incansável dedicação e amizade.*

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Lúcia H. Innocentini Mei, por ter-me aceito sob sua orientação;

Ao Prof. Dr. Bruns (I.Q. - UNICAMP), pelo auxílio no tratamento dos dados experimentais;

Ao Prof. Dr. Rubens (F.M. UNICAMP); pelas sugestões em alguns ensaios experimentais;

À Cleyde, pela amizade e apoio na realização de alguns experimentos;

À Maria Eunice pela amizade e apoio na correção desta tese.

À Jussara, George, José Carlos, Ludmila e demais funcionários e colegas do CEBIQ - Lorena - que, direta ou indiretamente, colaboram para o desenvolvimento deste trabalho;

À Sônia, Gisélia, Juliane, Vera Lúcia, Benildo, Lilia, Adriana, Márcio e Edimara, pelo incentivo, apoio e amizade em todos os momentos;

Ao Instituto de Química (UNICAMP), pela disponibilidade de seus laboratórios e equipamentos;

À CAPES e FAENQUIL pelo apoio financeiro.

ÍNDICE

Resumo	i
Abstract	ii
I - Introdução	1
I.1 - Lignina	1
I.2 - Sistemas de Liberação Controlada	6
I.2.1 - Transporte do Ingrediente Ativo em Sistemas de Liberação Controlada	13
I.3 - Mercado Nacional de Defensivo Agrícola e o Ácido 2,4 Diclorofexiacético (2,4-D)	17
I.4 - Análise Multivariada	22
I.5 - Objetivo	25
II - Parte Experimental	26
II.1 - Obtenção e Caracterização das Ligninas	26
II.1.1 - Obtenção das Ligninas	26
II.1.2 - Determinação de Cinzas	26
II.1.3 - Determinação de Carboidratos e Lignina Klason Insólúvel e Sóluvel	27
II.1.4 - Determinação de Ácidos Totais	28
II.1.5 - Determinação de Grupos Hidroxilas	28
II.1.5.1 - Hidroxilas Totais	28
II.1.5.2 - Hidroxilas Aromáticas	29
II.1.5.3 - Hidroxilas Alifáticas	31
II.1.6 - Determinação de Metoxilas	31
II.1.7 - Determinação de Carbonilas	32
II.1.8 - Determinação de Enxofre	33
II.1.9 - Determinação da Distribuição de Massa Molecular Média Aparente	34
II.1.10 - Análise Elementar	36

II.1.11 - Características Espectrais	36
II.1.11.1 - U.V/Visível	36
II.1.11.2 - Infravermelho	36
II.1.11.3 - Acetilação e Espectroscopia RMN ⁻¹ das Ligninas	36
II.2 - Obtenção das Formulações de 2,4-D e Ensaio de Liberação em Água	37
II.2.1 - Obtenção das Formulações	37
II.2.2 - Liberação do 2,4-D em Água	38
II.2.2.1 - Determinação do Desvio Experimental	38
II.2.2.2 - Determinação de 2,4-D por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	38
II.2.3 - Formulação com Diferentes Ligninas	38
II.3 - Determinação de um Modelo Cinético para Liberação de 2,4-D em Água	39
II.3.1 - Determinações da Constante de Difusão (K')	40
II.3.2 - Determinação do Desvio Experimental da Constante de Difusão	40
II.4 - Determinação de Correlações entre Parâmetros Cinéticos da Liberação de 2,4-D e Características Estruturais das Ligninas	41
III - Resultados e Discussão	42
III.1 - Características Físicas e Químicas das Ligninas Utilizadas como Matriz Polimérica	42
III.1.1 - Teor de Lignina Klanson Insólvel e Sólvel, Carboidratos Contaminantes, Cinzas e Ácidos Totais	42
III.1.2 - Teor de Grupos Funcionais	43
III.1.3 - Distribuição de Massa Molecular das Ligninas	45
III.1.4 - Análise Elementar e Determinação da Fórmula Mínima	47
III.1.5 - Características Espectrais	49
III.1.5.1 - Ultravioleta	49

III.1.5.2 - Infravermelho	50
III.1.5.2 - RMN ¹ H	51
III.2 - Obtenção de Formulações de 2,4-D/Lignina e Ensaio de Liberação em Água	53
III.2.1 - Otimização do Processo	53
III.2.2 - Liberação de 2,4-D em Água	53
IV - Conclusões	68
V - Possibilidade de Trabalho Futuro	69
VI Referências	70
Apêndice I	75
Espectros UV Diferencial das Ligninas	75
Curva Titulométrica da Determinação do Teor de Carbonila	81
Curva de Calibração para HPSEC	87
Espectros UV/Visível das Ligninas	88
Espectros de FTIR das Ligninas	94
Espectros de RMN ¹ H das Ligninas Acetiladas	100
Apêndice II	105
Origem das Equações Utilizadas na Determinação do Modelo de Cinética de Liberação de 2,4-D em Água	105
Correção da Massa Molecular das Ligninas Acetiladas	109
Reação que Ocorre Durante a Determinação do Teor de Carbonila	110
Procedimento para o Uso dos Programas	110

RESUMO

Foram avaliadas 6 amostras de lignina para a obtenção de formulações de liberação controlada do herbicida 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético). As ligninas utilizadas foram: kraft de eucalipto proveniente do licor negro da indústria de papel e celulose, kraft de Pinus (Indulin AT) e lignina alcalina extraída de bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor. As ligninas foram caracterizadas quanto a análise elementar, teor de grupos funcionais, distribuição de massa molecular e características espectrais, obtidas por meio de técnicas de UV/visível, FTIR e RMN-¹H. As formulações foram obtidas por um processo de fusão do herbicida seguida da adição de lignina. Grãos com 0,7 a 1,0 mm de diâmetro foram submetidos a ensaios de liberação em água. As cinéticas de liberação de 2,4-D foram acompanhadas por cromatografia líquida de alta eficiência. Os resultados mostraram que o modelo cinético que melhor se adapta à liberação de 2,4-D em água é o controlado por difusão (ordem 1/2). As constantes de difusão calculadas seguiram a seguinte ordem: lignina kraft de eucalipto > lignina kraft de Pinus > lignina de bagaço. Um modelo matemático foi desenvolvido para correlacionar os valores das constantes de difusão com as características estruturais das ligninas. O modelo foi obtido através de regressão dos componentes principais, apresentando um teste F superior ao mínimo necessário para 95% de confiabilidade e um coeficiente de correlação 0,89. O modelo matemático mostrou que quanto maiores os teores de massa molecular e de hidroxilas totais e alifáticas, menor a constante de difusão e, conseqüentemente, menor a velocidade de liberação do 2,4-D. No caso dos grupos funcionais hidroxilas aromáticas, metoxilas e carbonilas, quanto maior o teor, maior a velocidade de liberação.

ABSTRACT

Six lignin samples were evaluated for obtaining controlled release formulations of the herbicide 2,4-D (dichlorophenoxyacetic acid). The lignins employed were: Kraft of Eucalyptus obtained from black liquor of the cellulose and paper industry, Kraft from Pinus (Indulin AT) and alkaline lignin extracted from sugar cane bagasse pretreated by steam explosion. The lignins were characterized with regard to elementary analysis, content of functional groups, distribution of molecular mass and spectral characteristics obtained from UV-visible, FTIR and $^1\text{H-NMR}$ techniques. The formulations were obtained by a herbicide melting process followed by the addition of lignin. Grains having 0,7 to 1,0 mm in diameter were submitted to tests of release in water. The 2,4-D release kinetics was followed by high performance liquid chromatography. The results showed that the kinetic model that best adapts to the 2,4-D release in water is controlled by diffusion (order 1/2). The calculated diffusion constants followed the order: kraft lignin from Eucalyptus > Kraft lignin from Pinus > lignin from bagasse. A mathematical model was developed to correlate the values of the diffusion constants with the structural characteristics of the lignins. The model was obtained by principal component regression, presenting an F test superior to the minimum required for the 95% confidence level and a 0.89 correlation coefficient. The mathematical model showed that the higher the molecular mass and the content of total and aliphatic hydroxyls, the lower the diffusion constant and, consequently, the lower the 2,4-D release rate. In the case of the functional groups aromatic hydroxyls, methoxyls and carbonyls, the higher the content, the higher the release rate.

I- INTRODUÇÃO

I.1 - Lignina

A lignina é um polímero natural formado basicamente por unidades fenilproprano, ligadas entre si em diversas posições. A biossíntese da lignina ocorre através da polimerização radicalar dos seus precursores: álcoois sinapílico, coniferílico e para-cumarílico (figura 1) . A polimerização é iniciada por peroxidases e H_2O_2 que, por desidrogenação dos álcoois precursores, produzem um radical fenoxi. A figura 2 mostra a formação de radical fenoxi a partir do álcool coniferílico, bem como a estabilização desse radical através da ressonância de um elétron. Uma vez formados, os radicais fenoxi sofrem reações de acoplamento. Os dímeros resultantes sofrem nova desidrogenação enzimática e o processo se repete sucessivamente, levando à formação da macromolécula. Esse tipo de polimerização dá origem a um polímero tridimensional e amorfo. Os principais acoplamentos que ocorrem entre as unidades fenil propano são do tipo: α -O-4 e β -O-4 (49-65%); β -5 (6-16%); 5-5(2-9%); e β - β (2-5%) (Figura 3) [Fengel e Wegener, 1989a].

A lignina apresenta uma função estrutural no complexo celular de plantas superiores, agindo como uma "cola" que confere coesão ao conjunto de células. A quantidade de lignina varia entre as diferentes espécies de plantas superiores e também entre plantas da mesma espécie, porém pode-se assumir que 20 a 30% das plantas superiores são compostas de lignina.

Existe uma classificação para as diferentes ligninas de acordo com a abundância de seus precursores: a lignina guaiacil, que ocorre em quase todas as madeiras moles (softwood), é produzida pela polimerização do álcool coniferílico; a lignina guaiacil-siringil, típica de madeiras duras (hardwood) é um copolímero dos álcoois sinapílico e coniferílico; a lignina siringil-guaiacil-p-cumaril, formada a partir

dos álcoois sinapílico, coniferílico e p-hidroxi-cumarílico, é comumente encontrada em gramíneas como a cana-de-açúcar [Fengel e Wegener, 1989a].

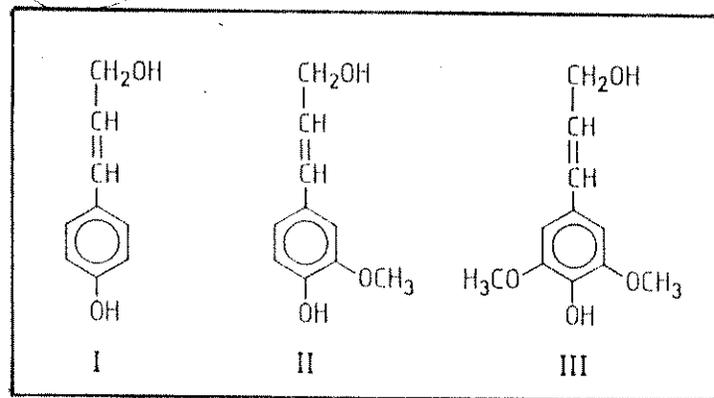


FIG. 1 - Estrutura dos precursores da biossíntese da lignina, (I) álcool p-hidroxi-cumarílico; (II) álcool coniferílico (unidade guaiacil) e (III) álcool sinapílico (unidade siringil) [Fengel e Wegener, 1989a].

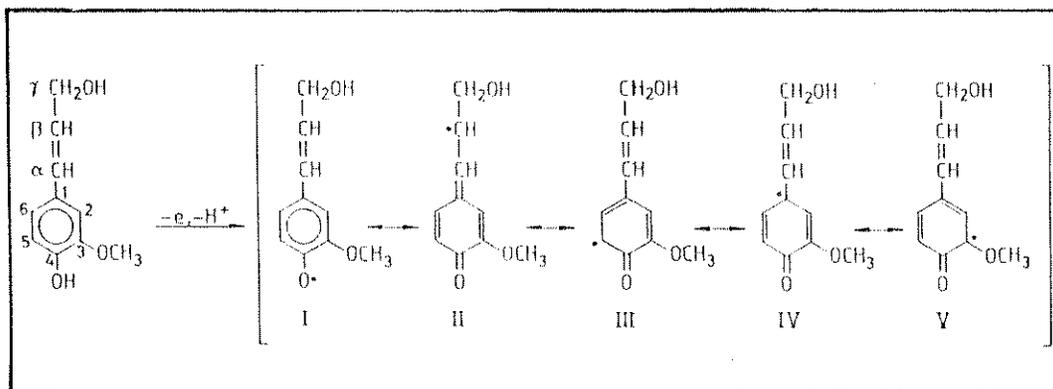


FIG. 2 - Estruturas de ressonância do radical fenoxi formado a partir do álcool coniferílico [Fengel e Wegener, 1989a].

Com base em dados espectrais, análises elementares, determinação de grupos funcionais e reações de degradação para a determinação de fragmentos, estruturas hipotéticas têm sido propostas para a lignina, como a mostrada na figura 3.

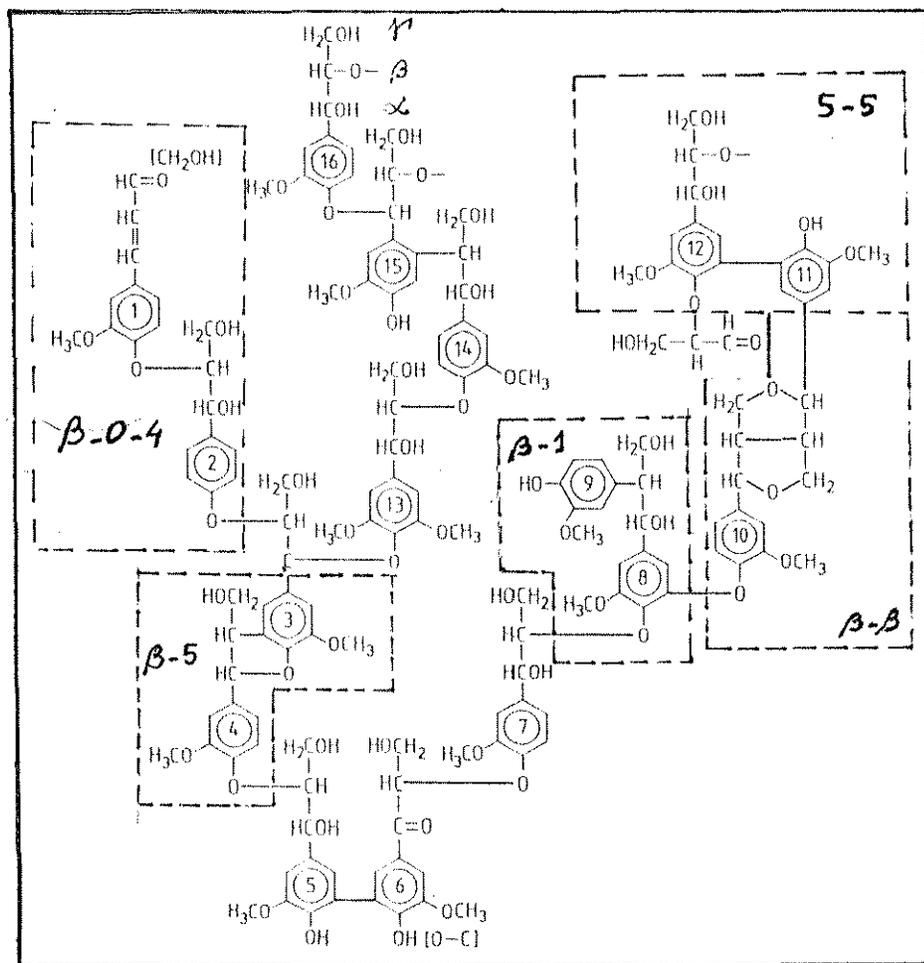


FIG. 3 - Estrutura possível para a lignina, proposta por Adler [Fengel e Wegener, 1989a]. **Nota:** Em destaque são indicados os termos utilizados para a nomenclatura de ligninas e os tipos de ligação mais frequentes entre unidades fenilpropano.

A lignina pode ser isolada dos demais componentes dos materiais lignocelulósicos (celulose e hemicelulose), utilizando-se diversos métodos. Os métodos de deslignificação que visam a obtenção de polpa celulósica, geralmente, produzem lignina como subproduto. As ligninas obtidas nesse processo são denominadas "ligninas técnicas", entre as quais estão as ligninas kraft, os lignossulfonatos e as ligninas alcalinas (soda) [Fengel e Wegewer, 1989a].

Existem ainda métodos laboratoriais de isolamento de ligninas que, em geral, promovem a dissolução da lignina com o auxílio de solventes orgânicos em meio ácido ou neutro. Essas ligninas são denominadas "ligninas analíticas", entre as quais estão a "Milled Wood Lignin" (MWL), lignina dioxano e várias outras [Fengel e Wegner, 1989a].

A lignina kraft é proveniente do método de polpação da madeira com a mesma denominação. Nesse processo a lignina é separada dos carboidratos via solubilização em meio básico contendo íons hidrogenossulfito. Esta solubilização ocorre principalmente após a quebra da ligação no carbono α e subsequente quebra no carbono β , na presença de íons hidrogenossulfito (figura 4) [Fengel e Wegener, 1989b].

Sabe-se que as ligações lignina-carboidrato existentes nos lignocelulósicos, basicamente ocorrem na forma de um éster ou éter, ligando o carbono α da lignina a um açúcar [Fengel e Wegner, 1989c]. Dessa forma, a quebra da ligação no carbono α é responsável pela separação entre a lignina e o açúcar, enquanto a quebra no carbono β é responsável pela degradação interna da lignina. No entanto, os fragmentos de lignina formados também sofrem reações de condensação durante o processo kraft, de tal forma que, com relação à lignina original do lignocelulósico em questão, a lignina solubilizada resultante apresenta estrutura apreciavelmente alterada.

A lignina soda ou alcalina é obtida por um processo semelhante ao kraft, porém sem a utilização de íons hidrogenossulfito. As reações de degradação que a lignina sofre durante o processo soda ocorrem basicamente no carbono α , ao passo que no carbono β não ocorre a degradação interna da lignina via quebra das ligações, devido à inexistência de íons hidrogenossulfito (figura 5). Reações de condensação entre fragmentos de ligninas também ocorrem nesse processo [Fengel e Wegener, 1989b].

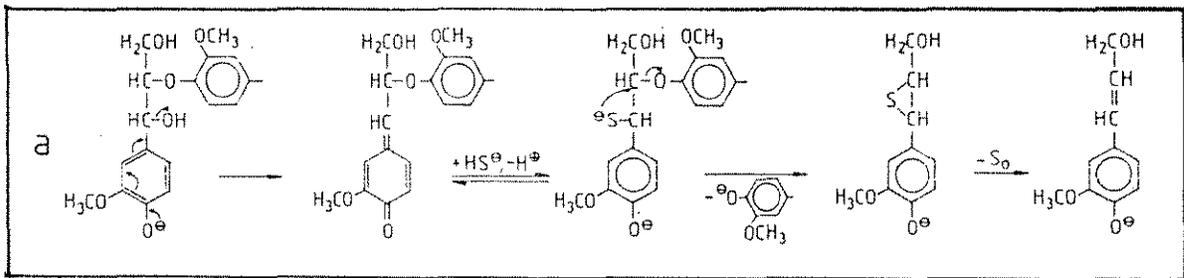


FIG. 4 - Reações típicas da lignina durante o processo kraft [Fengel e Wegener, 1989b].

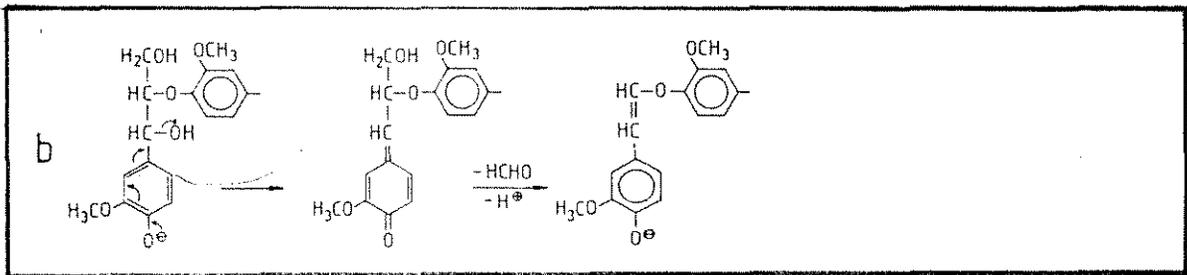


FIG. 5 - Reações típicas da lignina durante o processo soda [Fengel e Wegener, 1989b].

Devido à sua estrutura polifuncional, a lignina pode ser utilizada para os mais diversos fins. No entanto, ela continua sendo usada principalmente como fonte energética, através da queima do licor negro (rico em lignina) gerado no processo kraft. Aplicações específicas de "ligninas técnicas" têm sido descritas na literatura [Fengel e Wegener, 1989d], e em alguns casos existem produtos comerciais à base de lignina. Entre esses destacam-se estabilizantes para borracha, látex e asfalto, agentes seqüestrantes de metais para tratamento de águas industriais, aditivos para concreto e plásticos vinílicos, resinas de troca iônica, substitutos do fenol em resinas fenol-formaldeído e ainda matrizes poliméricas para sistemas de liberação controlada [Wilkins, 1990]. Este último aspecto da aplicação das ligninas é o objeto do presente trabalho.

I.2 - Sistemas de Liberação Controlada

A liberação controlada é definida como um método em que os materiais bioativos se fazem disponíveis para um alvo específico, a uma taxa e duração pré-determinadas, para cumprir os efeitos necessários [Wilkins, 1983].

Há aproximadamente 40 anos a indústria farmacêutica foi a pioneira na tecnologia de liberação controlada. O objetivo inicial era produzir a liberação controlada para drogas e conseqüentemente manter um nível efetivo das drogas no corpo humano. Esse procedimento eliminaria os efeitos causados pelas altas doses convencionais e ao mesmo tempo diminuiria o número de aplicações.

Devido a essas vantagens, os processos de liberação controlada foram rapidamente absorvidos pelo setor agrícola, uma vez que a eficiência da maioria dos defensivos agrícolas depende da manutenção de uma determinada concentração (letal ao organismo alvo) por um período prolongado de tempo. No entanto, as formulações convencionais liberam todo o defensivo agrícola de uma

única vez. Normalmente o defensivo agrícola está sujeito a vários fatores externos de perda, tais como lixiviação do solo, degradação causada pelo próprio ambiente ao qual está exposto e perdas resultantes do processo de aplicação. Devido aos vários fatores de perda, faz-se necessária a aplicação de doses excessivas do defensivo agrícola. Entretanto, essa dose excessiva é responsável por uma maior contaminação das áreas de uso, maior expansão dos defensivos agrícolas no ambiente e maior custo. Diante disso, e das vantagens apresentadas pelos sistemas de liberação controlada, o mesmo princípio aplicado para os fármacos foi estendido para os defensivos agrícolas [Seaman, 1990].

Os sistemas de liberação controlada podem ser divididos em dispositivos físicos e químicos, de acordo com o processo pelo qual o ingrediente ativo é liberado no ambiente [Zeoli e Kydonieus., 1983]. Os sistemas físicos são: a - sistema reservatório com membrana que regula a taxa de liberação; b - sistema de estruturas laminadas, com a presença do ingrediente ativo entre camadas poliméricas que funcionam como reservatório; c - sistemas monolíticos erosíveis ou não (sistemas simples de liberação controlada em que o ingrediente ativo se acha dissolvido ou disperso na matriz polimérica). Os sistemas físicos incluem ainda a adsorção por resinas de troca iônica. A figura 6 mostra vários dispositivos utilizados nos sistemas de liberação controlada.

Os sistemas químicos de liberação controlada consistem de formulações em que o ingrediente ativo se apresenta quimicamente ligado à matriz polimérica. Em geral as ligações são do tipo hidrolisável, e a partir do contato da formulação com a água inicia-se o processo de liberação.

Esse trabalho aborda um sistema monolítico de liberação controlada, cujo ingrediente ativo se encontra dissolvido na matriz polimérica.

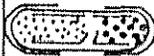
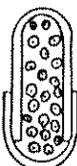
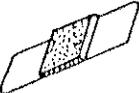
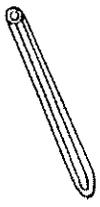
PARTICULAS RECOBERTAS	SOLUÇÕES SÓLIDAS	COMPOSITOS	CONTAINER	RECIPIENTE
 ESFERAS		 ESFERAS	 CÁPSULA	 EM LÍQUIDO
 AGREGADO	 FILME	 TABLETES	 AMPOLA QUEBRADIÇA	 EM CÁPSULA
 MULTIPLA CAMADA	 CUBO	 FITA	 CAPILAR	 EM COMPRIMIDO

FIG. 6 - Dispositivos de sistemas de liberação controlada [Zeoli e Kydonieus., 1983].

Vários materiais sintéticos e naturais são avaliados na busca de uma matriz capaz de proporcionar a liberação controlada do ingrediente ativo e de mantê-lo estável diante dos inúmeros fatores externos de degradação, sem provocar mudanças no meio ambiente e em organismos não alvo e ainda sem formar produtos tóxicos durante a sua biodegradação.

Dentre os vários materiais propostos [Zweig, 1983], a lignina é um dos polímeros que apresentam as propriedades mais adequadas para esse fim. Além de ser um material de baixo custo, devido à sua disponibilidade como subproduto na indústria papelreira e agrícola, a lignina pode proteger o ingrediente ativo contra reações de oxidação e fotodegradação. Adicionalmente, sua degradação biológica é bastante lenta e não leva à formação de subprodutos tóxicos [Wilkins, 1990].

Em vários estudos sobre sistemas de liberação controlada de defensivos agrícolas, como, por exemplo, herbicidas e pesticidas, tem-se utilizado a lignina como matriz polimérica, tanto na forma *in natura* como em formas modificadas, com uma ou mais combinações de agente ativo.

Flaig [1974] estudou o aumento da eficiência do fertilizante chernozem em cultivo de trigo, quando aplicado sob a forma de um sistema chernozem/lignina kraft sulfonada. O sistema chernozem/lignina, foi obtido a partir do tratamento do licor kraft da indústria de papel e celulose, pelo oxigênio e amônia à 125°C e 12 atm, durante 2 horas. O produto final, lignina-N, foi seco por spray dryer. Os experimentos com grãos de trigo em solo foram realizados em vasos contendo chernozem, lignina-N e ainda chernozem e lignina-N. Os resultados revelaram que um aumento na quantidade de chernozem, quando ensaiado na forma convencional, resultou num aumento do rendimento dos grãos de trigo, porém uma dose excessiva baixou este rendimento. No caso da lignina-N nenhum decréscimo no rendimento foi observado, e sim um aumento. A mistura chernozem/lignina-N na razão 1:1 também apresentou um efeito favorável no rendimento. A adição de 1,25 g por vaso desta mistura teve quase o mesmo efeito do uso da lignina-N, enquanto no caso do chernozem o rendimento baixou significativamente. A eficiência da lignina-N foi atribuída à menores perda do chernozem pelo processo de lixiviação, e a aplicação de taxas constantes do fertilizante.

Dellicolli [1977] estudou a liberação controlada de 2,4-D formulado com lignina kraft. A formulação lignina/2,4-D foi obtida através da adição da lignina em uma solução de 2,4-D (500 g de 2,4-D por 50 g de lignina). Após o inchamento da lignina, a formulação foi seca e granulada. O sistema de liberação controlada foi ensaiado no solo. Foram construídos tabuleiros de 0,09 m², dos quais dez contendo apenas solo, foram usados como um controle, mais dez contendo grãos da formulação de liberação controlada, e ainda mais dez contendo formulação convencional de 2,4-D. A taxa de herbicida aplicada foi de 230 g/acre (0,06 g/m²). Estes tabuleiros foram colocados próximos a uma grande área coberta de ervas, assim a semeadura dos tabuleiros ocorreu naturalmente. Os ensaios foram examinados mensalmente, e as ervas que germinaram foram removidas. Além das

ervas que germinaram naturalmente, 5 sementes de feijão foram semeadas em cada tabuleiro. As sementes germinadas eram removidas, e no caso do feijão novas sementes eram semeadas. Os resultados a seguir demonstram que a liberação controlada do 2,4-D proporcionou um controle efetivo durante 5 meses, enquanto a formulação convencional durante somente 2 meses.

Datas	Liberação Controlada		Formulação Convencional		Controle	
	Nº de Brotos de Ervas	Nº de Brotos de Feijão	Nº de Brotos de Ervas	Nº de Brotos de Feijão	Nº de Brotos de Ervas	Nº de Brotos de Feijão
Abril	27	0	24	0	74	48
Mai	20	0	31	0	96	45
Junho	18	0	115	31	133	50
Julho	27	0	241	50	237	50
Agosto	94	0	296	48	304	49
Setembro	86	26	251	50	276	49
Outubro	226	50	341	50	300	50

A primeira patente a utilizar lignina como matriz polimérica para formulações de liberação controlada, foi proposta por Allan e Neogi em 1975 [Wilkins, 1990].

Riggle e Penner [1988] estudaram a lixiviação, em colunas de solo, dos herbicidas clorambem, metribuzin e alachor formulados com lignina kraft de Pinus (PC940). O sistema de liberação controlada foi obtido através da mistura de PC940, em diferentes proporções, com soluções de concentração conhecida de cada herbicida e ainda com a combinação de metribuzin e alachor. Os resultados demonstraram que a lixiviação foi minimizada nos sistemas que continham maior proporção de PC940. Também a insolubilidade da lignina PC940 em água mostrou-se um pré-requisito para a eficácia do sistema de liberação controlada, pois possibilitou a imobilização do ingrediente ativo nas primeiras camadas do solo.

Cho e col. [1990] demonstraram que uma lignina extraída da casca de arroz pelo processo soda, proporcionou a liberação controlada do herbicida 2,4-D em

sistemas aquáticos. A formulação foi obtida através da fusão do 2,4-D seguida da adição de lignina. A mistura foi homogeneizada por 3 horas a 150°C. A liberação foi realizada em um sistema com agitação constante, e os grãos de formulação foram imersos em água. A taxa de liberação de 2,4-D foi baixa, e após 40 dias somente 50 % de ingrediente ativo havia sido liberado.

Wilkins [1988] estudou a cinética de liberação do herbicida propachlor e do inseticida carbofuran sob a forma de formulações de liberação controlada utilizando lignina kraft de Pinus como matriz polimérica. As formulações foram obtidas através da fusão do ingrediente ativo seguida da adição da lignina e posterior homogeneização. Os testes de liberação de propachlor foram realizados em solo (medida da inibição do crescimento de sementes de Poa annua) e os de carbofuran em água e solo encharcado com água. Os resultados mostraram que a liberação controlada de propachlor inibiu a germinação de 80 a 100% das sementes durante um intervalo de 9 semanas e que as quantidades liberadas foram linearmente proporcionais a \sqrt{t} . Um controle que recebeu aplicação de propachlor na forma de spray, inibiu a germinação de apenas 30% das sementes após 9 semanas. As liberações de carbofuran em água e em solo encharcado foram semelhantes e linearmente proporcionais a \sqrt{t} . A liberação em água foi um pouco mais rápida (em 36 dias de ensaio, 50% do carbofuran foi liberado em água, enquanto no solo houve liberação de apenas 40%).

Wilkins e Colleril [1993] estudaram o comportamento cinético de liberação do herbicida diuron, sob a forma de formulação de liberação controlada, em sistemas aquáticos estáticos e dinâmicos. As formulações foram obtidas através da fusão do diuron à 180°C, seguida da adição de lignina. As formulações foram granuladas na faixa de 0,5 - 0,7 e 07 - 1 mm de diâmetro. As ligninas empregadas foram kraft de Pinus (Indulin) e kraft de eucalipto precipitada com HCl e com H₂SO₄. Os ensaios estáticos de liberação do diuron foram realizados com 40 mg de formulação

imersos em 300 ml de água destilada mantida à 30°C. Os ensaios foram monitorados por HPLC, através da análise das águas de liberação que foram trocadas em intervalos de 24 horas. Os ensaios dinâmicos foram realizados em uma célula de fluxo (cilindro de vidro com 40 mm de comprimento e 18 mm de diâmetro, contendo dois discos de vidro sinterizado nas extremidades). Os grãos de formulação (150 mg) foram sustentados no interior da célula por meio de uma camada de lã de vidro. O sistema de fluxo (4,5 ml/min de água destilada à 30°C) foi mantido através de uma bomba peristáltica, e a água de lavagem da formulação foi analisada por HPLC. Os resultados demonstraram que diferentes ligninas proporcionaram diferentes velocidades de liberação. A sequência de velocidade apresentada foi: lignina kraft de eucalipto > lignina kraft de Pinus. Os grãos com menor diâmetro apresentaram maior velocidade de liberação, conforme o esperado devido a maior área de superfície exposta a água. O perfil do gráfico de liberação do diuron foi semelhante para os dois sistemas, estático e dinâmico, porém o sistema dinâmico apresentou uma maior velocidade de liberação.

A maior parte dos trabalhos desenvolvidos até o momento emprega lignina kraft de Pinus como matriz polimérica. No entanto, estudos recentes demonstraram que a velocidade de liberação do ingrediente ativo formulado varia conforme o tipo de lignina empregado [Silva e col., 1992] [Cotrim e col., 1993]. Dessa forma, o presente trabalho aborda a utilização de ligninas de diferentes procedências na obtenção de formulações de liberação controlada do herbicida 2,4-D. Especial interesse é dado à obtenção de correlações entre características estruturais das ligninas e as respectivas velocidades de liberação do herbicida em sistema aquático.

I.2.1 - Transporte do Ingrediente Ativo em Sistemas de Liberação Controlada

Um dos mecanismos postulados para o transporte do ingrediente ativo através das barreiras oferecidas pelos sistemas de liberação controlada é a difusão. Esse transporte seria governado pela lei segunda de Fick (Eq.1), segundo a qual a mudança da concentração é proporcional à curvatura (mais precisamente, à segunda derivada) da concentração em relação à distância, e a quantidade liberada é proporcional à raiz quadrada do tempo [Atkins, 1990; Lewis e col., 1977; Zeoli e Kydonieus, 1983]. No entanto, os trabalhos desenvolvidos com ligninas como suporte polimérico limitam-se à constatação da linearidade entre quantidade de ingrediente ativo liberado e \sqrt{t} até 60% de liberação [Chanse e Wilkins, 1987; Wilkins, 1988; Wilkins e Cotteril, 1993].

