

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

IVANA TACIANA DE ALMEIDA SIMÕES

OTIMIZAÇÃO DO PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR VIA
EXTRAÇÃO ÁCIDA-ALCALINA-ETANÓLICA PARA SEPARAÇÃO DA LIGNINA

RECIFE

2018

IVANA TACIANA DE ALMEIDA SIMÕES

**OTIMIZAÇÃO DO PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR VIA
EXTRAÇÃO ÁCIDA-ALCALINA-ETANÓLICA PARA SEPARAÇÃO DA LIGNINA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Linha de Pesquisa: Reatores Químicos e Catálise.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho.

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros.

RECIFE

2018

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

S593o Simões, Ivana Taciana de Almeida.
Otimização do pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar via extração ácida-alcalina-etanólica para separação da lignina / Ivana Taciana de Almeida Simões. – 2018.
90 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho.
Coorientadora: Profa. Dra. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2018.
Inclui Referências.

1. Engenharia Química. 2. Bagaço de cana. 3. Lignina. 4. Pré-tratamento. 5. NH₄OH. 6. HCl. 7. Etanol. I. Lima Filho, Nelson Medeiros de. (Orientador). II. Medeiros, Eliane Bezerra de Moraes. (Coorientadora). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2018-284

IVANA TACIANA DE ALMEIDA SIMÕES

OTIMIZAÇÃO DO PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR VIA
EXTRAÇÃO ÁCIDA-ALCALINA-ETANÓLICA PARA SEPARAÇÃO DA LIGNINA

Dissertação submetida ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Linha de Pesquisa: Reatores Químicos e Catálise.

Aprovado em 15/03/2018, pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof^o. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho - Universidade Federal de Pernambuco
Orientador

Prof^o. Dr^a. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros - Universidade Federal de Pernambuco
Coorientadora

Prof. Dr. Mohand Benachour - Universidade Federal de Pernambuco
Examinador Científico Interno

Prof^o. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu - Universidade Federal de Pernambuco
Examinador Científico Interno

Prof^o. Dr^a. Maria de Los Angeles Perez Fernandez Palha - Universidade Federal de Pernambuco
Examinadora Científica Externa

Dedico este trabalho a minha mãe.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre ao meu lado proporcionando fé, força, proteção e sabedoria para seguir com determinação na conclusão deste trabalho;

A minha mãe, Odalúcia Simões, pelo apoio exclusivo nos momentos mais difíceis, pelas palavras as quais me fortaleciam que tudo daria certo;

À professora Dra. Eliane Medeiros, pela oportunidade e orientação me dada no desenvolvimento desta pesquisa, pelos seus conhecimentos compartilhados na área de processos químicos como, também, sua sensibilidade em se preocupar com os meus aspectos físico e emocional;

Ao professor Dr. Nelson Medeiros, por sua orientação, paciência e auxílio, em tempo integral, no desenvolvimento e conclusão deste projeto. Obrigada pela disponibilidade, confiança e aconselhamentos;

Ao professor Dr. Maurício Motta, pelo incentivo e orientações ofertadas para alcançar o ingresso no Mestrado Acadêmico, do Departamento de Engenharia Química - DEQ;

Ao professor Dr. José Geraldo Pacheco, por confiar em meu potencial e, sempre, disponibilizar acesso ao Laboratório de Tecnologias Limpas - LTL, além de me proporcionar sua amizade;

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química e a CAPES pelo apoio financeiro.

À aluna de pós-graduação Fernanda Lima pelas análises de TG realizadas na UFAL;

À professora Dra. Ana Maria Souto Maior do Departamento de Antibióticos-UFPE que cedeu gentilmente o padrão de lignina;

Aos funcionários da coordenação da pós-graduação em Engenharia Química, Priscila e Flávio, pelo suporte, informativos e ajuda, durante o período que integrei o corpo discente;

Às alunas da graduação em Engenharia Química, Nicolle Melo e Júlia Silva, por todo auxílio no início da pesquisa;

A Júlia Silva que, além de trabalharmos em conjunto, nos tornamos amigas. Obrigada pelas palavras tão verdadeiras as quais serviram de estímulo e me deram, por diversas vezes, forças para continuar a jornada e pelos bons momentos de descontração;

A Nathalie Elizabeth que permanece me acolhendo, da graduação até os dias atuais. Obrigada pela atenção, por me presentear com a sua amizade leal estando sempre disposta a me ajudar, por confiar em mim e no meu potencial e pelos momentos vividos;

Aos meus amigos Chesque Cavassano, Cícero Henrique, Rafael Melo, Santulla Carvalho, Thiago Pereira, e aos colegas, Bruno Santos e Cristiane Moraes, por toda colaboração durante as dificuldades apresentadas;

A todos os que integram o Departamento de Engenharia Química, da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE, em especial, o Laboratório de Processos Catalíticos - LPC, pelo espaço proporcionado;

A todos, pelas contribuições diretas ou indiretas, mas que de certa forma me ajudaram na obtenção do Título de Mestre, em Engenharia Química, pela UFPE.

RESUMO

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, e com isso é também o maior gerador de biomassa residual – bagaço e palha. Uma grande parte dessa biomassa é utilizada na co-geração de energia, sendo queimada nas caldeiras das usinas, porém ainda há um enorme excedente, gerando problemas ambientais e sociais. Uma das maneiras de aproveitamento é a utilização dos compostos que compõem a fibra do bagaço: lignina, celulose, hemicelulose e extrativos. Para viabilizar a utilização desses compostos são necessárias técnicas com custo reduzido. Além disso, é importante que durante o processo de extração, haja pouca alteração estrutural dos compostos, ou que as alterações sofridas sejam benéficas para sua utilização posterior. O presente trabalho visou otimizar métodos de extração de uma das frações dessa fibra, a lignina oriunda do bagaço. O bagaço de cana-de-açúcar utilizado neste trabalho foi preparado de acordo com as seguintes etapas: lavagem, secagem, moagem e granulometria, por peneiramento. A moagem foi realizada através do moinho de facas e a secagem a 60°C, na estufa. A granulometria do material foi de 28 mesh (0,595 mm). Após a preparação da biomassa, o bagaço passou pelas seguintes etapas, na seguinte sequência: extração ácida (HCl, 5% v/v), extração alcalina (NH₄OH 5% v/v) e extração por solvente (etanol, 95%). O espectrômetro de UV-VIS foi utilizado para caracterizar a lignina solúvel provenientes das três etapas de extração. Os resultados mostraram um efeito significativo da concentração do meio alcalino (hidróxido de amônio) para um maior rendimento do processo de extração de lignina solúvel.

Palavras-chave: Bagaço de cana. Lignina. Pré-tratamento. HCl. NH₄OH. Etanol.

ABSTRACT

The Brazil is the world's largest producer of sugarcane, and with it is also the largest generator of residual biomass - bagasse and straw. A large part of this biomass is used in the co-generation of energy, being burned in the plant's boilers, but there is still a huge surplus, generating environmental and social problems. One of the ways of utilization is the use of the compounds that compose the bagasse fiber: lignin, cellulose, hemicellulose and extractives. To make feasible the use of these compounds, techniques with reduced cost are necessary. Furthermore, it is important that during the extraction process, there is little structural change of the compounds, or that the changes undergone are beneficial to their subsequent use. The present work aimed to optimize methods of extraction of one of the fractions of this fiber, the lignin from the bagasse. The sugarcane bagasse used in this work was prepared according to the following steps: washing, drying, grinding and granulometry by sieving. The grinding was performed through the knife mill and drying at 60 ° C in the oven. The granulometry of the material was 28 mesh (0.595 mm). After preparation of the biomass, the bagasse underwent the following steps in the following sequence: acid extraction (HCl, 5% v/v), alkaline extraction (5% v/v NH₄OH) and solvent extraction (ethanol, 95%). The UV-VIS spectrometer was used to characterize the soluble lignin from the three extraction stages. The results showed a significant effect of the concentration of the alkaline medium (ammonium hydroxide) for a higher yield of the soluble lignin extraction process.

Keywords: Sugarcane bagasse. Lignin. Pretreatment. HCl. NH₄OH. Ethanol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Sistema morfológico formado por um revestimento denominado lamela média (LM), uma parede primária (P) e três paredes secundárias (S1, S2 e S3) e apresentação estrutural, respectivamente, da distribuição dos elementos e constituintes da parede celular vegetal.....	23
Figura 2 - Estrutura lignocelulósica da parede celular vegetal.....	25
Figura 3 - Representação da estrutura química linear da celulose, constituída por unidades contínuas de celobioze.....	27
Figura 4 - Estruturas dos principais açúcares que compõem a cadeia hemicelulósica.....	28
Figura 5 - Estrutura dos precursores primários da lignina: álcool p-cumarílico (I), álcool coniferílico (II) e álcool sinapílico (III).....	29
Figura 6 - Componentes obtidos da lignina associados aos tipos de métodos de extração.....	33
Figura 7 - Efeito na quebra da estrutura, durante pré-tratamento, em material lignocelulósico.....	34
Figura 8 - Processo de extração da lignina em meio alcalino, com remoção do carbono alfa.....	37
Figura 9 - Processo de extração da lignina em meio alcalino, com remoção do carbono gama.....	38
Figura 10 - Subestruturas principais da lignina.....	40
Figura 11 - Aldeídos aromáticos gerados pelo processo de oxidação branda da lignina, em meio alcalino.....	41
Figura 12 - Estrutura do Extrator Soxhlet.....	47
Figura 13 - Fluxograma do Processo de Pré-Tratamento do Bagaço da Cana-de-Açúcar.....	48
Figura 14 - Curva Padrão 1 (UV-VIS a 280nm) – Faixa de Concentração da Lignina Solúvel 0,001 a 0,050 g/L em Solução de Hidróxido de Amônio.....	52
Figura 15 - Curva Padrão 2 (UV-VIS a 280nm) – Faixa de Concentração da Lignina Solúvel 0,001 a 0,120 g/L em Solução de Hidróxido de Amônio.....	52
Figura 16 - Curva Padrão 3 (UV-VIS a 280nm) – Faixa de Concentração da Lignina Solúvel 0,001 a 0,250 g/L em Solução de Hidróxido de Amônio.....	53

Figura 17 - Mistura do bagaço de cana-de-açúcar com solução extrativa.....	53
Figura 18 - Solução oriunda do processo de filtração a vácuo, da extração ácida.....	54
Figura 19 - Solução oriunda do processo de lavagem, da extração ácida.....	54
Figura 20 - Material lignocelulósico, após extração ácida e processo de secagem.....	55
Figura 21 - Solução oriunda do processo de filtração a vácuo, da extração básica.....	55
Figura 22 - Solução oriunda do processo de lavagem, da extração básica.....	55
Figura 23 - Dispositivo Experimental de deslignificação para as etapas ácida e alcalina	57
Figura 24 - Curvas de Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG) do material lignocelulósico (MLC) antes da extração da lignina.....	60
Figura 25 - Curvas de Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG) do material lignocelulósico (MLC) após a extração da lignina nas três etapas realizadas no pré-tratamento.....	60
Figura 26 - Evolução da Extração de Lignina Solúvel do Bagaço de Cana-de-Açúcar à 50°C.....	62
Figura 27 - Evolução da Extração de Lignina Solúvel do Bagaço de Cana-de-Açúcar à 60°C.....	62
Figura 28 - Evolução da Extração de Lignina Solúvel do Bagaço de Cana-de-Açúcar à 70°C.....	63
Figura 29 - Evolução da concentração da lignina solúvel extraída em presença de diferentes concentrações de hidróxido de amônio. Condições Operacionais: T=60°C; V _{Solução} =75 mL; velocidade de agitação 150 rpm; tempo de extração de 240 min; Análise da fase líquida por Espectrometria Absorção UV-VIS a 280 nm.....	65
Figura 30 - Evolução da concentração da lignina solúvel extraída em presença de etanol. Condições Operacionais: T=60°C; V _{Solução} =75 mL; velocidade de agitação 150 rpm; tempo de extração de 240 min; Análise da fase líquida por Espectrometria Absorção UV-VIS a 280 nm.....	65
Figura 31 - Modelagem cinética do processo de extração ácida (solução de HCl) da lignina. Condições Operacionais: T=50°C; V _{Solução} =75 mL; velocidade de agitação 150 rpm; tempo de extração de 240 min; Concentração solução de ácido clorídrico 5,9 g/L; Massa do MLC 2g.....	69
Figura 32 - Modelagem cinética do processo de extração alcalina (solução de NH ₄ OH) da lignina. Condições Operacionais: T=50°C; V _{Solução} =75 mL; velocidade	

de agitação 150 rpm; tempo de extração de 240 min; Concentração solução de hidróxido de amônio 4,4 g/L; Massa do MLC 2g.....	69
Figura 33 - Modelagem cinética do processo de extração solvente (EtOH) da lignina. Condições Operacionais: T=50°C; V _{Solução} =75 mL; velocidade de agitação 150 rpm; tempo de extração de 240 min; Concentração etanol 95,06 g/L; Massa do MLC 2g.....	70
Figura 34 - Modelagem cinética do processo de extração ácida (solução de HCl) da lignina. Condições Operacionais: T=60°C; V _{Solução} =75 mL; velocidade de agitação 150 rpm; tempo de extração de 240 min; Concentração solução de ácido clorídrico 5,9 g/L; Massa do MLC 2g.....	70
Figura 35 - Modelagem cinética do processo de extração alcalina (solução de NH ₄ OH) da lignina. Condições Operacionais: T=60°C; V _{Solução} =75 mL; velocidade de agitação 150 rpm; tempo de extração de 240 min; Concentração solução de hidróxido de amônio 4,4 g/L; Massa do MLC 2g.....	71
Figura 36 - Modelagem cinética do processo de extração solvente (EtOH) da lignina. Condições Operacionais: T=60°C; V _{Solução} =75 mL; velocidade de agitação 150 rpm; tempo de extração de 240 min; Concentração etanol 95,06 g/L; Massa do MLC 2g.....	71
Figura 37 - Modelagem cinética do processo de extração ácida (solução de HCl) da lignina. Condições Operacionais: T=70°C; V _{Solução} =75 mL; velocidade de agitação 150 rpm; tempo de extração de 240 min; Concentração solução de ácido clorídrico 5,9 g/L; Massa do MLC 2g.....	72
Figura 38 - Modelagem cinética do processo de extração alcalina (solução de NH ₄ OH) da lignina. Condições Operacionais: T=70°C; V _{Solução} =75 mL; velocidade de agitação 150 rpm; tempo de extração de 240 min; Concentração solução de hidróxido de amônio 4,4 g/L; Massa do MLC 2g.....	72
Figura 39 - Modelagem cinética do processo de extração solvente (EtOH) da lignina. Condições Operacionais: T=70°C; V _{Solução} =75 mL; velocidade de agitação 150 rpm; tempo de extração de 240 min; Concentração etanol 95,06 g/L; Massa do MLC 2g.....	73
Figura 40 - Cálculo da energia de ativação do processo de extração da lignina em presença do HCl. Condições Operacionais: V _{Solução} =75 mL; velocidade de agitação 150 rpm; tempo total de extração de 240 min.....	74

Figura 41 - Cálculo da energia de ativação do processo de extração da lignina em presença do NH_4OH . Condições Operacionais: $V_{\text{Solução}}=75$ mL; velocidade de agitação 150 rpm; tempo total de extração de 240 min.....	74
Figura 42 - Cálculo da energia de ativação do processo de extração da lignina em presença do EtOH. Condições Operacionais: $V_{\text{Solução}}=75$ mL; velocidade de agitação 150 rpm; tempo total de extração de 240 min.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Técnicas de pré-tratamentos de materiais lignocelulósicos.....	35
Tabela 2 - Pré-hidrólise ácida utilizando solução de ácido clorídrico à 0,16 mol/L. Condições Operacionais: T=60°C; V _{Solução} =75 mL; velocidade de agitação 150 rpm; tempo de extração 240 min; massa seca M ₁ =1,85 g, M ₂ =3,81 g, M ₃ =5,53 g e M ₄ =7,42 g; Análise da fase líquida por Espectrometria Absorção UV-VIS a 280 nm.....	64
Tabela 3 - Influência da mistura <i>organosolv</i> combinada. Condições operacionais: 50 mL de NH ₄ OH + 25 mL de Etanol; T=60°C; V _{Solução} =75 mL; velocidade de agitação 150 rpm; tempo de extração de 240 min.....	66
Tabela 4 - Influência da mistura <i>organosolv</i> combinada. Condições operacionais: 25 mL de NH ₄ OH + 50 mL de Etanol; T=60°C; V _{Solução} =75 mL; velocidade de agitação 150 rpm; tempo de extração de 240 min.....	66
Tabela 5 - Influencia da mistura <i>organosolv</i> combinada. Condições operacionais: 37,5 mL de NH ₄ OH + 37,5 mL de Etanol; T=60°C; V _{Solução} =75 mL; velocidade de agitação 150 rpm; tempo de extração de 240 min.....	67
Tabela 6 - Valores obtidos da otimização numérica da equação do modelo cinético.....	73
Tabela 7 - Valores obtidos da energia de ativação para as etapas de extração da lignina a partir da equação de Arrhenius.....	75
Tabela 8 - Valores obtidos para as extrações ácida, alcalina e etanólica nas temperaturas de 60°C e 70°C. Condições operacionais: Massa inicial de MLC de 20 g (sem correção da umidade), volumes de solução ácida e alcalina 750 mL, capacidade do reator batelada agitado mecanicamente 1L, velocidade de agitação 150 rpm.....	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

aas	amostra absolutamente seca
CONAB	Companhia Nacional do Abastecimento
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
IEA	Agência Internacional de Energia
MHC	material holocelulósico
MLC	material lignocelulósico
n	grau de polimerização
pH	potencial hidrogeniônico
PROÁLCOOL	Programa Nacional do Alcool
TGA	Análise Termogravimétrica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
1.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	17
1.2	OBJETIVOS.....	18
1.2.1	Objetivo geral.....	18
1.2.2	Objetivos específicos.....	18
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
2.1	RESÍDUO AGROINDUSTRIAL.....	19
2.2	CANA-DE-AÇÚCAR.....	20
2.2.1	Bagaço de cana-de-açúcar.....	20
2.2.2	Palha de cana-de-açúcar.....	22
2.3	ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	22
2.3.1	Celulose.....	26
2.3.2	Hemicelulose.....	27
2.3.3	Lignina.....	29
2.3.3.1	Aplicações principais da lignina.....	31
2.4	ESTRUTURA E PRÉ-TRATAMENTO DOS CONSTITUINTES DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS.....	33
2.4.1	Processo de separação da lignina.....	38
2.4.2	Compostos aromáticos.....	40
2.5	MÉTODO <i>ORGANOSOLV</i>	42
2.6	ELEMENTOS VARIÁVEIS NA EXTRAÇÃO DE LIGNINA.....	43
2.7	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	45
2.7.1	Análise térmica.....	45
2.7.2	Espectroscopia do infravermelho.....	45
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
3.1	MATERIAIS.....	46
3.1.1	Material, reagentes e solvente.....	46
3.1.2	Equipamentos e sistemas.....	46
3.2	MÉTODOS.....	47
3.2.1	Preparo da biomassa lignocelulósica.....	48

3.2.2	Caracterização química da biomassa lignocelulósica.....	49
3.2.2.1	Determinação do teor de umidade.....	49
3.2.2.2	Determinação do teor de cinzas no bagaço.....	49
3.2.2.3	Determinação do teor de extrativos.....	50
3.2.2.4	Análise Termogravimétrica (TGA).....	50
3.2.3	Metodologia de quantificação da lignina.....	51
3.2.3.1	Lignina por gravimetria.....	51
3.2.3.2	Lignina solúvel por espectrometria de absorção no ultravioleta/visível (UV-VIS)....	51
3.2.4	Pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar em banho finito.....	53
3.2.4.1	Extração ácida.....	54
3.2.4.2	Extração alcalina.....	55
3.2.4.3	Extração por solvente.....	56
3.2.5	Tratamento da biomassa por polpação <i>organosolv</i> em banho finito.....	56
3.2.6	Pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar em reator agitado.....	57
3.2.6.1	Extração ácida.....	57
3.2.6.2	Extração alcalina.....	58
3.2.6.3	Extração solvente.....	58
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
4.1	EXTRAÇÃO DA LIGNINA.....	59
4.1.1	Análise termogravimétrica do bagaço de cana-de-açúcar.....	59
4.2	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA.....	62
4.3	INFLUÊNCIA DA MASSA INICIAL DO MATERIAL LIGNOCELULÓSICO.....	63
4.4	INFLUÊNCIA DA MISTURA <i>ORGANOSOLV</i> NA 2ª ETAPA DE EXTRAÇÃO...	66
4.5	AVALIAÇÃO CINÉTICA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DA LIGNINA DO MLC.....	67
4.5.1	Estimativa de parâmetros cinéticos e validação do modelo.....	68
4.6	AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DA LIGNINA EM SISTEMA AGITADO MECANICAMENTE.....	76
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	78
5.1	CONCLUSÕES.....	78
5.2	PERSPECTIVAS.....	79
	REFERÊNCIAS.....	80

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

O aproveitamento global de biomassas vegetais, agora, apresenta uma oportunidade real para instalar a inovação química através da agregação de valor às matérias-primas renováveis, permitindo assim que se migre de uma economia de exportação de *commodities* para uma economia de produtos inovadores e de alto valor agregado.