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{Segunda lei de Fick [Atkins, 1990]} \quad \text{Eq.1}$$

onde: c = concentração (g/l)
 t = tempo (horas)
 D = coeficiente de difusão (m^2/h)
 x = distância (m)

A equação básica da lei de Fick nem sempre explica todas as fases do sistema de liberação controlada. No caso dos dispositivos físicos, aplicáveis ao presente trabalho, nos quais o ingrediente ativo está dissolvido na matriz polimérica, a quantidade de ingrediente ativo liberada é normalmente proporcional à raiz quadrada do tempo (\sqrt{t}), até aproximadamente 60% da liberação. Após essa fase, a liberação apresenta um comportamento exponencial com o tempo [Zeoli e Kydonieus, 1983]. Uma ressalva deve ser feita ao início da liberação, quando ocorre o entumescimento da formulação pelo solvente e a liberação do ingrediente ativo contido na superfície da formulação.

Alguns trabalhos desenvolvidos na década de 60 mostraram, com maior detalhe, o mecanismo de transporte do ingrediente ativo através de matrizes poliméricas para sistemas de liberação de fármacos. Schwartz e col. [1968] verificaram dois mecanismos possíveis para a liberação de ácido salicílico formulado com PGMS (poliglicol monoestearato). O sistema de liberação controlada foi obtido através da dissolução do ácido salicílico no PGMS fundido. A liberação do ácido salicílico foi realizada em água à 30°C. A cinética de liberação foi analisada para um modelo em que o transporte do ingrediente ativo é controlado pela difusão (ordem 1/2), através da equação de Higuchi (Eq.2), e para um modelo de cinética de primeira ordem (Eq.3).

$$Q' = K S t^{1/2} \quad \text{Cinética controlada pela difusão} \quad \text{Eq.2}$$

onde:

Q' = quantidade de ingrediente ativo liberada = $Q \times S$ (mg)
 Q = quantidade de ingrediente ativo liberada por unidade de área exposta ao solvente (mg/cm²)
 S = área da superfície do grão (cm²)
 t = tempo (horas)

$$K = \left[\frac{D\varepsilon}{\tau} (2A - \varepsilon C_s) C_s \right]^{1/2}$$

D = coeficiente de difusão do ingrediente ativo no solvente (cm²/h)
 ε = porosidade da matriz
 τ = tortuosidade da matriz
 A = concentração do ingrediente ativo na matriz (mg/ml)
 C_s = solubilidade do ingrediente ativo no solvente (mg/ml)

$$\log w = \frac{k t}{2,303} + \log w_0 \quad \text{Cinética de primeira ordem} \quad \text{Eq.3}$$

onde:

W = quantidade de ingrediente ativo deixado na matriz (mg).
 W_0 = quantidade inicial de ingrediente ativo na matriz (mg).

As figuras 7 e 8 demonstram que ambos os modelos cinéticos se adequam satisfatoriamente à liberação do ácido salicílico em água. Porém, a análise das diferenciais das equações 2 e 3 (equações 4 e 5 respectivamente) mostra que a equação cinética controlada pela difusão (Eq.4) prediz que a taxa de liberação (dQ'/dt) é linear e inversamente proporcional à quantidade liberada (Q'). Por outro lado, a equação de cinética de primeira ordem (Eq.5) prediz que a taxa de liberação é linear e diretamente proporcional à quantidade liberada. Os resultados mostrados nas figuras 9 e 10 demonstram que a cinética controlada pela difusão é a que melhor se aplica à liberação do ácido salicílico. Esses resultados são confirmados pela equação 6, obtida pela aplicação do logaritmo na equação 2. A equação 6 prediz que o gráfico de $\log Q$ versus $\log t$ é linear e que a inclinação da curva é 1/2, conforme consta na figura 11.

$$\frac{dQ'}{dt} = \frac{K^2 S^2}{2Q'} \quad \text{Cinética controlada pela difusão} \quad \text{Eq. 4}$$

$$\frac{dQ'}{dt} = k w_0 - k Q' \quad \text{Cinética de primeira ordem} \quad \text{Eq.5}$$

$$\log Q = \log K + 1/2 \log t \quad \text{Cinética controlada pela difusão} \quad \text{Eq.6}$$

onde:

k = constante de velocidade para a cinética de primeira ordem.

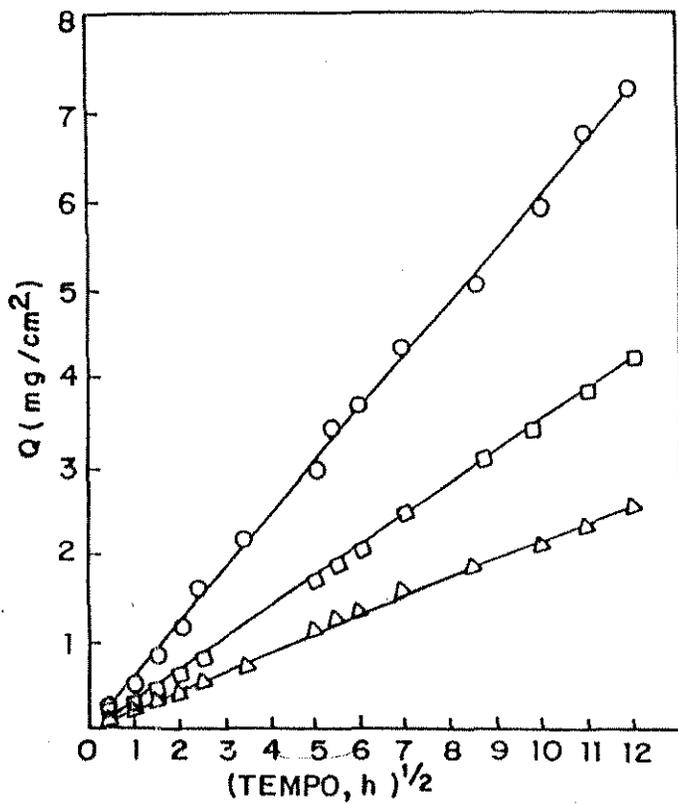


FIG.7 - Perfil de liberação de várias concentrações de ácido salicílico quando correlacionado com o modelo de difusão: Δ = 5%, \square = 10% e \circ = 20% [Schwart, 1968].

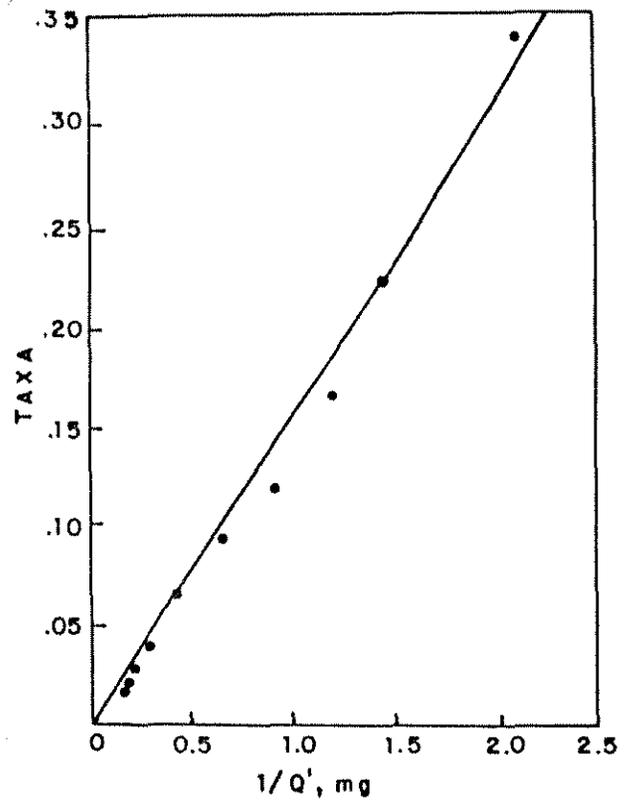


FIG.9 - Perfil da taxa de liberação em função do inverso da quantidade liberada de ácido salicílico com 5% de concentração [Schwart, 1986].

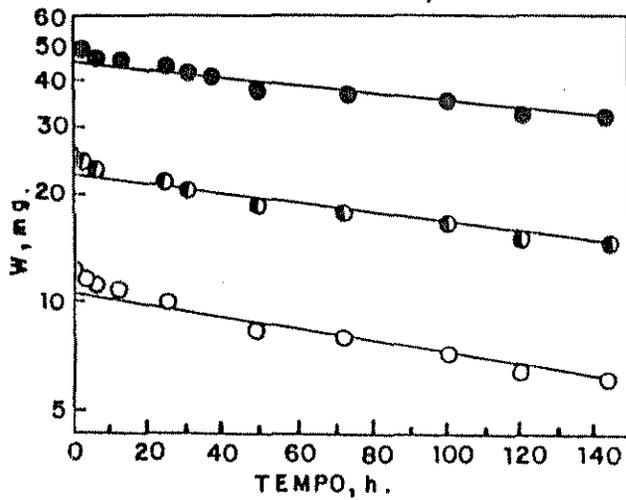


FIG.8 - Perfil de liberação de várias concentrações de ácido salicílico quando correlacionado com a cinética de primeira ordem: \circ = 5%, \ominus = 10% e \bullet = 20% [Schwart, 1968].

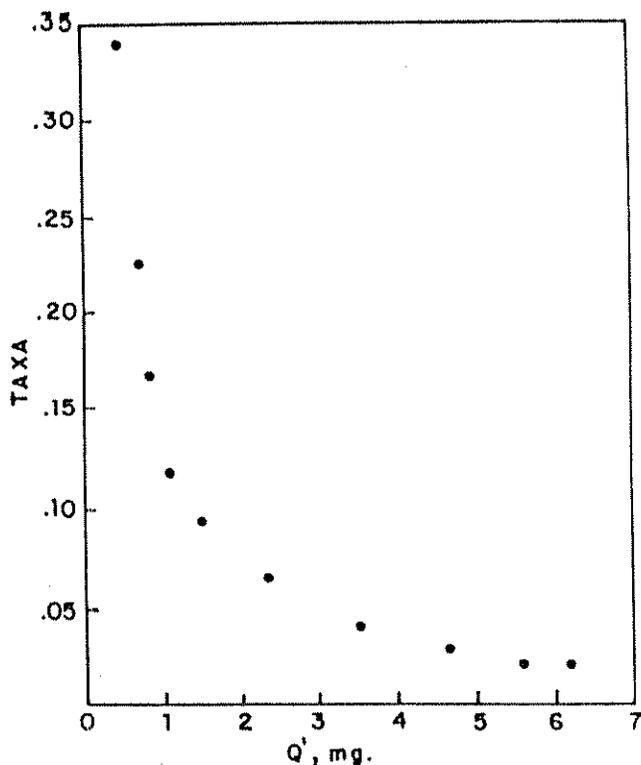


FIG.10 - Perfil da taxa como uma função da quantidade de droga liberada para ácido salicílico 5% [Schwart, 1968].

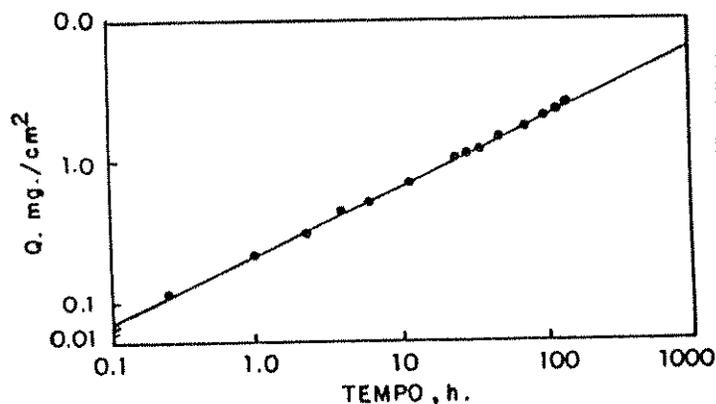


FIG.11 - Curva do log da quantidade liberada de droga por unidade de área superficial versus o log do tempo para 5% de ácido salicílico

Conforme exposto anteriormente, o modelo de difusão proposto na literatura é aquele que melhor se adapta aos sistemas de liberação controlada. Embora alguns trabalhos em que a lignina foi utilizada como matriz polimérica para pesticidas tenham demonstrado que a quantidade de pesticida liberada é linearmente proporcional a \sqrt{t} , nenhum trabalho mais sistemático sobre o assunto foi publicado. Nesse sentido, uma das etapas deste trabalho foi verificar se o modelo de cinética controlada pela difusão é adequado para descrever a liberação do 2,4-D formulado com diferentes ligninas.

1.3 - Mercado Nacional de Defensivos Agrícolas e o Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D)

Dados fornecidos pela Associação Nacional de Defensivos Agrícolas (ANDEF) [1989] demonstram que no Brasil os agroquímicos de maior demanda são: herbicidas, com 50% do mercado; inseticidas, com 25%; fungicidas, com 20%; e os

acaricidas e formicidas, que dividem os 5% restantes. O crescente uso de herbicidas no Brasil está demonstrado na tabela 1. Os dados mostram uma queda na quantidade total dos defensivos agrícolas consumidos entre 1977 e 1988. Nesse período o consumo de fungicidas manteve-se praticamente constante, enquanto os inseticidas sofreram um decréscimo. Paralelamente, os herbicidas constituíram a única classe de agroquímicos que apresentaram aumento de consumo, passando a dominar o mercado a partir de 1981. Dentre eles destaca-se o ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), que representa 40% do total de herbicidas consumidos no Brasil.

Tab. 1 - Quantidade de pesticidas consumida no Brasil no período de 1977 a 1988.

	PESTICIDAS GRAU TÉCNICO (toneladas)	INSETICIDAS (%)	FUNGICIDAS (%)	HERBICIDAS (%)
1977 ¹	78.357	43	30	26
1978 ²	81.447	46	25	28
1979 ²	84.394	46	30	23
1980 ²	97.054	33	38	29
1981 ²	67.015	28	33	38
1982 ²	55.574	26	35	39
1983 ²	52.001	23	40	37
1987 ³	57.425	27	30	43
1988 ³	63.567	27	32	41

1- Anuário Estatístico do Brasil (1982)

2- Associação Nacional de Defensivos Agrícolas - ANDEF - 1984.

3- ANDEF - 1989.

O 2,4-D é um herbicida usado no combate de plantas pertencentes a espécies de folhas largas, exceto gramíneas e coníferas. Ele é disponível como ácido livre, porém é usado comercialmente como formulações em formas mais solúveis, que são os sais alcalinos e os sais amínicos. Os ésteres também são comumente empregados na agricultura [WHO,1989]. A estrutura do ácido 2,4-diclorofenoxiacético é mostrada na figura 12.

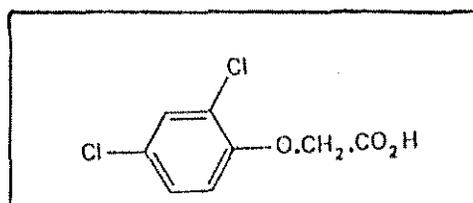


FIG. 12 - Estrutura do ácido 2,4-diclorofenoxiacético [WHO, 1984].

A síntese industrial do 2,4-D comumente é feita pela condensação de 2,4-dicloro fenol com ácido acético monoclorado, em meio fortemente alcalino, a temperaturas moderadas. Um outro processo de obtenção utiliza a cloração de ácido fenoxiacético, porém leva à formação de produtos com alto conteúdo de 2,4-dicloro fenol e outras impurezas [WHO,1984].

O 2,4-D, sob as formas de sais alcalinos e amínicos ou ésteres, é usado em taxas de 0,2 a 2,0 kg de ingrediente ativo (equivalente em ácido) por hectare, contra vários tipos de ervas, em plantações de cereais, em pastos, relvas em parques e campos de golf. Os ésteres são também usados em taxas de 6,0 Kg (equivalente em ácido) por hectare, para suprimir ervas e árvores decíduas ao longo de estradas

de ferro e em faixas sob cabos de alta tensão, bem como em plantações de coníferas em áreas de reflorestamento [WHO,1984].

Formulações granuladas de 2,4-D são usadas como herbicidas aquáticos em campos irrigados, tanques e lagos, em taxas que variam entre 1 a 122 Kg/ha [WHO, 1984].

O maior problema criado pelos agroquímicos é a contaminação ambiental. No caso do 2,4-D, não existem evidências de bioconcentração desse composto na cadeia alimentar ou em algum compartimento do ambiente, pois esse herbicida é facilmente degradado por ação física, química e biológica. No entanto, os produtos de degradação do 2,4-D são compostos organoclorados que apresentam um elevado potencial poluidor. Outro inconveniente do 2,4-D é a presença de dioxinas provenientes do processo de fabricação do herbicida. A condensação de duas moléculas de 2,4 dicloro fenol leva à formação de 2,7 dicloro dibenzo p-dioxina. A condensação do tricloro fenol leva à formação de 1,3,6,8 e 1,3,7,9 tetracloro dibenzo p-dioxina e sua cross-condensação com 2,4 dicloro fenol pode formar 1,3,7 tricloro dibenzo p-dioxina (figura 13). As dioxinas estão presentes no 2,4-D somente em forma de traços, e são de difícil separação e identificação [WHO, 1984].

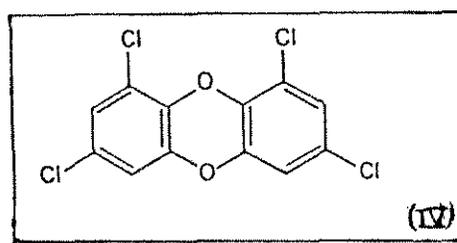
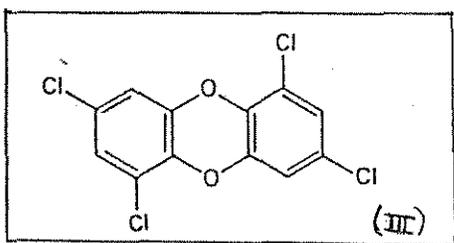
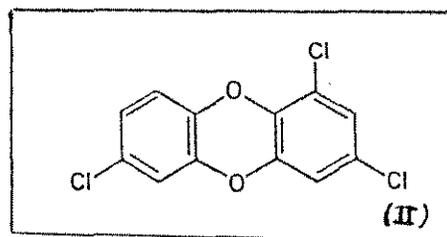
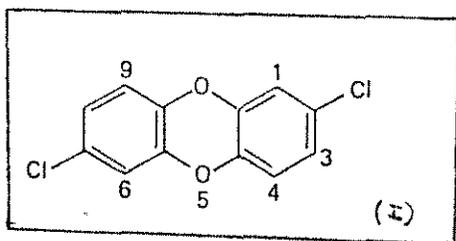


FIG.13 - Estruturas de dibenzo dioxinas policloradas, (I) 2,7 dicloro dibenzo p-dioxina, (II) 1,3,7 tricloro dibenzo p-dioxina, (III) 1,3,6,8 tetra cloro p-dioxina, (IV) 1,3,7,9 tetra cloro p-dioxina [WHO, 1984].

I.4 - Análise Multivariada

As técnicas estatísticas vêm sendo cada vez mais empregadas em tratamentos de dados experimentais, nas mais diversas áreas da ciência. Dentre as várias técnicas, a análise multivariada tem-se revelado um poderoso método estatístico.

Basicamente, o objetivo desse método estatístico é encontrar a correlação entre uma matriz (R), contendo dados de variáveis independentes (por exemplo, teor de grupos funcionais em ligninas), e uma segunda matriz (C), contendo dados de variáveis dependentes (por exemplo, tempo de liberação de um determinado ingrediente ativo).

O método mais aplicado em química é a Regressão Linear Múltipla (RLM). A RLM proporciona o cálculo de uma matriz de coeficientes de regressão (S) que, multiplicada por R, fornece C, conforme descrito na equação 7 [Graham, 1993].

$$C = S \times R + E \quad (\text{Eq.7})$$

onde: C = matriz com dados de variáveis dependentes.

R = matriz com dados de variáveis independentes.

S = matriz contendo os coeficientes de regressão.

E = matriz dos erros associados com o modelo de RLM (resíduos).

A matriz S é calculada conforme mostrado na equação 8 [Graham, 1993].

$$S = (R^T \times R)^{-1} \times (R^T \times C) \quad (\text{Eq.8})$$

A matriz E contém os erros determinados como a diferença entre o valor real e o valor estimado pela RLM, para cada valor da matriz C. O cálculo de S é feito de tal maneira que a matriz de resíduo seja minimizada e conseqüentemente descartada nas etapas posteriores de previsão de valores em C. Estritamente, a minimização de E é feita de forma que a expressão (valor real - valor estimado)² seja mínima.

A multiplicação de S por uma matriz R', com valores experimentais de uma nova amostra, fornecerá o valor de C', calculado para a amostra em questão.

Embora bastante simples, a RLM é aplicada a sistemas de dados em que não existe colinearidade entre as variáveis independentes [Beebe e Kowalski, 1987]. Na RLM, todos os dados de variáveis independentes são utilizados na construção do modelo, ou seja, no cálculo de S.

Um método um pouco mais sofisticado de regressão é a Regressão de Componentes Principais (RCP). Nesse método, a matriz contendo variáveis independentes (R) é preliminarmente transformada pela Análise de Componentes Principais (ACP), em uma nova matriz (U), que é o produto entre os autovetores (ou fatores) de R e a matriz original R [Beebe e Kowalski, 1987].

O tratamento preliminar da matriz R por ACP toma como base o fato de que algumas das variáveis (colunas) descritas em R podem ser expressas como combinações lineares das próprias variáveis entre si. Esse procedimento de ACP é feito em várias etapas.

Primeiro a matriz R é normalizada. Existem várias técnicas de normalização, mas em geral se faz a normalização pela média seguida de escalonamento. Isso é feito através da subtração de cada valor em uma coluna de R da média daquela coluna, seguida da divisão de cada valor centrado na média pelo desvio padrão da coluna.

A segunda etapa envolve a determinação de autovetores (ou fatores) de R (combinação linear das colunas de R) que expressam os componentes principais dessa matriz. Os autovetores são calculados a partir da matriz de covariância ou da matriz de correlação de R que no caso de matriz normalizada, são iguais e iguais a $R^T \times R$.

A multiplicação da matriz contendo os autovetores V por R, fornece uma nova matriz (U) ("score matriz"), conforme descrito na equação 9.

$$R \times V = U \quad (\text{Eq. 9})$$

A terceira etapa da RCP envolve a aplicação da RLM entre U e C e o consequente cálculo da matriz de coeficientes de correlação S, conforme descrito na equação 10.

$$C = S \times U + E' \quad (\text{Eq.10})$$

As etapas posteriores de previsão de dados de C a partir de dados de R, são feitas da seguinte maneira: multiplica-se um conjunto de dados novos (R_n) por V e obtém-se U_n ; U_n é então multiplicado por S para se obter C_n .

Existem vários softwares disponíveis no mercado (MINITAB, BIORAD, STATGHRAPHICS, PIROUTTE, etc), inclusive alguns de domínio público (Roy E. Bruns, comunicação pessoal), que possibilitam o acesso dessas técnicas estatísticas a pesquisadores das mais diversas áreas, tais como microbiologia, bioquímica e química.

1.5 - Objetivo

O objetivo desta tese foi estudar a influência das características estruturais de diferentes ligninas sobre a velocidade de liberação do herbicida 2,4-D formulado em sistemas granulares de liberação controlada onde lignina foi utilizada como matriz polimérica.

Para atingir esse objetivo foram propostas as seguintes etapas:

- Caracterização física e química das ligninas kraft de eucalipto, kraft de Pinus (Indulin) e de bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor;
- Obtenção de formulações lignina/ 2,4-D;
- Estudo do comportamento cinético da liberação de 2,4-D em água;
- Estudo das relações entre as características estruturais da matriz polimérica (lignina) e a velocidade de liberação do ingrediente ativo (2,4-D).

II - Parte Experimental

II.1 - Obtenção e Caracterização das Ligninas

II.1.1 - Obtenção das Ligninas

As ligninas utilizadas no presente trabalho foram obtidas em escala piloto nas instalações da Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL), em um trabalho prévio ao desenvolvimento desta tese [Silva e col., 1990]. Uma lista das ligninas utilizadas é apresentada a seguir:

a - Lignina de bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor, obtida pelo processo soda e precipitada com dois diferentes ácidos: HCl e H₂SO₄.

b - Lignina kraft de eucalipto, obtida do licor negro do processo kraft da indústria papelreira (Papel Simão S.A.), com 14 ou 37% de sólidos e precipitada com HCl ou H₂SO₄.

c - Lignina kraft de Pinus, comercializada como Indulin AT (Westwaco Co), também proveniente de um processo kraft da indústria papelreira.

II. 1.2 Determinação de Cinzas

Cerca de 1,8 - 2,0 g de lignina com umidade conhecida foram pesados em cadinho de porcelana previamente calcinado e pesado. Em seguida a lignina foi calcinada inicialmente a 300°C e por mais de 2 horas a 800°C. Após a calcinação o cadinho foi resfriado em dessecador e pesado.

O teor de cinzas foi calculado pela equação 11.

$$\%CINZA = \frac{M_2 - M_1 \times 100}{M_3}$$

Eq.11

onde: M_1 = massa do cadinho calcinado vazio (g)
 M_2 = massa do cadinho e das cinzas (g)
 M_3 = massa de lignina seca.

II.1.3 Determinação de Carboidratos e Lignina Klason Insolúvel e Solúvel

Estas determinações têm como base a hidrólise do material pelo ácido sulfúrico através do método de Klason [ASTM, 1966].

Cerca de 2,0 g de lignina com umidade conhecida foram tratados com 10 ml de ácido sulfúrico 72% (p/p), sob vigorosa agitação, em banho termostaticado a $45,0 \pm 0,5$ °C, por 7 minutos. A reação foi interrompida com a adição de 50 ml de água destilada. Imediatamente a amostra foi transferida quantitativamente para um erlenmeyer, elevando-se o volume de água a 275 ml. A reação teve seqüência em autoclave a 121°C, com 1 atm, por 30 minutos. Após o término da reação, o material foi resfriado e filtrado. O resíduo retido no papel de filtro (lignina insolúvel) foi lavado com água destilada, até eliminação completa de ácido residual, e seco a 105 ± 3 °C até peso constante.

A lignina insolúvel foi calcinada em cadinho de porcelana para a correção de cinzas insolúveis em ácidos.

O filtrado anterior foi avolumado para 500 ml. A solução foi diluída na proporção 1:10, após ter sido alcalinizada com NaOH 6,0 N até pH 12. A absorbância em 280 nm dessa solução foi determinada em um espectrofotômetro SHIMADZU UV 150-02. O teor de lignina solúvel foi calculado considerando-se a absorvidade média da lignina em pH 12 como $25 \text{ L g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

O filtrado da hidrólise ácida foi neutralizado e concentrado em evaporador rotativo a 60 - 70°C, para posterior determinação de carboidratos. A solução concentrada foi ajustada a pH 2 e filtrada em filtros Sep-Pak C₁₈ (Water). As concentrações de carboidratos foram determinadas a partir de curvas de calibração para cada componente, através de análise por HPLC, empregando uma coluna Aminex HPX 87H (300 x 7,8 mm, Bio-Rad Laboratories Ltd) a 45°C e H₂SO₄ 0,01 N como fase móvel, a um fluxo de 0,6 ml/ min.

II.1.4 Determinação de Ácidos Totais

A 0,3 g de lignina foram adicionados 30 ml de bicarbonato de sódio 0,1 N. A mistura foi agitada por 30 minutos a 120 rpm. Logo após, a mistura foi filtrada, e o bicarbonato de sódio residual, titulado potenciométricamente com ácido clorídrico 0,1 N. O volume de equivalência foi determinado graficando pH versus volume de titulante. Todo esse procedimento foi efetuado sem a presença de lignina para a obtenção de um branco.

O teor de ácidos totais foi calculado pela equação 12.

$$\% \text{ ÁCIDOS TOTAIS} = \frac{(V_{br} - V_{am}) \times N \times 100}{\text{massa de lignina seca (g)}} \quad \text{Eq.12}$$

onde: V_{br} = volume de ácido utilizado para titular o branco, em litros.
 V_{am} = volume de ácido utilizado para titular a amostra, em litros.
 N = normalidade do bicarbonato de sódio.

II.1.5 Determinação de Grupos Hidroxilas

II.1.5.1 Hidroxilas Totais

A determinação do teor de hidroxilas totais foi realizada através de uma modificação do método descrito por Barnett e col. [1982]. Esse método consiste na acetilação das ligninas pelo anidrido acético e posterior dosagem do ácido acético residual.

Em um tubo com tampa foram adicionados 0,03 g de lignina seca e 0,24 ml de reagente (piridina/ anidrido acético 10:3). O reagente foi previamente borbulhado com nitrogênio durante 10 minutos. A mistura foi colocada em estufa a 65°C durante uma noite. Após esse período, a mistura reacional foi transferida para um erlenmyer com auxílio da adição de 15 ml de acetona e 15ml de água destilada. A mesma mistura foi então deixada à temperatura ambiente por 1 hora para total destruição do anidrido acético residual. O ácido acético formado foi titulado com

uma solução de hidróxido de sódio 0,1 N e fenolftaléina como indicador. Todo esse procedimento foi efetuado sem a presença de lignina para a obtenção do branco.

O teor de hidroxilas totais foi determinado pela equação 13.

$$\boxed{\% \text{ OH}_{\text{total}} = \frac{(V_1 - V_2) \times N \times 1,7}{M}} \quad \text{Eq.13}$$

onde: V_1 = volume de NaOH consumido pelo branco (ml)
 V_2 = volume de NaOH consumido pela amostra com lignina (ml)
 N = normalidade do NaOH
 M = massa da amostra (g)

II.1.5.2 Hidroxilas Aromáticas

Foram usados dois métodos distintos para a determinação das hidroxilas aromática: método condutométrico e UV diferencial.

O método condutométrico, descrito por Sarkanen e Schverch [1955], consiste na titulação condutométrica da lignina pelo hidróxido de lítio.

Entre 0,2 e 0,3 g de lignina foram suspensas em 10 ml de etanol sob agitação magnética. Posteriormente foram adicionados 5 ml de acetona e 15 ml de água destilada, ocorrendo então a formação de uma suspensão fina de lignina. A suspensão foi borbulhada com nitrogênio e posteriormente titulada com LiOH 0,01N num condutivímetro (Micronal B 331). O volume de equivalência foi determinado através de um gráfico de condutividade versus volume de titulante.

O teor de hidroxilas aromáticas foi determinado pela equação 14.

$$\boxed{\% \text{ OH aromático} = \frac{(V_t - V_{ac}) \times N \times 17 \times 100}{\text{massa de lignina seca (g)}}} \quad \text{Eq.14}$$

onde: V_t = volume total de LiOH gasto para titular a amostra (l)
 V_{ac} = volume de LiOH consumido por ácido =

$$= \frac{\text{massa de lignina seca (g)} \times \% \text{ ácido totais}}{100 \times N}$$

N = normalidade do LiOH.

O método UV diferencial consiste na varredura de um espectro em meio básico contra a mesma solução em meio ácido. A determinação de OH fenólico baseou-se na absorvidade média de compostos modelo de lignina conforme descrito por Wexler [1964].

Aproximadamente 0,2 g de lignina com umidade conhecida, foram dissolvidas em 50 ml de dioxano 96%, resultando numa solução estoque. A referida solução foi diluída na proporção de 1:10 com dioxano/ H₂O (1:1) e ajustada para pH 13 com hidróxido de sódio-1,0 N. Um branco foi feito na mesma diluição, porém em pH 1, ajustado pela adição de ácido clorídrico 1,0 N. A varredura foi realizada em um espectrofotômetro Beckman DU - 70.

O teor de hidroxilas aromáticas foi calculado pela equação 15.

$$\boxed{\% \text{ OH aromático} = \frac{\Delta \text{ ABS } 250 \text{ nm} \times 0,192}{\text{conc. da amostra (g/ l)}}} \quad \text{Eq.15}$$

onde:

0,192 = relação de porcentagem de OH fenólico por absorvidade em 250 nm (l/g.cm) para vários compostos modelos de lignina [Wexler, 1964].

$\Delta \text{ ABS } 250 \text{ nm} = A_{250 \text{ nm}}$ menos $A_{250 \text{ nm}}$ da linha base (figuras 28 a 33, apêndice I p.75 a 80).

II.1.5.3 Hidroxilas Alifáticas

A determinação das hidroxilas alifáticas foi efetuada pela diferença entre as hidroxilas totais e aromáticas.

II.1.6 Determinação de Metoxilas

Cerca de 8 mg de amostra foram pesados diretamente em tubos de vidro de 3 ml com tampa de rosca e septo de silicone. A esta amostra foram adicionados 0,25 ml de ácido iodídrico 47% (p/p). A mistura foi aquecida a 125°C em banho de silicone por 30 minutos. Após o término da reação, os frascos foram resfriados em gelo por 10 minutos. Em seguida foram adicionados, através dos septos, 0,9 ml de CHCl_3 e 1,0 ml de água, com o auxílio de uma seringa. Os frascos foram agitados e abertos para a adição de 100 μl de 2- iodo propano (4% v/v em clorofórmio) como padrão interno, com o auxílio de uma micropipeta. Os mesmos frascos foram rapidamente fechados e agitados. A fase de clorofórmio foi analisada por cromatografia gasosa [Barnett e col., 1982].

As condições de análise foram:

- Cromatógrafo CG mod. 3537/ Integrador MINIGRATOR ;
- Coluna CG 2193 - 30% Carbowax 1500 em Chr. W 1,5 m X 1/8";
- Detector de ionização de chama;
- Fluxo N_2 = 27,9 ml/ min; H_2 = 33,7 ml/ min e O_2 253,6 ml/ min;

O sistema foi calibrado com 3 a 35 g/l de CH_3I e com 6,0 g/l $\text{CH}_3\text{CHICH}_3$ como padrão interno.