O conhecimento a cerca da obtenção, caracterização e o desenvolvimento de utilizações potenciais dos derivados lignocelulósicos provenientes da biomassa vegetal vem sendo intimamente ligado ao conhecimento acumulado ao longo dos últimos 150 anos das atividades industriais de fabricação de papel e celulose. Desde 1970, inúmeros desenvolvimentos tecnológicos vêm sendo incorporados à atividade papel-celulose através do surgimento de novas tecnologias de polpação e deslignificação, utilização de matérias-primas alternativas à madeira, bem como através do interesse crescente na exploração para a produção de biocombustíveis (etanol de 2^a geração) e econômica dos subprodutos.

A biomassa lignocelulósica é um recurso adequado para deslocar os recursos fósseis para a produção de energia e produtos químicos úteis devido ao seu caráter renovável e abundância na natureza (RAGAUSKAS *et al.*, 2006). No entanto, a biomassa lignocelulósica real mostra uma arquitetura altamente complexa que contém fibrilas de celulose e polímeros complexos em sua matriz, incluindo principalmente hemiceluloses e lignina. Assim, os pré-tratamentos da biomassa para flexibilizar a estrutura da rede compacta e aumentar a acessibilidade da sacarificação são normalmente necessários (RAGAUSKAS *et al.*, 2006).

A lignina é um dos principais componentes da biomassa lignocelulósica após celulose e hemiceluloses, tem potencial para ser utilizado em várias aplicações, como em cerâmica e refratário, emulsão de asfalto, estabilizador de cera, pesticidas, cimento e concreto, e assim por diante devido a sua capacidade de atuar como dispersantes, emulsionantes e sequestrantes (LU; RALPH, 2010).

Nesse sentido, os materiais lignocelulósicos (MLC) assumem posição estratégica na busca de novas tecnologias e/ou melhorias das já existentes, pensando na era pós-petróleo, uma vez que eles representam a grande fonte de materiais renováveis a serem utilizadas. É sabido que os polissacarídeos compreendem cerca de 75% da biomassa seca e podem prover açúcares para a produção de subprodutos com maior valor agregado. A dificuldade para a disponibilização destes carboidratos a partir de biomassas lignocelulósicas, está diretamente

ligada à complexidade da matriz lignocelulósica. A determinação da composição, da estrutura química e do entendimento da estrutura fina dos polissacarídeos de diversas fontes de biomassa é fundamental para definir as melhores estratégias para obtenção de açúcares, especialmente através da hidrólise ácida. A identificação dos meios reacionais responsáveis pela hidrólise de polissacarídeos e pela sua ligação à lignina é vital para definir estratégias de melhoramento deste processo. Nesta direção, possibilita-se o desenvolvimento de estratégias de obtenção de lignina solúvel de alto valor agregado baseada em operações associadas a extração ácida, alcalina, além de uma extração com etanol, identificando-se como etapas de pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho de pesquisa consiste em estudar o processo de obtenção de lignina a partir da extração do bagaço de cana-de-açúcar, além do desenvolvimento de uma metodologia eficiente para a sua quantificação do ponto de vista cinético e operacional em reator batelada, visando a sua modelagem matemática.

1.2.2 Objetivos específicos

Dentre os objetivos específicos tidos como um planejamento a ser atingido, cita-se:

- Otimizar variáveis como temperatura, concentrações de reagentes e tempo de processo) responsáveis pelo processo de deslignificação da biomassa do bagaço de cana-de-açúcar;
- Desenvolver metodologia (Espectrometria UV-VIS) de análise para quantificação da lignina solúvel;
- Avaliar as etapas do processo de extração de lignina de bagaço de cana de açúcar, através da separação da mesma dos demais componentes desta matéria-prima;
- Desenvolver modelo cinético para a extração da lignina solúvel em reator batelada laboratorial.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 RESÍDUO AGROINDUSTRIAL

Todo o material de origem vegetal não consumível oriundo de fazendas agrícolas, culturas energéticas e florestas compõe o que se titula de biomassa lignocelulósica, dentre o qual, acentuam-se os restos agrícolas como, por exemplo, palha de trigo e de milho, casca de arroz, bagaço e palha de cana-de-açúcar, dentre outros (NANDA *et al.*, 2015).

Com o aumento da população, o crescimento industrial e o avanço tecnológico, o mundo tem enfrentado grandes obstáculos tais como, a variedade dos resíduos gerados e a poluição do meio ambiente (ABO-STATE *et al.*, 2013). O Brasil, com 185 milhões de toneladas de produção de rejeitos sólidos por safra, é o maior gerador de cana-de-açúcar do mundo. A cana-de-açúcar é uma biomassa vegetal e seu uso origina resíduos lignocelulósicos (ROCHA *et al.*, 2015).

Esta biomassa lignocelulósica caracteriza-se como um material fibroso sendo definida por sua estrutura celular a qual é constituída de cadeias poliméricas de celulose, hemicelulose, lignina, dentre outros componentes (WANG *et al.*, 2013). Podem-se encontrar as substâncias lignocelulósicas na biomassa vegetal, expressão comumente utilizada para denominar a matéria orgânica produzida, tanto pelos gêneros de origem vegetal (produtos agrícolas; gramas com elevado rendimento em fibras vegetais, tais como, juta, rami, bambu, sisal; dentre outros), como pela formação de resíduos agroindustriais (VIIKARI; VEHEMAANPERÄ; KOIVULA, 2012; NANDA *et al.*, 2015).

O destino dado a estes materiais lignocelulósicos, diversas vezes, é pouco notável e acaba caracterizando um extravio do potencial de geração energética, além de produzirem um encargo ambiental. Nestas circunstâncias, o Brasil encontra-se em uma posição de destaque, ao se avaliar a quantidade do produto agrícola do país e a decorrente formação de resíduos lignocelulósicos. Estas biomassas residuais são fontes de energia identificadas como limpas e renováveis encontrando-se à disposição em grandes volumes e de modo razoavelmente invulneradas, ou seja, sem a influência de substâncias (RODRIGUES *et al.*, 2017).

2.2 CANA-DE-AÇÚCAR

A cana-de-açúcar é uma planta da espécie *Saccharum officinarum* L., da família das gramíneas, sua origem é da Ásia Meridional, bastante cultivada em territórios de climas tropicais e subtropicais. No início do século XVI, foi introduzido o seu plantio no Brasil, nos estados de Pernambuco e São Paulo, tornando-se uma das importantes culturas na economia brasileira, sendo usada para obter o álcool, o açúcar e a aguardente (MENDES *et al.*, 2010; HOFSETZ; SILVA, 2012). O Brasil caracteriza-se não somente como o maior produtor de cana, mas como o primeiro do mundo na fabricação de açúcar e etanol de cana adquirindo, gradativamente, o mercado externo com a utilização do biocombustível como opção energética (BRASIL, 2015).

O vegetal, em estudo, é constituído por dois elementos, um subterrâneo, composto por raízes e rizomas, e outro aéreo, formado pelo colmo, folhas e flores. O colmo é integrado por nós e entrenós apresentando um sistema com duas partes, a sólida, identificada, também, como fibra sendo esta composta por celulose, hemicelulose e lignina e, a líquida, do qual o caldo possui um considerável percentual de sacarose (90%) e substâncias orgânicas. A estrutura química do colmo é motivada pelas condições atmosféricas, características físico-químicas e microbiológicas da terra usada no cultivo, espécie de cultura aplicada, diversidade, etapa de maturação e idade do vegetal tendo como função sustentar a estrutura aérea, transportar água e nutrientes da terra até as folhas no qual os açúcares são substanciados, ou seja, sintetizados, conduzir carboidratos para outras áreas da planta e conservar sacarose, assim como, outros elementos (NOGUEIRA *et al.*, 2005).

Houve um avanço territorial no cultivo de cana-de-açúcar no Brasil, com a criação do Programa Nacional do Álcool (PROÁLCOOL), assim, o país tornou-se um importante produtor desta biomassa (BRASIL, 1975). As técnicas as quais são aplicadas na indústria geram-se produtos que originam subprodutos em grandes proporções, como a vinhaça; a ponta, a palha e o bagaço de cana; a cinza do bagaço; a torta de filtro; a levedura; dentre outros (SANCHEZ *et al.*, 2010; FIORELLI *et al.*, 2011).

2.2.1 Bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar é um rejeito sólido e fibroso consistindo em frações de biomassa oriundas após o processo de limpeza, preparo e remoção do caldo da cana, isto é,

posterior à técnica de maceração; abundante em sacarose o qual é aplicado na produção de açúcar e/ou etanol (SOCCOL *et al.*, 2010; LIMA, 2014).

De acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), foram produzidos, em território brasileiro, 186 milhões de toneladas representando o material úmido e 93 milhões de toneladas representando o material seco de bagaço de cana-de-açúcar, referente à colheita realizada entre os anos de 2016 e 2017, dados estes obtidos através da produção estimada de 665 milhões de toneladas de cana-de-açúcar (CONAB, 2017).

A moagem de uma tonelada de cana gera, aproximadamente, 280 kg de bagaço. Existe, portanto, uma produção anual de bagaço de cana-de-açúcar que atinge grandes volumes. A maior parte desta biomassa é usada na indústria usineira para fins energéticos e calor de processo, embora o restante apresente um aproveitamento, em massa, à agroindústria proporcionando vantagens econômicas e socioambientais. Ainda assim, este resíduo lignocelulósico também pode ser usado na geração de etanol celulósico, de segunda geração, através do processo de fermentação dos açúcares existentes nos carboidratos que o integra (RAMOS, 2015).

Esse resíduo é formado por celulose, hemicelulose, lignina, sais minerais e extrativos. A composição média desta biomassa lignocelulósica, de modo geral, é de 45,5% de celulose, 27% de hemicelulose (na forma de pentosanas), 21,1% de lignina, 4,6% de grupos extrativos (associados à hemicelulose) e 2,2% de cinzas (grupos inorgânicos) (ROCHA *et al.*, 2011; ROCHA *et al.*, 2015). Apresenta outros compostos, porém em menores quantidades, como proteínas, pectinas, minerais e grupos com baixo peso molecular. Por ser caracterizado por baixo percentual de cinzas, quando respectivamente o bagaço de cana-de-açúcar proporciona benefícios a sua bioconversão quando analisado com estas e/ou outras biomassas (YU *et al.*, 2013; SCHETTINO; HOLANDA, 2015).

Ainda que haja o autoconsumo e o aproveitamento de cana-de-açúcar, ainda ocorrem excedentes causando acúmulos de bagaços de cana nas áreas industriais, desta forma, surgem problemas como a exposição do material vegetal e a probabilidade de incêndio. Este material lignocelulósico, devido ao volume produzido e suas características físico-químicas, encontra um campo amplo de utilização, dentre eles na fabricação de etanol; na indústria química; como ração animal; na confecção de papel, papelão e associados; como matéria alternativa na fabricação civil; no desenvolvimento de biomassa microbiana; na obtenção de compostos aromáticos de baixo peso molecular; dentre outros (SANTOS, 2005; CARDONA; QUINTERO; PAZ, 2010; SOUZA *et al.*, 2013).

2.2.2 Palha de cana-de-açúcar

A palha de cana é outro rejeito quem vem crescendo no campo sucroalcooleiro. Após o processo de colheita de cana-de-açúcar, o resíduo é descartado como matéria seca no solo da região plantada, e nesta área, encontram-se ponteiros, folhas, colmos e raízes. No processo de queima no campo, a palha emite gases tóxicos e uma fuligem constituída por elementos cancerígenos (MARQUES *et al.*, 2009). Por esta razão, foram impostos, em alguns estados brasileiros, leis as quais proíbem o processo de queimada, por exemplo, o Estado de São Paulo aprovou a Lei Estadual nº 11.241 (em 19 de setembro de 2002). A colheita mecânica deverá substituir por completo a colheita braçal, até 2031 (ALESP, 2016).

Segundo a Agência Internacional de Energia (IEA), as fontes renováveis são responsáveis, aproximadamente, pela metade da energia gerada no Brasil. Em comparação com outros países, o Brasil apresenta uma média inferior a 20% no fornecimento de energia oriunda de fontes regeneráveis. Com este resultado nacional, o país, cada vez mais, vem se dedicando para conseguir energia através destes meios. O bagaço e a palha de cana-de-açúcar sendo resíduos originados pelo plantio da cana têm sido intensamente utilizados na produção de etanol de segunda geração contribuindo na obtenção de combustíveis renováveis à sede energética, no Brasil, assim como, nas técnicas de extração dos componentes que constituem as fibras como, por exemplo, a lignina, com aplicações na indústria farmacêutica e de alimentos (SUGARCANE, 2012; OLIVEIRA, 2015).

Vale salientar que o bagaço em conjunto com a palha apresenta um peso próximo a 35% da pesagem total de cana-de-açúcar. Sua estrutura pode apresentar algumas alterações dependendo de fatores como, a composição do solo, a diversidade da cana e os métodos aplicados na extração (PANDEY *et al.*, 2000; TAHIR *et al.*, 2012).

2.3 ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

As plantas, quanto as suas espécies, apresentam diferentes morfologias, no entanto, as biomassas lignocelulósicas, como o bagaço e a palha de cana-de-açúcar são formadas, basicamente, por celulose, hemicelulose (poliose) e lignina. Estas três porções apresentam elevado peso molecular. Outros constituintes, em quantidades menores, correspondem aos grupos extrativos e às cinzas (GÍRIO *et al.*, 2010). As espécies de extrativos são formadas por ácidos graxos, óleos voláteis, substâncias de caráter básico, terpenos (são hidrocarbonetos insaturados) e diversos compostos fenólicos que podem ser removidos por solventes orgânicos,

ainda que alguns destes sejam, também, solúveis em água (ABRIL; ABRIL, 2009). A fração de cada um destes elementos varia conforme o tipo, a estrutura e a sazonalidade do vegetal (GÍRIO *et al.*, 2010).

É relevante destacar que os três elementos principais, citados no parágrafo anterior, os quais compõem os materiais lignocelulósicos estão, diretamente, ligados para poder instituir o conjunto celular da biomassa. A celulose, hemicelulose e a lignina, na parede celular do vegetal, ordenam-se constituindo diversas camadas apresentando uma parede primária (P), três paredes secundárias (S1, S2 e S3) e as variadas células apresentam-se separadas pela lamela média (LM) a qual é definida como um revestimento fino que conserva as células contínuas tendo a função de manter a integridade da estrutura do tecido do vegetal (FENGEL; WEGENER, 1989). A Figura 1 expõe esta estrutura.

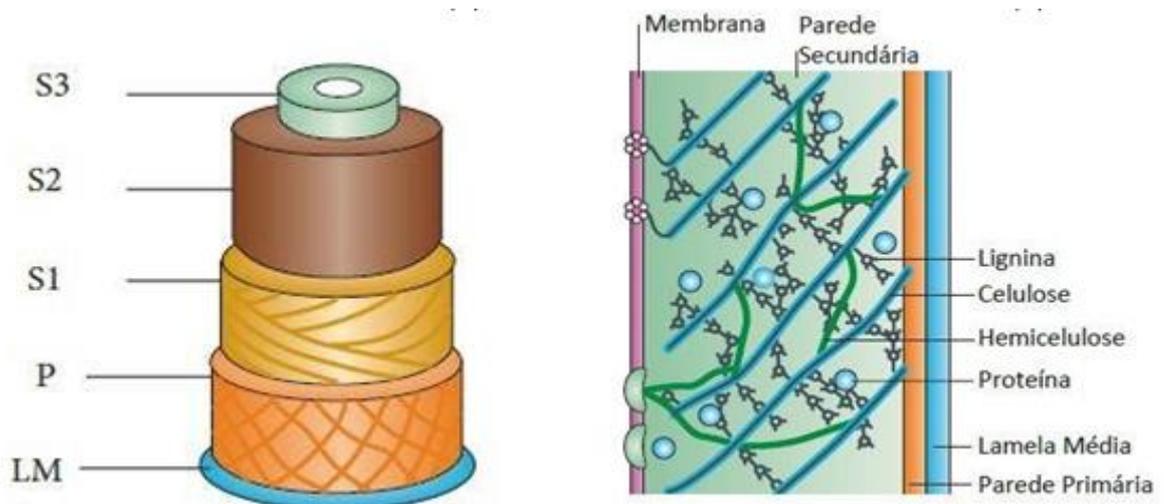


Figura 1 - Sistema morfológico formado por um revestimento denominado lamela média (LM), uma parede primária (P) e três paredes secundárias (S1, S2 e S3) e apresentação estrutural, respectivamente, da distribuição dos elementos constituintes da parede celular vegetal

Fonte: Sticklen, 2008

A parede primária é caracterizada como o revestimento mais fino da parede celular e a primeira camada a disponibilizar-se nas células. Destaca-se que a massa de celulose na parede primária é bastante moderada abrangendo, também, proteínas, pectina e polioses imersas por raízes de lignina. No que se refere à parede secundária, esta é evidenciada por uma camada mais grossa da célula sendo formada por três camadas (S1, S2 e S3), nestas áreas, as microfibrilas de celulose têm diferentes posições em referência ao extenso núcleo da célula. A camada S2 apresenta uma espessura maior, na parede celular, onde as microfibrilas de celulose aparecem ordenadas de maneira quase simétrica ao núcleo principal da célula. Já a camada S3 abrange as fibrilas de celulose posicionadas perto do lúmen da célula estando

direcionado de forma quase perpendicular ao centro da célula. As fibrilas elementares estão afastadas, uma das outras, na parede celular, através de uma camada de polioses que gerando as microfibrilas as quais estão entorno numa matriz de lignina, dão existência à parede celular (FENGEL; WEGENER, 1989).

A deposição da lignina acontece no decorrer do espessamento da parede celular secundária sendo instituída pela região da parede primária e da lamela média. Ao concluir a produção dos polissacarídeos da base da camada S2, dar-se início, na parede secundária, à lignificação. A maior quantidade de lignina é disposta na ocasião em que a celulose e a hemicelulose são postas na camada S3 sendo localizada, em maior volume, na camada S2, no entanto, sua alta concentração está situada na lamela média (FENGEL; WEGENER, 1989; DONALDSON *et al.*, 2001).

Quanto aos aspectos estruturais do bagaço de cana-de-açúcar e de outros substratos, os mesmos são divididos e classificados em dois grupos: químicos e físicos. As características químicas estão associadas às faixas percentuais de celulose, hemicelulose, lignina e outros compostos em menores quantidades; já as físicas, englobam a acessibilidade da estrutura superficial, espessura, volume e cor das partículas e poros da biomassa lignocelulósica, solubilidade, cristalinidade, dureza, abrasividade, taxa de transferência de vapor de água, grau de polimerização e a organização física da lignina na biomassa (SABIHA-HANIM; SITI-NORSAFURAH, 2012; RONI *et al.*, 2014).

As substâncias originadas por materiais lignocelulósicos são encontradas em diversos vegetais, por diferentes quantidades. A composição, estrutura e percentual dos compostos dependem das espécies e de outras transformações biológicas como, por exemplo, as condições de crescimento do vegetal associadas às condições climáticas e tipos de solo, a diversidade genética entre as espécies, o manuseio e as técnicas aplicadas na colheita, dentre outras (REIN, 2007; ROCHA *et al.*, 2015).

Já em relação ao grau de organização das moléculas, da estrutura da parede celular, os elementos constituintes caracterizam-se como divergentes. A celulose, à medida que está altamente regular, sua região é identificada como cristalina, da mesma forma que as áreas que apresentam um grau de organização mais baixo são conhecidas por regiões amorfas. As áreas de celulose cristalinas são mais rígidas à degradação quando comparadas às regiões amorfas, logo exibem superior grau de polimerização. Na parte central, da parede secundária, a lignina encontra-se fixada nas áreas entre as microfibras e nos espaços amorfos, envolta por cristais de celulose. Encontram-se, também, nas regiões amorfas, no meio de cristais de celulose, a hemicelulose, além de outros elementos como óleos, óleos essenciais, minerais,

ceras, resinas, taninos, proteínas e carboidratos solúveis. Logo, estas matrizes amorfas de hemicelulose e lignina as quais abrangem a celulose, atuam impedindo a ação de microrganismos e/ou enzimas sustentando estes materiais, basicamente, inflexíveis e não muito reativos (HALLAC; RAGAUSKAS, 2012).

A estrutura lignocelulósica está relacionada à parte vegetal que compõe a parede celular formada por constituintes fibrosos que são compostos por polissacarídeos (celulose e hemicelulose) ligados a uma estrutura macromolecular e amorfa que é a lignina. A Figura 2 representa a parede celular vegetal, mostrando as fibras elementares de celulose contornadas pela hemicelulose e lignina que têm a função de preservá-la da degradação causada por agentes externos. Para que haja maior entendimento da estrutura complexa destes compostos é estudado, detalhadamente, as características e propriedades de cada um dos seus elementos (MAEDA *et al.*, 2011; ARAÚJO *et al.*, 2013).

A celulose e a hemicelulose são polímeros de carboidratos estando ligadas em uma estrutura as quais são unidas por meio de ligações covalentes e não covalentes. A lignina é uma macromolécula aromática associada à celulose e hemicelulose, através de pontes de hidrogênio e ligações covalentes (LEE, 1997; PÉREZ *et al.*, 2002).

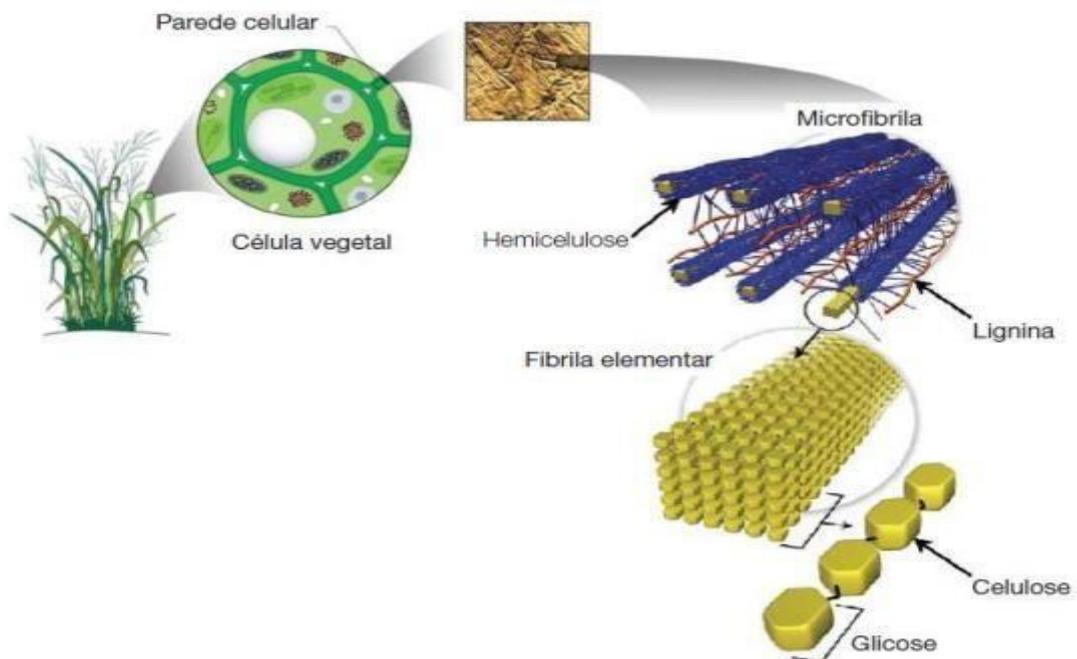


Figura 2 - Estrutura lignocelulósica da parede celular vegetal

Fonte: Santos *et al.*, 2012

Os substratos celulósicos com capacidade para bioconversão, em grande parte, são vigorosamente lignificados. Desta forma, a celulose disponível na natureza, em geral, não é ideal para o uso desta matéria orgânica como fonte de energia, a não ser que métodos eficientes e viáveis, economicamente, sejam elaborados para retirar e/ou alterar a lignina. Por conseguinte, para conseguir transformar os constituintes que compõem o bagaço e a palha de cana-de-açúcar, ou seja, os elementos os quais integram a biomassa, em produtos químicos e combustíveis de maior valor agregado são imprescindíveis fases de separação destes materiais lignocelulósicos. Logo, isto resulta na quebra do complexo celulose-hemicelulose-lignina e, por conseguinte, na retirada de cada fragmento através de métodos de pré-tratamento (VASCONCELOS *et al.*, 2013).

O volume instável de poliose e lignina, presentes na estrutura da biomassa lignocelulósica, decorre de alguns aspectos, tais como, a espécie do vegetal a qual a biomassa é adquirida, idade da safra, dentre outros. Diante destes fatores, é demonstrado que não existe uma técnica específica de pré-tratamento diante dos variados tipos de matérias lignocelulósicas. As categorias adotadas para realização deste pré-tratamento baseiam-se no material usado, do custo implicado e do objetivo apresentado para aplicação dos componentes lignocelulósicos podendo ser tipificados como físicos, biológicos e químicos. A caracterização física engloba, por exemplo, a moedura da biomassa e a utilização de radiação; a biológica abrange os micro-organismos decompositores da matéria orgânica; já a química trata dos possíveis tipos de pré-tratamentos como, por oxidação úmida, hidrotérmico e por processos de extração em meio ácido, básico e solvente (MENON; RAGAUSKAS, 2012; OLIVEIRA, 2015).

2.3.1 Celulose

A celulose de fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$ é o componente principal da parede celular vegetal apresentando um conteúdo na proporção de 23-53% do peso da planta, é um polímero formado por apenas um monômero, ou seja, é um homopolímero representado por uma estrutura linear. Este homopolímero linear é composto por subunidades de glicose, unidas por ligações, na forma de β -1,4-glicosídicas (SANTOS *et al.*, 2012; ABDEL-HALIM, 2014). Ao eliminar uma molécula de água, entre os grupos hidroxílicos, nos carbonos 1 e 4, duas unidades adjacentes de anidroglicose são ligadas produzindo a celobiose que é a unidade de repetição da cadeia polimérica (FENGEL; WEGENER, 1989). Sua estrutura está representada na Figura 3.

O grau de polimerização (n), geralmente, determina a dimensão da cadeia molecular, neste caso, é a quantidade média de glicose que integra o polímero celulósico. Na celulose, as moléculas de glicose estão agrupadas em paralelo, formando as fibrilas elementares que possuem regiões amorfas e cristalinas e são insolúveis em água. A celulose é bastante resistente às alterações por meios ácidos, básicos e enzimáticos devido às ligações intermoleculares e intramoleculares de hidrogênio sendo estas responsáveis pela conservação das áreas cristalinas (FENGEL; WEGENER, 1989; MAMMAN *et al.*, 2008).

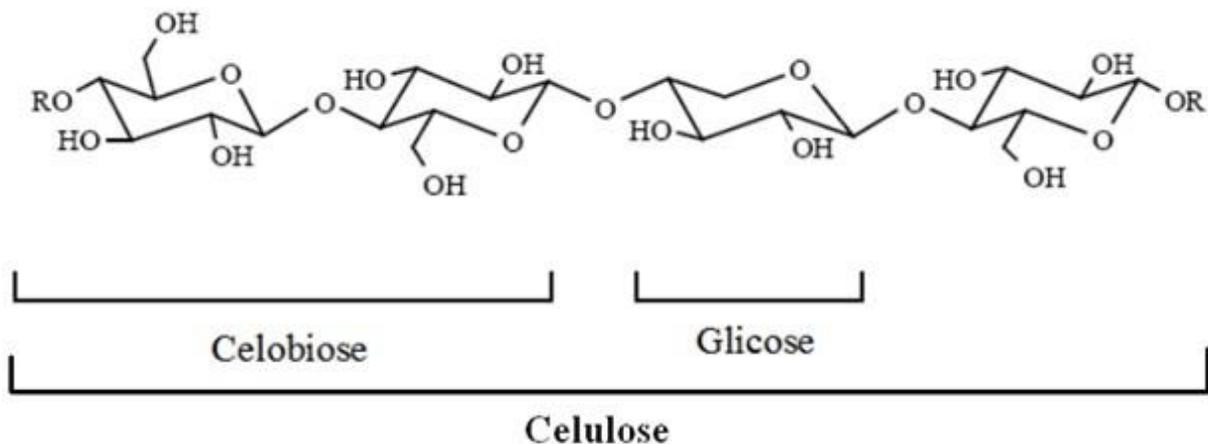


Figura 3 - Representação da estrutura química linear da celulose, constituída por unidades contínuas de celobiose

Fonte: Fengel; Wegener, 1989

2.3.2 Hemicelulose

As hemiceluloses, também conhecidas como polioses, são carboidratos localizados na parede celular do vegetal, ligados à celulose, podem ser encontradas na biomassa vegetal na faixa percentual de 25-35%. Caracterizam-se por apresentar estruturas amorfas, ramificadas e constituídas pela junção de diversos açúcares como, as pentoses L-arabinose e D-xilose e as hexoses D-galactose, D-glicose e D-manose podendo, em algumas espécies de madeira, apresentar porções variáveis de ácidos urônicos, grupos acetila e desoxi-hexoses (FENGEL; WEGENER, 1989; SILVA *et al.*, 2009).

As unidades dos principais açúcares que formam as polioses são demonstradas na Figura 4. As hemiceluloses são classificadas, conforme os tipos de açúcares associados à cadeia principal do polímero: galactanas, mananas (são manoses unidas por ligação β -1,4), glucomananas (são formadas por unidades de manose e glicose) e xilanas (são xiloses unidas por ligação β -1,4). A cadeia principal pode ser um polímero formado por um único monômero, por exemplo, as xilanas, ou ser estruturada pela união de diferentes monômeros, como é o caso

das glucomananas podendo, também, apresentar ácido 4-O-metilglucurônico, arabinose, galactose e grupos acetil ligados à cadeia (FENGEL; WEGENER, 1989; GÍRIO *et al.*, 2010).

Por não possuir uma forma definida e se unir a vários açúcares, as poliose são mais solúveis em água e se degeneram mais facilmente, comparando-as com a celulose. Contêm, entre suas cadeias, elevado grau de ramificação, possuem afinidade e são solúveis com a molécula de água, são amorfas e apresentam grau de polimerização inferior ao da celulose, normalmente, não ultrapassa o valor médio de 200 unidades de anidroaçúcar (YANG; WYMAN, 2008; SILVA *et al.*, 2009; YANG *et al.*, 2013).

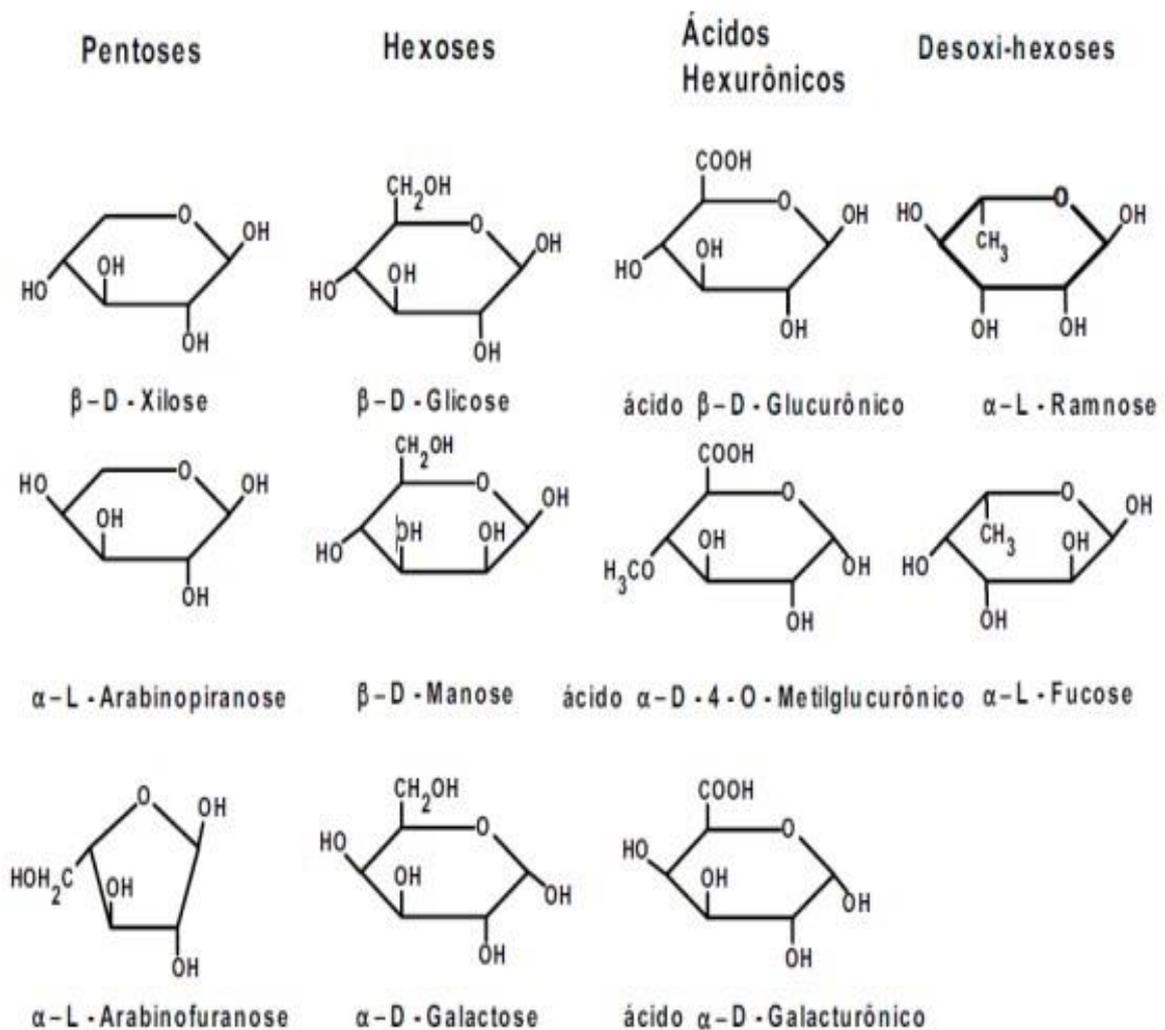


Figura 4 - Estruturas dos principais açúcares que compõem a cadeia hemicelulósica

Fonte: Fengel; Wegener, 1989

2.3.3 Lignina

A lignina é uma molécula orgânica amorfa de elevada massa molecular, aromática e heterogênea, composta por ligações éter estáveis e representa um conteúdo na proporção de 20-30% do peso total do material lignocelulósico (FENGEL; WEGENER, 1989; KLOCK *et al.*, 2005). Sua estrutura química é bastante complexa, apresentando arranjos tridimensionais e as moléculas que as constituem são de caráter hidrofóbico, muito ramificada, podendo ser considerada como um polifenol onde são formadas por elementos de fenilpropano mostrando uma estrutura assimétrica. Estas unidades de fenilpropano podem compreender grupos hidroxila e metoxila como representantes do grupo fenil e são provenientes do processo de polimerização oxidativa de três álcoois, o álcool trans-coniferílico, o álcool trans-p-cumarílico e o álcool trans- sinapílico. Estes álcoois são originados da glicose (obtida pela fotossíntese), por meio de processos enzimáticos, que formam as unidades guaiacilicas, p-hidroxibenzílicas e seringilicas (LUPOI *et al.*, 2015). A Figura 5 apresenta os três álcoois precursores da lignina.

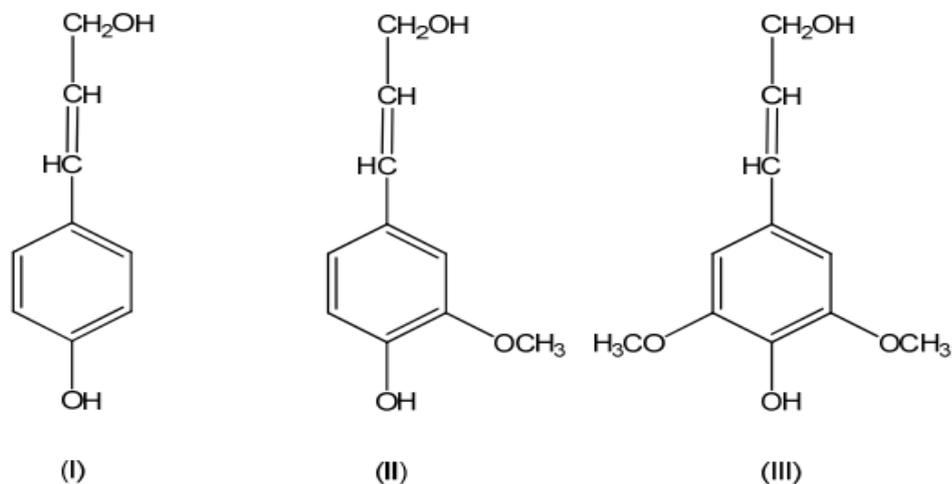


Figura 5 - Estrutura dos precursores primários da lignina: álcool p-cumarílico (I), álcool coniferílico (II) e álcool sinapílico (III)

Fonte: Dence; Lin, 1992

Os elementos de fenilpropano na lignina são unidos entre si por duas espécies de ligações, as de éter, por meio do oxigênio contido na hidroxila do anel fenólico e as diretas, carbono-carbono (C-C), consistente de condensação (BOERJAN *et al.*, 2003). Diversas são as ligações observadas entre as unidades de fenilpropano e a maioria, identificadas na lignina, são do tipo éter e em conformidade com o sistema de biossíntese da lignina; a junção das unidades de fenilpropano acontece de forma instável e não contínua. As ligações éter

possibilitam uma disposição mais fissurada à lignina; já as ligações carbono-carbono acercam mais os monômeros entre si, tornando-a mais condensada (ESPOSITO; AZEVEDO, 2004).