O método para a determinação de metoxilas foi testado com um composto modelo, 3 - metoxi, 4 - hidroxibenzaldeído (vanilina), no qual a percentagem teórica de metoxilas pode ser calculada. Os resultados analíticos obtidos para a vanilina indicaram um teor de metoxilas de $19,7 \pm 0,7\%$ contra o valor teórico de 20,4%.

Este resultado demonstrou que o método empregado fornece dados exatos (desvio em relação ao teórico de 3,6%) e precisos (desvio experimental de 3,5%).

II.1.7 - Determinação de Carbonilas

O teor de carbonila foi determinado conforme descrito por Gierer e Lenz [1965].

A 200 mg de lignina foram adicionados 20 ml de etanol 95%, ajustando-se o pH para 4,0.

Uma solução de cloridrato de hidroxilamina (2,0 mmoles diluídos em 40 ml de etanol 80%) foi preparada separadamente, e o pH ajustado para 4,0.

A temperatura de ambas as soluções foi ajustada em $40 \pm 1^\circ\text{C}$. As duas soluções foram misturadas e a reação mantida a 40°C , com agitação constante. O pH da reação foi mantido em 4,0, através de um controlador automático de pH (New Brunswick Scientific CO., Inc.) e da adição de NaOH 0,02 M, padronizado.

O acompanhamento da reação foi feito durante um período de 30 horas, no qual os volumes de NaOH utilizados foram anotados.

O volume equivalente de NaOH necessário para neutralizar o ácido formado pela reação de hidroxilamina com a lignina (reação 1, apêndice II, p.110), foi obtido através da extrapolação da curva volume de NaOH versus tempo de reação (figuras 34 a 39, apêndice I, p 81 a 86).

O teor de carbonila foi determinado pela equação 16.

$$\%CARBONILA = \frac{N.V.28}{\text{massa de lignina}} 100 \quad \text{Eq.16}$$

onde: N = normalidade do NaOH
 V = volume de NaOH gasto (mL)
 28 = massa molecular da carbonila

A metodologia empregada na determinação de carbonilas também foi testada com 3-metoxi,4- hidroxibenzaldeído (vanilina), na qual o valor teórico para carbonila é 18,4%. Os resultados experimentais revelaram um teor 20,0%, sendo o desvio de 7,91% do teórico. Essa diferença foi considerada dentro de limites aceitáveis para nossa finalidade.

II.1.8 Determinação de Enxofre

A determinação do teor de enxofre foi realizada através do processo clássico de ESCKA [ASTM, 1952]. Tomou-se um cadinho de porcelana, no qual foi colocado uma camada fina de mistura de ESCKA (mistura de 2 partes em peso de óxido de magnésio com 1 parte de carbonato de sódio anidro) e adicionou-se 0.5 a 1 g de lignina e 3 g de mistura de ESCKA. Misturou-se bem com fio de platina e recobriu-se com outra camada fina da mistura de ESCKA. Em seguida fez-se a calcinação a 800°C, mantendo-se esta temperatura durante 2 horas. Após resfriamento, removeu-se o resíduo contido no cadinho com 200 ml de água destilada quente e ferveu-se por 30 - 45 min com agitação ocasional. Logo após, filtrou-se e lavou-se o material insolúvel com pequenas porções de água destilada quente (aproximadamente 300 ml).

O resíduo foi descartado e o filtrado tratado com 10 a 20 ml de água de bromo saturada. Esta solução foi acidificada com HCl (1:1) e fervida até todo bromo ser eliminado. Em seguida a solução foi neutralizada com NaOH e Na₂CO₃, usando-se como indicador metil-orange, seguida de adição da 1 ml de HCl (1:9) e fervura. Após a fervura foram adicionados, lentamente e sob agitação, 10 ml de solução de cloreto de bário em excesso, deixando-se a mistura em repouso durante 2 horas. Após esse repouso a amostra foi filtrada em papel de filtro isento de cinzas, lavada com água destilada quente até eliminação total de cloretos e calcinada novamente

por 2 horas a 800°C. Terminada a calcinação, o cadinho foi resfriado em dessecador e pesado.

O teor de enxofre foi calculado pela equação 17.

$$\% \text{ ENXOFRE} = \frac{Ax13,735}{C} \quad \text{Eq. 17}$$

onde: A = gramas de BaSO₄ precipitada
C = gramas de amostra usada
13,735 = fator de transformação (%).

II.1.9 Determinação da Distribuição de Massa Molecular Média Aparente

A determinação da massa molecular média aparente foi realizada através de cromatografia de exclusão (HPSEC) [Chum e col.,1987]. Foi empregado um cromatógrafo líquido HP 1082 B utilizando-se uma série de 4 colunas do copolímero estireno divinilbenzeno (250x10 mm, Alltech) de 100, 500, 1000, e 10.000 Å, acopladas em ordem crescente de tamanho de poro. As análises foram realizadas a 45°C, tendo como fase móvel o tetraidrofurano (THF) a um fluxo de 1,0 ml/ min, e utilizando um detector de UV de comprimento de onda variável fixado em 254 nm.

A calibração das colunas foi feita com padrões de poliestireno de massa molecular variando entre 580 e 127.000 Da. Os padrões foram injetados a uma concentração de 1mg/ ml e um volume de 20 µl. O volume morto (V₀) da coluna foi estimado através do volume de eluição do padrão de poliestireno de 127.000 Da. O volume total do sistema (V_t) foi determinado pelo volume de eluição de uma amostra de acetona. Para cada padrão foi calculado o valor de K_d, conforme a equação 18.

$$Kd = \frac{V_e - V_0}{V_t - V_0} \quad \text{Eq.18}$$

onde: V_e = volume de eluição
 V_t = volume total do sistema
 V_0 = volume morto do sistema

As ligninas foram previamente acetiladas (item II.1.11.3) e injetadas a uma concentração entre 3 e 5 mg/ml. O volume injetado foi de 20 μ l.

A massa molecular média ponderal aparente (\overline{Mw}), a massa molecular numérica média (\overline{Mn}) e o índice dispersividade foram determinados pelas equações 19, 20 e 21, respectivamente, utilizando a curva de calibração feita com poliestireno, mostrada na figura 40 (apêndice I, p.87). A integração do cromatograma de cada lignina foi feita usando o modo "slice" do integrador HP 76850B - LC.

$$\overline{Mw} = \sum \frac{m_i a_i}{a_i} \quad \text{Massa molecular ponderal média} \quad \text{Eq.19}$$

onde: m_i = massa molecular aparente para cada valor de Kd

a_i = área da curva sob cada valor de Kd

$$\overline{Mn} = \frac{\sum a_i}{\sum \frac{a_i}{m_i}} \quad \text{Massa molecular numérica média} \quad \text{Eq.20}$$

$$\text{Dispersividade} = \overline{Mw} / \overline{Mn} \quad \text{Eq.21}$$

A massa molecular média aparente das ligninas acetiladas foi corrigida para considerar a massa dos grupos acetila introduzido durante a acetilação, conforme apêndice II, p 109.

II.1.10 Análise Elementar

As análises elementares foram feitas em aparelho PERKIN ELMER, modelo PE 2400, no Instituto de Química - UNICAMP. Os resultados obtidos foram usados no cálculo da fórmula mínima das ligninas.

II.1.11 Características Espectrais

II.1.11.1 U.V./Visível

Uma solução estoque foi preparada com aproximadamente 0,2 g de lignina com umidade conhecida, e dissolvida em 50 ml de dioxano 96%. A solução estoque foi diluída na proporção de 1:10 com dioxano/ H₂O (1:1) e o espectro, registrado contra dioxano/H₂O na mesma diluição, utilizando um espectrofotômetro Beckman DU - 70.

II.1.11.2 Infravermelho

As amostras foram previamente secas em dessecador com P₂O₅ sob vácuo por 3 a 4 dias. Os espectros foram obtidos em pastilhas de KBr com 0,5% de lignina após compactação a 10 - 12 Kgf. A seguir foram medidos entre 4000 e 400 cm⁻¹ com um espectrofotômetro FTIR Nicolet mod. 520.

II.1.11.3 Acetilação e Espectroscopia RMN-¹H das Ligninas

A acetilação foi feita com 1 g de lignina dissolvida em 40 ml de piridina e 40 ml de anidrido acético [Lenz, 1968]. A mistura foi borbulhada por 15 min com nitrogênio e o frasco, selado. O sistema foi deixado à temperatura ambiente por 50

horas no escuro. Ao término da reação o excesso de anidrido acético foi destruído pela adição de metanol. Os solventes foram evaporados sob pressão reduzida, com o auxílio da formação de azeótropos com tolueno e etanol. Finalmente as amostras foram completamente secas em estufa a vácuo com P_2O_5 .

Cerca de 30 mg de lignina acetilada foram dissolvidos em 0,5 ml de $CDCl_3$ contendo 1% de TMS (tetrametilsilano). Os espectros foram registrados em espectrômetro VARIAN GEMINI 300 MHz utilizando pulsos de 90° (largura do pulso: 10,5 segundos), tempo de aquisição de 2,7 segundos e um total de 16 varreduras [Chen e Robert, 1988].

II.2 - Obtenção das Formulações de 2,4-D e ensaios de Liberação em Água

II.2.1 - Obtenção das Formulações

As formulações foram obtidas por um processo de fusão do 2,4-D em uma cuba de aço inox imersa em um banho de silicone a $170-172^\circ C$. Ocorrida a fusão do 2,4-D, a lignina foi adicionada e vigorosamente agitada com auxílio de uma espátula metálica. Após a homogeneização, a temperatura real da formulação, medida através de termopar, ficou entre 135 e $136^\circ C$. Decorrido o tempo de processamento, a formulação foi resfriada, triturada e peneirada, obtendo-se grãos de dimensões entre 0,71 e 1,00 mm de diâmetro.

Para a obtenção das formulações, foram empregadas diferentes quantidades de 2,4-D (15 a 45%) e diferentes tempos de processamento (5 a 10 min) para as diferentes ligninas.

II.2.2 - Liberação de 2,4-D em Água

II.2.2.1 - Determinação do Desvio Experimental

Cinco bateladas consecutivas de formulações contendo 45% de 2,4-D e lignina de bagaço precipitada com HCl foram obtidas conforme descrito no item II.2.1, com 10 min de homogeneização. Os ensaios de liberação em água foram realizados em um sistema estático mantido a $30 \pm 2^\circ\text{C}$. Cerca de 50 mg de formulação granulada com diâmetro de 0,7 a 1,0 mm foram imersos em 30 ml de água. A água foi trocada em intervalos de tempo definido e a concentração de 2,4-D foi determinada por cromatografia conforme descrito no item II.2.2.2. Cada formulação foi ensaiada em triplicata.

II.2.2.2 - Determinação de 2,4-D por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

As concentrações de 2,4-D foram determinadas através de análise por HPLC, empregando uma coluna Merck RP-18 de 200x4,6 mm e grãos de $10\mu\text{m}$, a 40°C e metanol/ H_2SO_4 0,01 N na proporção de 70:30, respectivamente, como fase móvel, a um fluxo de 1,0 ml/min. O 2,4-D foi detectado a 280 nm em um detector de comprimento de onda variável em um cromatógrafo HP 1082.

II.2.3 - Formulações com Diferentes Ligninas

O efeito de diferentes ligninas sobre a liberação do 2,4-D foi avaliado através de ensaios de liberação em água, realizados em triplicata, à temperatura ambiente ($22\text{-}30^\circ\text{C}$). As formulações utilizadas foram obtidas conforme descrito no item II.2.1, usando-se as ligninas mencionadas no item II.1.

II.3 - Determinação de um Modelo Cinético para a Liberação de 2,4-D em Água

Com base no trabalho de Schwartz e col [1968], realizamos um estudo para verificar a ordem da cinética de liberação do 2,4-D em água.

A liberação do 2,4-D em água foi inicialmente testada para os seguintes modelos: cinética de ordem zero, através do uso da equação 22; cinética de primeira ordem, através da equação 23; cinética de ordem meio (controlada por difusão), através da equação 24.

Uma avaliação mais rigorosa para as cinéticas de primeira ordem e ordem 1/2, foi realizada através das equações 23 e 24 em suas respectivas formas diferenciais (Eq.25, 26 e 27).

$$\frac{dQ'}{dt} = C \quad \text{Cinética de ordem zero} \quad \text{Eq.22}$$

onde:

t = tempo (horas).

Q' = quantidade de ingrediente ativo liberada = $Q \times S$ (mg).

Q = quantidade de ingrediente ativo liberada por unidade de área exposta ao solvente (mg/cm^2)

C = constante de velocidade (mg/h)

$$\ln W = -kt + \ln W_0 \quad \text{Cinética de primeira ordem} \quad \text{Eq.23}$$

onde:

W = quantidade de ingrediente ativo deixado na matriz (mg).

W_0 = quantidade inicial de ingrediente ativo na matriz (mg).

k = constante de velocidade para cinética de primeira ordem (mg/h).

$$Q' = K' t^{1/2} \quad \text{Eq.24}$$

$$\text{onde: } K' = \left[\frac{D\varepsilon}{\tau} (2A - \varepsilon C_s) C_s \right]^{1/2} S$$

D = coeficiente de difusão do ingrediente ativo no solvente (cm^2/h).

ε = porosidade da matriz.

τ = tortuosidade da matriz.

A = concentração do ingrediente ativo na matriz (mg/ml).

C_s = solubilidade do ingrediente ativo no solvente (mg/ml).

S = área da superfície do grão (cm^2).

$$\frac{dQ'}{dt} = kW_0 - kQ' \quad \text{Cinética de primeira ordem} \quad \text{Eq.25}$$

$$\frac{dQ'}{dt} = \frac{K'^2}{2Q'} \quad \text{Cinética controlada pela difusão} \quad \text{Eq.26}$$

$$\ln Q' = \ln K' + 1/2 \ln t \quad \text{Cinética controlada pela difusão} \quad \text{Eq.27}$$

II.3.1 - Determinação da Constante de Difusão (K')

A constante de difusão (K') tem origem na equação 24 e é igual a $K \times S$. Ela é obtida através da curva da quantidade de 2,4-D liberada (Q') versus a raiz quadrada do tempo, onde K' é a inclinação da curva, considerando-se até 60% de ingrediente ativo liberado.

II.3.2 - Determinação do Desvio Experimental da Constante de Difusão

A determinação do desvio experimental da constante de difusão foi realizada a partir das liberações do 2,4-D em água, conforme descrito no item II.2.2.

II.4 - Determinação de Correlações entre Parâmetros Cinéticos da Liberação de 2,4-D e Características Estruturais das Ligninas

Regressão Linear e Regressão de Componentes Principais

Foram feitas regressões lineares para cada grupo funcional e para massa molecular ponderal média das ligninas versus o valor da constante de difusão em cada formulação.

A regressão linear foi feita através do programa SIMREG.

A matriz de variáveis independentes R, formada pelos valores dos teores dos grupos funcionais e das massas moleculares ponderais médias (Mw) das diferentes ligninas (tabelas 2 e 5), foi inicialmente tratada por um processo de escalonamento (programa SCAL) e pela análise de componentes principais (programa KARLOV). Posteriormente foi feita uma regressão de componentes principais utilizando o primeiro componente principal da matriz R escalonada e os valores da constante de difusão obtidas a partir de cada formulação (tabela 13). O programa utilizado para esta regressão foi o PCR.

Os programas utilizados são provenientes de um pacote de softwares elaborados pelo grupo do Dr. Roy E. Bruns.- I.Q - UNICAMP [Bruns e col., 1994]

O procedimento para o uso dos programas esta no apêndice II p. 110 a 111.

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1 - Características Físicas e Químicas das Ligninas Utilizadas como Matriz Polimérica

III.1.1 - Teor de Lignina Klason Insolúvel e Solúvel, Carboidratos Contaminantes, Cinzas e Ácidos Totais

A composição química das ligninas, expressa como teores de lignina Klason insolúvel e solúvel, carboidratos contaminantes e cinzas, está mostrada na tabela 2. As ligninas estudadas apresentaram teores de lignina total na faixa de 93 a 98%. Sua pureza foi também confirmada pelos baixos teores de cinzas (0,7-2,0 %) e carboidratos, que apresentaram valores máximos de 1%.

Podemos notar que as ligninas kraft de eucalipto apresentaram maiores teores de lignina solúvel que as ligninas de bagaço e Indulin (6% e 4% respectivamente). Essas frações solúveis representam fragmentos de baixa massa molecular que não sofreram condensação durante a hidrólise ácida. Estes resultados são coerentes com a procedência das ligninas, já que madeiras duras como eucalipto (ligninas com predominância de unidades siringil) apresentam maiores teores de ligninas klason solúvel que madeiras moles como Pinus (lignina com predominância de unidades guaiacil) [Goldshmid, 1977].

Tab. 2 - Composição química das ligninas estudadas

AMOSTRAS DE LIGNINA	KLASON (%)			CARBOIDRATOS (%)					
	INS	SOL	CIN	GLI	XIL	ARA	TOTAIS	TOTAL (%)	ÁCIDOS TOT (%)
BAGAÇO ppt c/ H ₂ SO ₄	93,4 ± 0,5	4,1 ± 0,2	1,9 ± 0,01	-	0,39 ± 0,07	-	0,39 ± 0,07	99,8 ± 0,8	0,18 ± 0,03
BAGAÇO pp c/ HCl	92,0 ± 1,0	3,9 ± 0,1	1,9 ± 0,04	0,22 ± 0,03	0,15 ± 0,05	-	0,37 ± 0,08	98,2 ± 1,2	0,16 ± 0,01
KRAFT LICOR 14% ppt c/ H ₂ SO ₄	91,2 ± 0,6	6,1 ± 0,6	0,7 ± 0,01	0,06 ± 0,02	0,25 ± 0,02	-	0,31 ± 0,04	97,8 ± 1,3	0,21 ± 0,02
KRAFT LICOR 37% ppt c/ H ₂ SO ₄	87,3 ± 0,1	8,2 ± 0,1	1,2 ± 0,03	0,33 ± 0,03	0,76 ± 0,03	-	1,09 ± 0,06	98,9 ± 0,3	0,20 ± 0,01
KRAFT LICOR 37% ppt c/ HCl	89,7 ± 0,3	4,7 ± 0,2	1,2 ± 0,03	0,23 ± 0,03	0,20 ± 0,04	-	0,43 ± 0,07	96,4 ± 0,7	0,12 ± 0,01
INDULIN AT	88,5 ± 0,2	4,6 ± 0,6	1,5 ± 0,08	-	1,00 ± 0,04	0,15 ± 0,03	1,15 ± 0,07	95,8 ± 0,9	0,17 ± 0,02

INS = insolúvel, SOL = solúvel, CIN = cinzas, GLI = glicose, XIL = xilose, ARA = arabinose, e TOT = totais

Os teores de ácidos totais foram baixos e semelhantes entre todas as ligninas, comprovando que o procedimento de lavagem das ligninas (processo de obtenção) foi eficiente. Os resultados de ácidos totais, mostrados na tabela 2, foram utilizados na correção da determinação do teor de OH aromático, realizado pelo método condutométrico.

III.1.2 - Teor de Grupos Funcionais

Os teores de grupos funcionais das ligninas estudadas são mostrados na Tabela 3.

Tab. 3 - Teor de grupos funcionais e enxofre nas ligninas estudadas

LIGNINAS	OCH ₃ (%)	OH TOT. (%)	OH ARO. (%)	OH ALI. (%)	C=O (%)	ENXOFRE (%)
BAGAÇO ppt c/ HCl	14,1 ± 1,1	12,7 ± 1,0	2,9 ± 0,3 ^a 2,0 ± 0,1 ^b	9,8 ± 1,3	2,4 ± 0,1	0,2 ± 0,1
BAGAÇO ppt c/ H ₂ SO ₄	14,7 ± 0,9	13,0 ± 1,9	2,9 ± 0,3 ^a 1,9 ± 0,1 ^b	10,1 ± 2,2	3,3 ± 0,1	0,1 ± 0,1
KRAFT LICOR 37% ppt c/ HCl	17,4 ± 1,4	10,6 ± 1,6	5,7 ± 0,2 ^a 2,7 ± 0,1 ^b	4,9 ± 1,8	3,2 ± 0,1	4,79 ± 0,41
KRAFT LICOR 37% ppt c/ H ₂ SO ₄	18,6 ± 1,1	11,5 ± 1,5	4,6 ± 0,4 ^a 3,0 ± 0,1 ^b	6,9 ± 1,9	4,0 ± 0,1	3,4 ± 0,2
KRAFT 14% ppt c/ H ₂ SO ₄	17,7 ± 0,7	11,0 ± 1,8	4,5 ± 0,1 ^a 2,7 ± 0,1 ^b	6,5 ± 1,9	3,6 ± 0,1	4,1 ± 0,1
INDULIN AT	12,8 ± 1,2	12,9 ± 1,6	4,0 ± 0,1 ^a 3,0 ± 0,1 ^b	8,8 ± 1,7	3,2 ± 0,3	1,0 ± 0,2

a - método condutométrico b - método UV diferencial

TOT = total, ARO = Aromático e ALI = alifático

Os teores de metoxilas nas ligninas de bagaço foram próximos de 14% a 15% , sendo o valor observado independente do ácido utilizado na precipitação. De maneira semelhante e também independentemente da concentração do licor utilizado, as ligninas kraft de eucalipto apresentaram teores de metoxilas próximos a 18%.

Os teores de hidroxilas totais foram semelhantes para as ligninas de bagaço e Indulin, ao passo que as ligninas kraft de eucalipto apresentaram teores ligeiramente menores.

Os teores de hidroxilas aromáticas foram menores nas ligninas de bagaço do que nas ligninas kraft de eucalipto e Indulin, determinadas tanto pelo método condutométrico como pelo UV diferencial.

O teor de hidroxilas aromáticas determinado pelo método UV diferencial normalmente fornece valores inferiores àqueles obtidos por métodos titulométricos.

Este fato tem sido atribuído à presença de hidroxilas aromáticas não ionizáveis a pH 13, as quais não são detectadas pelo método UV diferencial [Goldshmid,1977]. O teor de hidroxilas aromáticas observado em ligninas de bagaço, obtido pelo método UV diferencial, é similar ao reportado para ligninas alcalinas de bagaço (1,3 - 2,3 %) descritas por Mansour e col. [1984] e para ligninas organosolv de bagaço (1,4%) descritas por Souza e col. [1986].

O teor de hidroxilas aromáticas obtidos para ligninas kraft de eucalipto foi inferior ao descrito para lignina kraft de "birchwood", uma madeira dura (6,8 %) [Morck e col., 1988]. Já o teor de hidroxilas aromáticas da lignina Indulin, determinado pelo método condutométrico, foi inferior ao descrito para ligninas de Pinus radiata (5,1%) [Olivares e col., 1987].

Os teores de hidroxilas alifáticas foram maiores que os de aromáticas em quase todas as ligninas, com exceção da lignina kraft de eucalipto precipitada com HCl, que apresentou valores semelhantes.

O teor de carbonilas não apresentou grande variação entre as diferentes ligninas. As ligninas de bagaço e Indulin apresentaram valores ligeiramente menores que as ligninas kraft de eucalipto. Dentro do mesmo grupo, as ligninas precipitadas com H₂SO₄ apresentaram maiores teores de carbonilas.

III.1.3 - Distribuição de Massa Molecular das Ligninas

Os resultados da distribuição de massa molecular estão mostrados na figura 14 e na tabela 4. As ligninas acetiladas apresentaram valores de massa molecular entre 100 e 60.000 Da.

As ligninas de bagaço de cana e kraft de Pinus (Indulin) apresentaram valores semelhantes de massa molecular média aparente (Mw) e dispersibilidade (Mw/Mn), ou seja, cerca de 4000 Da e 9-10, respectivamente. Já as ligninas kraft de eucalipto

apresentaram valores de Mw menores e semelhantes entre si (cerca de 1000 Da), independentemente da concentração do licor kraft e do ácido usado para a precipitação. Os valores de dispersibilidade dessas ligninas também apresentaram valores menores (cerca de 3).

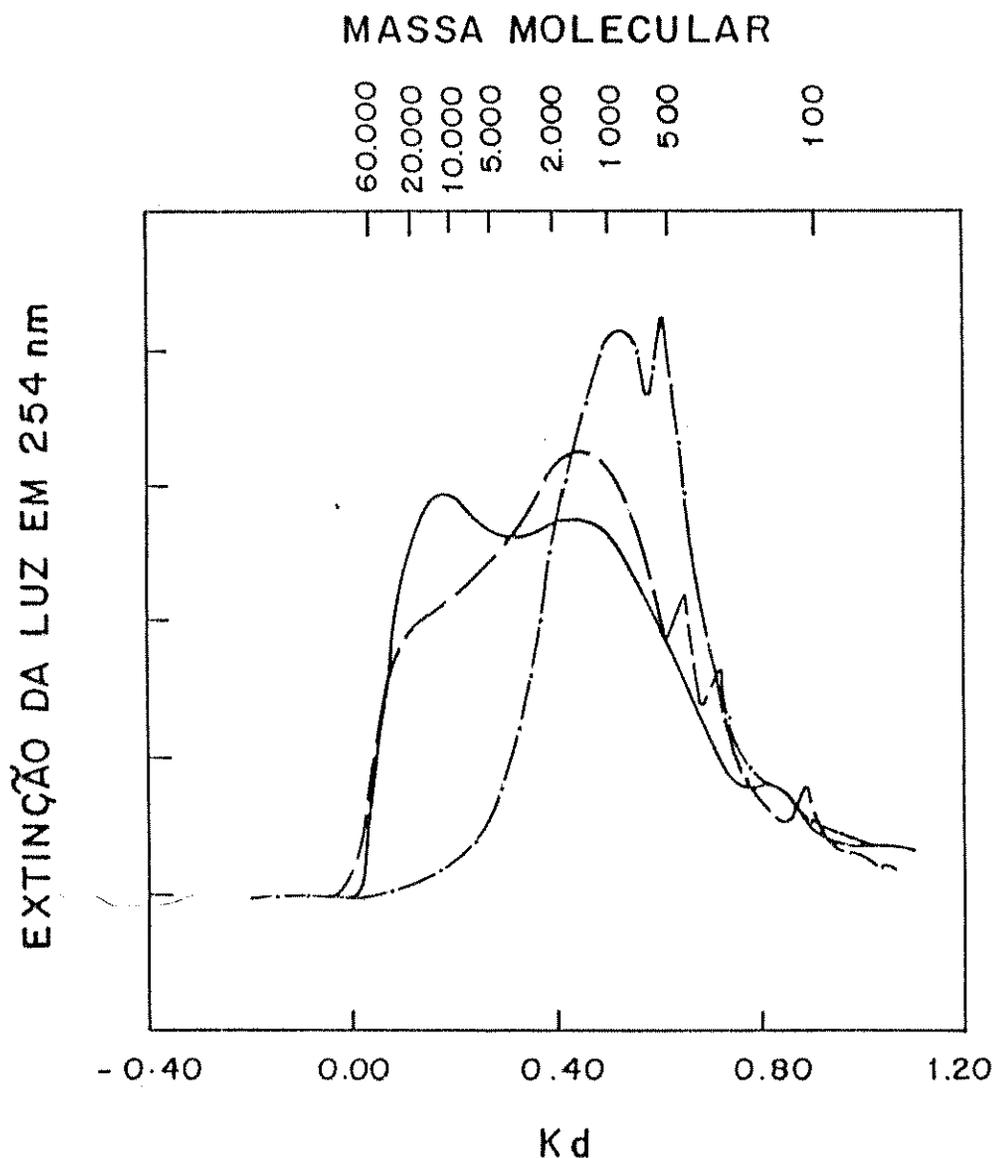


FIG. 14 - Perfil de eluição dos cromatogramas de HPSEC das ligninas acetiladas. Lignina kraft de Pinus (Indulin) (- - - -), lignina kraft de eucatlpto (—●—●—●—●—) e lignina de bagaço de cana (———).

Tab. 4 - Massa molecular média e dispersibilidade das ligninas estudadas.

AMOSTRAS DE LIGNINA	MASSA MOLECULAR MÉDIA DA LIGNINA ACETILADA (Mw)	MASSA MOLECULAR MÉDIA (S/ O GRUPO ÁCETIL) (Mw)	DISPERSIVIDADE (Mw/ Mn)
BAGAÇO ppt c/ HCl	5258	3999	9,3
BAGAÇO ppt c/ H ₂ SO ₄	5774	4364	10,3
KRAFT LICOR 14% ppt c/ H ₂ SO ₄	1185	932	3,2
KRAFT LICOR 37% ppt c/ HCl	1358	1057	3,0
KRAFT 37% ppt c/ H ₂ SO ₄	1185	940	3,2
INDULIN AT	5318	4032	8,8

III.1.6 Análise Elementar e Determinação da Fórmula Mínima

Com os dados da análise elementar (teor de carbono, nitrogênio, enxofre e oxigênio por diferença) -tabela 5- e dos teores de grupos funcionais, calculamos as fórmulas mínimas das ligninas. Os resultados obtidos estão na tabela 6 e foram expressos em unidades fenilpropano (C₉), para cada lignina.

Uma comparação entre o número de grupos OCH₃ por C₉ demonstrou que as ligninas de bagaço e Indulin apresentaram menos de uma unidade OCH₃ por C₉ e que as ligninas kraft de eucalipto apresentaram mais de uma unidade OCH₃/C₉. Esse resultado mostrou que as ligninas de bagaço e kraft de Pinus (Indulin) são do tipo HGS ou G (guaiacil-siringil-p-hidroxycumaril e guaiacil, respectivamente) enquanto as ligninas kraft de eucalipto são do tipo GS (guaiacil-siringil).

As ligninas de bagaço são praticamente livres de enxofre (0,01 S/C₉) enquanto as kraft de eucalipto apresentaram cerca de 0,3 S/C₉.

Tab. 5 - Análises elementares das ligninas estudadas

Amostras de Lignina	% C	% H	% S	% O
Bagaço ppt com HCl	64,18	5,96	0,22	29,64
Bagaço ppt com H ₂ SO ₄	62,89	5,78	0,13	30,49
Kraft Licor 14% ppt com HCl	58,91	5,39	4,09	31,40
Kraft Licor 37% ppt com H ₂ SO ₄	59,48	5,29	4,79	30,23
Kraft Licor 37% ppt com HCl	59,68	5,50	3,44	31,17
Indulin	64,50	5,83	1,02	29,20

Tab. 6 - Fórmula mínima das ligninas expressas em unidades fenilpropano (C₉)

AMOSTRAS DE LIGNINAS	FÓRMULA C ₉
BAGAÇO ppt c/ HCl	C ₉ H _{7.1} (Oéter) _{1.0} (O ^{c=o}) _{0.16} (OCH ₃) _{0.83} (OH ^{aro.}) _{0.31} (OH ^{alif.}) _{1.10} S _{0.01}
BAGAÇO ppt c/ H ₂ SO ₄	C ₉ H _{6.18} (Oéter) _{1.04} (O ^{c=o}) _{0.23} (OCH ₃) _{0.88} (OH ^{aro.}) _{0.32} (OH ^{alif.}) _{1.11} S _{0.01}
KRAFT LICOR 37% ppt c/ HCl	C ₉ H _{6.13} (Oéter) _{1.21} (O ^{c=o}) _{0.41} (OCH ₃) _{1.15} (OH ^{aro.}) _{0.68} (OH ^{alif.}) _{0.59} S _{0.31}
KRAFT LICOR 37% ppt c/ H ₂ SO ₄	C ₉ H _{6.18} (Oéter) _{1.09} (O ^{c=o}) _{0.51} (OCH ₃) _{1.23} (OH ^{aro.}) _{0.56} (OH ^{alif.}) _{0.84} S _{0.23}
KRAFT LICOR 14% ppt c/ H ₂ SO ₄	C ₉ H _{6.30} (Oéter) _{1.31} (O ^{c=o}) _{0.43} (OCH ₃) _{1.18} (OH ^{aro.}) _{0.54} (OH ^{alif.}) _{0.74} S _{0.27}
INDULIN AT	C ₉ H _{7.02} (Oéter) _{0.73} (O ^{c=o}) _{0.36} (OCH ₃) _{0.73} (OH ^{aro.}) _{0.41} (OH ^{alif.}) _{0.93} S _{0.02}

III.1.5 - Características Espectrais

III.1.5.1 - Ultravioleta

Os espectros UV das ligninas estudadas são mostrados nas figuras 41 a 46 (apêndice I p.88 a 93) e as absorptividades em 280 e 310 nm, na tabela 7. Nas ligninas de bagaço, os espectros e as absorptividades foram semelhantes, o mesmo ocorrendo nas ligninas kraft de eucalipto e Indulin. As bandas em 280 nm e 310 nm têm respectivamente sido atribuídas a anéis aromáticos substituídos e a carbonilas e/ou insaturações no carbono α conjugado ao anel aromático [Goldhsmid, 1977].

Podemos observar que o espectro UV da lignina de bagaço (figura 41 - 42, apêndice I p.88 e 89) apresentou um ombro mais significativo em 310 nm do que as ligninas kraft de eucalipto e Indulin (figura 43 a 46, apêndice I p. 90 a 93), indicando uma maior quantidade de grupos α -C=O e/ou α - β insaturações. Esta observação é confirmada pela maior relação A280/A310 nm nas ligninas de bagaço.

Tab. 7 - Absortividade das ligninas na região ultravioleta

AMOSTRA DE LIGNINA	ABSORTIVIDADE em 280 nm (L/g cm)	ABSORTIVIDADE em 310 nm (L/g cm)	RELAÇÃO A280/A310
BAGAÇO ppt c/ HCl	24,0	19,5	1,2
BAGAÇO ppt c/ H ₂ SO ₄	24,3	19,6	1,2
KRAFT LICOR 14% ppt c/ H ₂ SO ₄	25,3	17,1	1,5
KRAFT LICOR 37% ppt c/ H ₂ SO ₄	23,2	15,5	1,5
KRAFT LICOR 37% ppt c/ HCl	22,9	15,0	1,5
INDULIN AT	22,1	15,1	1,5

III.1.5.2 - Infravermelho

A atribuição das bandas do espectro I.V. de ligninas tem sido feita através de estudos comparativos com compostos modelo. Vários autores descreveram essas atribuições e, recentemente, Faix [1991], com base nessas atribuições de bandas, classificou as ligninas em três grandes grupos: guaiacil G, guaiacil-siringil GS (subgrupos GS₁, GS₂ e GS₃) e guaiacil-siringil-p-hidroxicumaril HGS. Os espectros das ligninas estudadas são mostrados nas figuras 47 a 52 (apêndice I p. 94 a 99). Abaixo são descritas as bandas observadas.

3412-4360 cm ⁻¹	estiramento O-H.
3000-2842 cm ⁻¹	estiramento C-H em metil e grupos metilênicos.
1738-1709 cm ⁻¹	estiramento C=O em cetonas não conjugadas, grupos carbonil e ésteres (frequentemente originados de carboidratos), aldeídos conjugados e ácidos carboxílicos absorvem em torno e abaixo de 1700 cm ⁻¹ .
1655-1675 cm ⁻¹	estiramento C=O em cetonas conjugadas com aril p-substituído, substituinte fortemente eletronegativo menor o número de comprimento de ondas.
1593-160 cm ⁻¹	vibrações do anel aromático mais estiramento C=O; S>G ; G condensado>G éterificado.
1505-1515 cm ⁻¹	vibrações do anel aromático G>S.
1460-1470 cm ⁻¹	deformação C-H assimétrica em -CH ₃ e -CH ₂ -.
1422-1430 cm ⁻¹	vibrações de anel aromático combinadas com deformação C-H no plano.
1365-1370 cm ⁻¹	estiramento C-H alifático em CH ₃ não de O metil; OH fenil.
1325-1330 cm ⁻¹	anel S mais anel G condensado (por exemplo anel G substituído na posição 5).
1266-1270 cm ⁻¹	anel G mais estiramento C=O.
1221-1230 cm ⁻¹	estiramento C-C mais C-O mais C=O ; G condensado>G éterificado.
1166 cm ⁻¹	típico de ligninas HGS; C=O em grupos de ésteres (conjugados).

1140 cm^{-1}	Deformação C-H de aromáticos no plano, típico de unidades G, G condensado >G éterificado (típico de unidades S), mais estiramento C=O em álcoois secundários.
1086 cm^{-1}	deformação C-O em álcool secundário e éteres alifáticos.
1030-1035 cm^{-1}	deformação C-H aromático no plano, G>S; mais deformação C-O em álcool primário mais estiramento C-O não conjugado.
966-990 cm^{-1}	deformação -HC=CH- fora do plano.
915-925 cm^{-1}	C-H fora do plano; aromático.
853-858 cm^{-1}	C-H fora do plano na posição 2,5 e 6 de unidades G.
834-835 cm^{-1}	C-H fora do plano na posição 2 e 6 de S e em todas posições de unidades H.
817-832 cm^{-1}	C-H fora do plano em posição 2,5 e 6 de unidades G.

Com base nas atribuições e nos espectros mostrados nas figuras 47 a 52 (apêndice I p. 94 a 99), as ligninas foram classificadas como segue: lignina Indulin, tipo guaiacil (G), lignina de bagaço, tipo guaiacil-siringil-p-hidroxicumaril (HGS), e lignina kraft de eucalipto, tipo guaiacil-siringil (GS) do sub-grupo GS3.

III.1.5.3 - RMN-¹H

Os resultados obtidos estão mostrados na tabela 8 e os espectros, nas figuras 53 a 57 (apêndice I p. 100 a 104).

Com os RMN-¹H das ligninas acetiladas foi possível estimar indiretamente os grupos hidroxilas aromáticas (% H em acetoxi-aromático) e alifáticas (% H em acetoxi-alifático). Em geral os resultados obtidos confirmam as análises realizadas por via úmida.

A percentagem de hidrogênio na região de metoxilas demonstrou que as ligninas kraft apresentaram maiores teores deste grupo funcional que as ligninas de bagaço e Indulin.

Tab.8 - Características espectrais RMN⁻¹ H das ligninas kraft de eucalipto, bagaço de cana e Indulin acetiladas

DESLOCAMENTO (ppm)	TIPO DE PRÓTON	H por unidade Cg				
		BAGAÇO ppt c/ HCl	BAGAÇO ppt c/ H ₂ SO ₄	KRAFT 37% ppt c/H ₂ SO ₄	KRAFT 37% ppt c/ HCl	INDULIN AT
7,90 - 7,25	Ar - em Ar-COR	0,29	0,42	PIRIDINA	PIRIDINA	PIRIDINA
7,15 - 6,25	Ar-H em Ar-R H α em Ar-CH=CH-COH H β em Ar-CH=CH-COH H α em Ar-CH=CH-C ₂ HAc	1,58	1,53	1,61	1,47	2,10
6,25 - 5,75	H α em β -O-4 e β -1 H β em Ar-CH=CH-CH ₂ -OAc	0,44	0,17	0,12	0,17	0,19
5,75 - 5,20	H α em β -5 e α -O-4	0,17	0,11	0,01	0	0,10
5,20 - 4,50	H β em β -O-4 H γ em Ar-CH=CH-H ₂ OAc H α em β - β .	0,44	0,42	0,17	0,32	0,22
4,50 - 3,95	H γ em β -O- 4; β -5; β -1 e β - β	0,69	1,60	0,81	0,95	0,70
3,95 - 3,55	Ar-O-CH ₃ (principal) H β em β - 5 e H γ em β - β	2,33	2,16	4,01	3,56	2,65
3,55 - 2,50	H β em β ₁ , β - β e outros	1,73	1,28	2,19	1,87	1,87
2,50 - 2,20	H ₃ C em Ar-OAc exceto estruturas 5-5*	0,38	0,46	0,71	0,68	0,48
2,20 - 1,50	H ₃ C em alifático-OAc* Ar-OAc em estruturas 5-5	0,80	0,78	0,72	0,68	1,07
1,50 - 1,10	H em CH ₂ de Ac. graxos	1,54	1,50	0,63	0,85	0,76
1,10 - 0,75	H em CH ₃ de Ac. graxos	0,60	0,44	0,26	0,30	0,38

* Os valores de H/ Cg se referem ao número de H/ Cg das ligninas acetiladas dividido por 3.

III.2 - Obtenção de Formulações de 2,4-D/Lignina e Ensaio de Liberação em Água

III.2.1 - Otimização do Processo

As quantidades mínimas de 2,4-D e o tempo mínimo para obter formulações homogêneas e de fácil processamento variaram para as diferentes ligninas. As ligninas kraft produziram formulações homogêneas com, no mínimo 25% de 2,4-D, após 5 min de agitação; a lignina Indulin produziu formulações com 30% de 2,4-D após 5 min, e a lignina de bagaço de cana, formulações com 35% de 2,4-D, após 10 min. A fim de garantir a homogeneidade das formulações, foi adotada, como condição padrão para as formulações com todas as ligninas, uma proporção de 45% de 2,4-D e um tempo de processamento de 10 min.

III.2.2 - Liberação de 2,4-D em Água

Inicialmente foram obtidas 5 bateladas distintas de uma formulação com 45% de 2,4-D e lignina de bagaço precipitada com HCl. Os resultados da liberação do 2,4-D em água a partir dessas formulações são mostrados na figura 15.

A partir da figura 15, observa-se que o desvio experimental para o tempo necessário para a liberação de 50% do 2,4-D foi de 27% (tabela 9).

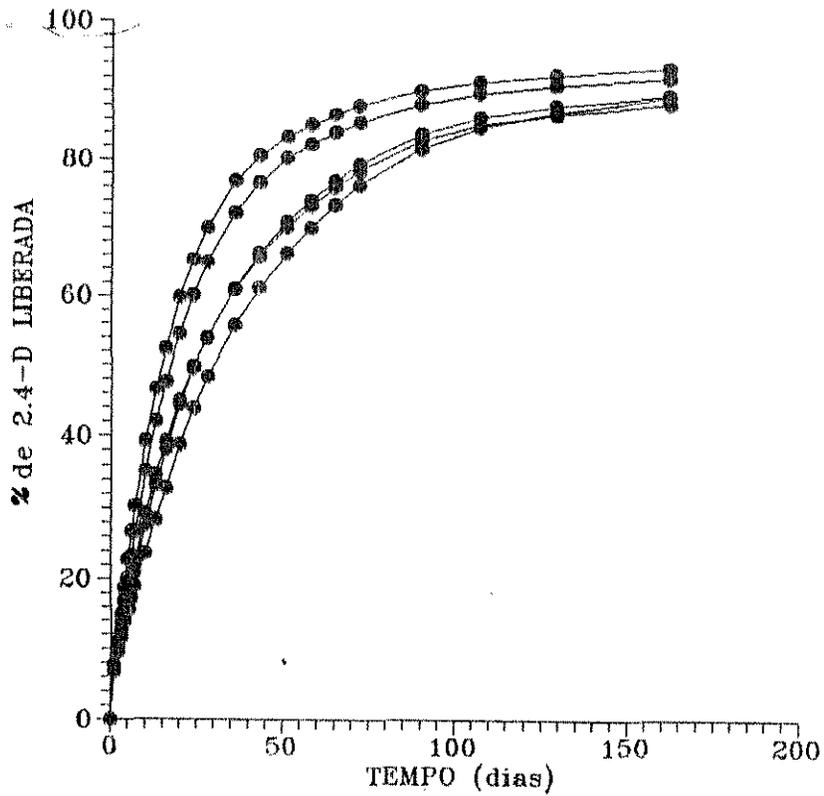


FIG. 15 - Curvas de liberação de 2,4-D em água, a partir de 5 bateladas distintas de formulação com 45% de 2,4-D e lignina de bagaço precipitada com HCl.

Tab.9 - Desvio experimental do T50

Batelada de formulação	Tempo para liberação de 50% do 2,4-D (dias)
1°	20,0
2°	17,3
3°	15,0
4°	29,8
5°	24,0
T ₅₀ médio ± σ _{n-1}	21,2±5,8

Tendo em vista a liberação de 2,4-D em água, a partir de formulações com lignina de bagaço precipitada com HCl, desenvolvemos um estudo para verificar o modelo cinético que melhor se aplica a esse sistema. Foram avaliados os modelos de cinética de ordem zero, meio (cinética controlada pela difusão) e de primeira ordem.

A figura 16 mostra a velocidade de liberação de 2,4-D (dQ'/dt) em função do tempo. Considerando uma cinética de ordem zero, o gráfico deveria apresentar uma resposta constante, conforme predito por este modelo ($dQ'/dt = C$). Logo a cinética de ordem zero não se aplica à liberação controlada do 2,4-D em água.

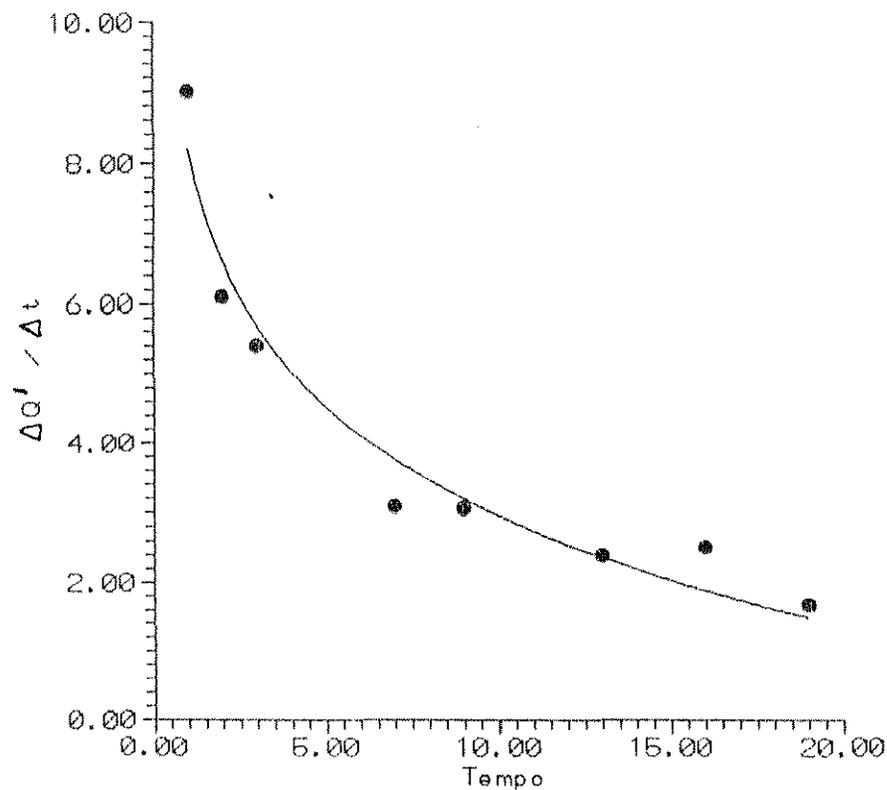


FIG.16 - Perfil da taxa de liberação da formulação com 45% de 2,4-D e lignina de bagaço precipitada com HCl, quando correlacionada com a cinética de ordem zero.

Na figura 17, uma linearidade na curva \ln de 2,4-D residual ($\ln W$) versus t foi verificada, o que se aplica à cinética de 1º ordem, conforme previsto pela equação 23, item II.3. Porém a curva da quantidade de 2,4-D liberado (Q') versus \sqrt{t} (figura 18) também apresentou uma resposta linear, conforme previsto pelo modelo de difusão, cinética de ordem meio, tratada pela equação 24 do item II.3. Assim, ambas as cinéticas, de 1º ordem e de ordem 1/2, poderiam ser consideradas adequadas ao modelo cinético de liberação do 2,4-D em água.

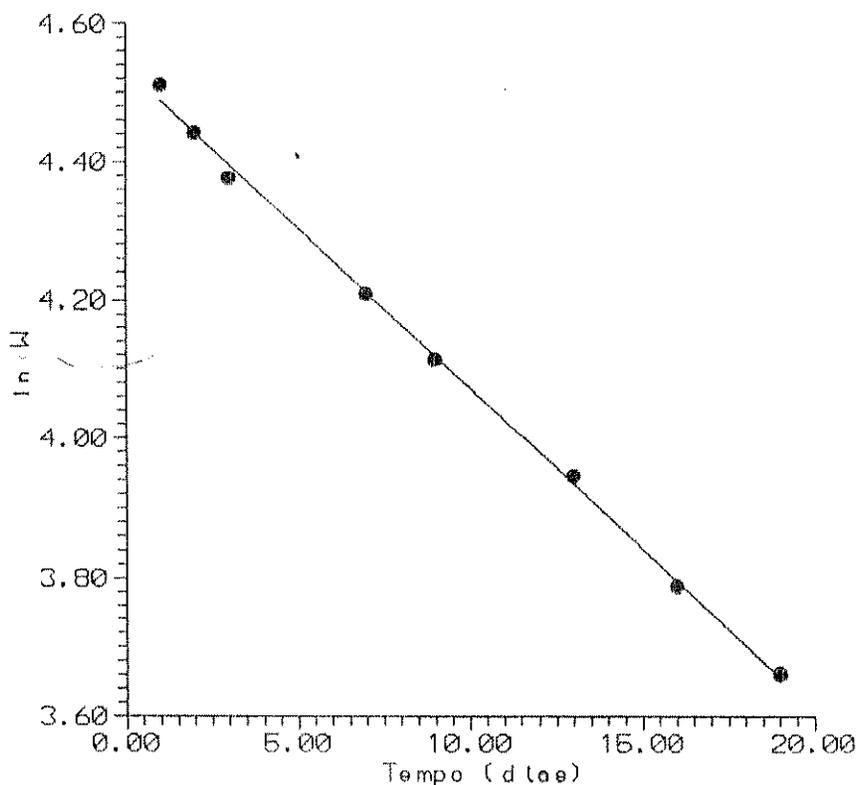


FIG.17 - Perfil de liberação do 2,4-D da formulação com 45% de 2,4-D e lignina de bagaço precipitada com HCl, quando correlacionada com a cinética de primeira ordem.

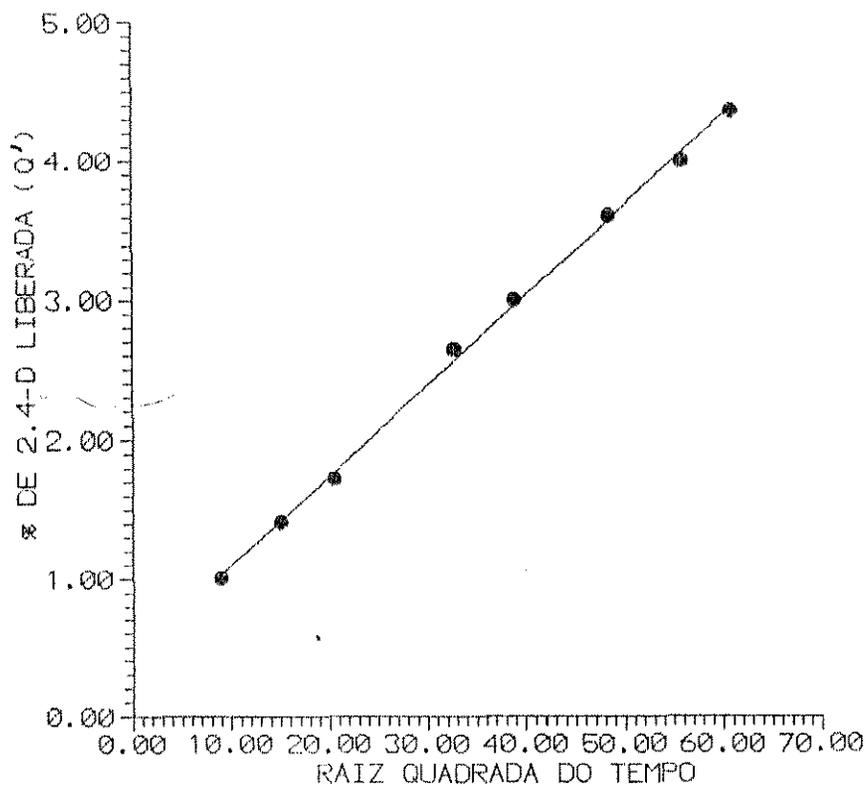


FIG.18 - Perfil de liberação do 2,4-D da formulação com 45% de 2,4-D e lignina de bagaço precipitada com HCl, quando correlacionada com a cinética de ordem 1/2 (modelo de difusão).

A cinética de primeira ordem, tratada pela equação 25 do item II.3, prediz que a taxa de liberação (dQ'/dt) é linear e proporcional à quantidade de 2,4-D liberado (Q') (figura 19). Já a equação do modelo de difusão, cinética de ordem meio, tratada pela equação 26 do item II.3, prediz que a taxa de liberação (dQ'/dt) é linear, porém inversamente proporcional à quantidade de 2,4-D liberada (Q') (figura 20).

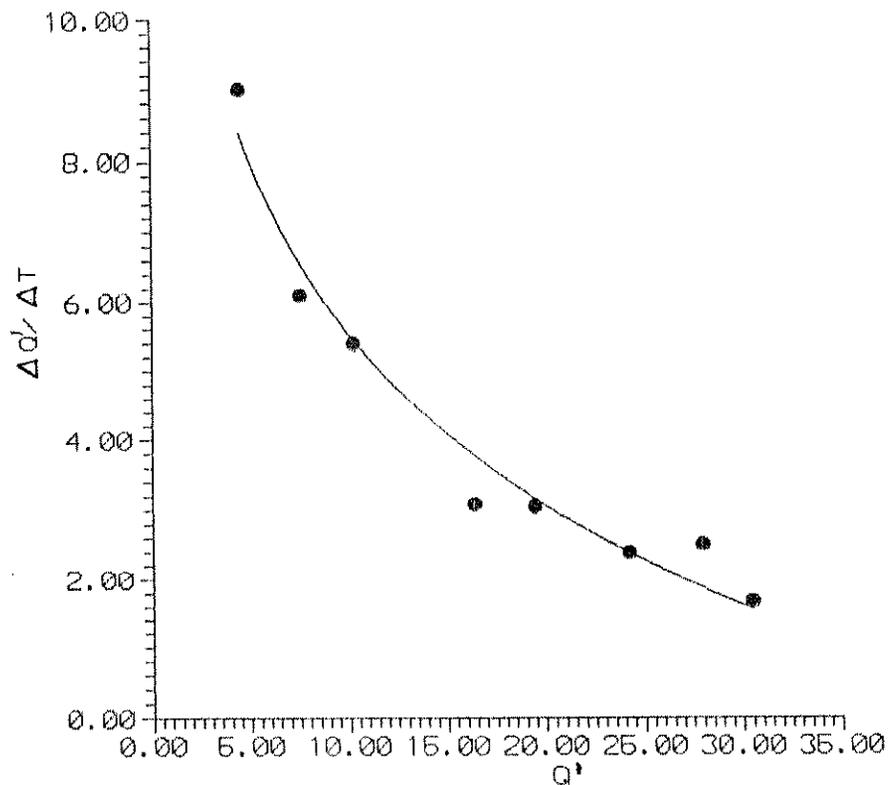


FIG.19 - Perfil da taxa de liberação do 2,4-D da formulação com 45% de 2,4-D e lignina de bagaço precipitada com HCl, quando correlacionada com a cinética de primeira ordem, segundo a equação 25.

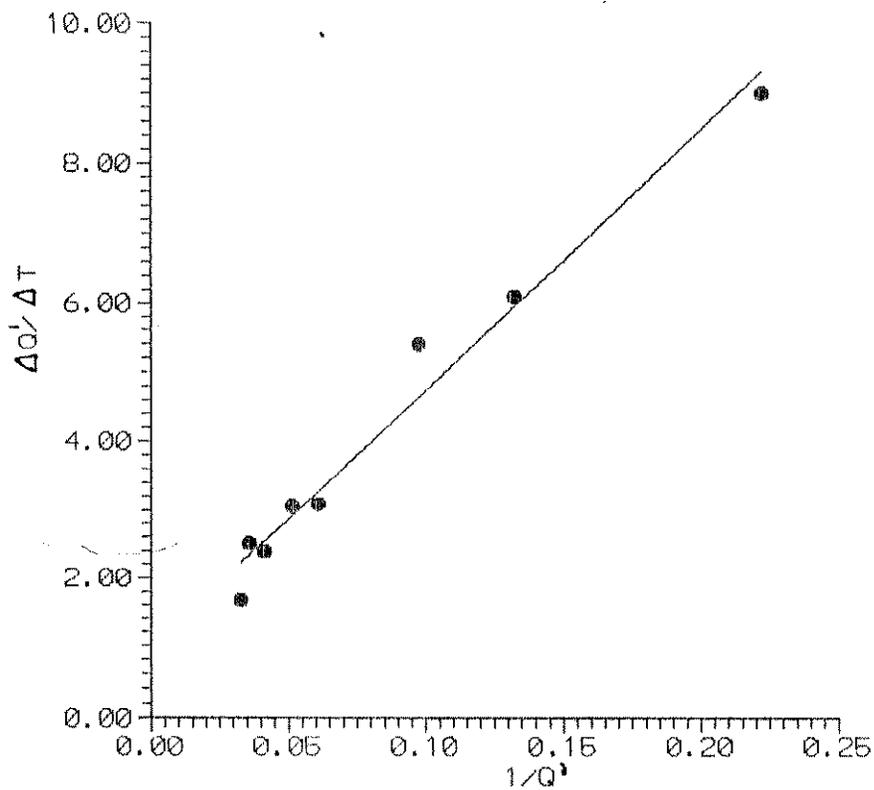


FIG.20 - Perfil da taxa de liberação do 2,4-D da formulação com 45% de 2,4-D e lignina de bagaço precipitada com HCl, quando correlacionada com a cinética de ordem 1/2 (modelo de difusão), segundo a equação 26.

As figuras 19 e 20 demonstram que os dois mecanismos podem ser diferenciados através da taxa de liberação do ingrediente ativo. Somente a figura 20 apresenta uma resposta linear, indicando que o modelo de difusão, cinética de ordem 1/2, é o que melhor se aplica à cinética de liberação do 2,4-D em água.

Esta conclusão foi confirmada através da equação 27, obtida pela aplicação do logaritmo neperiano na equação 24 do item II.3. A equação 27 prediz que a curva \ln da quantidade de 2,4-D liberada (Q') versus $\ln t$ é linear e que sua inclinação é 1/2. Para os nossos resultados a inclinação é de 0,6 (figura 21).



FIG.21 - Curva do logaritmo da quantidade de 2,4-D liberada versus o logaritmo do tempo, para a formulação com 45% de 2,4-D e lignina de bagaço precipitada com HCl.

Constatado que a cinética controlada pela difusão (ordem 1/2) foi o modelo que melhor se ajustou à liberação do 2,4-D em água para a formulação 2,4-D/lignina de

As figuras 19 e 20 demonstram que os dois mecanismos podem ser diferenciados através da taxa de liberação do ingrediente ativo. Somente a figura 50 apresenta uma resposta linear, indicando que o modelo de difusão, cinética de ordem 1/2, é o que melhor se aplica à cinética de liberação do 2,4-D em água.

Esta conclusão foi confirmada através da equação 27, obtida pela aplicação do logaritmo neperiano na equação 24 do item II.3. A equação 27 prediz que a curva \ln da quantidade de 2,4-D liberada (Q') versus $\ln t$ é linear e que sua inclinação é 1/2. Para os nossos resultados a inclinação é de 0,6 (figura 21).

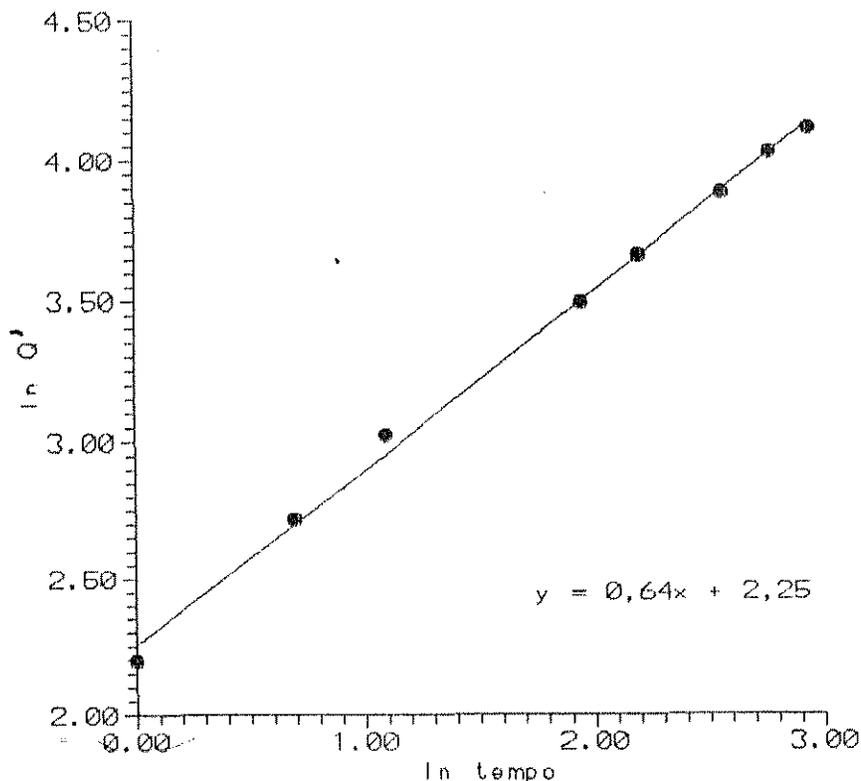


FIG.21 - Curva do logaritmo da quantidade de 2,4-D liberada versus o logaritmo do tempo, para a formulação com 45% de 2,4-D e lignina de bagaço precipitada com HCl.

Constatado que a cinética controlada pela difusão (ordem 1/2) foi o modelo que melhor se ajustou à liberação do 2,4-D em água para a formulação 2,4-D/lignina de

bagaço precipitada com HCl, determinamos a constante de difusão (K') e seu desvio experimental. Os resultados obtidos estão mostrados na figura 22 e na tabela 10.

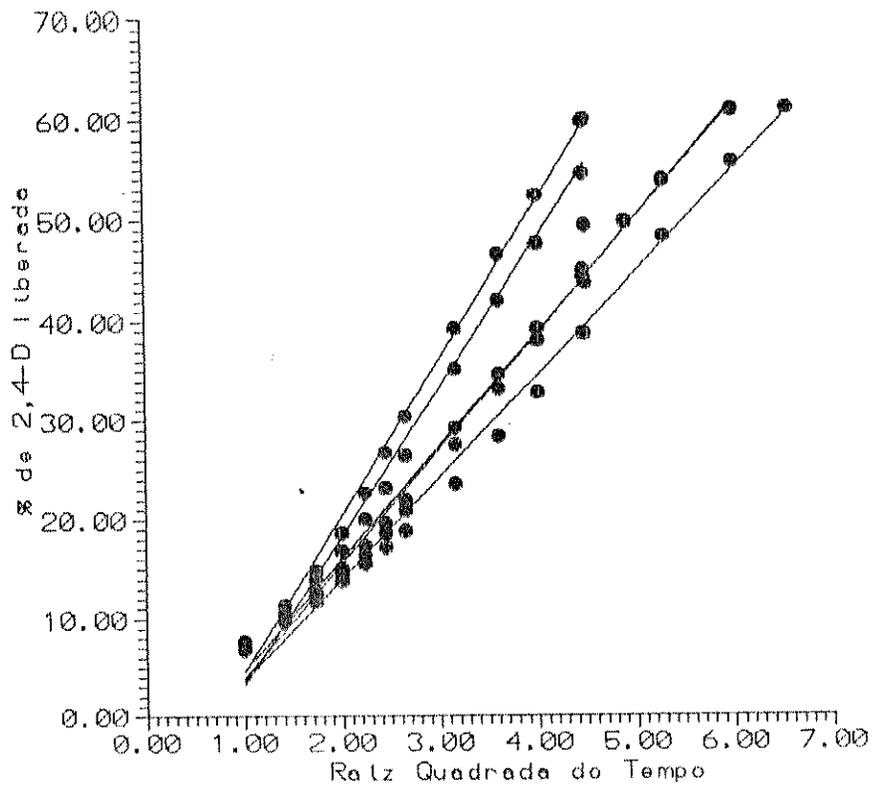


FIG.22 - Curvas de liberação das formulações de liberação controlada com 45% de 2,4-D e lignina de bagaço precipitada com HCl, em função da raiz quadrada do tempo.

Tab.10 - Desvio da constante de difusão

Bateladas de formulações	Constante de difusão (K') $\text{mg}/\text{cm}^2\text{h}^{1/2}$
1º	11,5
2º	15,0
3º	15,8
4º	10,2
5º	11,4
Média para $K' \pm \sigma_{n-1}$	$12,8 \pm 2,5$

O desvio observado para K' foi de 19%, sendo este valor menor que o desvio apresentado pelo $T_{50\%}$. Isto se deve ao fato do $T_{50\%}$ ser uma medida cumulativa, sendo então afetada pela liberação do 2,4-D presente na superfície da formulação, o que não ocorre com o K' .

Definido o modelo da cinética de liberação do 2,4-D em água, e determinada a constante de difusão para o sistema 2,4-D/lignina de bagaço-HCl, realizamos um estudo dos efeitos do tipo de lignina utilizada como matriz polimérica na cinética de liberação do 2,4-D. Os resultados revelaram que diferentes ligninas proporcionam diferentes velocidades de liberação de 2,4-D, conforme mostrado na figura 23.

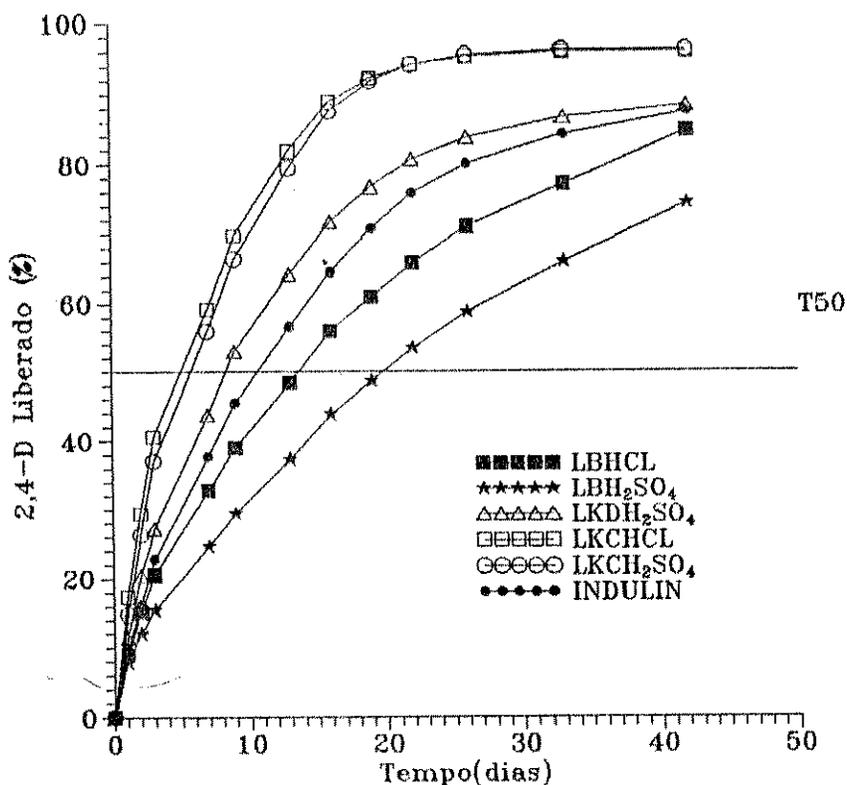


FIG.23 - Efeito de diferentes tipos de ligninas na taxa de liberação do 2,4-D para formulação de liberação controlada com 45% de ingrediente ativo.

LB HCl - lignina de bagaço precipitada com HCl

LB H₂SO₄ - lignina de bagaço precipitada com H₂SO₄

LKD H₂SO₄ - lignina kraft de eucalipto 14% em sólidos precipitada com H₂SO₄

LKC H₂SO₄ - lignina kraft de eucalipto 37% em sólidos precipitada com H₂SO₄

LKC HCl - lignina kraft de eucalipto 37% em sólidos precipitada com HCl

INDULIN - lignina kraft de Pinus

Os valores das constantes de difusão (tabela 13, p. 67) variaram para as formulações obtidas com as diferentes ligninas. A seqüência apresentada para a velocidade de liberação do 2,4-D foi: lignina kraft eucalipto > lignina Indulin > lignina de bagaço de cana.