A geração das macromoléculas de lignina abrange um complexo sistema químico, bioquímico e biológico. A lignina é desenvolvida através do processo de desidrogenação enzimática dos elementos fenilpropano, ou seja, é a produção de radicais estáveis por ressonância, seguida de ligação radicalar. A reação química que ocasiona a união de uma elevada quantidade de monômeros fenilpropanóides é instituída por oxidases ou peroxidases (DAVIN *et al.*, 2008). Mesmo a estrutura precisa sendo de difícil compreensão, presume-se que a associação radical-radical, dos radicais livres, gerados por desidrogenação enzimática, seja a reação principal, e faça-se perante ligação aleatória ou conforme o controle enzimático. As moléculas de lignina, levando em conta o aspecto morfológico, são forçadas a envolver o espaço entre as substâncias longas e filamentosas dos polissacarídeos pré-produzidos na parede celular. A formação da macromolécula tridimensional de lignina, normalmente, não percorre um mecanismo contínuo, geneticamente organizado, no entanto segue um acoplamento de modo aleatório o qual precisa da estabilidade dos radicais desenvolvidos gerando uma macromolécula não linear (DOHERTYA *et al.*, 2011).

Análises relevantes têm sido realizadas a respeito da detalhada definição estrutural desta composta macromolécula natural. A separação da lignina dos filamentos vegetais é complicada, especialmente, por causa das reações de oxidação e condensação as quais podem acontecer no decorrer do processo. Todos os procedimentos aplicados para extrair a lignina conduzem a determinado grau de alteração estrutural que, por conseguinte, atinge suas características físicas. Desta forma, o tipo do material lignocelulósico de onde a lignina é obtida e as técnicas de extração possuem uma elevada intervenção em suas propriedades (JOHN; THOMAS, 2008; SANTOS *et al.*, 2012).

No desenvolvimento das células vegetais, a lignina é considerada como a última substância da parede proporcionando rigidez e resistência à estrutura celular, assim como, tem a função de impermeabilidade liberando apenas a passagem de água, de nutrientes e metabólitos para diversas regiões do vegetal e evitando que as células sofram algum processo de destruição mecânica, por meios de enzimas, e ataques de micro-organismos (SANTOS *et al.*, 2012).

A massa molar específica de lignina isolada aparece na faixa entre 800 a 20.000 g/mol, porém o nível de polimerização na natureza demonstra uma medição mais complexa, visto que a lignina é fracionada ao longo do processo de extração e se compõe de inúmeros tipos de subestruturas, isto é, os grupos funcionais determinados como, por exemplo, os grupos

carboxila (-COOH), OH fenólico e a metoxila os quais se repetem, presumivelmente, de forma natural (ZAKZESKI *et al.*, 2010). A quantidade da massa molar e o volume percentual dos possíveis grupos funcionais, na lignina, variam de acordo com a espécie da biomassa lignocelulósica, tal como, o tipo de processo aplicado na obtenção deste componente celular vegetal (BOZELL *et al.*, 2007).

As ligninas acessíveis de modo comercial possuem duas categorias. As ligninas ausentes de enxofre, adquiridas essencialmente a começar das técnicas de transformação da biomassa, com o objetivo de produzir biocombustíveis, processos de polpação soda e de polpação *organosolv* fundamentados em recursos diferentes, como os resíduos agrícolas; e as ligninas contidas de enxofre as quais principalmente são obtidas através de processos de polpação Kraft, representando grande parte da geração de lignina e polpação sulfito. Esta última categoria engloba aproximadamente toda a comercialização de ligninas de baixo custo para o mercado (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014).

Com o desenvolvimento das biorrefinarias lignocelulósicas, a produção de lignina, consideravelmente, tem se expandido. Existe uma potencialidade relevante, referente à conversão da lignina, como fonte para a obtenção sustentada, de produtos químicos e combustíveis. Devido a sua disposição estrutural e suas propriedades químicas exclusivas, uma grande diversidade de produtos químicos finos, em especial, compostos aromáticos como, por exemplo, a vanilina, tal como combustíveis são eventualmente adquiridos a partir da lignina (HENRIKSSON; LENNHOLM, 2009).

O uso da lignina como fonte de energia não necessita de nenhum processo químico específico da matéria-prima sendo, além do mais, o campo primordial de seu rendimento. Agora, no que se refere à aplicação para a formação de produtos finos, demanda de alterações químicas no seu arranjo estrutural e a fundamental delas é a oxidação. Diversos mecanismos citando, por exemplo, químico, fotoquímico, biológico e técnicas eletroquímicas têm sido analisados, em se tratando do processo de oxidação, para se conseguir tais produtos, exemplificados no parágrafo anterior, com maior valor agregado (MELO *et al.*, 2010).

2.3.3.1 Aplicações principais da lignina

As utilizações de ligninas sem que se sucedam mudanças típicas do substrato, compreendem sua adição como aditivo na produção de porcelanas e blocos, na formação de asfalto para elevar a resistência à água e às fissuras, na queima para desenvolvimento de energia, dentre outras. No entanto, há possíveis empregos da lignina de várias origens, no

alcance de produtos de maior valor agregado, os quais envolvem suas aplicações em compostos heterogêneos, liberação regulada de formulações, vanilina, dentre outras (BOZELL *et al.*, 2007; SILVA *et al.*, 2009).

Por conta da estrutura da lignina apresentar abundância em compostos aromáticos, podem ser desenvolvidas diversas aplicações, posto que a substância não gere somente benzeno comumente oriundo do petróleo, mas também outros decorrentes os quais possibilitem serem usados como matérias-primas nas indústrias de segmento químico podendo acentuar algumas delas como, por exemplo, a obtenção de óleos com propriedades equivalentes ao petróleo, emulsificantes, dispersantes, obtenção de gás de síntese usado na formação de metanol, aglomerantes, adesivos, geração de resinas fenol-formaldeído, sequestrantes de metais, produção de ácido acético, fenol e vanilina, dentre outras (SCHUCHARDT *et al.*, 2001).

A lignina possui um alto teor energético e tem sido aplicada, inclusive, nas devidas caldeiras das usinas. As ligninas existentes nos bagaços de cana-de-açúcar são responsáveis pelo elevado potencial de energia, originado no decorrer da queima, nas caldeiras das usinas. Entretanto, por conta das atribuições energética e estrutural desta substância, algumas outras utilizações vêm sendo estudadas para que haja máxima aglomeração de valores a esta matriz (LIMA, 2011).

Existem vários estudos referentes ao uso da lignina além da produção de fenol, vanilina, dentre outros componentes como, em ligas com polímeros buscando uma melhoria nas características físico-químicas e mecânicas destes, tornando-os biodegradáveis e diminuindo o custo (LORA; GLASSER, 2002).

Além das aplicações citadas da lignina, a mesma também tem sido utilizada para produzir fibras de carbono (BRAUN *et al.*, 2005). Há ainda poucos relatos a respeito desta produção, particularmente, em relação à lignina retirada do bagaço de cana-de-açúcar e diversas propriedades das fibras geradas estão em análises (LIN *et al.*, 2012).

Na Figura 6, a seguir, são apresentados os processos de extração, com seus respectivos e principais constituintes obtidos através da lignina (SCHUCHARDT *et al.*, 2001).

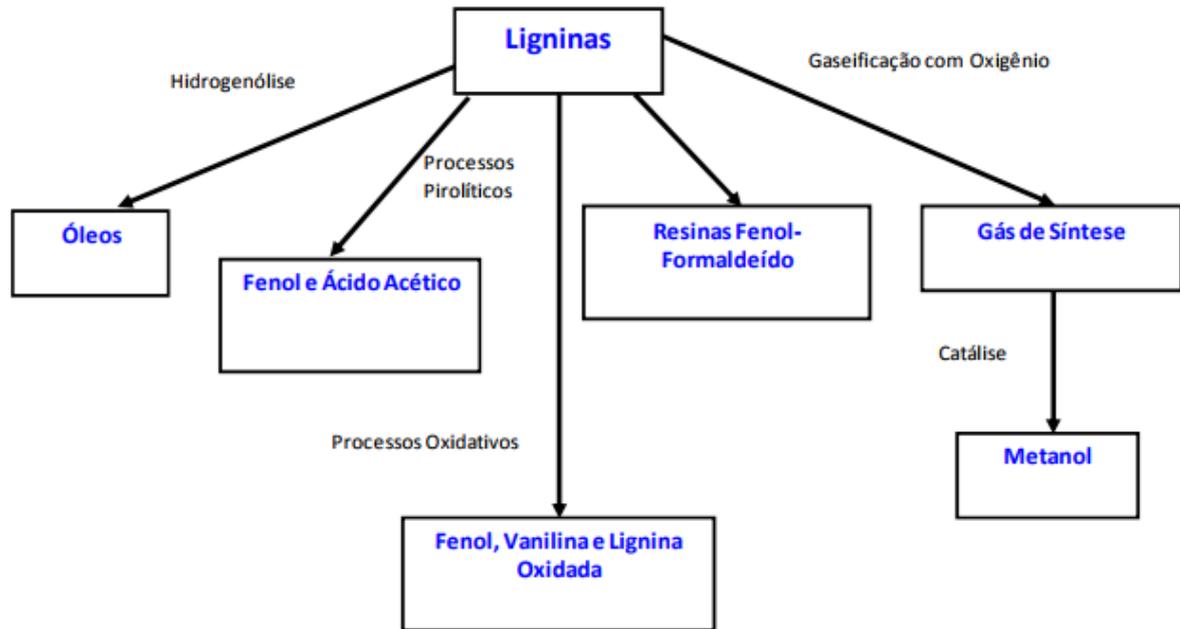


Figura 6 - Componentes obtidos da lignina associados aos tipos de métodos de extração
Fonte: Schuchardt *et al.*, 2001

Devido o volume e a disponibilidade de biomassa produzido nas usinas e a indispensabilidade do aproveitamento deste material, a quantidade de estudos sobre os meios de extração e a utilização da lignina tende a ampliar visando não apenas a questão econômica, mas em conjunto a preocupação em manter um meio ambiente ecologicamente preservado de possíveis poluições (QUILENATO, 2016).

2.4 ESTRUTURA E PRÉ-TRATAMENTO DOS CONSTITUINTES DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

Para transformar os constituintes do bagaço e da palha de cana-de-açúcar em produtos químicos e combustíveis são necessárias etapas de separação dos materiais lignocelulósicos. A maior parte dos resíduos celulósicos são bastante lignificados, logo a celulose encontrada na biomassa vegetal não é ideal para a bioconversão, ao menos que sejam criados métodos viáveis e eficazes para retirar ou alterar a lignina (MENON; RAO, 2012).

Existe uma ampla barreira na realização do fracionamento dos elementos principais os quais compõem os materiais lignocelulósicos, neste caso, a celulose, a hemicelulose e a lignina, em virtude da estrutura resistente destas biomassas. Com isso, o procedimento de hidrólise pode ser restringido por causa de diversos aspectos tais como, a umidade existente na biomassa, o grau de polimerização, a porosidade, a cristalinidade da celulose, dentre outros (MENON; RAO, 2012).

São aplicados processos de pré-tratamento para romper o complexo celulose-hemicelulose-lignina e remover cada fração (SANTOS *et al.*, 2012). Para este pré-tratamento, com a finalidade de desprender e/ou retirar componentes, podem ser usados convenções químicas, físicas e/ou mecânicas sofrendo, como consequência, alterações em suas propriedades estruturais e ampliando, desta maneira, a entrada dos agentes de hidrólise à parte central, ou seja, à matriz lignocelulósica (BALAT, 2011). A Figura 7 expõe o resultado do pré-tratamento na ruptura da estrutura do material lignocelulósico.

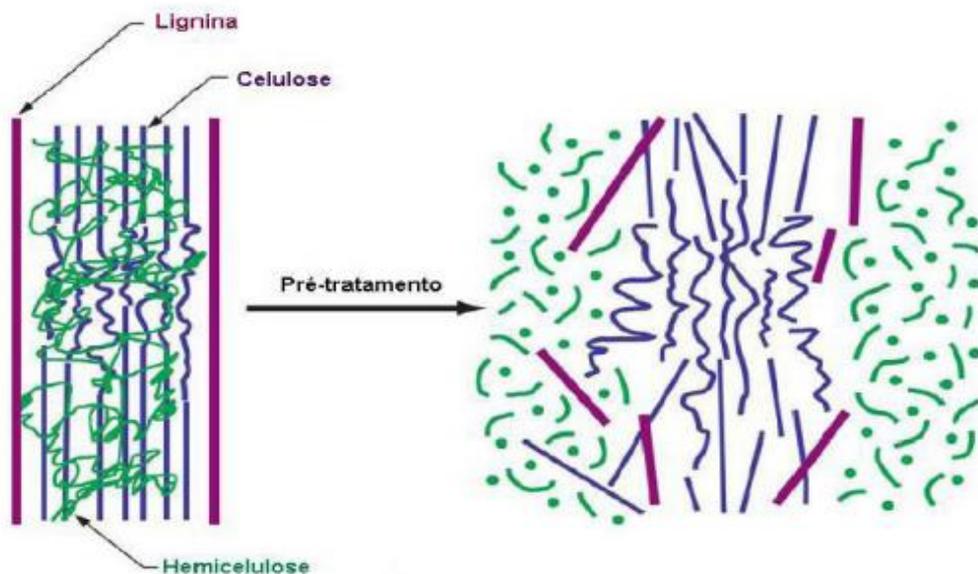


Figura 7 - Efeito na quebra da estrutura, durante pré-tratamento, em material lignocelulósico

Fonte: Wyman, 2005

Há vários tipos de pré-tratamentos os quais podem ser aplicados e cada um destes expressam um desempenho peculiar com relação ao material lignocelulósico podendo ou não ser eficiente sobre uma estipulada fração. A definição estabelecida da escolha ideal depende, diretamente, do material usado e o objetivo de utilização. São apresentados a seguir, na Tabela 1, os principais métodos de pré-tratamentos às possíveis biomassas lignocelulósicas dentro dos parâmetros químicos, físicos, biológicos e associados (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009).

Um dos métodos físicos que usam de moinhos do tipo, martelo ou de bola, objetivam a diminuição da dimensão da partícula simplificando a atividade de agentes hidrolíticos, pois eleva a zona de contato superficial e em algumas situações a diminuição pode ser tão eficaz chegando a causar a redução da cristalinidade da celulose e do grau de polimerização (OGEDA; PETRI, 2010). Em se tratando dos métodos químicos podem aplicar ácidos, bases

ou solventes orgânicos, além de procedimentos próprios para que assim, seja permitido acontecer alterações químicas fundamentais na parede celular do material (BRODEUR *et al.*, 2011).

Tabela 1 - Técnicas de pré-tratamentos de materiais lignocelulósicos

MÉTODOS FÍSICOS	MÉTODOS QUÍMICOS	MÉTODOS BIOLÓGICOS	MÉTODOS COMBINADOS
Vapor	Ozonólise	Pré-tratamento por fungos (de decomposição branca, parda)	Explosão a vapor
Radiação	Hidrólise com ácido diluído (H ₂ SO ₄ , HCl, HNO ₃ , H ₃ PO ₄)	Pré-tratamento Bioorganossolv (tratado com <i>Ceriporiopsis subvermispora</i> seguido de etanolise)	Hidrotérmico
Moinho de bola	Hidrólise com ácido concentrado (H ₂ SO ₄)		SO ₂ e vapor
Moinho do tipo martelo	Ácido Acético		NO ₂ e irradiação
Barra giratória	Hidrólise alcalina (NaOH, Ca(OH) ₂)		Alcalino e moinho de bolas
Umidificação	Amônia		Amônia e vapor (AFEX)
Água quente	SO ₂		Explosão com CO ₂
Pirólise	Deslignificação oxidativa		
	Processo Organossolv		

Fonte: Sánchez; Cardona, 2008

Nas circunstâncias de pré-tratamentos um dos mais utilizados é o ácido diluído, achase na literatura uma variedade de reagentes os quais podem ser empregados. A hidrólise usando ácido, frequentemente identificada nos estudos científicos, e que tem sido empregada a vários resíduos agroindustriais aplicando catalisadores é o ácido sulfúrico (H₂SO₄), no entanto, podem também ser usados com o mesmo intuito o ácido clorídrico (HCl), o ácido nítrico (HNO₃) e o ácido fosfórico (H₃PO₄) (ADEL *et al.*, 2010). A finalidade desta espécie de tratamento é realizar a quebra da estrutura lignocelulósica por via dissolução da hemicelulose (RABELO, 2010).

Vale salientar que durante o processo conforme a biomassa usada, alguns aspectos físico-químicos podem sofrer mudanças com base dos pré-determinados como, por exemplo,

a concentração da solução ácida, a faixa de temperatura, o tempo de tratamento, dentre outros. O pré-tratamento, neste caso, pode ocorrer a baixas temperaturas por uma longa etapa de residência ou a elevadas temperaturas, porém por períodos mais curtos (VASCONCELOS *et al.*, 2013).

O ácido diluído aplicado nas substâncias lignocelulósicas como etapa do pré-tratamento causa uma reação de alteração da hemicelulose, principalmente das xilanas (açúcares), transformando-as em álcool através da fermentação (arabinose, xilose, dentre outros) e formam um resíduo sólido abundante em celulose e lignina. Estes açúcares fermentescíveis são solúveis em água (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009; YE *et al.*, 2013).

A hidrólise dos açúcares acontece devido à ruptura das ligações glicosídicas a qual envolve três etapas: o oxigênio glicosídico que une duas unidades de açúcar reagindo com o ácido diluído, em seguida ocorre a separação da ligação C-O gerando um carbocátion cíclico que é estabilizado via ressonância e, por fim, uma molécula de água é somada ao carbocátion resultando na estabilidade do produto final (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009).

A dissolução da lignina durante o pré-tratamento ácido dá-se por meio da quebra das ligações químicas e por reações de substituição, seguidas por reações de condensação. A sequência desta última reação (condensação) evita a degradação da lignina fazendo com que ela seja excluída em pequenas porções (FENGEL; WEGENER, 1989; HENDRIKS; ZEEMAN, 2009).

O pré-tratamento em meio alcalino faz uso de bases como hidróxidos de amônio (NH_4OH), potássio (KOH), sódio (NaOH) e cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Esta categoria de tratamento resulta na degeneração das cadeias glicosídicas e do éster ocasionando modificação na estrutura dos elementos constituintes da matriz lignocelulósica (BROUDER *et al.*, 2011).

Em se tratando do uso de solventes orgânicos destacam-se como os solventes mais aplicados neste processo o etanol, a acetona, o metanol e o propanol. Nos pré-tratamentos acontece a deslignificação da biomassa vegetal e a lignina presente na estrutura, assim como, frações de hemicelulose são solubilizadas (SARKAR *et al.*, 2012).

Há diversas técnicas que são aplicadas na extração da lignina nas biomassas vegetais, podendo citar, a polpação Kraft, polpação sulfito, polpação soda, polpação soda-antraquinona e polpação *organosolv* (SÁNCHEZ; CARDONA, 2008). Estes métodos são utilizados em biomassas lignocelulósicas, em seu estado natural, as quais apresentam formas estruturais bastante resistentes, desta forma, necessita de condições físicas de reação mais rígidas (altas concentrações e temperaturas). Porém, se o material lignocelulósico tiver sofrido algum pré-

tratamento, tornando a lignina mais frágil, o sistema usado para remover a lignina é a polpação alcalina, processadas em condições físicas de reação mais leve (SILVA, 2009).

Cada recurso de pré-tratamento, aplica métodos de degradação da lignina em diferentes condições de pressão, temperatura, pH e solventes alterando sua estrutura e ligações químicas, com isso, a partir da biomassa vegetal, pode-se obter produtos para fins industriais (ZAKZESKI *et al.*, 2010). As moléculas da lignina são quebradas em menores fragmentos de massa molar alterando suas características físico-químicas (DOHERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011).