Considerando esta proporcionalidade e os fatores inseridos em K' , responsáveis pelas barreiras oferecidas pela matriz à difusão do ingrediente ativo, adotamos K' como uma das variáveis para o modelo matemático de liberação do 2,4-D em água.

Confirmado o fato de que diferentes ligninas proporcionam diferentes velocidades de liberação, um estudo para correlacionar as características estruturais das ligninas e a constante de difusão foi realizado através de técnicas estatísticas.

- Regressão Linear

Os resultados da regressão linear dos valores dos K' versus teores de grupos funcionais e massa molecular ponderal média (\overline{Mw}) estão mostrados na tabela 11 e nas figuras 24 a 27.

Tab. 11 - Resultados da Regressão Linear

Características Estruturais	Equações Matemáticas	Coefficientes de Correlação	Teste F
% Metoxilas	S.S	S.S	4,6490
%Hidroxilas Totais	$K' = -4,1046 (\% \text{OH}_{\text{tot}}) + 68,3471$	0,8373	9,3848
%Hidroxilas Alifáticas	$K' = -2,2777 (\% \text{OH}_{\text{ali}}) + 37,1501$	0,9087	18,9427
%Hidroxilas Aromáticas	$K' = 4,4577 (\% \text{OH}_{\text{arn}}) + 0,9681$	0,9244	23,4822
% Carbonilas	S.S	S.S	1,3629
Massa Molecular	$K' = -0,026 (\text{MM}) + 25,9219$	0,8751	13,0761

S.S = sem significado

A regressão linear para os teores de carbonila e metoxilas não apresentaram significados estatísticos. Os resultados apresentados pelos testes F com 95% de

confiabilidade foram inferiores a 7,71, valor este requerido para quatro graus de liberdade. As demais características estruturais estudadas apresentaram valores significativos para o teste F.

Os testes F para o teor de OH total e para massa molecular resultam em 95% de confiabilidade, para os teores de OH aromático, 99% e para o OH alifático, aproximadamente 99%, pois o valor requerido pelo teste F para 99% de confiabilidade é de 21,20 para quatro graus de liberdade.

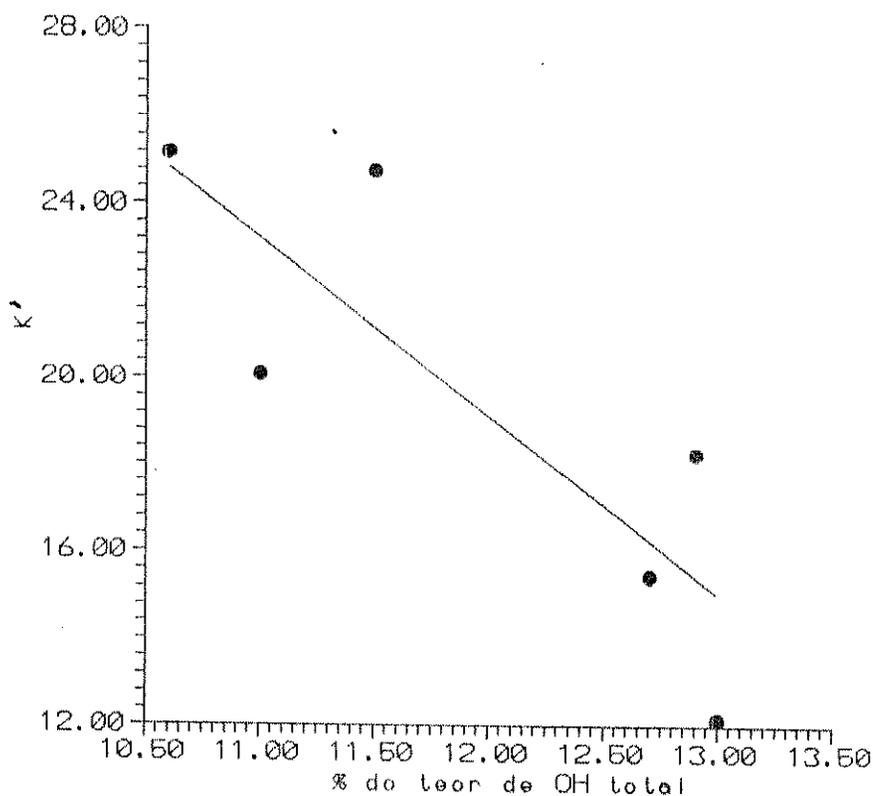


FIG.24 - Curva de correlação da constante de difusão (K') com o teor de hidroxilas totais, para as ligninas kraft de eucalipto, kraft de Pinus (Indulin) e bagaço de cana.

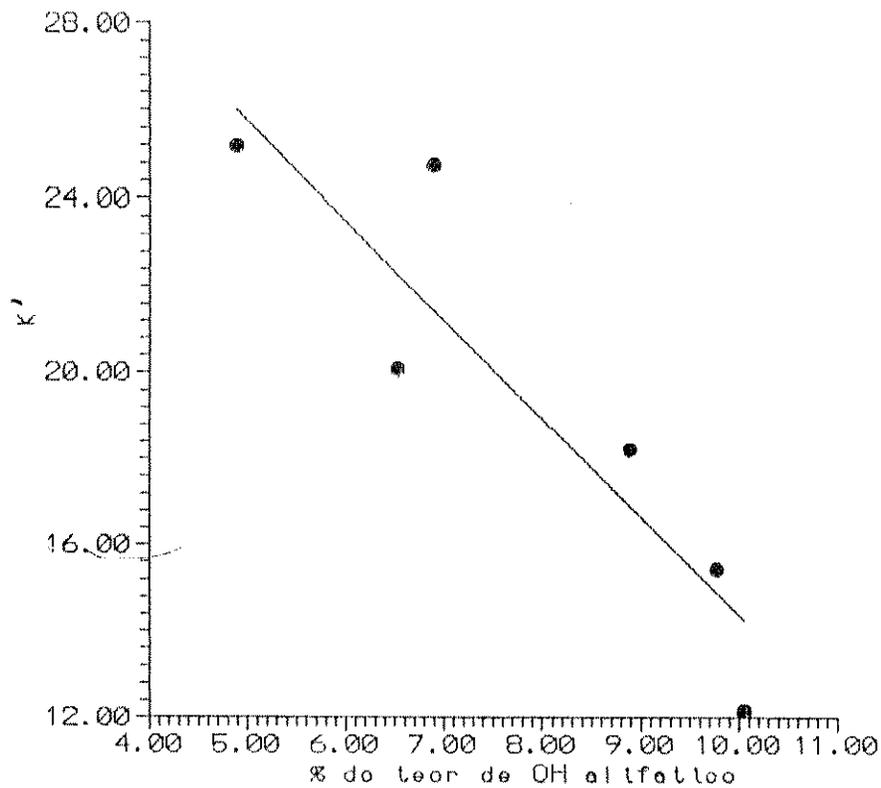


FIG.25 - Curva de correlação da constante de difusão (K') com o teor de hidroxilas alifáticas, para as ligninas kraft de eucalipto, kraft de Pinus (Indulin) e bagaço de cana.

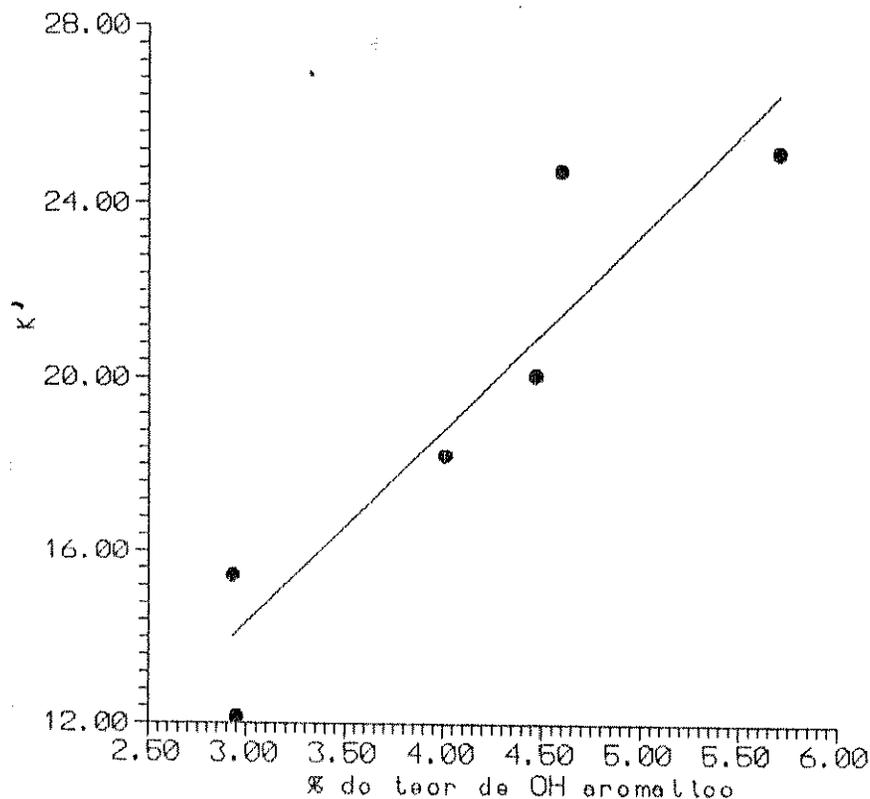


FIG.26 - Curva de correlação da constante de difusão (K') com o teor de hidroxilas aromáticas, para as ligninas kraft de eucalipto, kraft de Pinus (Indulin) e bagaço de cana.

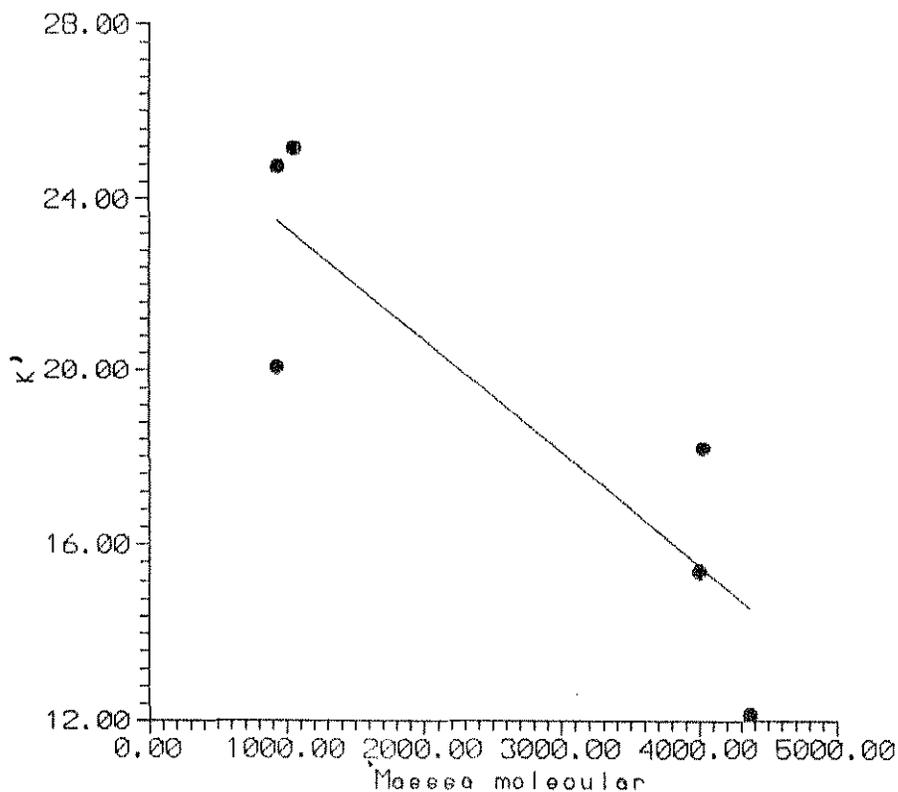


FIG.27 - Curva de correlação da constante de difusão (K') com a massa molecular, para as ligninas kraft de eucalipto, kraft de Pinus (Indulin) e bagaço de cana.

Um efeito antagônico entre o teor de hidroxilas alifáticas e aromáticas pode ser observado nas figuras 25 e 26. Maiores teores de hidroxilas alifáticas implicam menores valores de K' e conseqüentemente, menor velocidade de liberação do 2,4-D.

Um modelo matemático para prever a velocidade de liberação do 2,4-D, utilizando as características estruturais das ligninas, poderia ser mais significativo se essas características fossem correlacionadas num único modelo, em que seus efeitos sinérgicos estivessem presentes. Foi com esse objetivo que desenvolvemos o modelo matemático baseado na regressão de componentes principais.

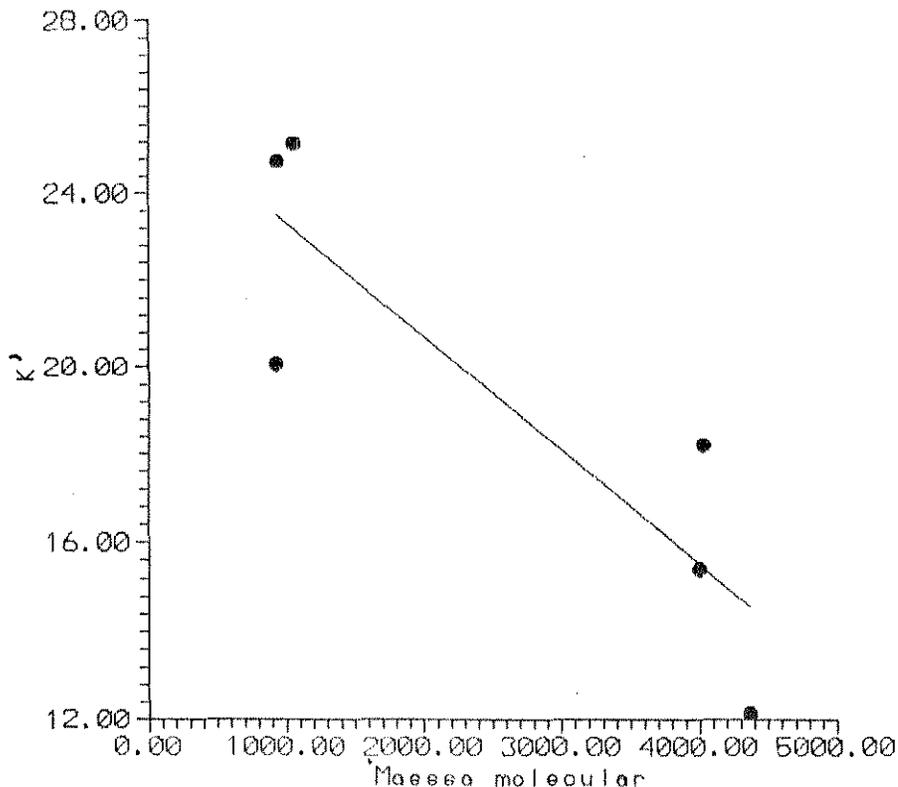


FIG.27 - Curva de correlação da constante de difusão (K') com a massa molecular, para as ligninas kraft de eucalipto, kraft de Pinus (Indulin) e bagaço de cana.

Um efeito antagônico entre o teor de hidroxilas alifáticas e aromáticas pode ser observado nas figuras 25 e 26. Maiores teores de hidroxilas alifáticas implicam menores valores de K' e conseqüentemente, menor velocidade de liberação do 2,4-D.

Um modelo matemático para prever a velocidade de liberação do 2,4-D, utilizando as características estruturais das ligninas, poderia ser mais significativo se essas características fossem correlacionadas num único modelo, em que seus efeitos sinérgicos estivessem presentes. Foi com esse objetivo que desenvolvemos o modelo matemático baseado na regressão de componentes principais.

O valor do teste F desta regressão (16,13), é superior ao valor requerido (7,71) para 95% de confiabilidade, quando se trabalha com 4 graus de liberdade.

O coeficiente de correlação 0,89 demonstrou o bom ajuste dos dados ao modelo. Isto também pode ser observado nos baixos valores dos desvios obtidos entre os dados experimentais da constante de difusão (K') e os dados estimados pelo modelo (tabela 13).

Tab.13- Valores das constantes de difusão

Amostras de Ligninas	Valores Experimentais de K'	Valores Estimados de K'	Desvio
Bagaço ppt com HCl	15,4	14,4	1,04
Bagaço ppt com H_2SO_4	12,1	15,0	- 2,90
Kraft licor 14% ppt com H_2SO_4	20,1	22,9	- 2,88
Kraft licor 37% ppt com HCl	25,2	24,3	0,89
Kraft licor 37% ppt com H_2SO_4	24,7	23,1	1,63
Indulin	18,2	16,0	2,22

Apesar do pequeno número de dados usados ser considerado pouco adequado à técnica empregada (R C P), o modelo obtido tem maior significado do que o modelo estimado pela regressão linear, pois envolve todos os dados estruturais das ligninas estudados no presente trabalho.

O modelo final obtido foi: $K' = 19,2967 + 4,6560 X$, onde X é igual ao "score" do primeiro componente principal calculado para cada amostra.

IV Conclusões

Três tipos de ligninas foram analisadas no presente trabalho: kraft de eucalipto proveniente do licor negro das indústrias de papel e celulose, kraft de Pinus (Indulin AT) e lignina de bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor. Essas ligninas foram caracterizadas quanto a análise elementar, teor de grupos funcionais, distribuição de massa molecular e características espectrais obtidas através de UV visível, FTIR e RMN¹H. Isso permitiu classificar a lignina kraft de eucalipto como do tipo siringil-guaiacil, a lignina kraft de Pinus como do tipo guaiacil e a lignina de bagaço como siringil-guaiacil-p-hidroxicumaril.

A partir das formulações de liberação controlada dessas ligninas e do herbicida 2,4-D, verificamos que a velocidade de liberação do 2,4-D diferiu segundo o tipo de lignina, e que o tempo para a liberação total do herbicida variou entre 15 e 40 dias. A velocidade de liberação obedeceu à seguinte ordem: formulação com lignina kraft de eucalipto > lignina kraft de Pinus > lignina de bagaço.

Um estudo desenvolvido para verificar qual o modelo cinético que melhor descreve o processo de liberação de 2,4-D em água evidenciou uma cinética de ordem 1/2, controlada por difusão. A partir das curvas de liberação de 2,4-D em água, foram calculadas as constantes de difusão do processo. Essas constantes apresentaram a seguinte ordem: lignina kraft de eucalipto > lignina kraft de Pinus > lignina de bagaço.

O desenvolvimento de um modelo matemático para correlacionar as características estruturais das ligninas com os valores da constante de difusão, apresentou um teste F superior ao mínimo necessário para 95% de confiabilidade e um coeficiente de correlação 0,89. Esse modelo matemático possibilitou constatar que quanto maiores os teores de hidroxilas totais e alifáticas e maior a massa molecular, menor a constante de difusão e, conseqüentemente, menor a velocidade de liberação do 2,4-D. No caso dos grupos funcionais hidroxilas

aromáticas, metoxilas e carbonilas, quanto maior o teor, maior a velocidade de liberação.

V Possibilidade de Trabalho Futuro

O número de dados utilizados no presente trabalho para obter o modelo matemático que correlaciona características estruturais das ligninas com a constante de difusão foi pequeno. Uma sugestão para trabalho futuro é aumentar o conjunto de dados de calibração desse modelo, através do uso de ligninas provenientes de diferentes origens e de diferentes processos de deslignificação, ou mesmo através da modificação das ligninas utilizadas no presente trabalho.

VI REFERÊNCIAS

ANDEF. 1984. Associação Nacional dos Defensivos Agrícolas, Relatório Anual.

ANDEF. 1989. Associação Nacional dos Defensivos Agrícolas, Relatório Anual.

ASTM. 1952. D.271-48. Standard Methods, Laboratory Sampling and Analysis of Coal and Coke. p. 805- 819.

ASTM. 1966. D.110656, Standard Test Method for Lignin p. 396.

Atkins, P.W. (ed) 1990. Physical Chemistry, Oxford University Press, Oxford, p. 748-776.

Barnett, C., Loferski, K. e Wartman, C. 1982 (ed). Experimental Procedures Routinely Applied in the Wood Chemistry Laboratory. Department of Forest Products, Madison, U.S.A.

Beebe, K.R. e Kowalski, B.R. 1987. An Introduction to Multivariate Calibration and Analysis. Analytical Chemistry 59: 1997-1017.

Bruns, R.E., Barros Neto, B. e Sacarminio, I.S. (eds). Otimização e Planejamento de Experimentos: Uma Introdução à Quimiometria, Editora UNICAMP, SP (no prelo).

Chase, A. e Wilkins, R.M. 1987. The Use of Lignins in Polymeric Controlled Release Systems, em Wood and Cellulosics: Industrial Utilization, Biotechnology, Structure and Properties (J.F.Kennedy, G.O. Phillips, P.A. Willians, ed.), West Sussex, Ellis Horwood, p. 385-391.

- Cho, C.S. , Park, K.P. , Lee, K.C. e Kale, D.D. 1990. Controlled Release of 2,4-D (2,4-Diclorophenoxyacetic Acid) from the Complex of Rice Husk Lignin and 2,4-D. Indian Journal of Technology 28: 24-26.
- Chum, H.L. , Johnson, D.K. , Tucker, M.P. e Himmel, M.E. 1987. Some Aspects of Lignin Characterization by High Performance Size Exclusion Chromatography Using Styrene Divinylbenzene Copolymer Gels. Holzforschung 41: 97-108.
- Cotrim, A.R. , Souza, J.A. , Ferraz, A. , Silva, F.T. e Wilkins, R. 1993. The Influence of Diferent Lignins on the Controlled-Release of 2,4-D and Ametrin Herbicides. Third Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and Other Wood Components, Belo Horizonte, M.G., Brasil, Programme and Abstracts, p.98.
- Dellicolli, H.T. 1977. Controlled Release of Pesticides from Kraft Lignin Carriers, em Controlled Release Pesticides (Herbert. B. Cher, ed), American Chemical Society, Washington, p. 84-93.
- Faix, O. 1991. Classification of Lignins from Different Botanical Origins by FT-IR Spectroscopy. Holzforschung 45: 21-27.
- Fengel, D. e Wegener, G. 1989a. Wood-Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter, New York, p. 132-181.
- Fengel, D. e Wegener, G. 1989b. Wood-Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter, New York, p. 304-318.
- Fengel, D. e Wegener, G. 1989c. Wood-Chemistry, Ultrastruture, Reactions. Walter de Gruyter, New York, p. 167-174.
- Fengel, D. e Wegener, G. 1989d. Wood-Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter, New York, p. 526-566.
- Flaig, W. 1974. Slow Releasing Nitrogen Fertiliser from the Waste Product, Lignin Sulfonates. Chemistry and Industry 12, p. 553-554.

- Gierer, J. e Lenz, B. 1965. Reaction of Lignin During Sulphate Cooking: Part 6: Formation of 1,2- glicol Grups in Milled Wood Lignin on Treatment with 2N Sodiun Hydroxide at 170°C. Svensk Papperstiding 68: 334-338.
- Goldshmid, O. 1977. "Ultraviolet Spectra" em Lignin-Ocorrencia, Formation, Structure and Reaction (K.V.Sarkanen e L.H.Ludwid. ed), Willey/ Inter Science, New York, p. 241-266.
- Graham, R.C. (ed) 1993. Data Analysis for the Chemical Sciences: A Guide to Statistical Techniques. VCH Publishers, New York, p. 305-380.
- Lenz, B.L. 1968. Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy to Characterization of Lignin. Tappi 51 (11): 511-519.
- Lewis, D.H. e Cowsar, D.R. 1977. Principles of Controlled Release Pesticides, American Chemical Society, Washington (ACS Symposium Series, 53) p. 1-16.
- Mansor, O.Y., Nagaty, A. e Nagieb, Z.A. 1984. Structure of Alkali Lignins Fractionated from Ricinus Communis and Bagasse. 1. Chemical Constituents. Journal of Macromolecular Science Chemistry A 21: 353-364.
- Moore, W.J. (ed) 1976. Físico-Química. Edgard Blücher LTDA, São Paulo, p. 295-383.
- Morck, R., Reimann, A. e Kringstad, K.P. 1988. Fractionation of Kraft lignin by Successive Extraction with Organic Solvents III: Fractionation of Kraft Lignin from Birch. Holzforschung 42: 111-116.
- Olivares, M., Guzmán, J.A., Amadei, B., Natho, A. e Ibanez, I. 1987. Apuntes de Ingeniería 30: 21-42.
- Riggle, B.D. e Penner, D. 1988. Controlled Release of Three Herbicides with the Kraft Lignin PC 940C. Weed Science 36: 131-136.

- Sarkanen, K. e Schuerch, C. 1955. Conductometric Determination of Phenolic Groups in Mixtures Such as Isolated Lignins. Analytical Chemistry 27: 1245-2350.
- Schwartz, J.B., Simonelli, A.P. e Higuchi, W.I. 1968. Drug Release from Wax Matrices I: Analysis of Data with First-Order Kinetics and with the Diffusion-Controlled Model. Journal of Pharmaceutical Sciences 57: 274-277.
- Seaman, D. 1990. Trends in the Formulation of Pesticides - An Overview. Pesticide Science 29: 437-449
- Silva, F.T., Moraes, G.J. e Moura, R.M.B. 1990. Separation and Integral Use of Sugar Cane Bagasse. Proc. International Conference on Biomass for Energy and Industry 2: 999-1004.
- Silva, F.T. e Wilkins, R.M. 1992. Use of Lignins as Support for Herbicides in Controlled Release Formulations. Proc. Second Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and Others Wood Components 3: 165-172.
- Sousa, M.F.B., Schuchardt, U. e Rodrigues, J.A.R. 1986. Separação e Identificação dos Constituintes do Bagaço de Cana-de-Açúcar pelo Processo "Organosolv". Ciência e Cultura 38: 181-188.
- Wexler, A.S. 1964. Characterization of Lignosulfonates by Ultraviolet Spectrometry: Direct and Difference Spectrograms. Analytical Chemistry 36: 213-221.
- Wilkins, R.M. 1983. Controlled Release - Present and Future. Proc. International Congress of Plant Protection, Brighton, p. 554-559.
- Wilkins, R.M. 1988. Controlled Pesticide Availability in Soil Environments em Methodological Aspects of the Study of Pesticide Behaviour in Soil (P.Jamet ed) INRA, Versailles, p.57-62.
- Wilkins, R.M. 1990 (ed) , Biodegradable Polymer Methods, em Controlled Delivery of Crop - Protection Agents, Taylor & Francis, London, 149-165.

- Wilkins, R.M. e Cotterill, J.V. 1993. Evaluation of Controlled Release Pesticide Granules Using a Flow-Through Technique. Proc. Intern. Symp. Control. Rel Bioact. Mater 20, Controlled Release Society, Inc.
- WHO. 1984. 2,4-Dichloro-Phenoxyacetic Acid (2,4-D). World Health Organization. Geneva, (Environmental Health Criteria 29) 151 p.
- WHO. 1989. 2,4-Dichloro-Phenoxyacetic Acid (2,4-D) - Environmental Aspects. World Health Organization, Geneva, (Environmental Health Criteria 84) 92 p.
- Zeoli, L.T. e Kydonieus, A.F. 1983. Physical Methods of Controlled Release em Controlled Release - Technology-Bioengineering Aspects (K.G. Das, ed), John Wiley & Sons, New York, p. 61-120.
- Zweig, G. 1983. Environmental Aspects of Controlled - Release Pesticides em Controlled Release - Technology - Bioengineering Aspects (K.G. Das, ed), John Wiley & Sons, New York. p. 180-193.

APÊNDICE I - Espectros e figuras utilizadas para o cálculo de propriedades físicas e químicas das ligninas.

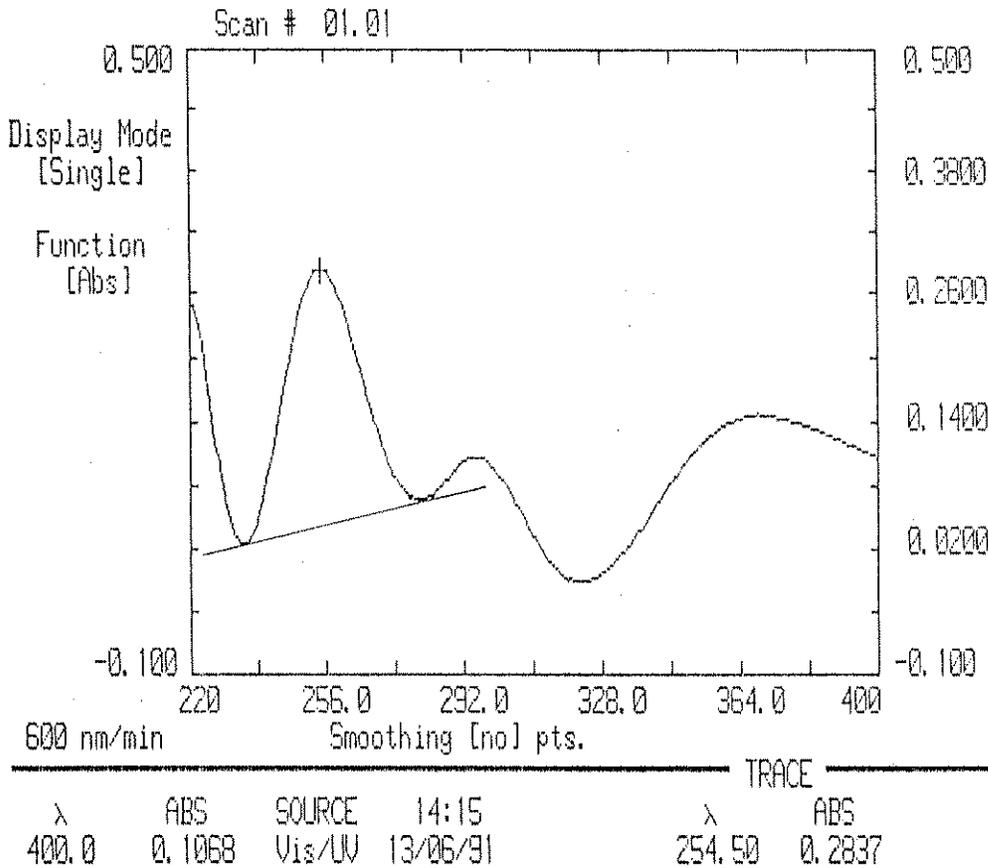


FIG. 28 - Espectro UV diferencial da lignina de bagaço precipitada com HCl, concentração 0,0235 g/l em dioxano/ H₂O 54,6%.

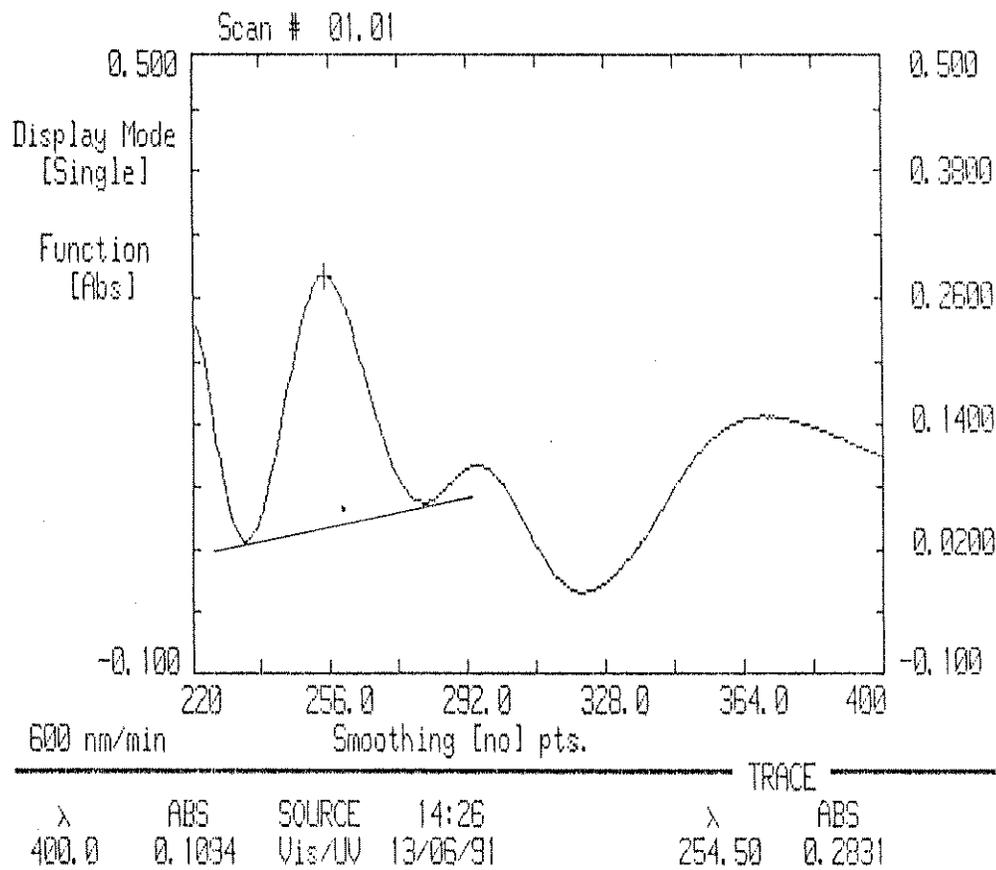


FIG. 29 - Espectro UV diferencial da lignina de bagaço precipitada com H_2SO_4 , concentração 0,0235 g/l em dioxano/ H_2O 54,6%.

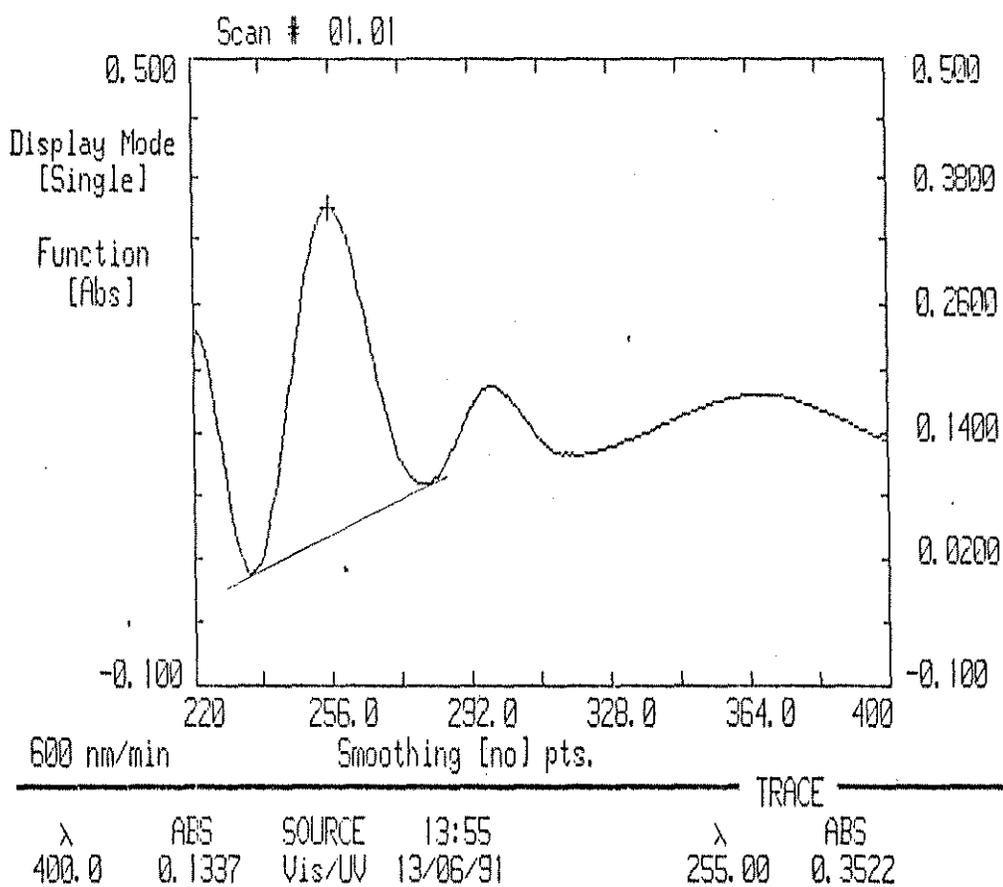


FIG. 30 - Espectro UV diferencial da lignina kraft de eucalipto 14% precipitada com H_2SO_4 , concentração 0,0235 g/l em dioxano/ H_2O 54,6%.

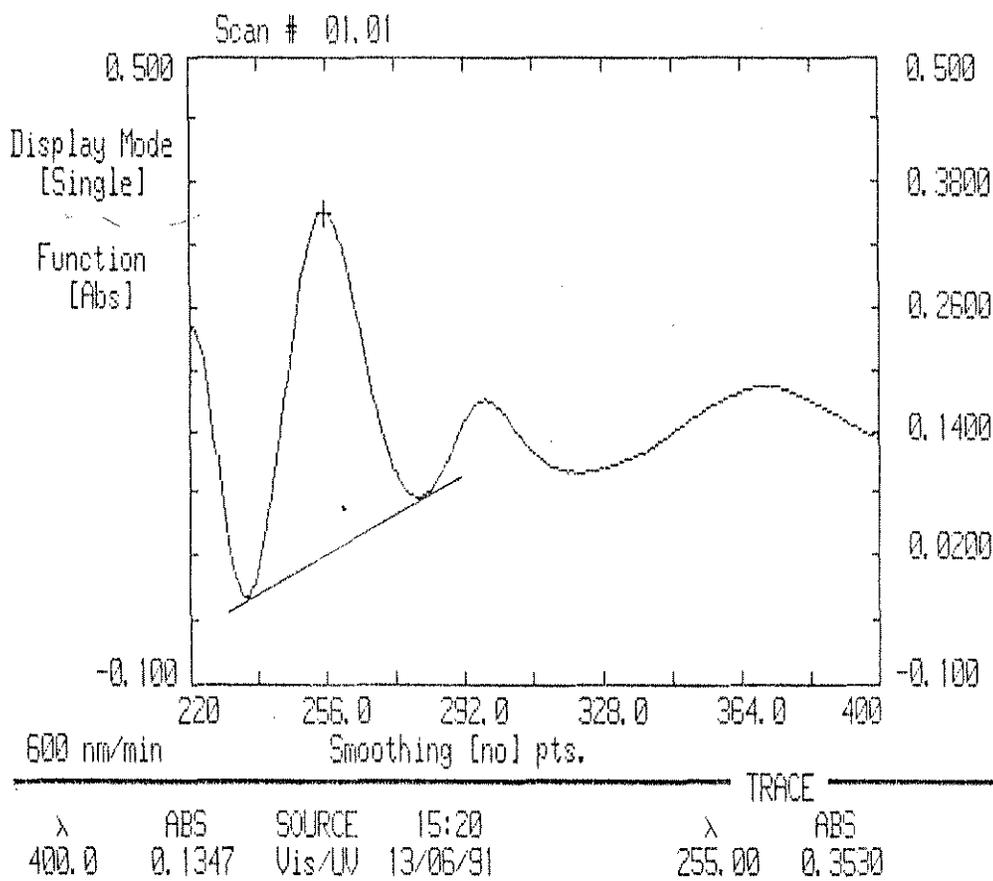


FIG. 31 - Espectro UV diferencial da lignina kraft de eucalipto 37% precipitada com H_2SO_4 , concentração 0,0235 g/l em dioxano/ H_2O 54,6%.

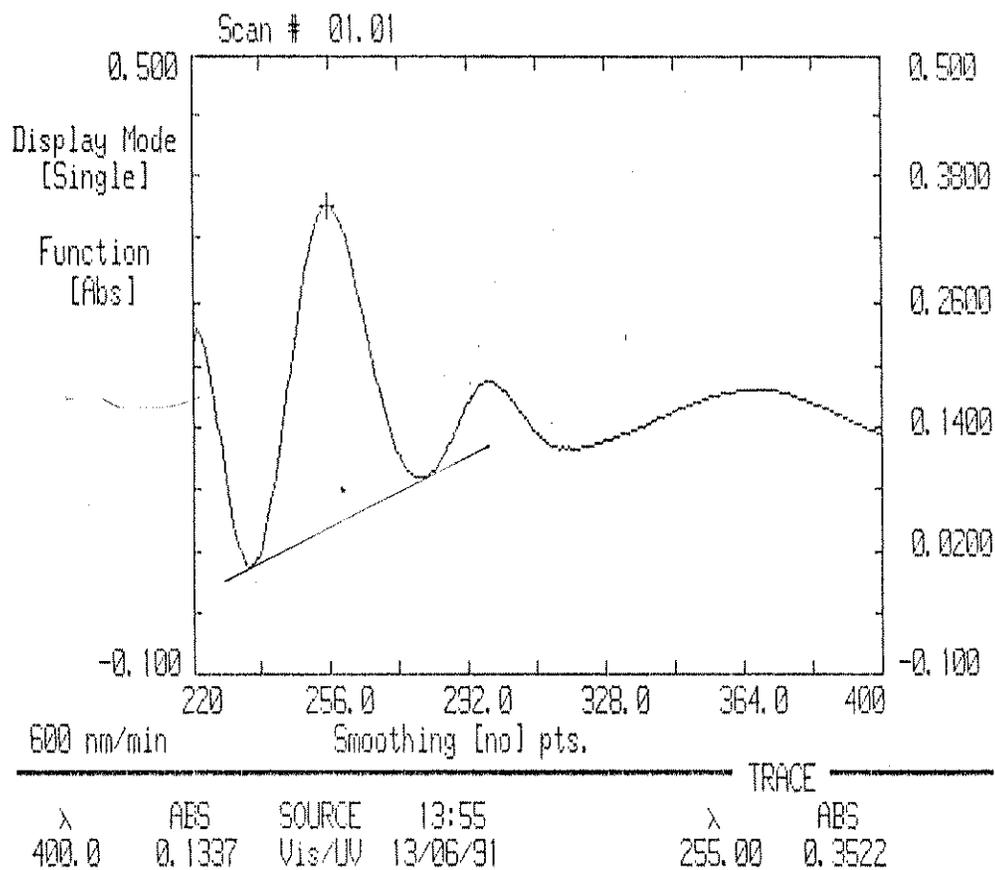


FIG. 32 - Espectro UV diferencial da lignina kraft de eucalipto 37% precipitada com HCl, concentração 0,0235 g/l em dioxano/ H₂O 54,6%.

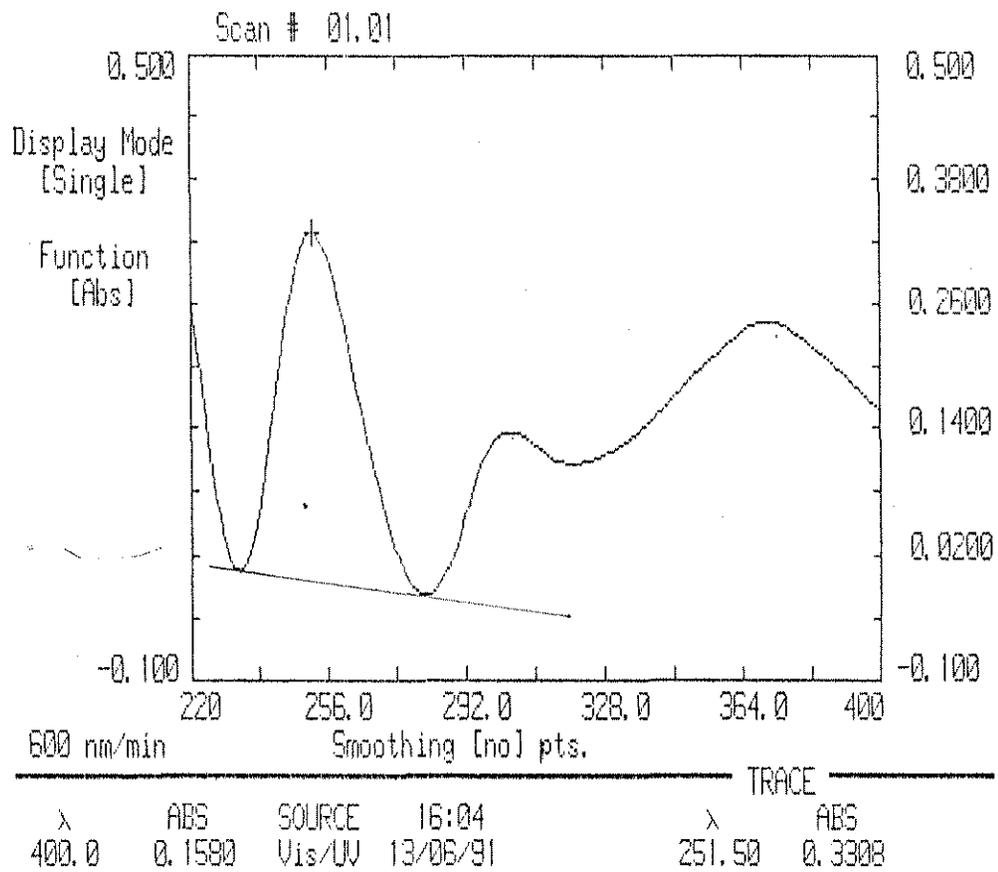


FIG. 33 - Espectro UV diferencial da lignina kraft de Pinus, concentração 0,0235 g/l em dioxano/ H₂O 54,6%.

DETERMINAÇÃO DE CARBONILA EM LIGNINA BC HCl 2

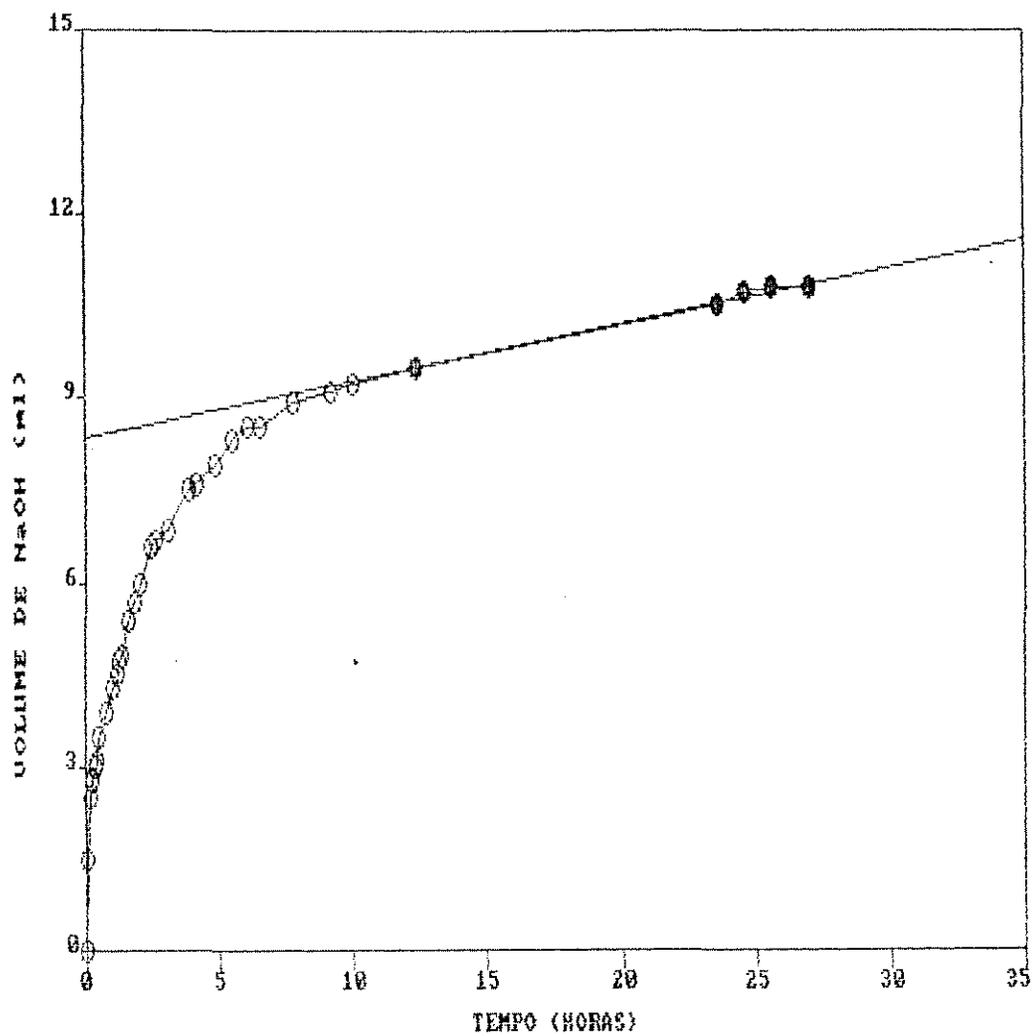


FIG. 34- Curva titulométrica da determinação do teor de carbonila para a lignina de bagaço precipitada com HCl.

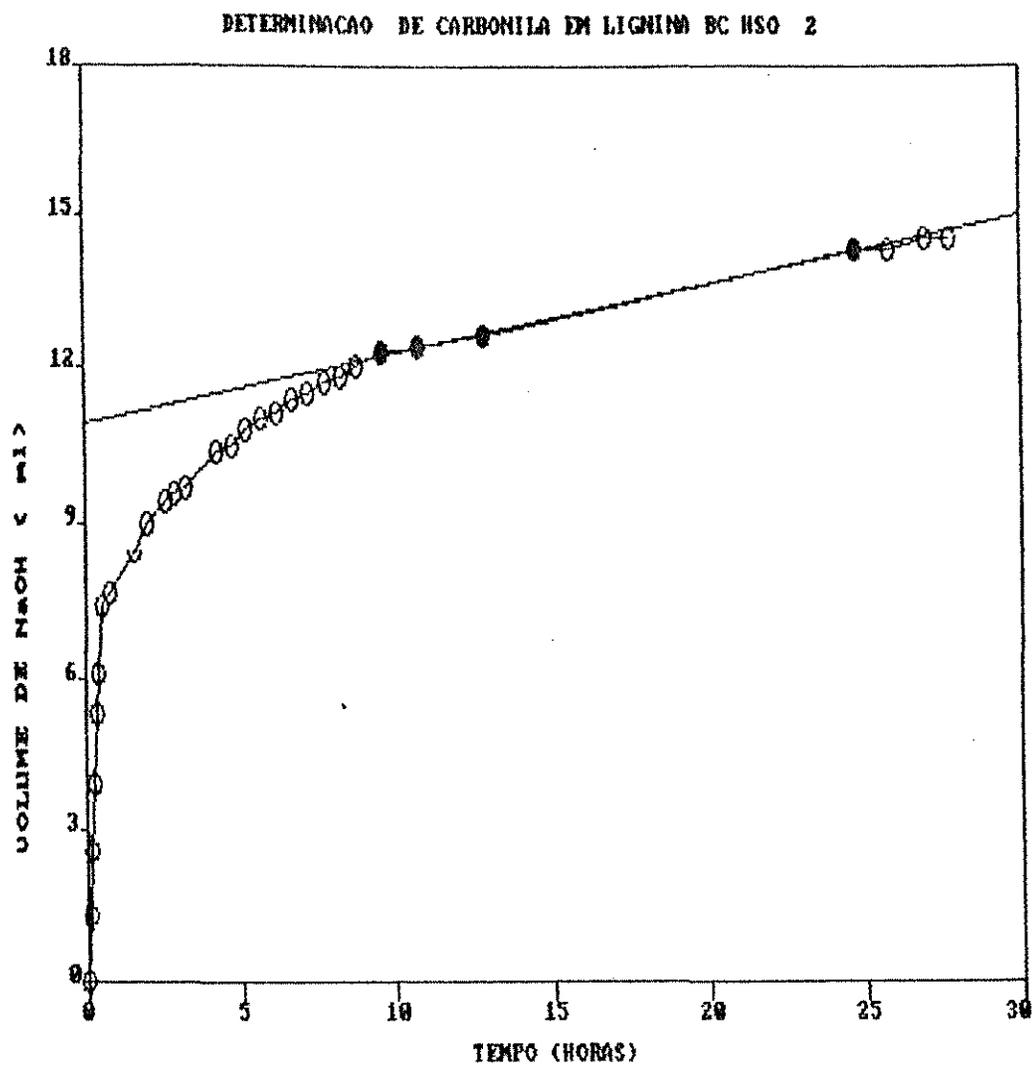


FIG. 35- Curva titulométrica da determinação do teor de carbonila para a lignina de bagaço precipitada com H_2SO_4 .

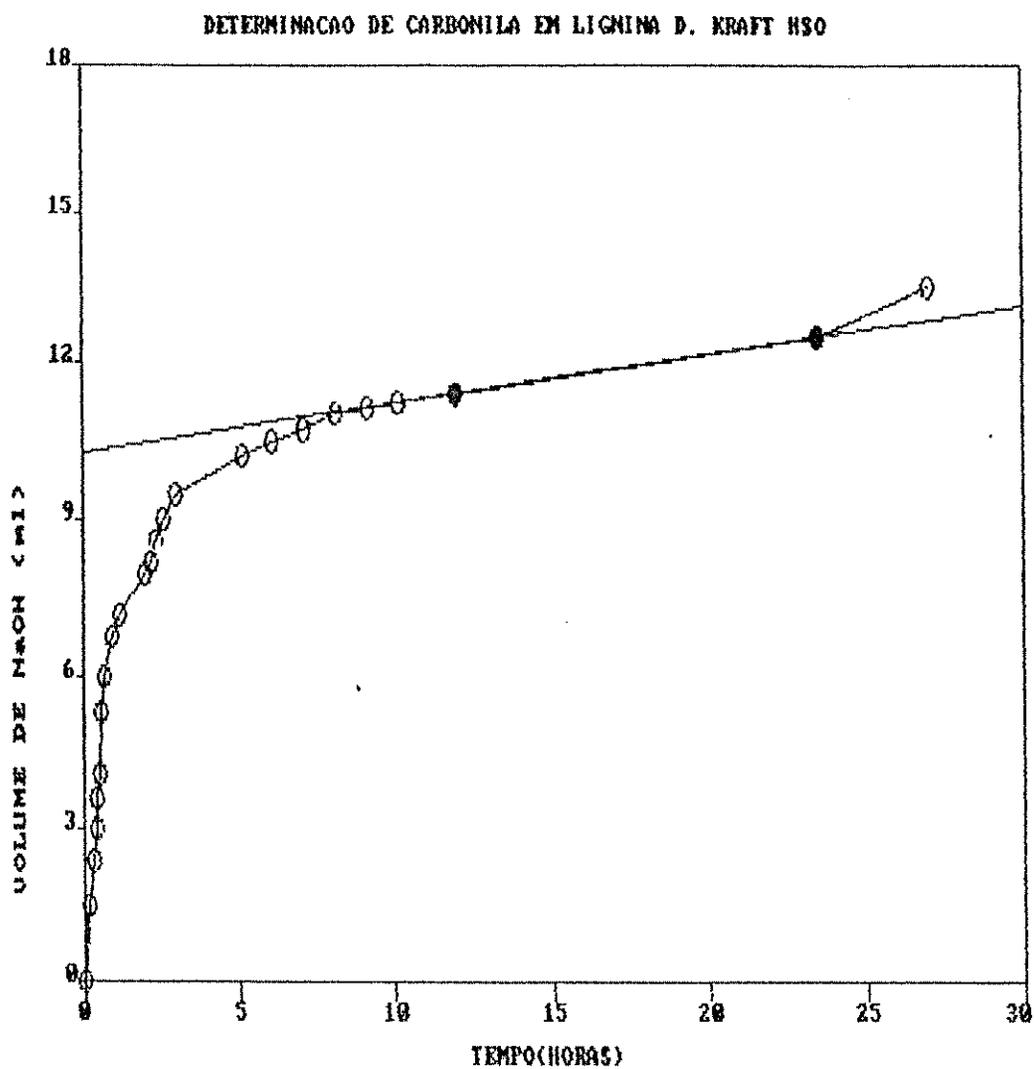


FIG. 36- Curva titulométrica da determinação do teor de carbonila para a lignina kraft eucalipto (14% de sólidos) precipitada com HCl.

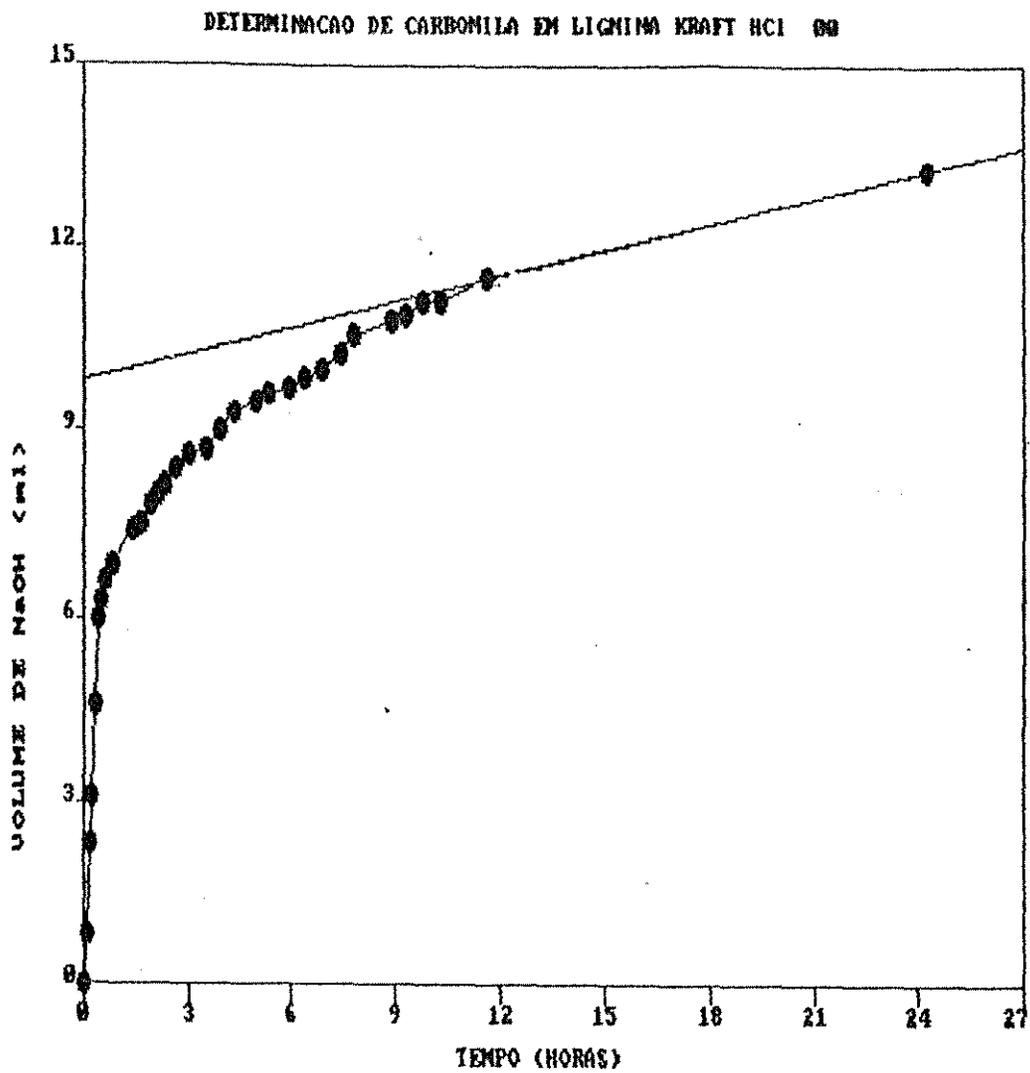


FIG. 37- Curva titulométrica da determinação do teor de carbonila para a lignina kraft eucalipto (37% de sólidos) precipitada com HCl.

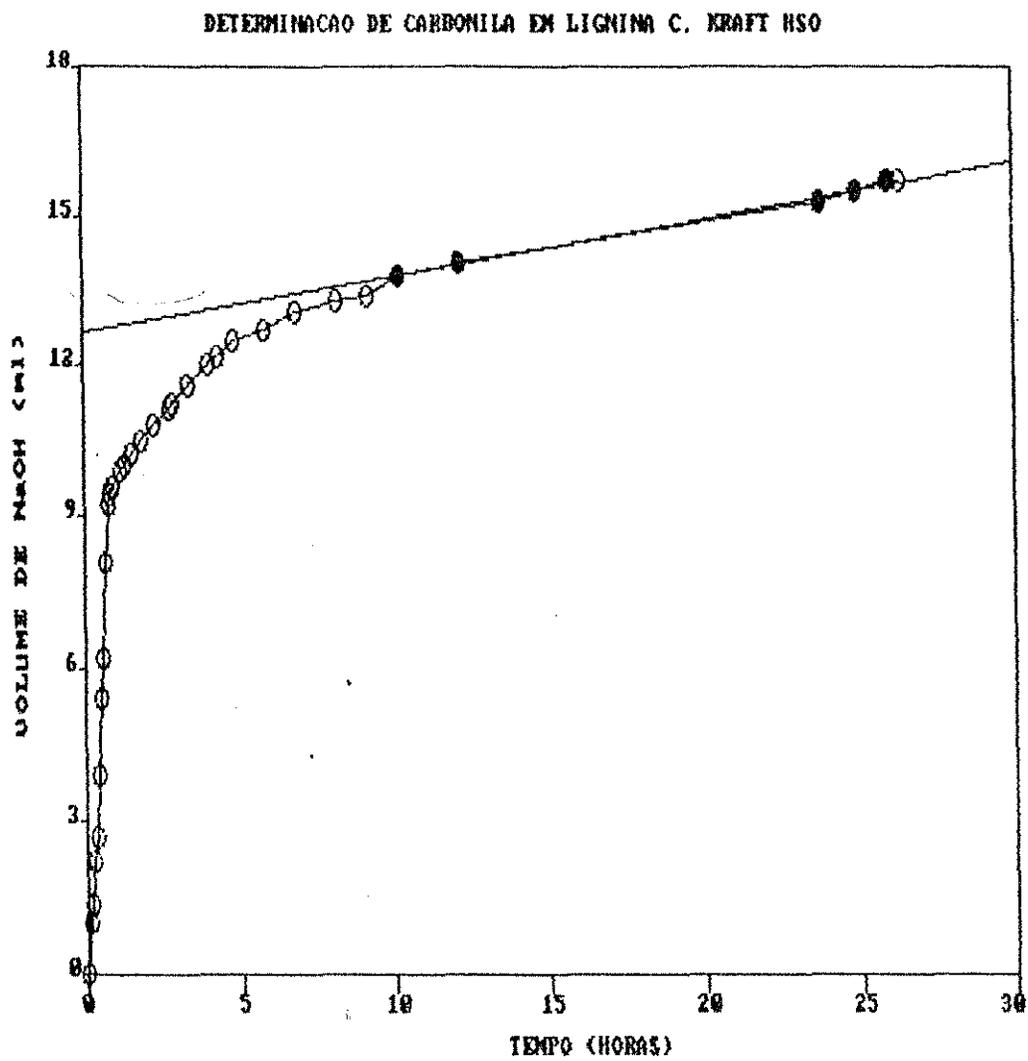


FIG. 38- Curva titulométrica da determinação do teor de carbonila para a lignina kraft de eucalipto (37% de sólidos) precipitada com H_2SO_4 .

DETERMINAÇÃO DE CARBONILAS EM INDULIN (1)

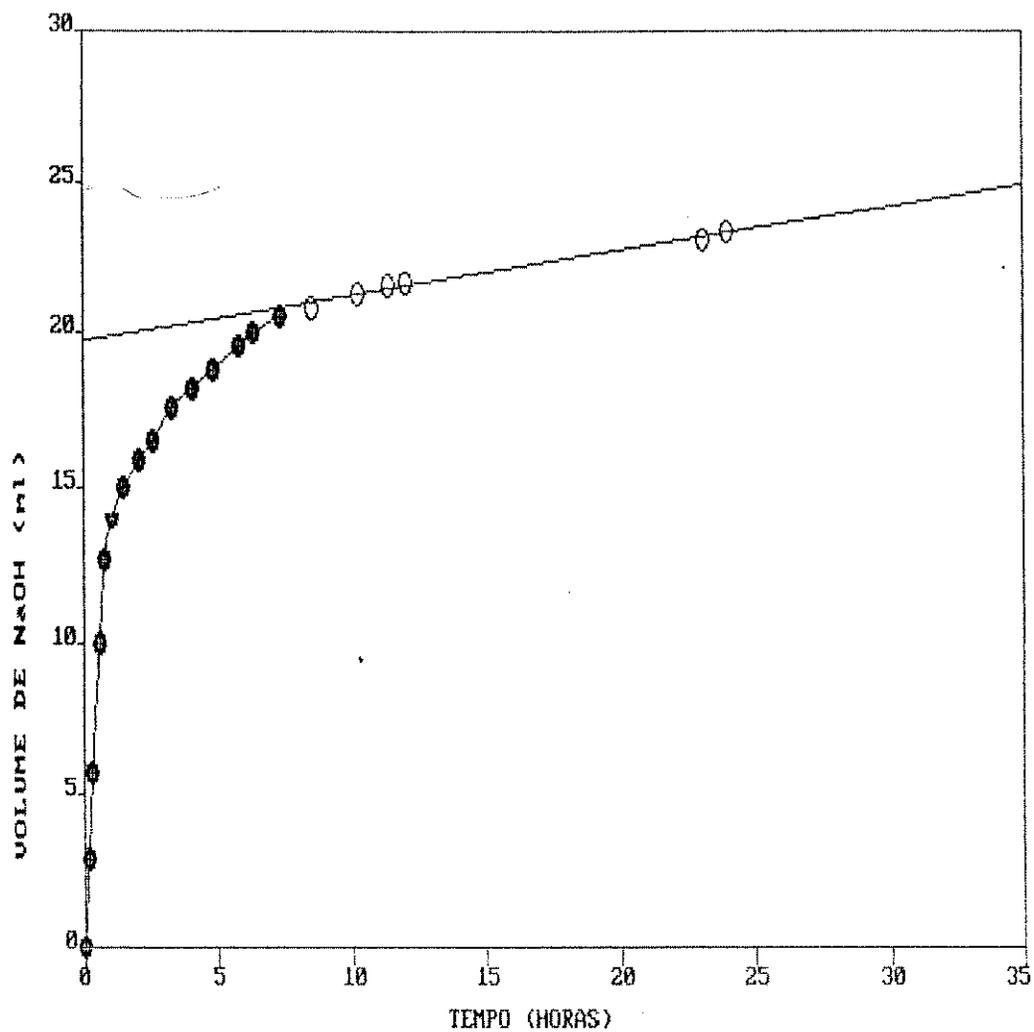
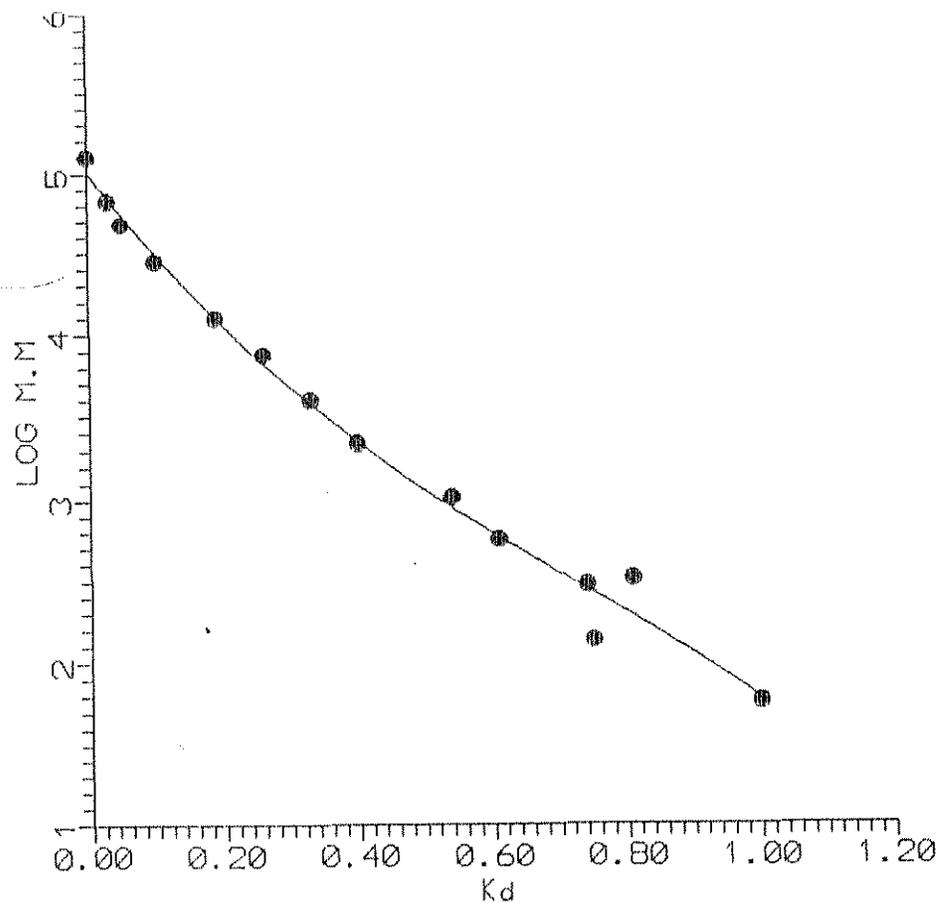


FIG. 39- Curva titulométrica da determinação do teor de carbonila para a lignina kraft de Pinus.