Os processos Kraft e sulfito são os mais relevantes para fabricação de papel e celulose; a polpação soda é uma técnica importante aos processos químicos de resíduos lignocelulósicos, como a palha de trigo, o bagaço e a palha de cana-de-açúcar. A lignina gerada do processo soda é caracterizada pela baixa concentração de hemicelulose e pela ausência de enxofre produzindo, desta forma, produtos de maior valor agregado (DOHERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011).

Em reações do NaOH com a lignina acontecem os processos de condensação e hidrólise. O primeiro mecanismo é inadequado por reduzir o percentual de retirada da lignina, pois desenvolve uma rígida estrutura, de difícil solubilização, no licor de polpação alcalina; já no mecanismo da hidrólise, o NaOH reage com a lignina quebrando-a em unidades de baixa massa molecular, sendo esta, solúvel no licor. Conforme a Figura 8, as reações de lignina em meio básico ocorrem, normalmente, pela remoção do -OH fenólico originando a metileno quinona, através da separação do carbono alfa, ou por separação do carbono gama formando estruturas do tipo estilbeno, como é mostrada a reação na Figura 9 (FENGEL; WEGENER, 1989).

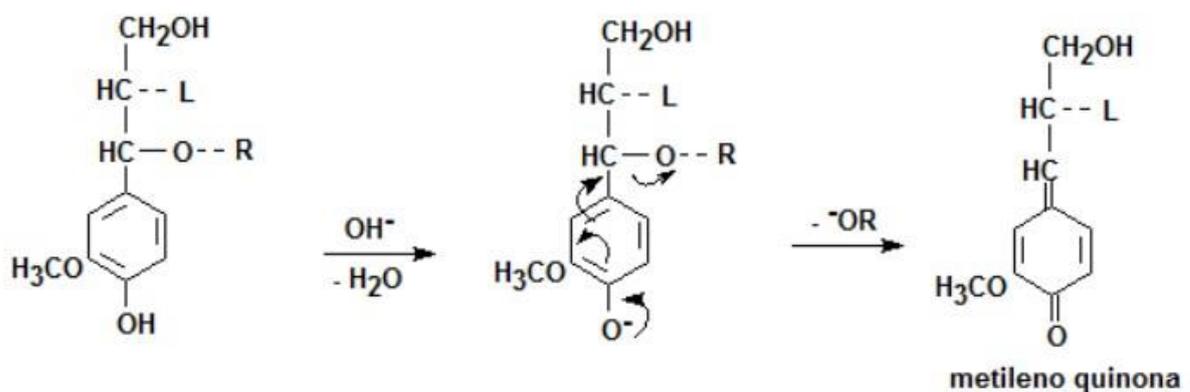


Figura 8 - Processo de extração da lignina em meio alcalino, com remoção do carbono alfa

Fonte: Fengel; Wegener, 1989

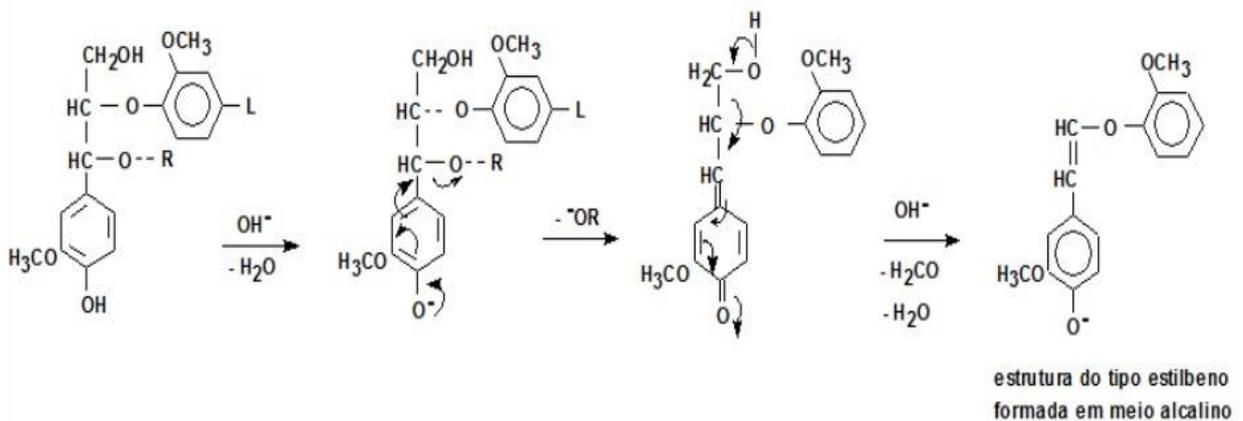


Figura 9 - Processo de extração da lignina em meio alcalino, com remoção do carbono gama

Fonte: Fengel; Wegener, 1989

Com o crescimento do consumo de resíduos lignocelulósicos pelas biorrefinarias, a fabricação da lignina tem relativamente aumentado. Sua extração é um importante potencial, devido suas propriedades e estruturas químicas características; serve como fonte para a grande diversidade da produção de produtos químicos finos e a granel, principalmente compostos aromáticos, como a vanilina e, também, a produção de combustíveis. O emprego da lignina, sem realizar alterações específicas do substrato, agrega na adição como aditivo na preparação de porcelanas e blocos, na formação de asfalto aumentando a impermeabilidade à água, na queima para criação de energia, dentre outras (KRUTOV *et al.*, 2014).

Ao utilizar a lignina como fonte de energia, torna-se desnecessário tratar, quimicamente, a matéria-prima que é a importante para seu total aproveitamento. Para a produção de produtos químicos finos ocorrem as alterações químicas em sua estrutura e a mais importante é a oxidação (BRENELLI *et al.*, 2016).

2.4.1 Processo de separação da lignina

O isolamento da lignina, mesmo havendo várias formas para obtê-la, pode ser complicado, sobretudo, por causa de algumas reações de oxidação e condensação as quais, frequentemente, acontecem no decorrer do processo. Por estas razões, pode-se garantir que todos os métodos utilizados para extrair a lignina vegetal causam alguma alteração na estrutura atingindo suas características físicas (PASQUINI *et al.*, 2002). De acordo com algumas análises científicas, não há uma técnica bem definida que seja capaz de separar a lignina, em seu estado inicial, dificultando, desta forma, a definição de sua estrutura (JOHN; THOMAS, 2008).

Existem diversas técnicas aplicadas para adquirir a lignina. O isolamento, como citado no parágrafo anterior, é o mais usado para vir a ter essa substância orgânica, com pequenas modificações. Estas técnicas constituem-se, basicamente, em três tipos os quais são a lignina como derivado, como resíduo ou como extrativo (SALIBA *et al.*, 2001).

Segundo Theander e Westerlund (1986) pode ser empregado para conseguir separar a lignina o método Klason, pelo processo de isolação como resíduo, fazendo uso da hidrólise ácida em que os polissacarídeos são retirados e o elemento vegetal é disponibilizado como um substrato. Na técnica do isolamento da lignina como derivado, o processo consiste na liberação de produtos solúveis, ao longo do tratamento, com reagentes específicos sendo, estes tais produtos, dissociados ao término da reação. Já no método como extrativo são aplicados solventes orgânicos para adquirir a lignina podendo, a mesma, ser identificada em três tipos, a lignina natural, a lignina de madeira moída ou a absolvida por enzimas (DOHERTY *et al.*, 2011).

Dentre estas classes, reconhecidas no método extrativo, a lignina de madeira moída é uma das mais analisadas, em virtude da lignina passar por mudanças pequenas em seu arranjo molecular conservando, ainda assim, algumas propriedades da estrutura original existente na matéria. Para este recurso, a substância vegetal é triturada sendo acrescentada uma solução 9:1, de água/dioxano, ou 9:1, de água/acetona, adquirindo a lignina (DOHERTY *et al.*, 2011).

Com relação à estrutura polimérica, sempre ocorre uma degradação contínua em frações de menor massa molar, independentemente, do método aplicado para remover a lignina dos materiais lignocelulósicos. Os processamentos químicos mais usados, numa indústria de papel, são o sulfito e o Kraft, ao mesmo tempo em que o processo com soda tem sido muito empregado em remanescentes oriundos da agroindústria como, por exemplo, o bagaço de cana-de-açúcar (DOHERTY *et al.*, 2011).

Os efeitos de degradação da lignina são exemplificados na Figura 10, a qual apresenta, diante do processo, os possíveis grupos funcionais gerados. Vale acentuar que mais de dois terços dos elementos de fenilpropano, da lignina, estão associados por ligações éter e o excedente, por ligações carbono-carbono (QUINELATO, 2016).

É importante frisar que os extrativos devem ser retirados da amostra isto, anteriormente, ao isolamento da lignina, com o intuito de prevenir que aconteçam reações de condensação, no decorrer do processamento, com a lignina (SVÄRD, 2014).

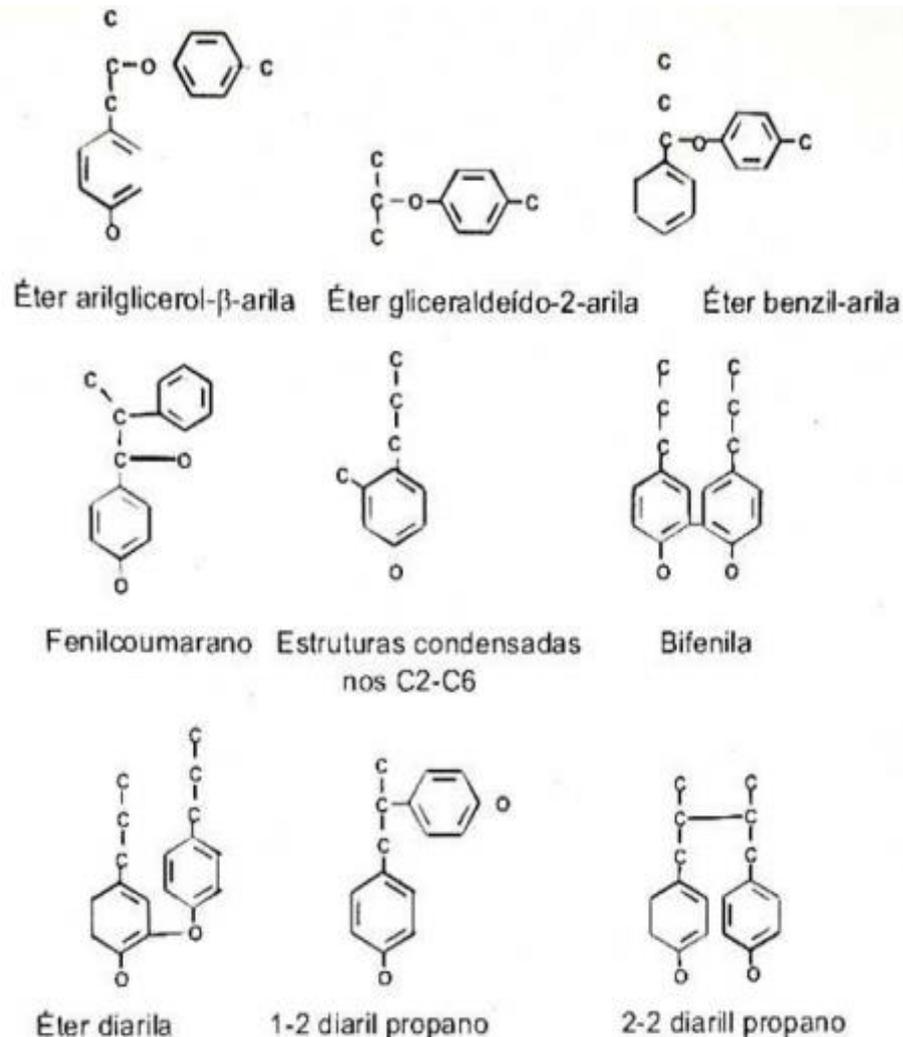


Figura 10 - Subestruturas principais da lignina

Fonte: Adaptado de Quinelato, 2016

2.4.2 Compostos aromáticos

De acordo com Amen-Chen, Pakdel e Roy (2001) para ocorrer a transformação da lignina em produtos de baixa massa molecular, este resíduo lignocelulósico sofre diversas conversões químicas, como, o processo de hidrólise, hidrogenólise e oxidação. Nas reações de hidrólise e redução ocorrem a produção de fenóis simples, nestes métodos ocorrem o rompimento da estrutura e a remoção das funcionalidades químicas da lignina, nas reações de oxidação são formados compostos aromáticos complexos (KLEINERT; BARTH, 2008; COLLINSON; THIELEMANS, 2010).

Entre as reações químicas envolvidas para obter produtos de lignina, a vanilina oriunda do processo de oxidação, em meio básico, foi identificada como meio de conversão bastante viável (HERMANS *et al.*, 2009; ZAKZESKI *et al.*, 2010).

São apresentados na Figura 11, aldeídos aromáticos obtidos através do processo de oxidação da lignina, em meio básico. Estes compostos têm ampla utilização, por exemplo, como intermediários químicos para fabricação de medicamentos, aromatizantes e defensivos agrícolas (SALES *et al.*, 2006). O siringaldeído é um importante material aplicado na fabricação de medicamentos na indústria farmacêutica, assim como, a vanilina que é um valioso componente usado na síntese dos antibacterianos (DAUGSCH; PASTORE, 2005).



Figura 11 - Aldeídos aromáticos gerados pelo processo de oxidação branda da lignina, em meio alcalino

Fonte: Deng; Lin; Liu, 2010

Para obter aldeídos aromáticos, qualquer substância integrando lignina pode ser utilizada como matéria-prima. Porém, ligninas diferentes, de acordo com suas propriedades de origem, biológicas e a depender das técnicas de obtenção, têm uma descrição de aroma específico. O cheiro detectado através do sistema olfativo é correspondente à existência de moléculas voláteis e/ou semivoláteis, na região superficial da amostra, caso estejam em concentrações superiores ao limite de percepção sensitivo (CHAVES *et al.*, 2015).

Um composto aromático bastante conhecido e aplicado, que pode ser obtido através da oxidação da lignina, é a vanilina (4-hidroxi-3-metoxibenzaldeído), porém sua transformação ainda é considerada complexa (SILVA *et al.*, 2009). Este aldeído apresenta uma grande diversidade de aplicações industriais, seja na indústria de alimentos, como aroma de baunilha; de cosméticos e perfumes, como essência na composição dos produtos; na indústria química atuando na síntese de diversos produtos e na farmacêutica, como precedente na fabricação de medicamentos (DAUGSCH; PASTORE, 2005; LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014).

2.5 MÉTODO *ORGANOSOLV*

O método *organosolv* define-se como um pré-tratamento do material lignocelulósico, com a combinação de água e solventes orgânicos, a altas temperaturas. Há uma diversidade de solventes, no entanto, os mais manipulados são etanol, acetona, metanol e ácidos orgânicos como, por exemplo, ácido fórmico e ácido acético. A seleção do solvente a ser utilizado é determinada em conformidade com os possíveis processos analisados, o consumo, assim como, os respectivos custos e a facilidade de adquirir o reagente (ABELHA *et al.*, 2013; RAMOS *et al.*, 2013). O solvente primordial usado em processo *organosolv*, na atualidade, é o etanol por causa do seu baixo custo, suas propriedades químicas não serem contaminantes, além de apresentar simples recuperação, uma vez que, indica ponto de ebulição pequeno podendo ser restaurado através de técnicas de destilação (ZHANG *et al.*, 2013; WU *et al.*, 2014).

A finalidade do solvente nessa metodologia baseia-se em proporcionar reações de solvólise e diminuição da viscosidade ao meio. As reações de solvólise é um recurso o qual consiste no contato da biomassa com as moléculas do solvente e, a mesma, é decomposta. Com isto, passa a existir uma facilidade na introdução e difusão dos reagentes no interior dos elementos que compõem a biomassa. A utilização do solvente orgânico, em volumes ideais auxilia, também, o crescimento em relação ao rendimento da extração da lignina, posto que este eleve a solubilidade dos componentes extraídos e reduz as reações de condensação na qual se desenvolvem ligamentos intermoleculares entre as frações solubilizadas de lignina (BOERIU *et al.*, 2014).

Em geral, o método *organosolv* é procedido sem a inclusão de catalisadores, porém estes podem ser aplicados objetivando aumentar a velocidade das reações. Os catalisadores, geralmente, usados são os ácidos clorídrico (HCl), sulfúrico (H₂SO₄), acético (CH₃COOH), sulfônico (-SO₃H), oxálico (C₂H₂O₄), o hidróxido de sódio (NaOH), a amônia (NH₃), o cloreto de alumínio (AlCl₃), o cloreto de cálcio (CaCl₂), o sulfato de alumínio (Al₂(SO₄)₃), o sulfeto de ferro III (Fe₂(SO₄)₃) e antraquinona (C₁₄H₈O₂) (YAMAMOTO; IAKOVLEV; HEININGEN, 2014; KIM *et al.*, 2015). Estes catalisadores, quanto ao uso, podem apresentar alguns danos como, tem-se como principais desvantagens, a probabilidade de degradação, ou seja, corrosão de equipamentos; fases extras de recuperação e reaproveitamento dos catalisadores; contaminação da lignina retirada e, por conseguinte, aumento, quanto ao custo, do processo (CONSTANT *et al.*, 2015).

A lignina removida através do processo *organosolv*, sem emprego de catalisador, pode mostrar alto grau de pureza, > 70 %, e elevada reatividade química, ser isento de enxofre e não apresentar características tóxicas (WEN *et al.*, 2013; RAGAUSKAS *et al.*, 2014). Algumas pesquisas indicam que o crescimento da rigidez, em métodos *organosolv*, conduz à diminuição na massa molar extraída da lignina, numa faixa de 36% a 56%, quando comparada à lignina que não recebeu tratamento. Além do mais, pode ser notada a redução da quantidade de grupos hidroxila alifático e a expansão de estruturas fenólicas siringil, tal como, o aumento de arranjos fenólicos condensados (YAÑEZ *et al.*, 2014).

2.6 ELEMENTOS VARIÁVEIS NA EXTRAÇÃO DE LIGNINA

Na extração de lignina, inúmeras variáveis de processo, no decorrer dos anos, têm sido observadas. A dimensão de partícula da biomassa, a umidade inicial, tipo de processamento, a pré-conservação das amostras anterior à extração, tipo e volume de reagentes químicos usados, temperatura, tempo, velocidade de agitação, pH, dentre outras, vêm sendo erguidas com um intuito primordial que é o de conseguir o rendimento máximo de obtenção de lignina, de elevada qualidade, fazendo uso de métodos de baixo custo (SILVA, 2017).

A temperatura de extração de lignina, na literatura, oscila de 80°C a 390°C, porém temperaturas superiores a 200°C ocasionam a degradação da celulose e, por conseguinte, a diminuição do grau de pureza da lignina extraída (GASSON *et al.*, 2012; LI *et al.*, 2015).

Mais uma variável de extrema relevância, em processos de extração de lignina, é o tempo de reação em conjunto com a temperatura, este tempo varia de minutos a horas. Numa temperatura determinada e um excesso no tempo de reação pode acarretar na degradação dos açúcares provenientes da biomassa, tendo como exemplo, a xilose podendo vir a ser transformada em furfural que é um composto orgânico heterocíclico aromático (YAMAMOTO; IAKOVLEV; HEININGEN, 2014). Por esta razão, ocorre o extravio de material o qual poderia ser aplicado em técnicas fermentativas subsequentes. Além do mais, compostos como o furfural apresentam moléculas as quais podem vir a reagir com substâncias que compõem a lignina ou, até mesmo, ficar como um contaminante nos fragmentos extraídos da lignina (GASSON *et al.*, 2012; KLAMRASSAMEE *et al.*, 2013).