POLINOMIAL - 3
 equacao: $y = 5,01133 - 5,49831x + 4,14399x^2 - 1,86733x^3$

FIG.40 - Curva de calibração para HPSEC utilizando poliestireno, compostos modelo de lignina e acetona em THF.

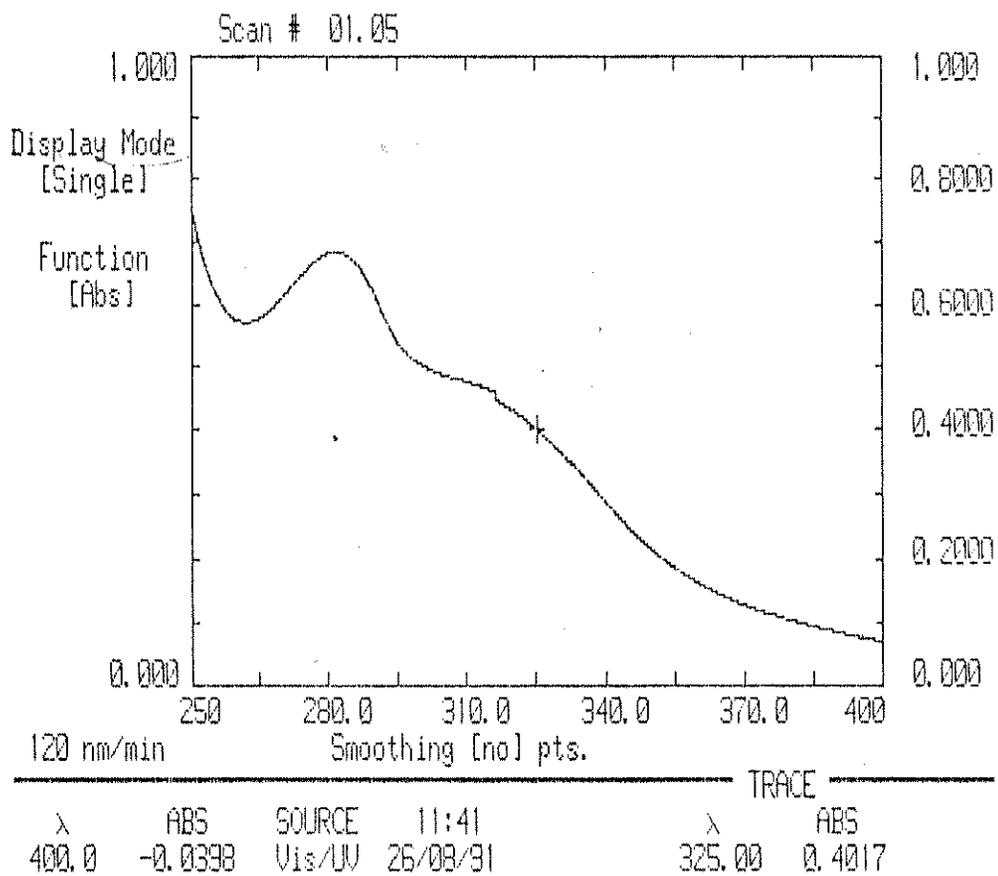


FIG. 41 - Espectro UV da lignina de bagaço precipitada com HCl concentração 0,40 g/l em dioxano /H₂O 54,8%.

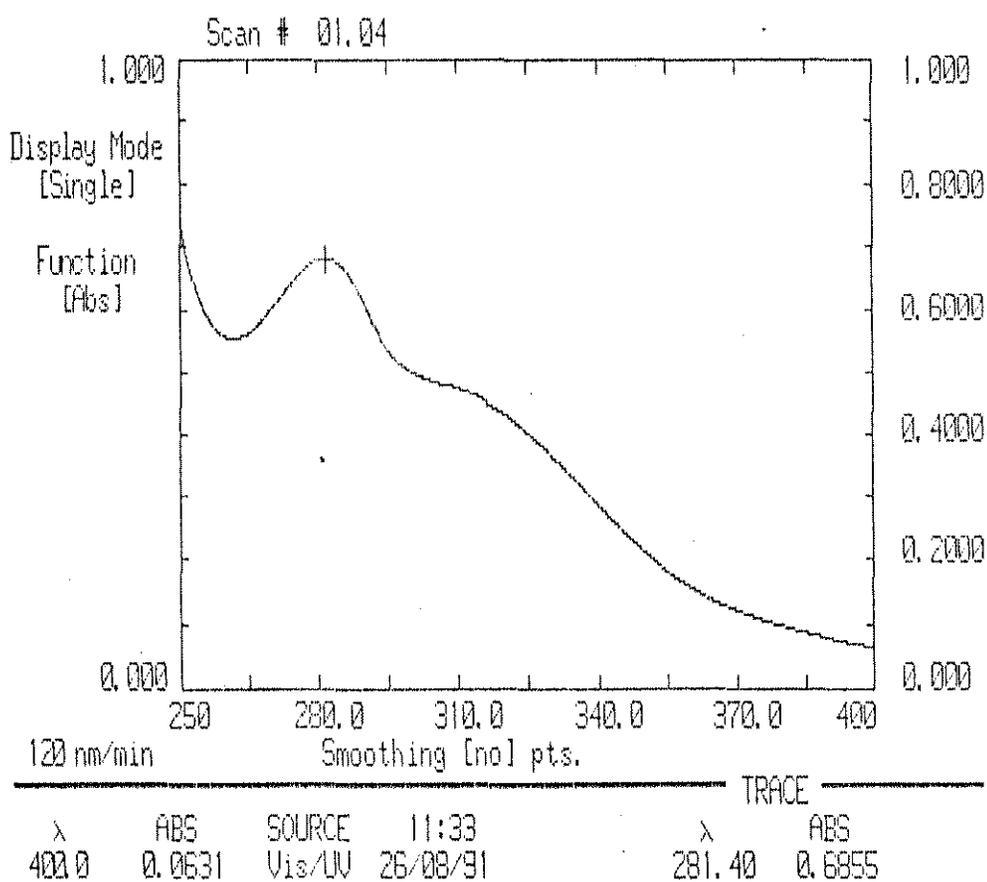


FIG. 42 - Espectro UV da lignina de bagaço precipitada com H_2SO_4 , concentração 0,40 g/l em dioxano/ H_2O 54,6%.

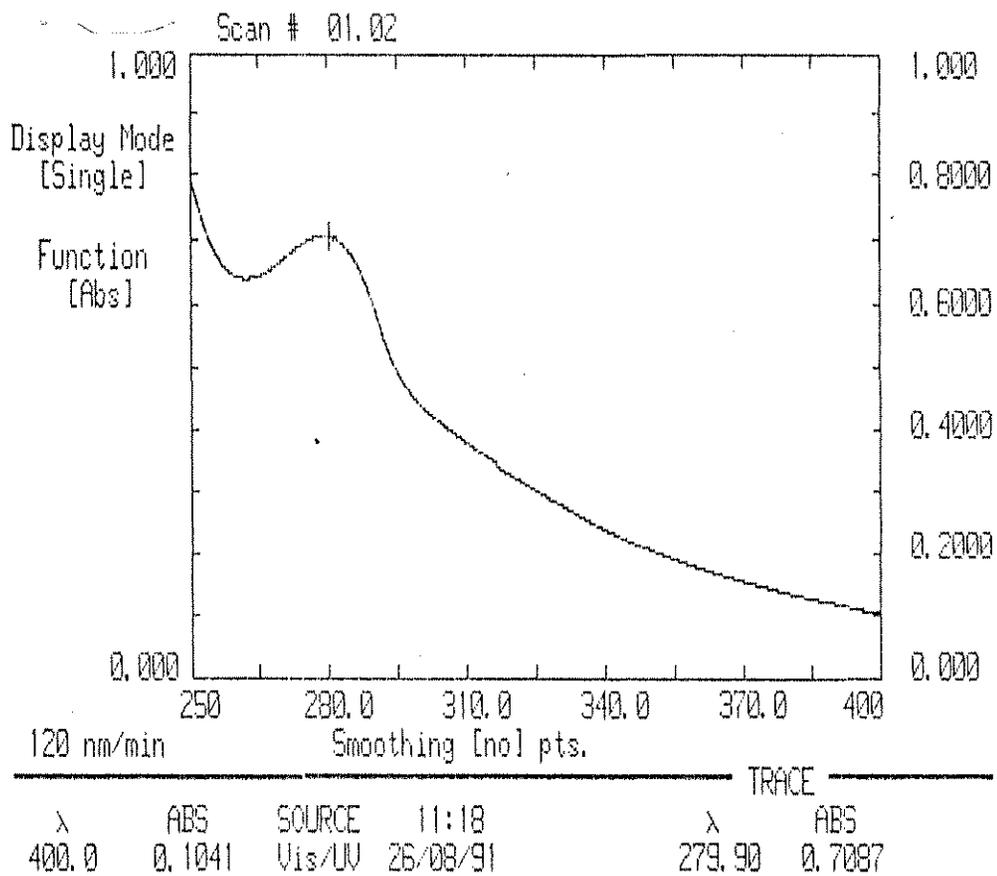


FIG. 43 - Espectro UV da lignina kraft de eucalipto 37% precipitada com HCl, concentração 0,40 g/l em dioxano/H₂O 54,6%.

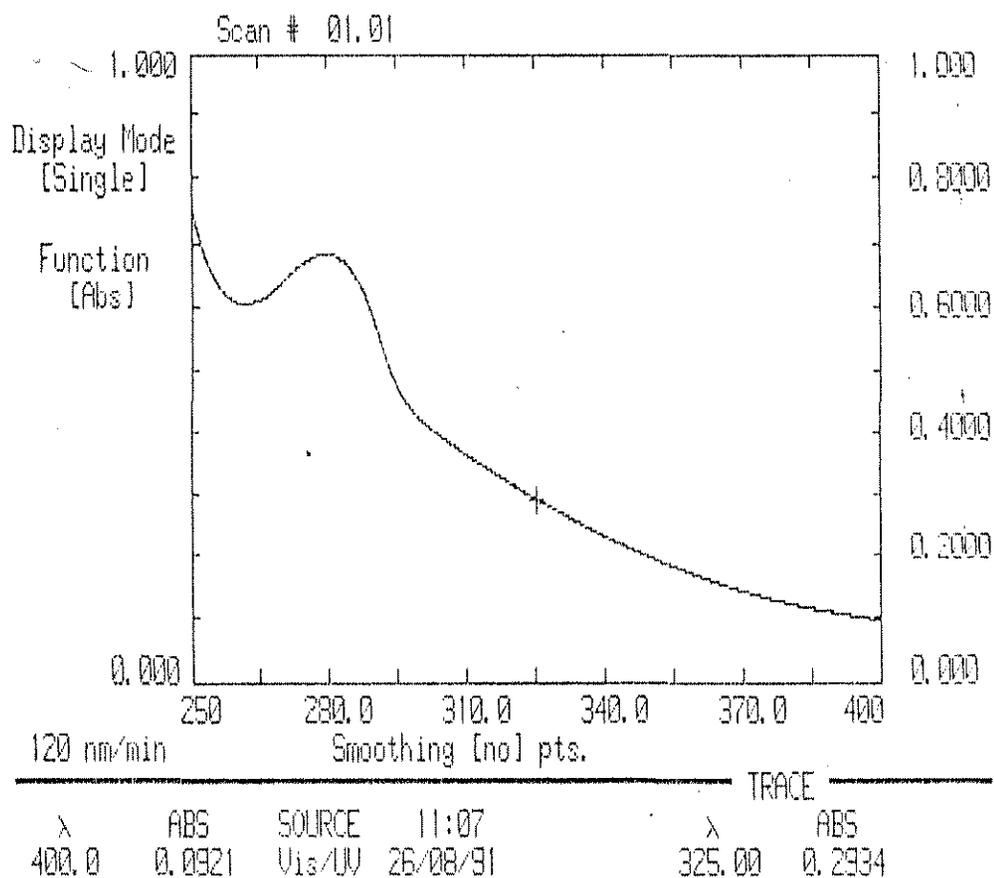


FIG. 44 - Espectro UV da lignina kraft de eucalipto 37% precipitada com H_2SO_4 , concentração 0,40 g/l em dioxano H_2O 54,6%.

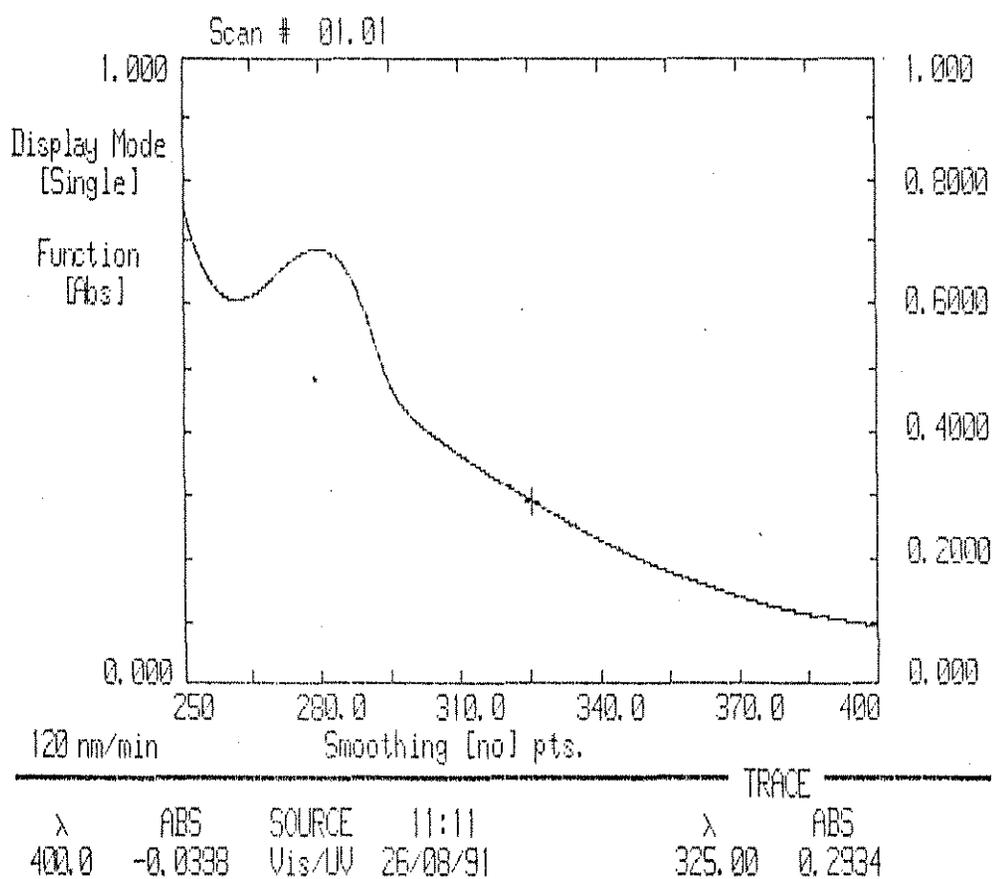


FIG. 45 - Espectro UV da lignina kraft de eucalipto 14% precipitada com H_2SO_4 , concentração 0,40 g/l em dioxano H_2O 54,6%

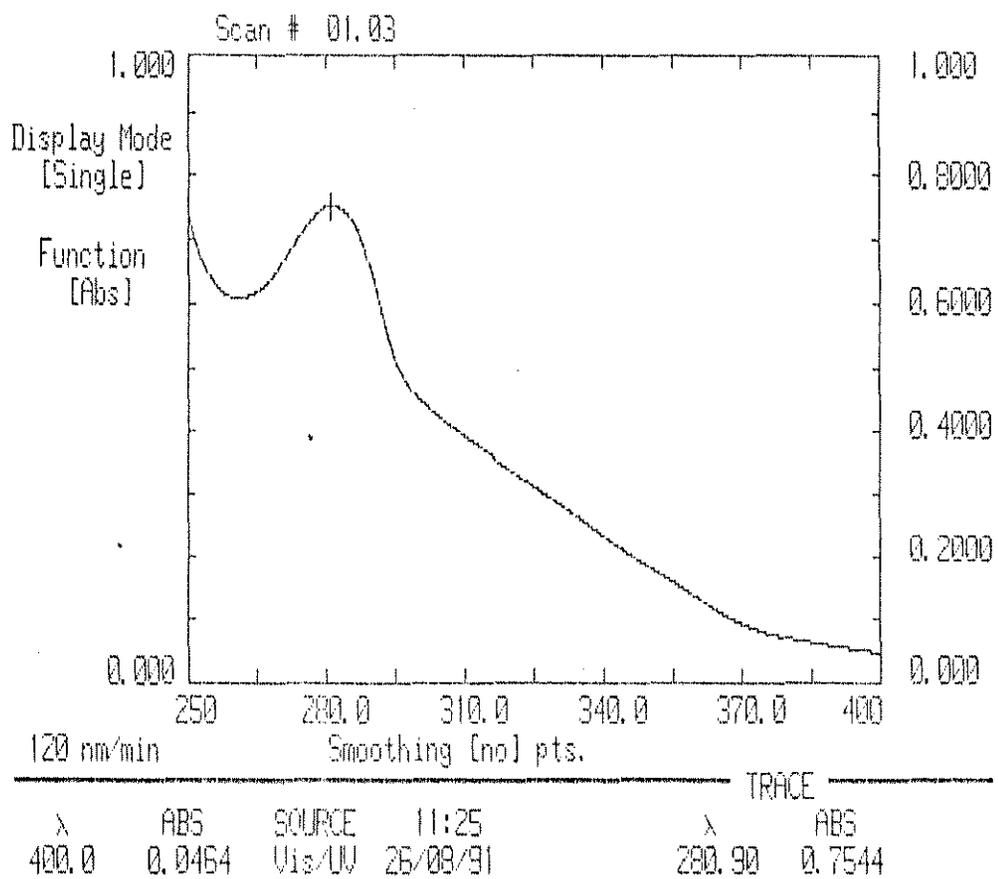


FIG. 46 - Espectro UV da lignina Indulin, concentração 0,40 g/l em dioxano H₂O 54,6%.

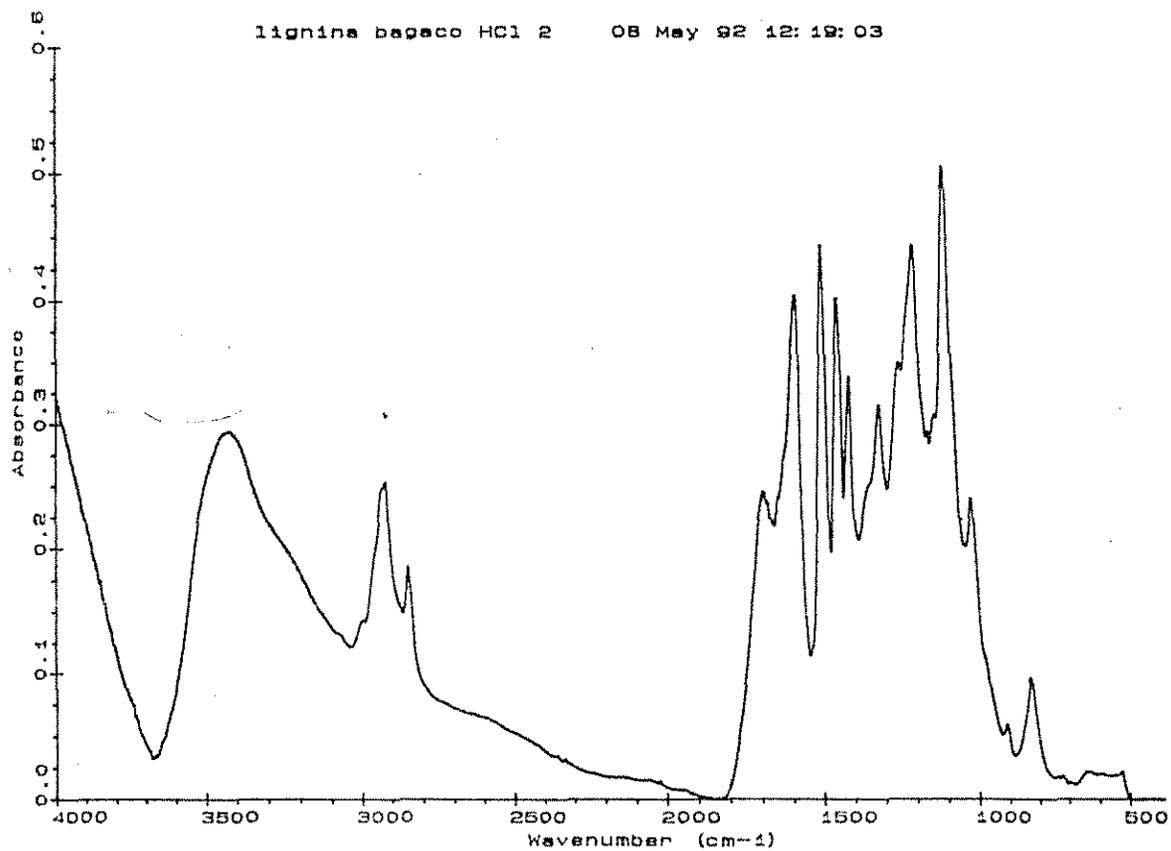


FIG. 47 - Espectro FTIR da lignina de bagaço precipitada com HCl, 0,5% de concentração, pastilhas de KBr.

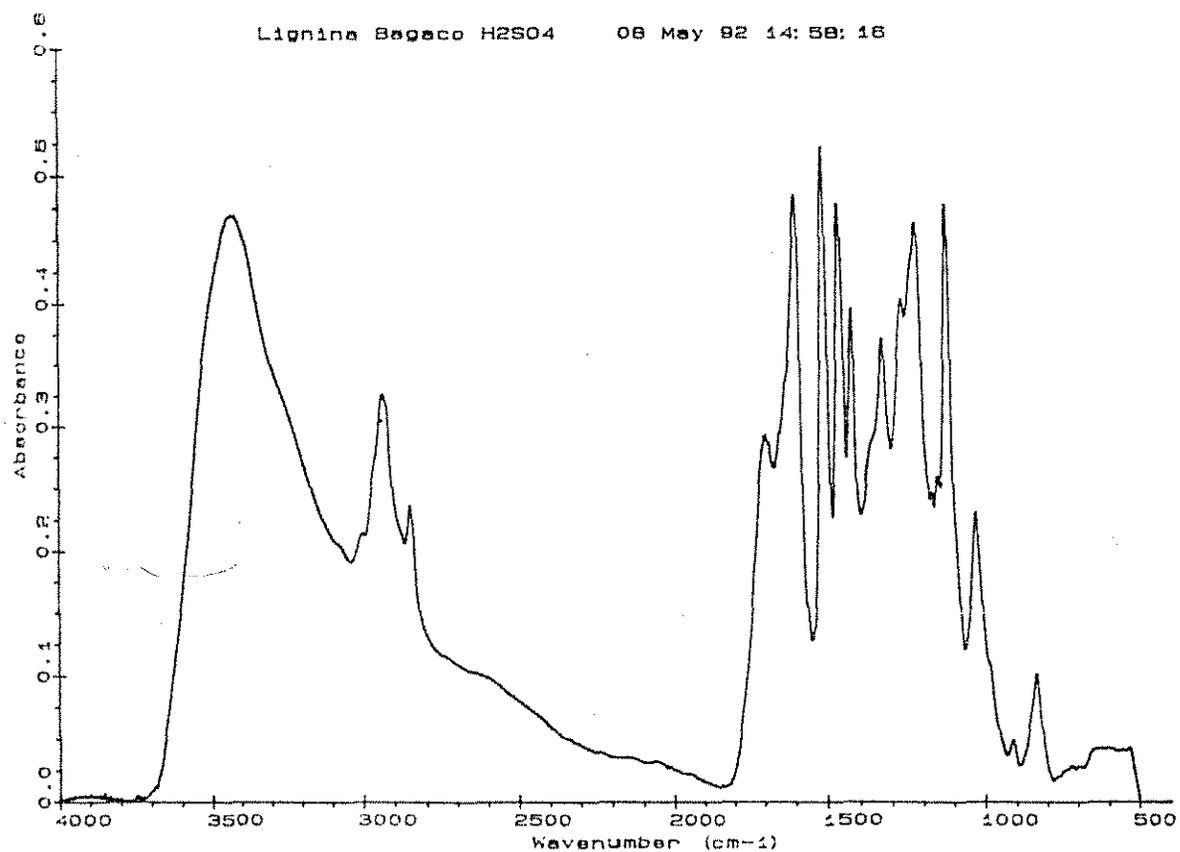


FIG. 48 - Espectro FTIR da lignina de babaço precipitada com H_2SO_4 , 0,5% de concentração, pastilhas de KBr .

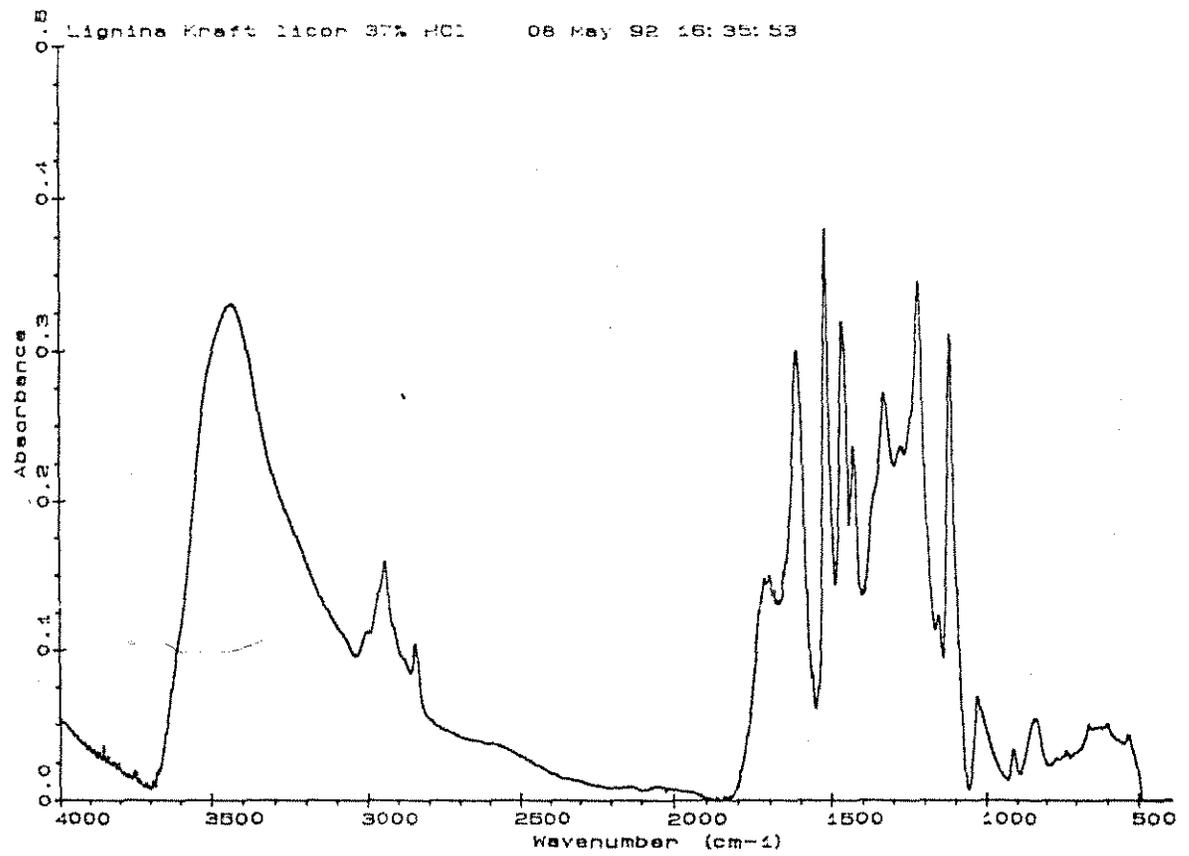


FIG. 49 - Espectro FTIR da lignina kraft de eucalipto 37% precipitada com HCl, 0,5% de concentração, pastilhas de KBr .

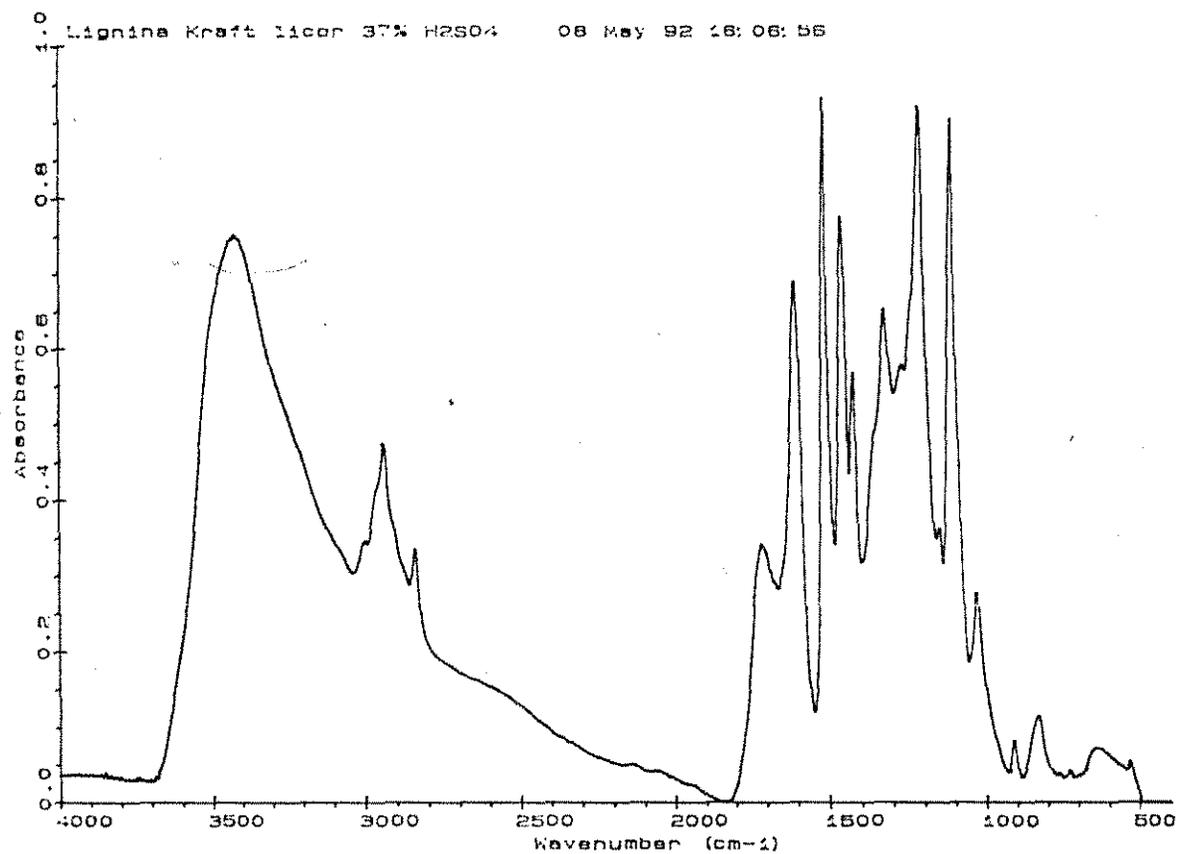


FIG. 50 - Espectro FTIR da lignina kraft de eucalipto 37% precipitada com H_2SO_4 , 0,5% de concentração, pastilhas de KBr .

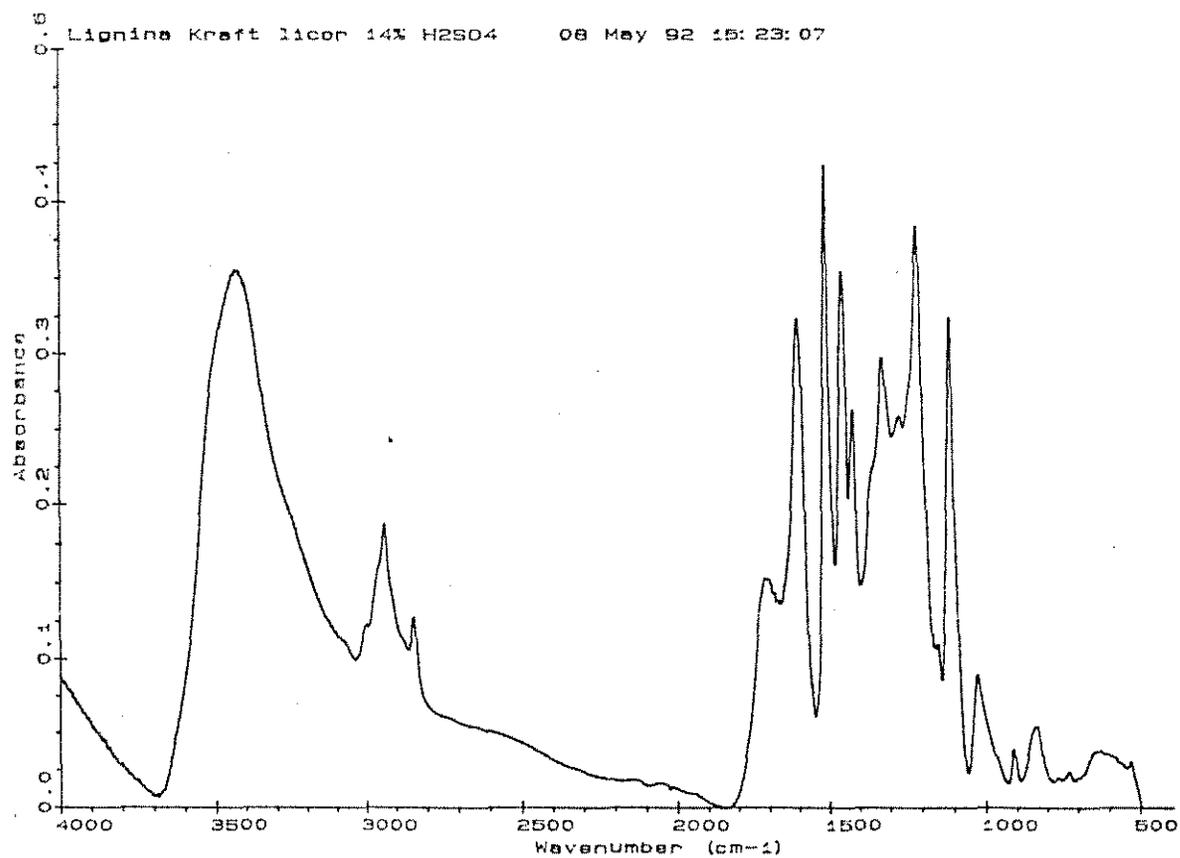


FIG. 51 - Espectro FTIR da lignina kraft de eucalipto 14% precipitada com H₂SO₄, 0,5% de concentração, pastilhas de KBr .