Um recente estudo expôs que a extração de lignina em concentrações baixas de etanol, por exemplo, 35%, facilita que aconteça, novamente, a deposição química da lignina sobre as fibras de celulose, no formato de esferas pequenas, por causa da interação de suas frações. Com o aumento da concentração de etanol, esta interação encaminha a estruturas mais

divergentes e o rendimento de remoção de lignina é acrescido de 25%, usando etanol 35%, para 56%, fazendo uso de etanol 65%. Desta forma, pôde-se observar uma diminuição no rendimento, em concentrações de etanol superiores a 65%, isto está relacionado a uma queda na concentração de íons hidrônio, na solução, o que limita a despolimerização, ou seja, a transformação de lignina em moléculas mais simples e sua respectiva solubilidade no meio reacional (ZHANG *et al.*, 2013; YAÑEZ *et al.*, 2014). Vale destacar que a concentração do solvente influencia, também, no pH e que, assim, altas concentrações de etanol podem tornar maior o pH prejudicando as reações de hidrólise e diminuindo os rendimentos de aquisição de lignina (OLIET *et al.*, 2002; MACFARLANE; FARID; CHEN, 2009).

Segundo estudos feitos por Zhang *et al.* (2013) foi observado que a concentração de etanol intervém na massa molar das frações obtidas da lignina. Sendo constatados os seguintes dados, para o etanol 35%, valor de 1.208 g/mol e para o etanol 65%, 2.146 g/mol.

Dando sequência aos processos variáveis na extração de lignina, a pressão é outro parâmetro variante, porém pouco explorado por não possuir uma eficácia tão acentuada em relação à qualidade e à quantidade de lignina extraída. Informações retiradas da literatura apresentam a realização da extração de lignina num sistema com alterações de 15MPa a 25MPa. Sistema este se compondo, como solvente, de dióxido de carbono supercrítico e como co-solventes, o etanol, ácido acético, metanol e dioxano. Logo, o teor e o rendimento de extração de lignina são mais instigados pela temperatura do que pela pressão (PASQUINI *et al.*, 2005).

A dimensão da partícula da biomassa possui interferência pequena no rendimento de extração de lignina. Esta variante torna-se relevante quando a viscosidade da solução é alta, por exemplo, em temperaturas baixas e concentração íons de hidrogênio elevada, por esta razão complica a penetrabilidade da solução na biomassa (GILARRANZ, 1998; RODRÍGUEZ; ROSAL; JIMÉNEZ, 2010).

Uma das variáveis mais importantes, no método de extração de lignina, é a razão entre quantidade inicial de biomassa e solvente orgânico. O volume de solvente orgânico para uma definida quantidade de biomassa deve ser de tal forma, que viabilize uma absorção uniforme e eficaz agitação do complexo (GILARRANZ, 1998; RODRÍGUEZ; ROSAL; JIMÉNEZ, 2010).

2.7 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

2.7.1 Análise térmica

São por via da análise térmica de um material que é provável identificar quais são as substâncias voláteis e os resíduos produzidos. É feita uma medição, de uma determinada característica física, de um elemento em relação ao tempo ou da temperatura ao submeter à amostra num sistema programado (IONASHIRO; GIOLITO, 1980). Com estas informações coletadas, podem-se criar aperfeiçoamentos em processos como, por exemplo, conservação, técnicas de moldagem, transporte, dentre outros (HATAKEYAMA; QUINN, 1994).

Os métodos mais usados são a Análise Termogravimétrica (TGA), Termogravimetria Derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), dentre outros, que possibilitam obter dados relacionados à variação de massa, pureza, umidade livre e de ligação, análises de catalisadores, estabilidade térmica, pontos de fusão e ebulição, diagramas de fase, calor específico de transição, transições vítreas, cinética da reação, dentre outros (LIPTAY *et al.*, 1989; CARVALHEIRO *et al.*, 1995).

2.7.2 Espectroscopia do infravermelho

Os comprimentos de onda, da radiação infravermelho, estão localizados à cerca da área do visível e micro-ondas. Entre 400 e 4000 cm^{-1} acham-se as frações de máxima utilidade para a análise de moléculas orgânicas (SALIBA *et al.*, 2001). Ao interagir a radiação infravermelho com a amostra, formam-se sinais, os quais podem ser notados num espectro. Determinadas junções de grupos de átomos dão início a partes que acontecem, sempre, frequências semelhantes, mesmo que, em diferentes moléculas. Desta forma, torna-se possível perceber informações da estrutura das moléculas através da conferência do espectro com tabelas (SILVERSTEIN; BASSLER, 1994).

É bastante comum usar a espectroscopia no infravermelho para designar a composição de uma cadeia polimérica, visto que este estudo viabiliza identificar ligações e grupos funcionais (SALIBA *et al.*, 2001; NADA *et al.*, 1998).

Devido à caracterização amorfa da lignina e por apresentar um arranjo químico muito complexo e instável, as atribuições e caracterizações dos picos de absorção não devem ser realizadas com base em apenas um espectro, mas deve-se confrontar, também, com os espectros de uns de seus decorrentes e de compostos padrão (TAI *et al.*, 1990).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O material, reagentes, solvente, equipamentos e sistemas utilizados nos experimentos de obtenção da lignina, oriunda do bagaço de cana-de-açúcar, estão descritos nos tópicos seguintes.

3.1.1 Material, reagentes e solvente

O material, reagentes e solvente utilizados nos experimentos estão listados como segue:

- Bagaço de Cana-de-açúcar;
- Solução de Ácido Clorídrico PA (37% ACM);
- Solução de Hidróxido de Amônio PA (35% Química Moderna);
- Etanol PA (99% FMaia);
- Água Destilada.

3.1.2 Equipamentos e sistemas

Os equipamentos e sistemas utilizados no presente estudo estão apresentados a seguir:

- Moinho de facas;
- Série de peneiras (Tyler);
- Estufa;
- Dessecador;
- Balança Analisadora de Umidade por Infra-Vermelho;
- Balança Analítica;
- Reator (capacidade de 1L), em aço inoxidável, agitado mecanicamente, com controle de temperatura e pressão (PARR);
- Extrator Soxhlet, composto por um condensador do tipo serpentina, uma corneta e um balão de vidro de fundo redondo (1L), na ordem superior a inferior, respectivamente, conforme Figura 12;

- Vidrarias em geral;
- Manta Aquecedora;
- Mesa Agitadora - Incubadora (Shaker) (Marconi, MA-420);
- Sistema de filtragem a vácuo composto por: Kitassato de Vidro, Funil de Büchner, Mangueira, Bomba de Vácuo, Papel de Filtro;
- Espectrômetro UV-visível (Cary 50 Bio).

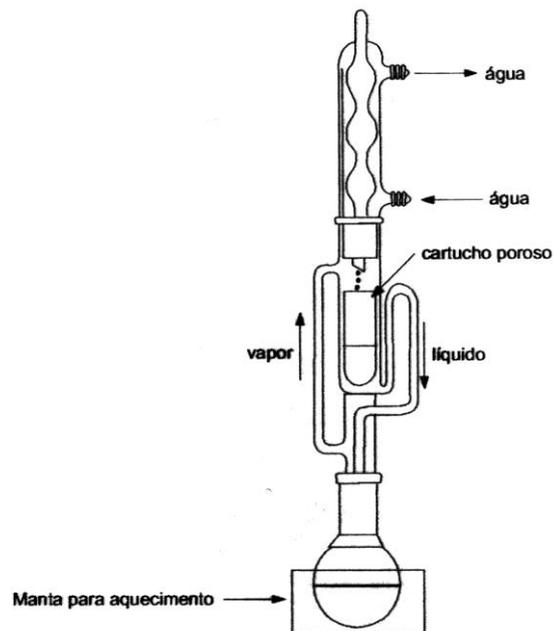


Figura 12 - Estrutura do Extrator Soxhlet

3.2 MÉTODOS

Os experimentos do processo de pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar seguiram o esquema apresentado na Figura 13.

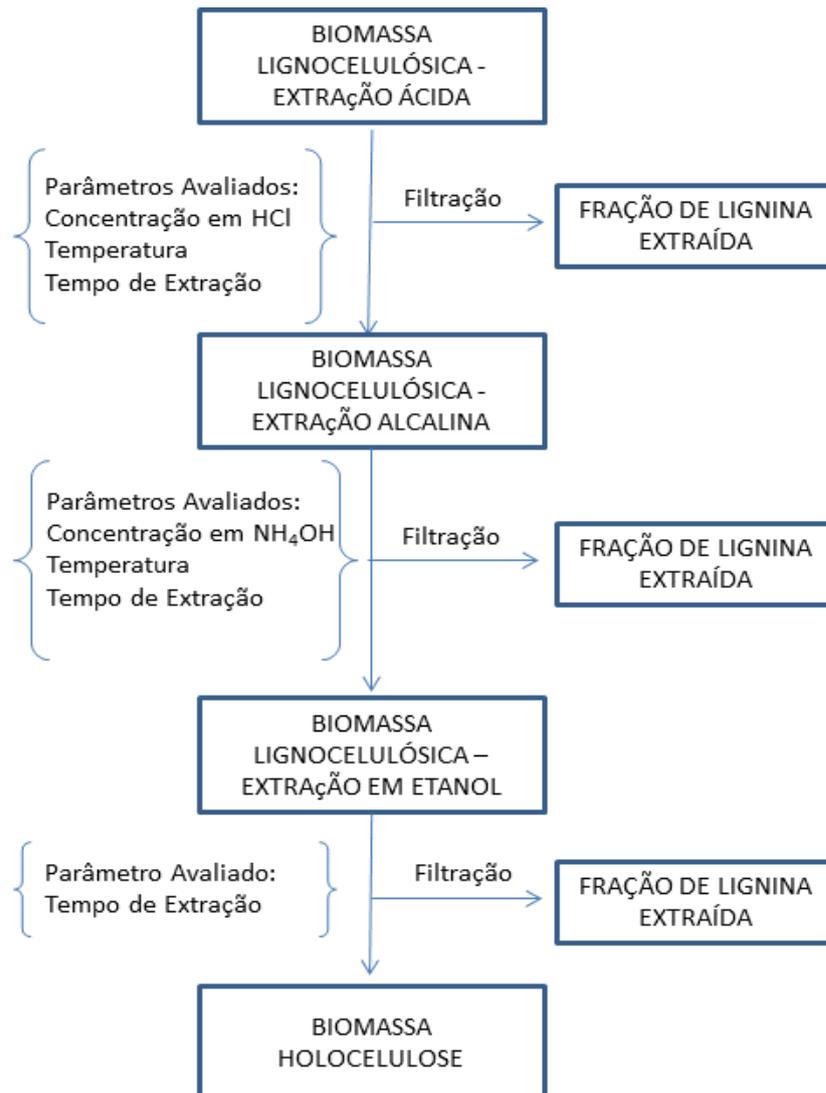


Figura 13 - Fluxograma do Processo de Pré-Tratamento do Bagaço da Cana-de-Açúcar
Fonte: Autor, 2018

3.2.1 Preparo da biomassa lignocelulósica

As amostras de bagaço de cana-de-açúcar foram provenientes da Usina São José Agroindustrial S.A., com sede na Rodovia PE 41, km 10,7, Três Ladeiras, Igarassu, no Estado de Pernambuco. O seu preparo consistiu inicialmente na lavagem do bagaço de cana-de-açúcar para remoção de certa quantidade de impurezas, como terra e fuligem; esta etapa é feita com água potável e, em sequência, com água destilada, depois posto à secagem na estufa à temperatura de 60°C, por um período de 72 horas.

Após esta fase de preparo, as mesmas amostras foram trituradas através de um moinho de facas para obtenção de partículas mais finas e, na sequência, utilizadas peneiras para

análise granulométrica do bagaço, através de peneiras da série de Taylor, com aberturas de 12, 28 e 32 mesh sendo armazenadas em sacos plásticos, até utilização.

3.2.2 Caracterização química da biomassa lignocelulósica

A caracterização química da biomassa foi determinada pelos seguintes parâmetros.

3.2.2.1 Determinação do teor de umidade

Com a finalidade de definir o teor de umidade na biomassa lignocelulósica, foram pesados cerca de 2 g de material úmido, em balança analisadora de umidade por infravermelho (Gehaka IV 2002). (Equação 3.1).

$$U (\%) = \frac{Mu - Ms}{Mu} \times 100 \quad (3.1)$$

No qual $U (\%)$ equivale ao teor de umidade existente na amostra, Mu corresponde à massa de material úmido e Ms à quantidade de material seco, após ser submetido à secagem numa temperatura de 105°C.

3.2.2.2 Determinação do teor de cinzas no bagaço

O teor de cinzas do bagaço de cana foi determinado pelo teor de resíduos resultantes da queima completa do bagaço conforme norma Tappi T211 om-93 modificada. Cerca de 1 g de bagaço é adicionado em um cadinho de porcelana de massa conhecida, este cadinho é levado em mufla a uma temperatura de 525°C por um período de 4 horas. O cadinho é depois resfriado e pesado com o resíduo. Determinou-se o conteúdo de cinzas com base na massa do resíduo relativo à massa de bagaço seco amostra absolutamente seca (aas) (Equação 3.2).

$$\%Cinzas = \frac{massa_{cadinho\ seco+cinzas} - massa_{cadinho}}{massa_{aas}} \times 100 \quad (3.2)$$

3.2.2.3 Determinação do teor de extrativos

Para determinar o percentual de extrativos presentes no bagaço de cana-de-açúcar, foram pesados 5 g do material seco, triturado no moinho de facas e com granulometria de 0,595 mm, em cartucho feito com papel de filtro.

O balão usado para montagem foi de fundo redondo com capacidade para 500 mL o qual foi adicionado 250 mL de etanol 99% PA e este, foi aplicado com função extratora sendo feito com o mesmo vários e consecutivos ciclos de lavagem na amostra lignocelulósica, contida no sistema, para remoção dos extrativos durante 8 horas, a ser contabilizado, após o primeiro ciclo de virada no conjunto de extração, numa temperatura de, aproximadamente, 80° C.

O ciclo de virada consiste nas consecutivas e íntegras lavagens do material, neste caso, do bagaço de cana-de-açúcar. Este material encontrou-se contido no interior do cartucho do extrator Soxhlet quando o solvente incluído no balão de vidro de fundo redondo entra em ebulição, o líquido percorre um canal até o seu limite ocasionando a viragem do mesmo e, por conseguinte, a lavagem do bagaço.

Em seguida, a massa inicial foi seca em estufa, na sequência, pesada.

O percentual de extrativos foi calculado, posteriormente, por meio da Equação 3.3:

$$E (\%) = \frac{Mce - Mse}{Mas} \times 100 \quad (3.3)$$

Em que $E (\%)$ equivale ao percentual de extrativos da amostra, Mce corresponde massa do cartucho com extrativo e Mse à massa sem extrativo e Mas a massa seca do bagaço.

3.2.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma das técnicas termoanalíticas onde é medida a perda de massa da amostra em função do tempo ou em função da temperatura. A análise termogravimétrica fornece informações sobre o conteúdo dos componentes voláteis como solventes ou água, sobre o comportamento de decomposição e conteúdo de cinzas. As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento SHIMADZU TA-50WSI com módulo TGA50, porta-amostra de platina, razão de aquecimento de 20°C/min sob fluxo de N₂ de 10 mL/min, num intervalo de temperatura ambiente a 900°C.

3.2.3 Metodologia de quantificação da lignina

3.2.3.1 Lignina por gravimetria

Ao término de cada extração a suspensão de bagaço foi filtrada em papel de filtro quantitativo faixa branca, com microfuros e de velocidade moderada para filtração. E o bagaço tratado (sólido) e seco em estufa a 60°C em 72h e a avaliação gravimétrica da extração da lignina foi realizada por diferenças de massas do bagaço antes da extração com a correção de sua umidade e da massa de bagaço após a extração (ácida, ou alcalina, ou solvente), conforme equação 3.4:

$$P = \{(m_0 - m_f) / m_0\} \times 100 \quad (3.4)$$

Sendo:

P = Percentual da extração de lignina (% em massa)

m_0 = massa de bagaço seco inicial (g)

m_f = massa de bagaço após a extração (g)

3.2.3.2 Lignina solúvel por espectrometria de absorção no ultravioleta/visível (UV-VIS)

As concentrações de lignina das amostras líquidas foram determinadas nas extrações ácida, básica e solvente, nas três temperaturas de processo 50°C, 60°C e 70°C, tanto da primeira filtragem quanto do processo de lavagem da reação, através da espectroscopia UV/VIS.

Após cada extração realizada, o filtrado foi preparado a partir de uma diluição, em balão volumétrico de 5 mL, na proporção de 1/5, ou seja, 1 mL do filtrado é completado com 4 mL de uma solução de hidróxido de amônio a 0,125 mol/L e levado para análise por Espectrometria UV-VIS a 280nm. Através das absorbâncias obtidas em triplicata, as concentrações foram definidas conforme a curva padrão. Foi obtida a média das absorbâncias, para cada concentração usada, assim, pôde-se estimar a curva concentração *versus* absorbância de lignina para determinação do teor de lignina solúvel e quantificação a partir de sua respectiva curva padrão a depender da faixa de concentração, conforme são apresentadas nas Figuras 14, 15 e 16.

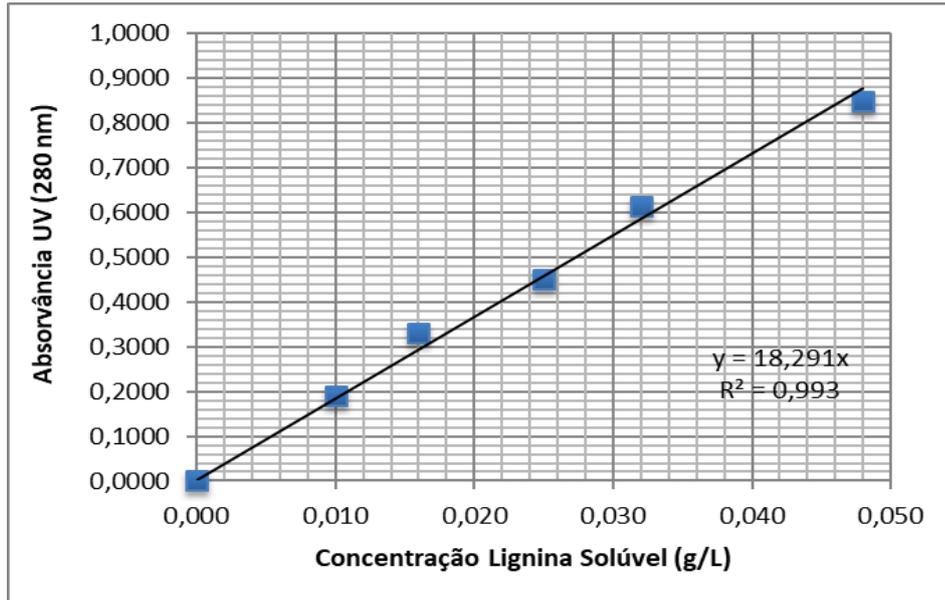


Figura 14 - Curva Padrão 1 (UV-VIS a 280nm) – Faixa de Concentração da Lignina Solúvel 0,001 a 0,050 g/L em Solução de Hidróxido de Amônio

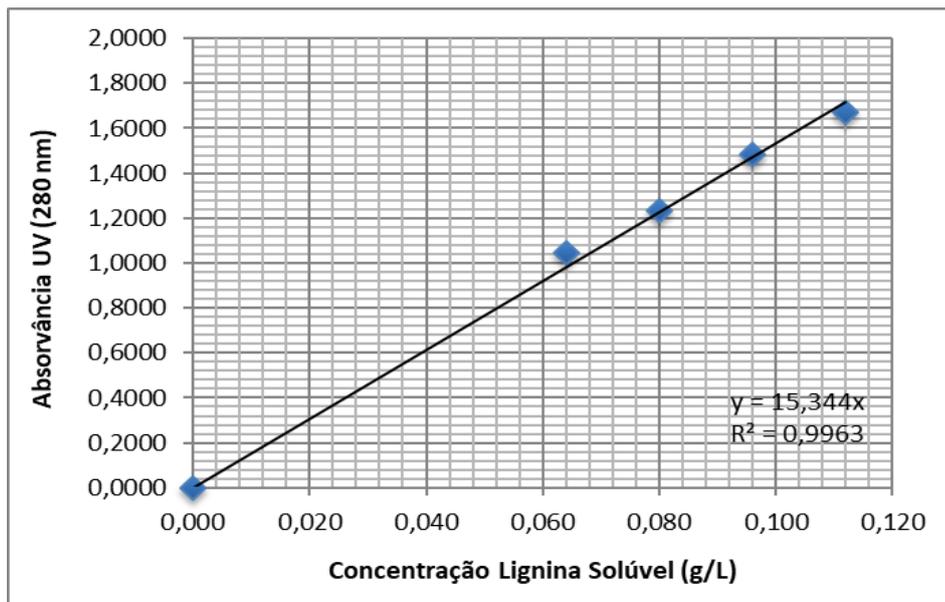


Figura 15 - Curva Padrão 2 (UV-VIS a 280nm) – Faixa de Concentração da Lignina Solúvel 0,001 a 0,120 g/L em Solução de Hidróxido de Amônio

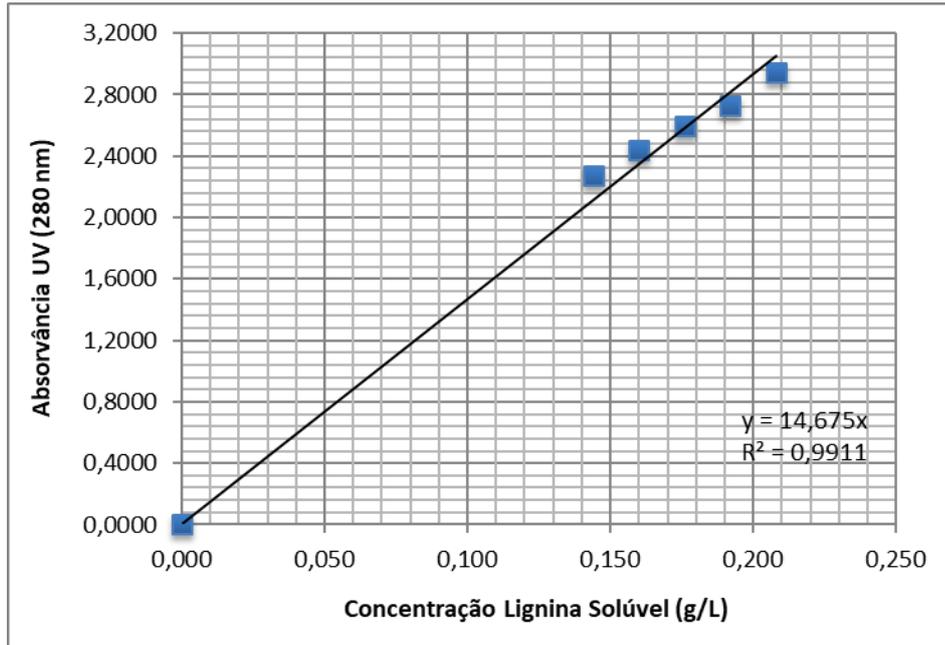


Figura 16 - Curva Padrão 3 (UV-VIS a 280nm) – Faixa de Concentração da Lignina Solúvel 0,001 a 0,250 g/L em Solução de Hidróxido de Amônio

3.2.4 Pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar em banho finito

Neste processo de deslignificação da biomassa lignocelulósica, o fundamental objetivo foi a liberação da lignina, no entanto, foram considerados os intervalos de tempo para cada extração. O bagaço de cana-de-açúcar foi submetido ao meio ácido, básico e solvente, nesta sequência.

Todos os tratamentos foram submetidos às temperaturas de 50°C, 60°C e 70°C, durante 4 horas, utilizando Mesa Agitadora - Incubadora (Shaker) (Marconi, MA-420), com velocidade de agitação de 150 rpm.

Para cada extração, seja ela ácida, alcalina ou solvente, foram preparados 9 erlenmeyers contendo inicialmente 2g de massa de bagaço de cana-de-açúcar, misturadas às soluções extrativas. A Figura 17 apresenta esta mistura extrativa:



Figura 17 - Mistura do bagaço de cana-de-açúcar com solução extrativa

3.2.4.1 Extração ácida

A realização desta extração aconteceu a partir da adição de 75 mL de uma solução de HCl 0,5% (v/v), à porções iniciais de 2 g de bagaço de cana-de-açúcar, em 9 erlenmeyers. Foi feita a mistura do material com a solução, manualmente, e posta na Mesa Agitadora - Incubadora (Shaker) (Marconi, MA-420), com velocidade de agitação de 150 rpm, por 4 horas.

No entanto, como este estudo foi cinético, as amostras foram removidas da Mesa Agitadora, em intervalos de tempo de 30 minutos, o qual totalizaram 4 horas de reação, para 9 amostras, enumeradas em ordem crescente. À medida que os erlenmeyers foram sendo retirados, mantendo-se a ordem, o conjunto foi sendo submetido à filtração a vácuo, tal como sua lavagem com água destilada, para posterior caracterização das amostras líquidas. As Figuras 18 e 19 exibem as soluções extraídas, de acordo com o processo descrito, onde se tem amostras filtrantes e de lavagem, respectivamente.



Figura 18 - Solução oriunda do processo de filtração a vácuo, da extração ácida



Figura 19 - Solução oriunda do processo de lavagem, da extração ácida

Logo em seguida, o material sólido foi encaminhado à estufa para secagem, numa temperatura de 60° C por um período de 72 horas. Após esse período de tempo, levou-se o sistema para resfriar em secador dotado de sílica gel (2) como material desidratante e, em seguida, pesou-se para a etapa posterior que foi a extração alcalina. A Figura 20 mostra o bagaço de cana-de-açúcar depois de passar por uma extração cinética ácida e pelo processo de secagem:



Figura 20 - Material lignocelulósico após extração ácida e processo de secagem

3.2.4.2 Extração alcalina

Nesta etapa, o bagaço oriundo da deslignificação ácida foi submetido a um novo pré-tratamento, etapa 2, com adição de 75 mL de uma solução aquosa de NH_4OH 0,5% (v/v). Foi mantido o sistema reacional já utilizado e os mesmos procedimentos, inclusive, em relação ao tempo de reação (4 horas). As Figuras 21 e 22 exibem as soluções extraídas de acordo com o processo, onde se tem amostras filtrantes e de lavagem, respectivamente.



Figura 21 - Solução oriunda do processo de filtração a vácuo da extração básica



Figura 22 - Solução oriunda do processo de lavagem da extração básica

O material lignocelulósico alcalino foi então, novamente, submetido à filtração a vácuo e lavado com água destilada e em seguida, encaminhado à estufa numa temperatura controlada de 60°C por 72 horas.

3.2.4.3 Extração por solvente

Dando continuidade, procedeu-se a etapa da extração com solvente adicionando-se um volume de 50 mL de etanol 99% PA ao material. Foi mantido o sistema reacional já aplicado e os mesmos procedimentos adotados, nos meios ácido e básico.

3.2.5 Tratamento da biomassa por polpação *organosolv* em banho finito

Neste tratamento foram realizadas duas extrações, a extração 1, com HCl 0,5% (v/v) e outra extração 2, contendo uma mistura de NH₄OH 0,5% (v/v) com Etanol 99% PA, em diferentes proporções.

A realização da extração 1 ocorreu a partir da adição de 75 mL de uma solução de HCl 0,5% (v/v), à porções iniciais de 2 g de bagaço de cana-de-açúcar em 9 erlenmeyers. Foi feita a mistura do material com a solução manualmente, e posta na Mesa Agitadora, com velocidade de agitação de 150 rpm por 4 horas a 50° C. Passado o tempo reacional, o conjunto foi sendo submetido à filtragem a vácuo, tal como sua lavagem com água destilada, para posterior caracterização das amostras líquidas.

A extração 2, da polpação *organosolv*, aconteceu contendo-se uma mistura de NH₄OH 0,5% (v/v) com Etanol 99% PA, em diferentes proporções, à porções iniciais de 2 g de bagaço de cana-de-açúcar, em 9 erlenmeyers. Foi feita a suspensão do material nas soluções, manualmente, sendo 3 erlenmeyers contendo 50 mL de NH₄OH 0,5% (v/v) e 25 mL de Etanol 99% PA; 3 erlenmeyers contendo 25 mL de NH₄OH 0,5% (v/v) e 50 mL de Etanol 99% PA e 3 erlenmeyers contendo 37,5 mL de NH₄OH 0,5% (v/v) e 37,5 mL de Etanol 99% PA, postas na Mesa Agitadora, com velocidade de agitação de 150 rpm, por 4 horas, a 50°C.

Passado o tempo reacional, o conjunto foi submetido à filtragem a vácuo, tal como, sua lavagem com água destilada, para posterior caracterização das amostras líquidas.

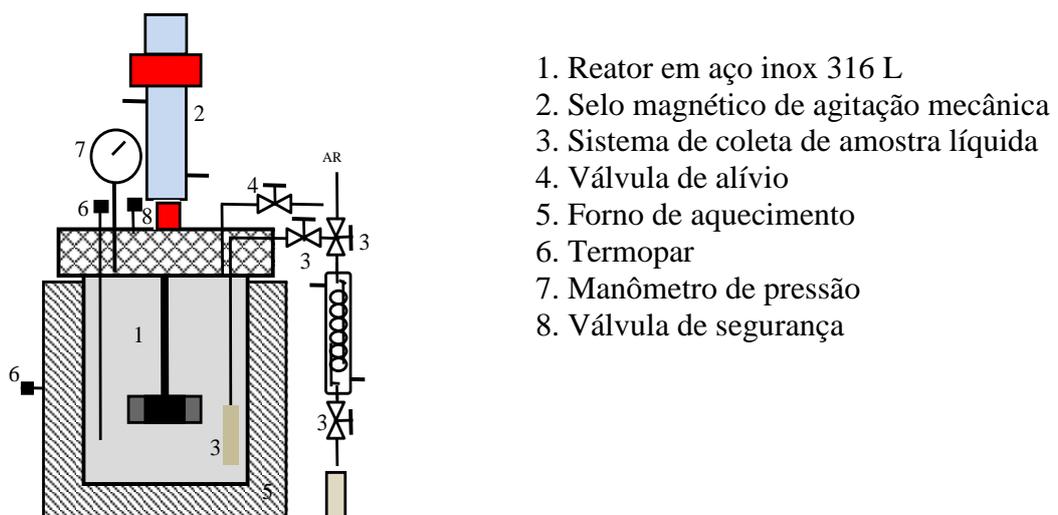
3.2.6 Pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar em reator agitado

Do ponto de vista da relação entre produto desejado e as condições operacionais de deslignificação do bagaço, o enfoque de fundamental importância é a liberação da lignina, a partir das três etapas de extração. Logo, o bagaço de cana-de-açúcar foi submetido às três etapas do processo de deslignificação; em meio ácido, básico e solvente, nesta ordem.

3.2.6.1 Extração ácida

Nesta etapa de pré-tratamento o bagaço de cana-de-açúcar foi submetido a um ataque ácido para a liberação da lignina.

A descrição do procedimento consistiu na adição de 750 mL de uma solução de HCl 0,5% (v/v), a uma quantidade inicial de 20 g de bagaço de cana-de-açúcar. A mistura foi colocada, manualmente, em um reator de aço-inoxidável (Figura 23), com capacidade de volume total e/ou máximo de 1L do tipo agitado mecanicamente e mantendo uma velocidade de agitação de 150 rpm, com controle de tempo reacional e temperatura, munido por uma válvula de depressurização a qual, através desta, se coletou amostras líquidas do processo para posterior caracterização. As temperaturas estudadas nesse processo foram de 60°C e 70°C. Após atingir a temperatura em questão, por um tempo pré-determinado pelo processo, neste caso, 4 horas de reação para cada condição em estudo, o material deslignificado foi separado da fração solúvel.



1. Reator em aço inox 316 L
2. Selo magnético de agitação mecânica
3. Sistema de coleta de amostra líquida
4. Válvula de alívio
5. Forno de aquecimento
6. Termopar
7. Manômetro de pressão
8. Válvula de segurança

Figura 23 - Dispositivo Experimental de deslignificação para as etapas ácida e alcalina

O bagaço de cana-de-açúcar foi, posteriormente, submetido a uma filtração a vácuo e após isso, o mesmo foi lavado com um volume definido de água destilada até arrastar os resíduos existentes no material já filtrado, para fins de correção dos dados da filtração obtidos em sua caracterização. Depois, o material sólido foi encaminhado à estufa para secagem, em uma temperatura de 60°C, por um período de 72 horas. Após este período de tempo, direcionou-se a massa ao dessecador e, em seguida, pesou-se para a etapa posterior que foi a extração alcalina.

3.2.6.2 Extração alcalina

Nesta etapa, o material lignocelulósico oriundo do primeiro pré-tratamento ácido foi submetido a um novo pré-tratamento, etapa 2, com adição de 750 mL de uma solução aquosa de NH₄OH 0,5% (v/v). Foi mantido o sistema reacional já utilizado e os mesmos procedimentos, inclusive, em relação ao tempo de extração (4 horas). O material lignocelulósico foi então, novamente, submetido à filtração a vácuo e lavado com água destilada, a temperatura de 30°C e, por conseguinte, levado à estufa numa temperatura controlada de 60°C, por 72 horas.

3.2.6.3 Extração por solvente

Dando continuidade ao processo de deslignificação, procedeu-se a etapa da extração com solvente, com a utilização do aparelho Soxhlet, adicionando um volume de 500 mL de etanol ao balão de vidro e acoplado ao sistema, neste caso, no interior do cartucho de papel de filtro no aparelho, foi submetido o bagaço, pesado e seco, originado da extração alcalina.

A manta aquecedora foi programada para que o solvente atingisse o ponto de ebulição, assim ocorreu o ciclo de condensação o qual o reagente percorreu o sistema lavando o bagaço e conseqüentemente completando a sequência de extração, por um período de 4 horas. Este tempo foi contabilizado a partir do primeiro ciclo de virada, no aparelho Soxhlet, explanado na página 48 deste trabalho.

Após a ocorrência de toda metodologia do processo descrito acima, foi feita a filtração a vácuo e a lavagem do material sendo o bagaço, desta extração, encaminhado à estufa, a 60°C de temperatura, pelo mesmo período de tempo dos outros meios de remoção.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos em cada etapa da otimização do processo de pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar via etapas sucessivas com HCl, NH₄OH e etanol são apresentados neste capítulo.

4.1 EXTRAÇÃO DA LIGNINA

Com o crescente aumento da preocupação ambiental devido a impactos como o aquecimento global e o futuro esgotamento de fontes não renováveis, combustíveis fósseis passaram a ser revistos e novas opções energéticas começaram a ser estudadas. Mas, para disponibilizar de carboidratos oriundos de biomassa, tem-se a necessidade do desenvolvimento de processos que viabilizem a extração da lignina, pois a presença da mesma em quantidade excessiva na estrutura do material lignocelulósico (MLC), muitas vezes, é responsável pela dificuldade da realização das reações de fermentações. A extração da lignina de MLC, ainda não é totalmente dominada, quando da avaliação dos procedimentos encontrados na literatura, precisando ser estudada de maneira mais detalhada, para que a disponibilidade de carboidratos oriundos de hemicelulose e oriundos de celulose venha a ser cada vez mais viáveis de fato a produção de etanol de 2^a geração.

4.1.1 Análise termogravimétrica do bagaço de cana-de-açúcar

A termogravimetria foi utilizada para verificar a estabilidade térmica e degradação das fibras *in natura* e modificadas provenientes do bagaço de cana-de-açúcar utilizado no presente estudo.

Nas Figuras 24 e 25 são mostradas as curvas de Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG) para o bagaço de cana-de-açúcar antes e após a execução das três etapas: ácida, básica e solvente, do pré-tratamento.

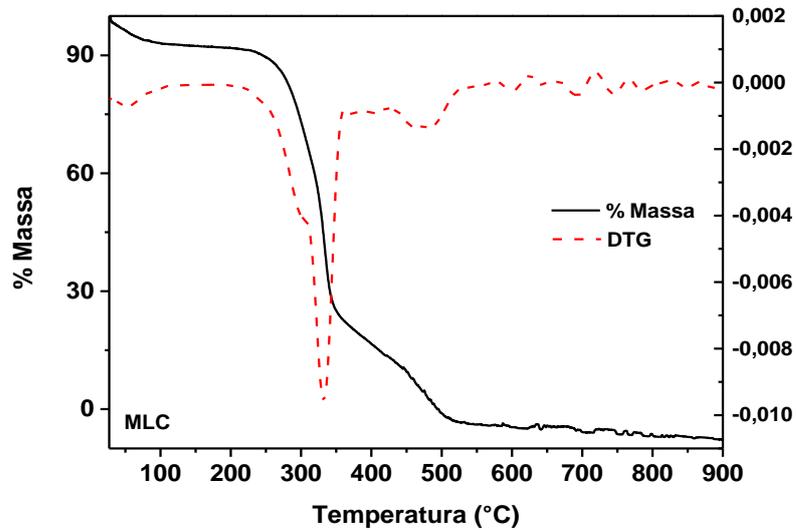


Figura 24 - Curvas de Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG) do material lignocelulósico (MLC) antes da extração da lignina

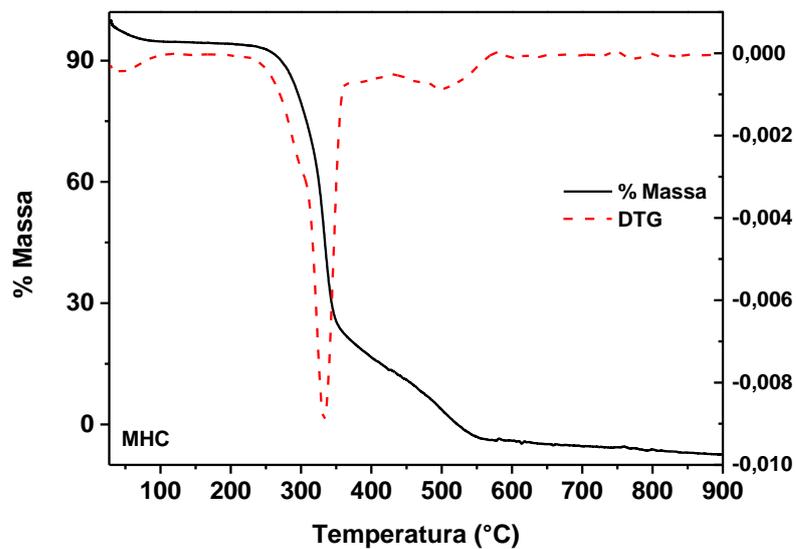


Figura 25 - Curvas de Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG) do material lignocelulósico (MLC) após a extração da lignina nas três etapas realizadas no pré-tratamento

Nas análises do MLC e MHC (material holocelulósico), pôde-se observar a presença de três estágios, de perda de massa. O primeiro ocorreu em temperaturas menores que 100°C estando relacionado à perda de umidade. O segundo estágio, entre 200°C e 350°C, com a temperatura máxima em 324°C, pode ser relacionado à decomposição da matéria orgânica com geração de material carbonizado que normalmente é queimado na faixa de 350°C a

480°C, com temperatura máxima em 470°C. Neste segundo fenômeno ficou evidenciado que o bagaço apontou uma perda mássica rápida e brusca. Os dois primeiros estágios representaram uma perda de massa de 80% idênticas em relação às duas amostras analisadas.