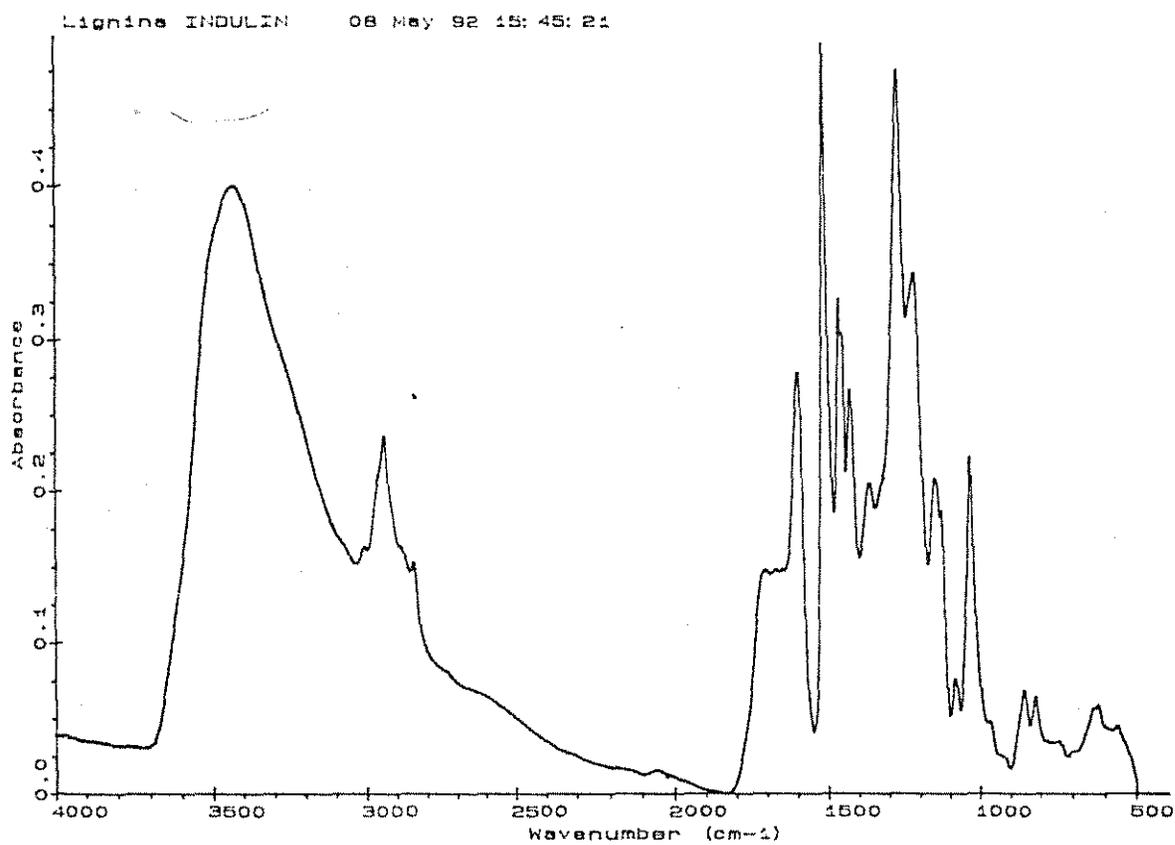


FIG. 52 - Espectro FTIR da lignina Indulin, 0,5% de concentração, pastilhas de KBr .

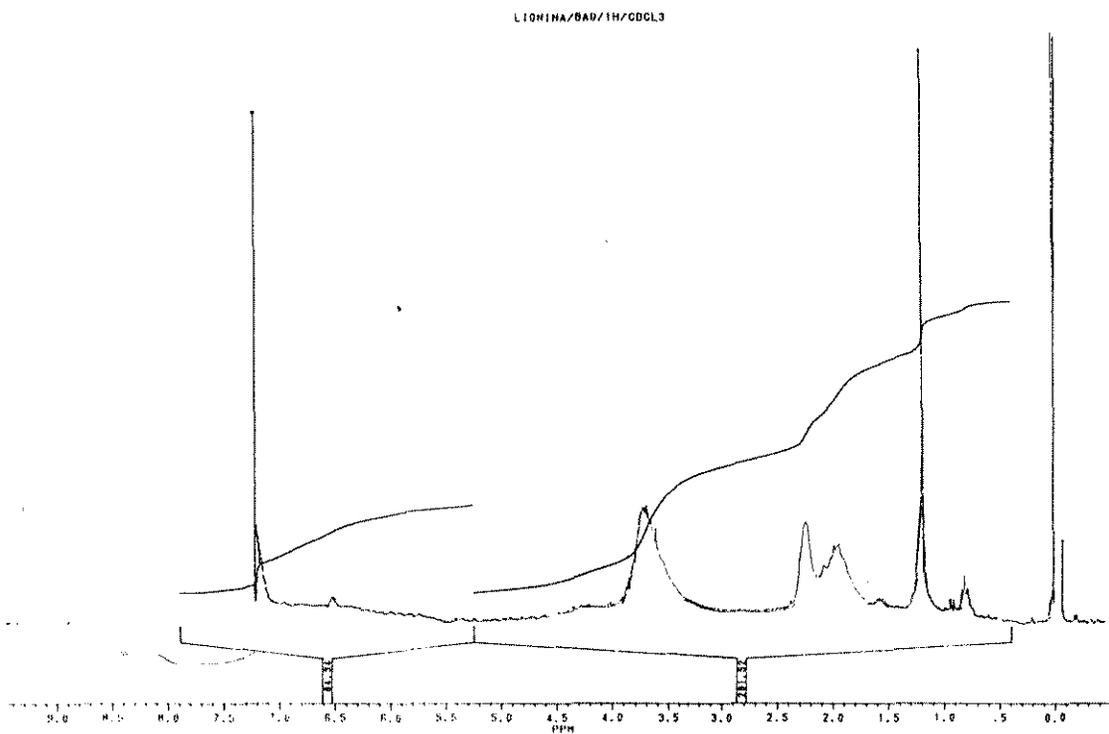


FIG. 53 - Espectro de RMN-¹H da lignina de bagaço precipitada com HCl acetilada, 30 mg/0,5 ml de CDCl₃ contendo 1% de TMS, espectrômetro Varian Gemini 300 MHz .

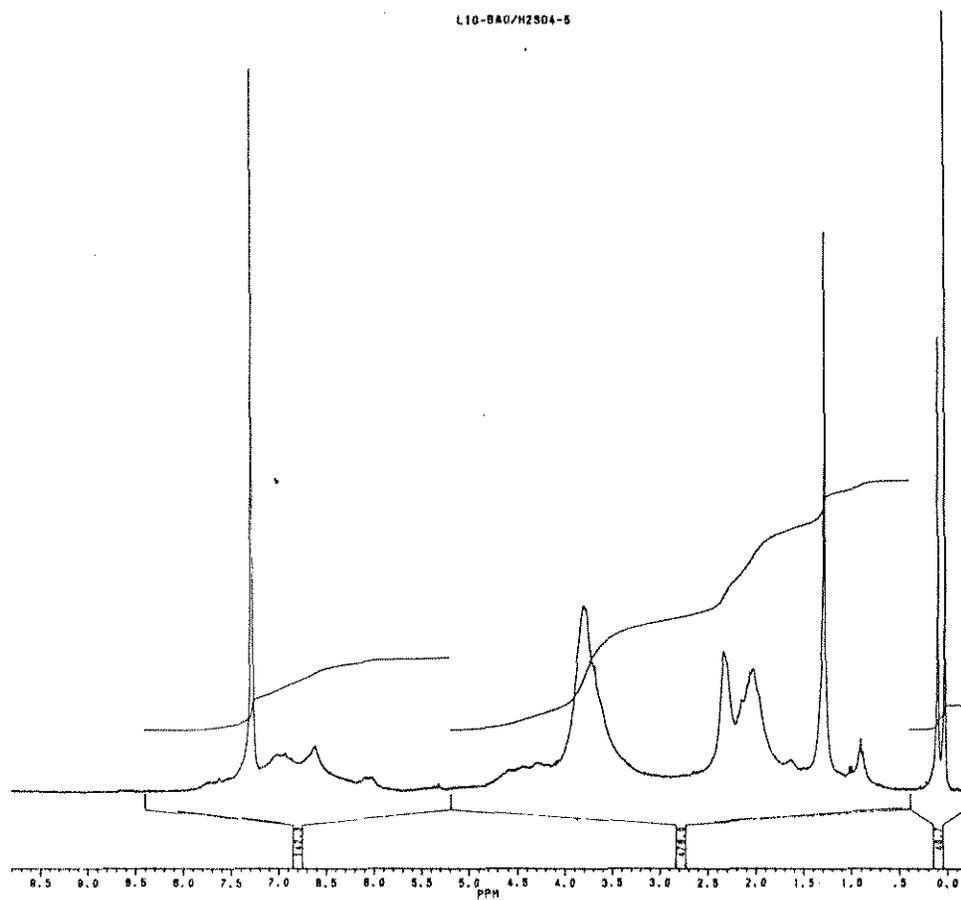


FIG. 54 - Espectro de RMN- ^1H da lignina de bagaço precipitada com H_2SO_4 acetilada, 30 mg/0,5 ml de CDCl_3 contendo 1% de TMS, espectrômetro Varian Gemini 300 MHz .

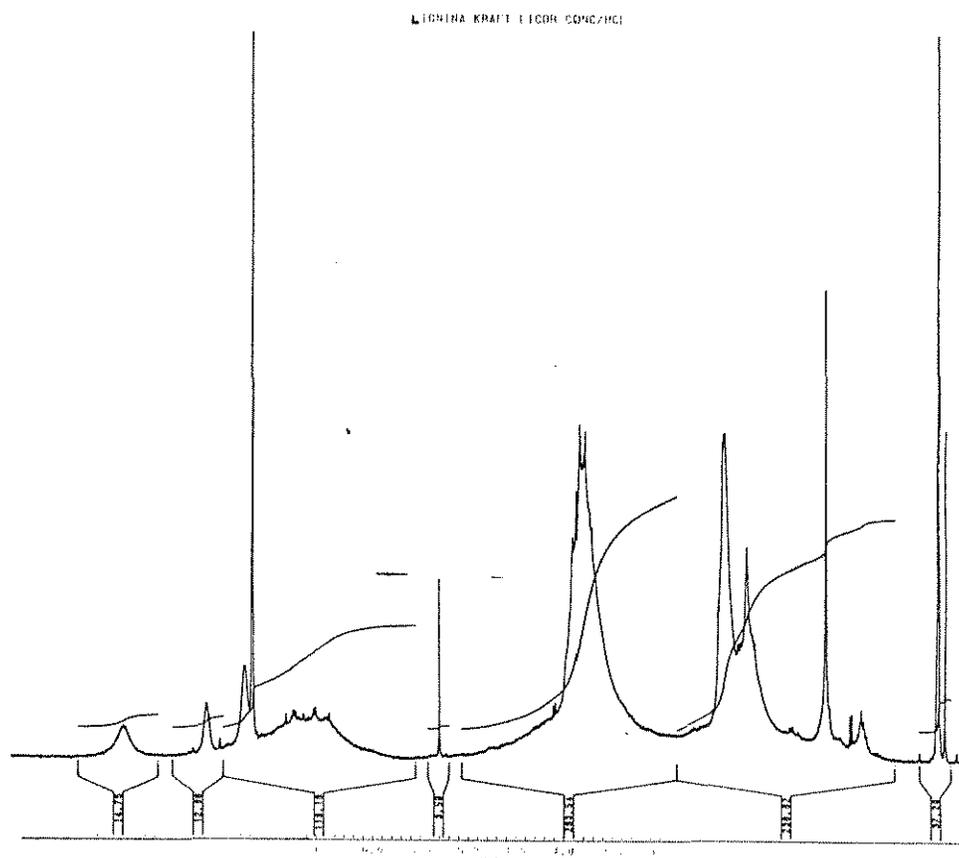


FIG. 55 - Espectro de RMN¹H da lignina kraft de eucalipto 37% precipitada com HCl. acetilada, 30 mg/0,5 ml de CDCl₃ contendo 1% de TMS, espectrômetro Varian Gemini 300 MHz .

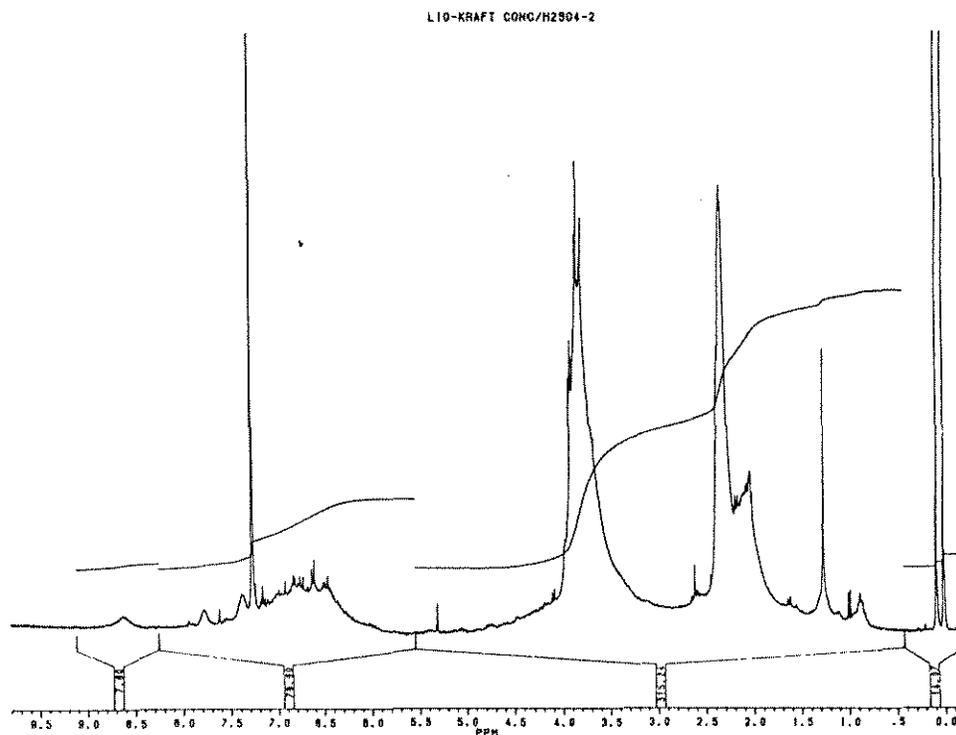


FIG. 56 - Espectro de RMN^{-1}H da lignina kraft de eucalipto 37% precipitada com H_2SO_4 acetilada, 30 mg/0,5 ml de CDCl_3 contendo 1% de TMS, espectrômetro Varian Gemini 300 MHz .

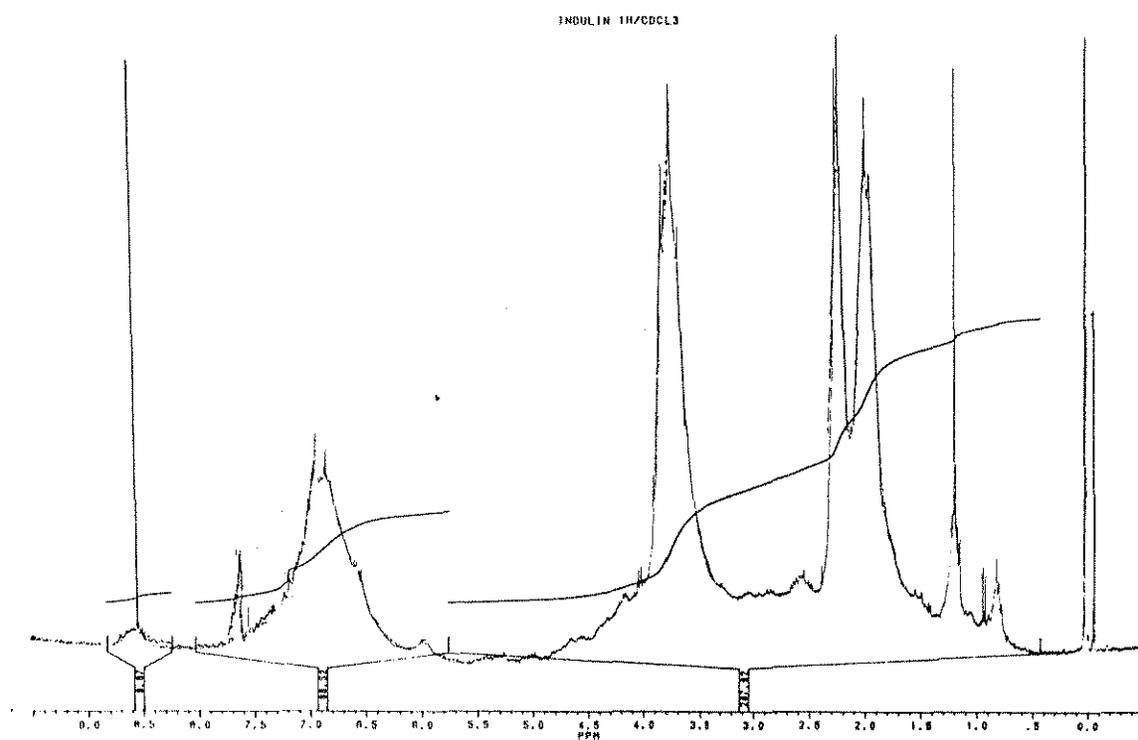


FIG. 57 - Espectro de RMN¹ da lignina Indulin acetilada, 30 mg/0,5 ml de CDCl₃ contendo 1% de TMS, espectrômetro Varian Gemini 300 MHz

Apêndice II

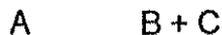
Origem das equações utilizadas na determinação do modelo de cinética de liberação do 2,4-D em água

Equação de cinética de primeira ordem:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) \quad \text{Eq.A [Moore, 1976]}$$

onde:

a = concentração inicial (mg/ml) de um dado composto numa reação do tipo:



x = concentração dos compostos B ou C (mg/ml) após ter decorrido um dado intervalo de tempo

t = tempo (horas)

k = constante para cinética de primeira ordem

Reescrevendo a equação em termos de nossas variáveis temos:

$$\frac{dQ'}{dt} = k(w_0 - Q') \quad \text{Eq.B}$$

onde:

Q' = quantidade de 2,4-D liberada da formulação (mg)

w_0 = quantidade de 2,4-D deixada na formulação durante o processo de liberação (mg)

Separando as variáveis e integrando temos:

$$\int \frac{dQ'}{(w_0 - Q')} = k \int dt \quad \text{Eq.C}$$

$$-\ln(w_0 - Q') = kt + c \quad \text{Eq.D}$$

onde: c = constante de integração

Considerando as condições iniciais em $Q' = 0$ e $t = 0$, temos:

$$-\ln(w_0 - 0) = k \cdot 0 + c \quad \text{Eq.E}$$

$$c = -\ln w_0 \quad \text{Eq.F}$$

substituindo F em D, temos:

$$-\ln(w_0 - Q') = kt - \ln w_0 \quad \text{Eq.G}$$

multiplicando por (-1) temos:

$$\ln(w_0 - Q') = -kt + \ln w_0 \quad \text{Eq.H}$$

como: $w_0 - Q' = w$, temos:

$$\ln w = -kt + \ln w_0 \quad \text{Eq.23, item II.2}$$

onde: w = quantidade de 2,4-D deixada na matriz (mg)

Equação de Higuchi (modelo de cinética de difusão)

$$Q = \sqrt{\frac{D\varepsilon}{\tau}} (2A - \varepsilon c_s) c_s t \quad \text{Eq.I [Schawartz e col., 1968]}$$

onde:

Q = quantidade de ingrediente ativo liberada por unidade de área exposta ao solvente (mg/cm^2).

D = coeficiente de difusão do ingrediente ativo no solvente (cm^2/h).

ε = porosidade da matriz.

τ = tortuosidade da matriz.

A = concentração do ingrediente ativo na matriz (mg/ml).

C_s = solubilidade do ingrediente ativo no solvente (mg/ml).

t = tempo (horas).

Escrevendo a equação 1 de outra forma, temos:

$$Q' = K S t^{1/2} \quad \text{Eq.2, item 1.2.1}$$

onde:

Q' = quantidade de ingrediente ativo liberada = $Q \times S$ (mg).

S = área da superfície do grão (cm^2).

$$K = \left[\frac{D\varepsilon}{\tau} (2A - \varepsilon C_s) C_s \right]^{1/2}$$

A equação 2 ainda pode ser escrita como:

$$Q' = K' t^{1/2} \quad \text{Eq.24, item 11.2}$$

onde:

$$K' = \left[\frac{D\varepsilon}{\tau} (2A - \varepsilon C_s) C_s \right]^{1/2} S$$

Diferenciando a equação 2, temos:

$$\frac{dQ'}{dt} = K S t^{-1/2}$$

$$\frac{dQ'}{dt} = \frac{1}{2} K S t^{-1/2} \quad \text{Eq.1}$$

Porém da equação 2 temos que:

$$t^{1/2} = \frac{Q'}{KS}$$

Substituindo na equação 1, temos:

$$\frac{dQ'}{dt} = \frac{1}{2} KS \cdot \frac{KS}{Q'} \quad \therefore$$

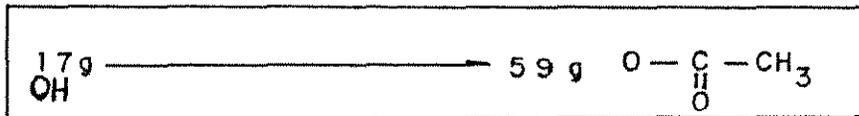
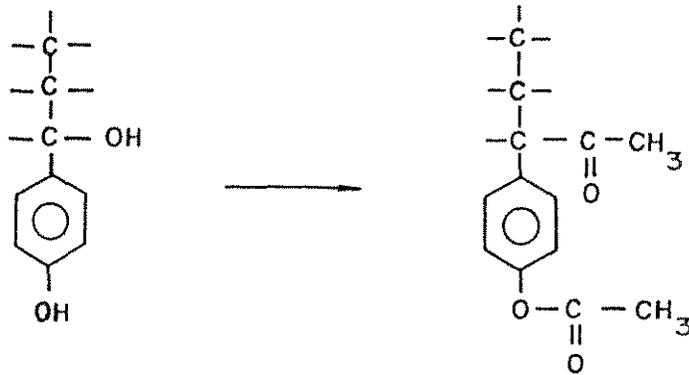
$$\frac{dQ'}{dt} = \frac{K^2 S^2}{2Q'} \quad \text{Eq.4, item 1.2.1}$$

ou ainda

$$\frac{dQ'}{dt} = \frac{K^2}{2Q'} \quad \text{Eq. 26, item 1.2}$$

Correção da massa molecular das ligninas acetiladas.

Reação de acetilação:



aumento real de massa = 42 g \longrightarrow 1 mol de OH

$$Mw_l = Mw_a - m_{OAc} \quad \text{Eq. I}$$

onde:

Mw_l = massa molecular da lignina

Mw_a = massa molecular da lignina acetilada

m_{OAc} = massa molecular dos grupos acetil

Porém:

$$m_{OAc} = N_{OH} \cdot 42 \quad \text{Eq. II}$$

onde:

42= aumento real de massa entre a lignina e a lignina acetilada

N_{OH} = número de massa molecular do grupo OH

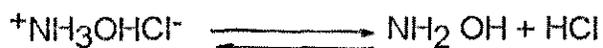
$$N_{OH} = Mw_1 \frac{n_{OH}}{100} \text{ Eq.III}$$

onde: n_{OH} = número total de moles de OH na lignina acetilada

Substituindo II em I, temos:

$$Mw_1 = Mw_a - (N_{OH} \cdot 42) \text{ Eq.IV}$$

Reação que ocorre durante a determinação do teor de carbonila.



Procedimento para o uso dos programas

A matriz das variáveis independentes (fort10.dat) e a matriz das variáveis dependentes (mult04.dat) foram geradas a partir do programa ENTER, que é acessado digitando-se ENTER <ENTER>.

O escalonamento dos dados é feito pelo programa SCAL, que é acessado digitando-se SCAL <ENTER>.

Os componentes principais são calculados pelo programa KARLOV, que é acessado digitando-se KARLOV <ENTER>.

A regressão dos componentes principais é feita pelo programa PCR, que é acessado digitando-se PCR <ENTER>.

```

TYPE FORT10.DAT
1      0  14.10000 12.70000  9.77000  2.93000  2.400003999.00000
2      0  14.70000 13.00000 10.05000  2.95000  3.300004364.00000
3      0  17.70000 11.00000  6.53000  4.47000  3.70000 932.00000
4      0  17.40000 10.60000  4.89000  5.71000  3.200001057.00000
5      0  18.60000 11.50000  6.90000  4.60000  4.00000 940.00000
6      0  12.80000 12.90000  8.89000  4.01000  3.300004032.00000

```

C:\RECON>TYPE MULT04.DAT

```

1      0  15.43000
2      0  12.15000
3      0  20.07000
4      0  25.17000
5      0  24.75000
6      0  18.21000

```

C:\RECON>SCAL

DIGITE O NUMERO DO ARQUIVO DE ENTRADA: 10 10

I-M SCALE. I BRING YOUR DATA DOWN TO SIZE...

NUMERO DE AMOSTRAS NO CONJUNTO DE TREINAMENTO?6

NUMERO DE AMOSTRAS NO CONJUNTO DE TESTE?0

NUMERO DE VARIAVEIS?6

NUMERO DE CATEGORIAS?1

ESCOLHA O ESCALONAMENTO ENTRE A FORMA GLOBAL

DIGITANDO 1, CATEGORIA OU GRUPO DE CATEGORIAS

DIGITANDO 01

PARA DADOS AUTOESCALONADOS INSERIR 0

PARA DADOS ESCALONADOS DE ACORDO COM O INTERVALO(RANGE SCALED)

INSERIR 10

DIGITE O ARQUIVO PARA A SAIDA DOS DADOS TRANSFORMADOS

DADOS GLOBAIS 6 DADOS POR CATEGORIA 86

```

NUMERO DE AMOSTRAS NO CONJ. DE TREINAMENTO 6
NUMERO DE AMOSTRAS NO CONJ. DE TESTE 0
NUMERO DE VARIAVEIS 6
NUMERO DE CATEGORIAS 1
ARQUIVO DE SAIDA PARA OS DADOS TRANSFORMADOS 6

```

```
NSCL 0 AUTOSCALE
```

ESCALONAMENTO USANDO OS DADOS DE TODAS AS CATEGORIAS

```

INSERE OS NOMES DAS VARIAVEIS
4 CARATERES POR NOME, 1 ESPACO ENTRE OS NOMES
10 NOMES POR LINHA

```

FEATURE	MEAN	STD. DEV.	NORM. STDV.	MINIMUM	MAXIMUM	RANGE	3RD MOMENT	4TH MOMENT	SKEWNESS	KURTOSIS
1	1.588E+01	2.327E+00	1.465E-01	1.280E+01	1.860E+01	5.800E+00	-1.185E+00	2.885E+01	-1.236E-01	1.418E+00
2	1.195E+01	1.048E+00	8.773E-02	1.060E+01	1.300E+01	2.400E+00	-1.620E-01	1.087E+00	-1.848E-01	1.296E+00
3	7.838E+00	2.050E+00	2.615E-01	4.890E+00	1.005E+01	5.160E+00	-1.584E+00	1.972E+01	-2.417E-01	1.608E+00
4	4.112E+00	1.066E+00	2.592E-01	2.930E+00	5.710E+00	2.780E+00	1.712E-01	1.728E+00	1.859E-01	1.930E+00
5	3.317E+00	5.419E-01	1.634E-01	2.400E+00	4.000E+00	1.600E+00	-6.607E-02	1.576E-01	-5.458E-01	2.632E+00
6	2.554E+03	1.734E+03	6.787E-01	9.320E+02	4.364E+03	3.432E+03	5.818E+07	6.432E+12	1.468E-02	1.026E+00

```
DYNAMIC BLANK COMMON USED 72
```

```
Stop - Program terminated.
```

```
C:\RECON>KARLOV
```

```
DIGITE O NUMERO DO ARQUIVO DE ENTRADA: 6 6
```

```
I-M KARLOV (CALL ME BORIS). I SMASH YOUR DATA FLAT.
```

```
NUMERO DE AMOSTRAS NO CONJUNTO DE TREINAMENTO ?6
```

```
NUMERO DE AMOSTRAS NO CONJUNTO TESTE ?0
```

```
NUMERO DE VARIAVEIS ?6
```

```
DIGITE O NUMERO DO ARQUIVO PARA SAIDA DOS SCORES 88
```

```
DIGITE O NUMERO DO ARQUIVO PARA SAIDA DOS LOADINGS 9 9
```

NUMERO DE AMOSTRAS NO CONJ. DE TREINAMENTO 6
 NUMERO DE AMOSTRAS NO CONJ. DE TESTE 0
 NUMERO DE VARIÁVEIS 6
 ARQUIVO DE SAIDA PARA OS SCORES 8
 ARQUIVO DE SAIDA PARA OS LOADINGS 9

	EIGENVALUE	INFO PRESERVED		*****EIGENVECTORS*****					
		EACH	TOTAL						
1	4.881E+00	81.3	81.3	4.107E-01	-4.354E-01	-4.357E-01	4.099E-01	2.927E-01	-4.452E-01
2	7.398E-01	12.3	93.7	-2.232E-01	-2.651E-01	-2.808E-01	2.794E-01	-8.499E-01	2.672E-02
3	3.357E-01	5.6	99.3	6.183E-01	-1.911E-01	2.079E-01	-5.879E-01	-3.720E-01	-2.321E-01
4	2.874E-02	.5	99.7	6.290E-01	4.334E-01	-1.791E-03	4.298E-01	-1.441E-01	4.593E-01
5	1.503E-02	.3	100.0	-5.926E-02	5.874E-01	1.076E-01	2.170E-01	-1.814E-01	-7.323E-01
6	4.467E-08	.0	100.0	-1.282E-05	-4.132E-01	8.080E-01	4.200E-01	-2.337E-06	-9.154E-06

GUARDAR OS LOADINGS DOS PRIMEIROS N COMPONENTES
 PRINCIPAIS NO ARQUIVO NUMERO 9
 DIGITE N ONDE N E MENOR OU IGUAL 106

DYNAMIC BLANK COMMON USED 95

C:\RECON>PCR

DIGITE O NUMERO DO ARQUIVO DE ENTRADA PARA AS
 VARIÁVEIS DEPENDENTES:4 4

DIGITE O NUMERO DO ARQUIVO DE ENTRADA PARA AS
 VARIÁVEIS INDEPENDENTES:8 8

DIGITE O NUMERO DO ARQUIVO DE SAIDA:7 7

DIGITE O NUMERO DE VARIÁVEIS DEPENDENTES 1

DIGITE O NUMERO DE VARIÁVEIS INDEPENDENTES 6

DIGITE O NUMERO DE COMPONENTES PRINCIPAIS
 ARMAZENADOS NO ARQUIVO FORT09.DAT 6

DIGITE O NUMERO DE COMPONENTES PRINCIPAIS PARA A REGRESSAO 1

NUMERO DE AMOSTRAS NO CONJUNTO DE TREINAMENTO 6

NUMERO DE AMOSTRAS NO CONJUNTO DE TESTE 0

SOURCE OF VARIATION	SUM OF DEGREES OF SQUARES	FREEDOM	MEAN SQUARES	F-TEST
REGRESSION	105.81	1	105.81	16.1325
DEVIATION	26.23	4	6.56	
TOTAL VARIATION	132.04	5		

GOODNESS OF FIT = .8013

CORRELATION COEFFICIENT = .8952
 Stop - Program terminated.

C:\RECON>TYPE MULT07.DAT

	1	2	3
1	15.4300	14.3876	1.0424
2	12.1500	15.0579	-2.9079
3	20.0700	22.9504	-2.8804
4	25.1700	24.2759	.8941
5	24.7500	23.1223	1.6277
6	18.2100	15.9859	2.2241

0 COLUNA 1 = Y, COLUNA 2 = Y ESTIMADO, COLUNA 3 = DESVIO

ERRO PADRAO DE CALIBRACAO = 2.56097

	1
1	19.2967
2	4.6560

0 COEFICIENTES DE REGRESSAO 1=TERMO CONSTANTE
 0 COLUNA 1 = Y, COLUNA 2 = Y ESTIMADO, COLUNA 3 = DESVIO

ERRO PADRAO DE PREVISAO = .00000

DESVIO PADRAO DA MODELAGEM = .52897

DESVIO PADRAO RESIDUAL PARA O CONJ. DE CALIBRACAO

1	.60364
2	.41026
3	.27276
4	.66519
5	.56078
6	.56106

COLUNA 2 = DESVIO, COLUNA 3 = DISTANCIA, COLUNA 4 = 2 E 3 COMBINADAS

C:\RECON>