Assumpção (2015) verificou um comportamento semelhante à descrição do declínio mássico às amostras de bagaço de cana-de-açúcar, antes e após o pré-tratamento. As curvas apresentaram duas ocorrências de decomposição, a primeira em temperaturas menores que 100°C a qual estava ligada à perda mássica de água através do processo físico da evaporação e a segunda aconteceu no intervalo de temperatura entre 250°C - 500°C, relativa à decomposição da celulose, hemicelulose e lignina que representam os principais constituintes do bagaço de cana-de-açúcar compondo sua matéria orgânica. Notou-se a decomposição do bagaço antes do pré-tratamento iniciando em volta de 250°C, ao passo que para o bagaço pré-tratado, em torno de 300°C.

A decomposição de maneira isolada, de cada componente da biomassa, não foi visualmente explícita, mas pôde-se compreender que a lignina por possuir uma complexa estrutura apresenta uma maior temperatura para poder degradar-se com a ação térmica.

Na degradação de biomassas lignocelulósicas, de acordo com Yang *et al.* (2007), a celulose é decomposta em temperaturas entre 315°C - 400°C, a hemicelulose entre 220°C - 315°C e a lignina entre 150°C - 800°C. Logo, o presente estudo e resultados das curvas de TGA e DTG, depararam-se inclusos na faixa expressa na literatura.

Nas curvas de bagaço de cana-de-açúcar, antes e após o pré-tratamento, a temperaturas maiores que 500°C ficou notório um lento declínio mássico. Zhao *et al.* (2010) observaram também este mesmo decaimento mássico em suas curvas, concluindo que nesta etapa aconteceu a degradação de um monômero, D-glucopiranosose proveniente da decomposição da celulose em carbono.

Os processos entálpicos foram resultantes, nas curvas de DTG, da decomposição das matérias orgânicas e alterações nas estruturas macromoleculares. As curvas do bagaço, antes e após pré-tratamento, mostraram picos bem semelhantes. Foi constatado às curvas um primeiro pico endotérmico correspondente à perda de umidade do bagaço o qual antes de passar por algum tipo de pré-tratamento, há uma elevada interação da molécula de água com a matriz polimérica, assim o pico foi mais evidenciado. Em sequência, foram vistos picos endotérmicos qualificados pela decomposição da estrutura cristalina da celulose e degradação da hemicelulose e, por fim, um pico exotérmico pertinente à separação da lignina.

Foi averiguado igual comportamento por Cruz *et al.* (2013) que conferiu a existência dos materiais orgânicos na estrutura do material lignocelulósico.

4.2 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

Nas Figuras 26, 27 e 28 são apresentadas as evoluções cinéticas da influência da temperatura para as três etapas da extração da lignina do bagaço de cana-de-açúcar, utilizando banho finito com velocidade de agitação 150 rpm e razão massa de bagaço: solução de 1:37,5 (m:v).

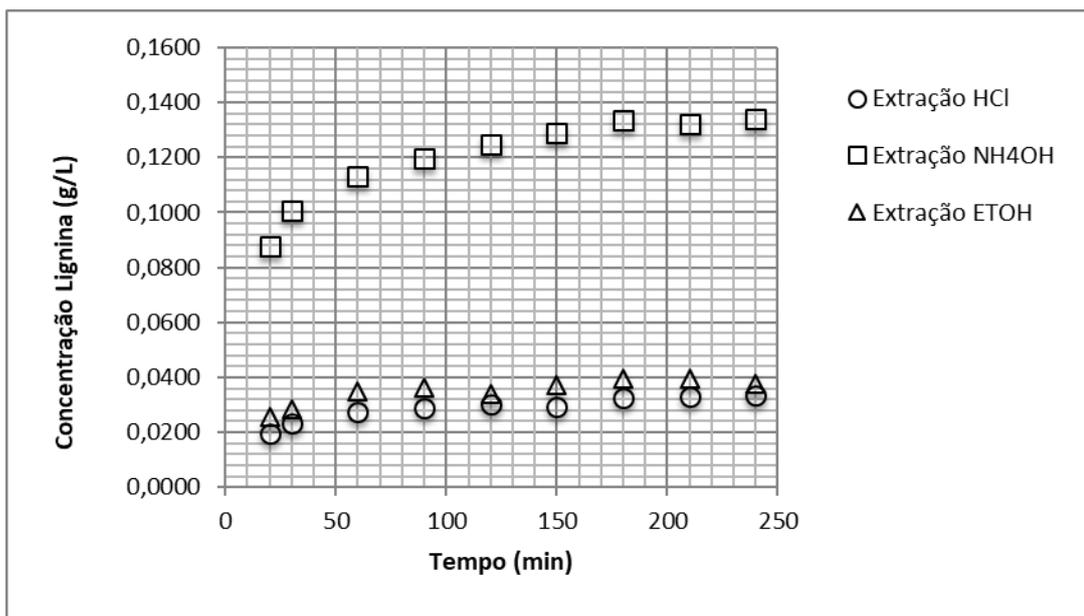


Figura 26 - Evolução da Extração de Lignina Solúvel do Bagaço de Cana-de-Açúcar à 50°C

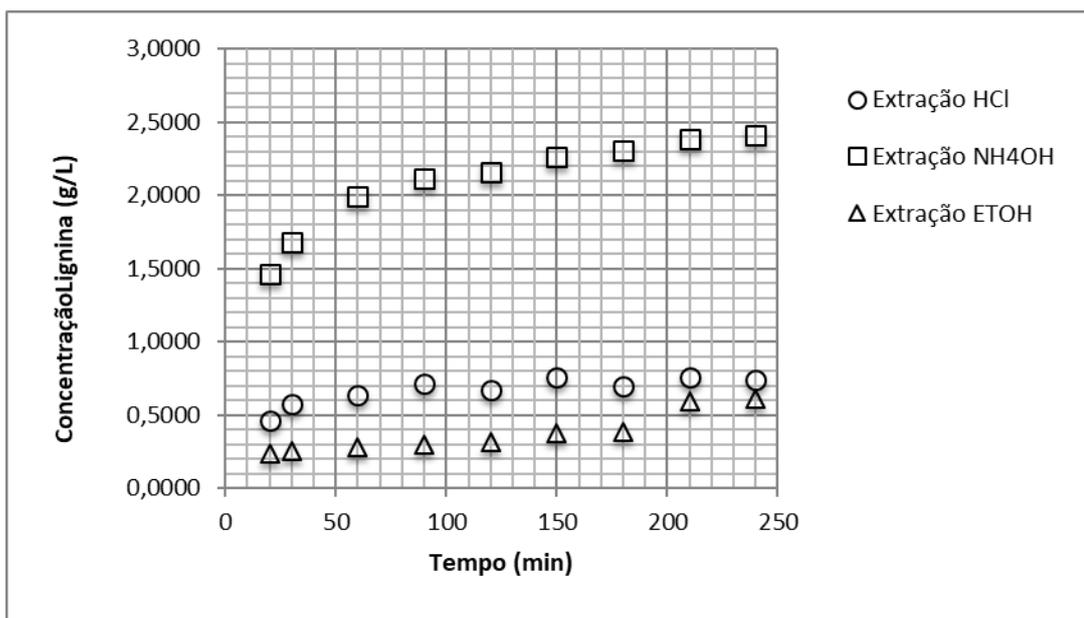


Figura 27 - Evolução da Extração de Lignina Solúvel do Bagaço de Cana-de-Açúcar à 60°C

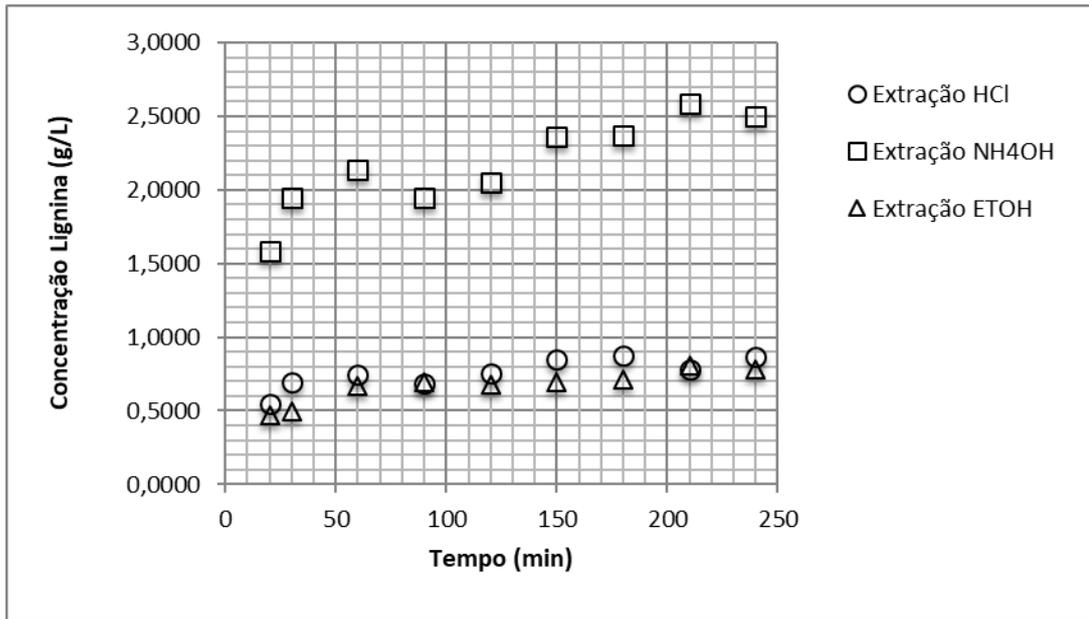


Figura 28 - Evolução da Extração de Lignina Solúvel do Bagaço de Cana-de-Açúcar à 70°C

O que se pôde observar, diante dos resultados, é que houve um aumento da concentração de lignina através da elevação da temperatura. A temperatura de 50°C, usando 2 g de massa inicial do bagaço de cana-de-açúcar para 75 mL de uma solução (ácida, básica e solvente) e mantendo um período de extração de 4 horas para cada meio, obteve-se uma maior concentração na extração de lignina em meio básico, com valor aproximado de 0,14 g/L a 240 min. Já nas temperaturas de 60°C e 70°C houve um crescimento considerável da concentração de lignina, se comparadas a de 50°C, sendo próximas a 2,5 g/L na condição básica. Logo, este estudo cinético, com referência ao aumento da temperatura, mostrou que o meio básico apresentou maiores concentrações de lignina com a elevação da temperatura, de 50°C para 60°C. De 60°C para 70°C a variação da concentração foi mínima, assim à temperatura de 60°C já traz resultados satisfatórios de extração da lignina do bagaço de cana-de-açúcar.

4.3 INFLUÊNCIA DA MASSA INICIAL DO MATERIAL LIGNOCELULÓSICO

Os resultados a serem apresentados nesta etapa correspondem ao estudo da variação da massa do MLC, mantendo-se constante a concentração do ácido clorídrico em 0,16 mol/L e variando-se a razão da massa úmida (2 g, 4 g, 6g, 8 g) de MLC e volume de solução ácida em 1:37,5 1:18,75 1:12,50 e 1:9,37. Os resultados então apresentados em triplicata na Tabela 2.

Tabela 2 - Pré-hidrólise ácida utilizando-se solução de ácido clorídrico à 0,16 mol/L. Condições Operacionais: T=60°C; V_{Solução}=75 mL; velocidade de agitação 150 rpm; tempo de extração 240 min; massa seca M₁=1,85 g, M₂=3,81 g, M₃=5,53 g e M₄=7,42 g; Análise da fase líquida por Espectrometria Absorção UV-VIS a 280 nm

Experimento	M ₁ =1,85 g [Lignina] (g/L)	M ₂ =3,81 g [Lignina] (g/L)	M ₃ =5,53 g [Lignina] (g/L)	M ₄ =7,42 g [Lignina] (g/L)
Ensaio 1	0,213	0,880	1,921	1,754
Ensaio 2	0,158	0,851	2,046	2,103
Ensaio 3	0,148	0,881	2,053	2,182

A etapa ácida da extração, mostrou-se eficiente mesmo com o aumento da massa do MLC, indicando que acima da razão de 1:12,50 existe uma queda significativa na extração da lignina. Contudo o uso de solução diluída de ácido clorídrico 0,5% (v:v), tem o propósito de remover a lignina sem arrastar consigo carboidratos das frações polissacarídicas. Além disso, acredita-se que o ácido promove a quebra de ligações que facilitam a saída da lignina deixando-a mais exposta ao ataque alcalino e etanólico.

Na etapa da extração alcalina foram estudadas três concentrações da solução de hidróxido de amônio 0,125 mol/L, 0,251 mol/L e 0,502 mol/L, a partir das massas secas obtidas da extração ácida realizada, em triplicata. Os resultados experimentais obtidos são mostrados na Figura 29.

Os resultados apresentados na Figura 29 mostram a importância da diluição do hidróxido de amônio em água com as respectivas razões (1:200; 1:100 e 1:50). Um aumento efetivo e linear em relação à concentração de lignina solúvel extraída é obtido quando se aumentou a massa de bagaço seco (2:75; 4:75; 6:75 e 8:75) para o mesmo volume de solução alcalina utilizando a extração em banho finito.

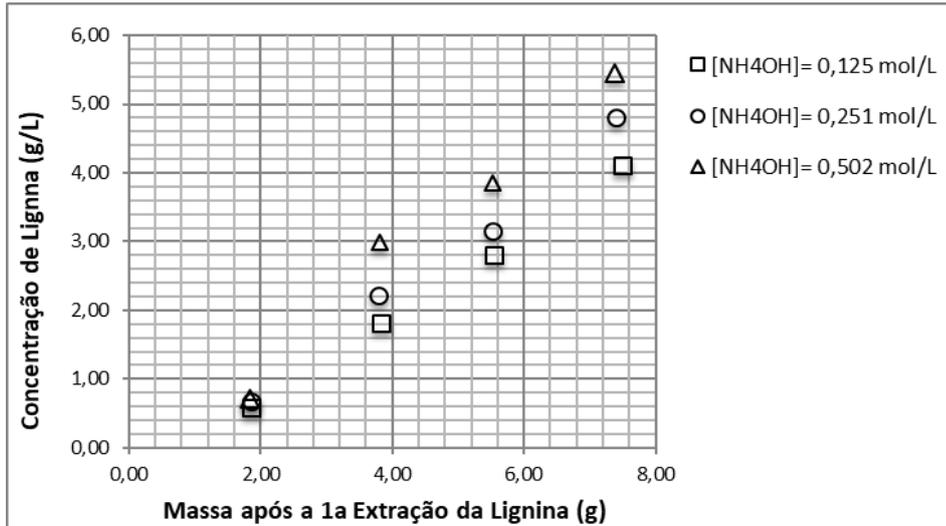


Figura 29 - Evolução da concentração da lignina solúvel extraída em presença de diferentes concentrações de hidróxido de amônio. Condições Operacionais: T=60°C; V_{Solução}=75 mL; velocidade de agitação 150 rpm; tempo de extração de 240 min; Análise da fase líquida por Espectrometria Absorção UV-VIS a 280 nm

Em seguida realizou-se a extração com etanol da massa seca oriunda da extração alcalina. Vale salientar que este solvente foi escolhido de acordo com Wolf (2011) por ser o mais vantajoso para a deslignificação, devido ao seu baixo custo, baixo ponto de ebulição, além de ter apresentado o melhor percentual de extração, quando comparados aos álcoois secundários e terciários. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 30, confirmando uma evolução linear da extração de lignina solúvel para as diferentes massas secas oriundas da extração alcalina.

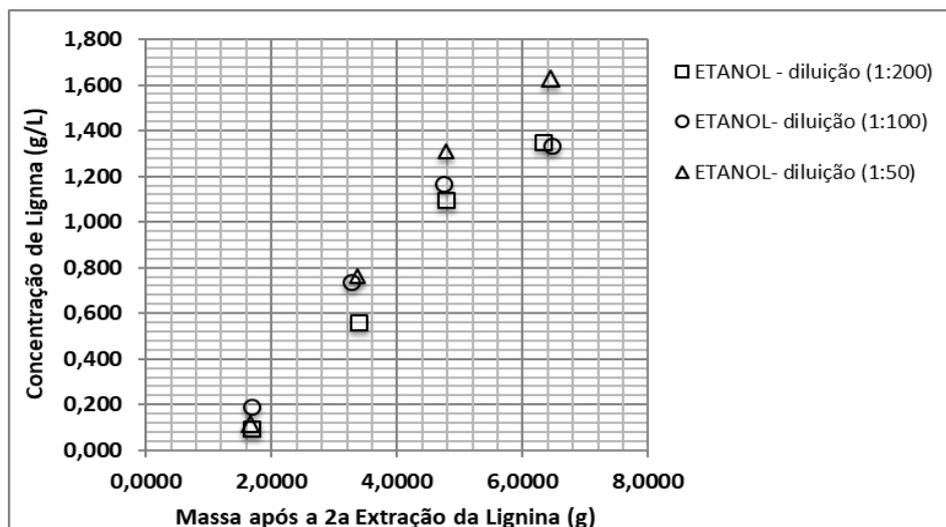


Figura 30 - Evolução da concentração da lignina solúvel extraída em presença de etanol. Condições Operacionais: T=60°C; V_{Solução}=75 mL; velocidade de agitação 150 rpm; tempo de extração de 240 min; Análise da fase líquida por Espectrometria Absorção UV-VIS a 280 nm

4.4 INFLUÊNCIA DA MISTURA *ORGANOSOLV* NA 2ª ETAPA DE EXTRAÇÃO

Os resultados apresentados na Figura 29 comprovaram a eficiência da extração – alcalina, a partir das soluções aquosas de hidróxido de amônio. No entanto, as concentrações de lignina solúvel obtidas da extração com etanol, nas três concentrações estudadas da solução diluída de NH_4OH na etapa anterior, apresentaram um efeito considerado quando do aumento da massa do MLC, podendo ser sugerida a hipótese de adsorção da lignina extraída na etapa alcalina na superfície do MLC.

Para tanto, realizou-se um estudo da extração alcalina a partir da solução de hidróxido de amônio à 0,125 mol/L associada ao solvente – etanol, com as seguintes misturas: (1) 50 mL de NH_4OH + 25 mL de Etanol; (2) 25 mL de NH_4OH + 50 mL de Etanol e (3) 37,5 mL de NH_4OH + 37,5 mL de etanol na temperatura de 60°C. Os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 3, 4 e 5.

Tabela 3 - Influência da mistura *organosolv* combinada. Condições operacionais: 50 mL de NH_4OH + 25 mL de Etanol; T=60°C; $V_{\text{Solução}}=75$ mL; velocidade de agitação 150 rpm; tempo de extração de 240 min

Massa seca MLC Antes da Extração (g)	Extração HCl [Lignina] (g/L)	Massa seca MLC Após a Extração HCl (g)	Extração NH_4OH + Etanol [Lignina] (g/L)	Massa seca MLC Após a Extração NH_4OH + Etanol (g)
1,8886	0,156	1,8352	1,022	1,6738
1,8885	0,176	1,8436	1,053	1,6810
1,8877	0,165	1,8401	1,120	1,6769

Tabela 4 - Influência da mistura *organosolv* combinada. Condições operacionais: 25 mL de NH_4OH + 50 mL de Etanol; T=60°C; $V_{\text{Solução}}=75$ mL; velocidade de agitação 150 rpm; tempo de extração de 240 min

Massa seca MLC Antes da Extração (g)	Extração HCl [Lignina] (g/L)	Massa seca MLC Após a Extração HCl (g)	Extração NH_4OH + Etanol [Lignina] (g/L)	Massa seca MLC Após a Extração NH_4OH + Etanol (g)
1,8880	0,162	1,8399	1,169	1,6756
1,8881	0,134	1,8457	1,088	1,6939
1,8874	0,165	1,8472	1,113	1,6833

Tabela 5 - Influência da mistura *organosolv* combinada. Condições operacionais: 37,5 mL de NH₄OH + 37,5 mL de Etanol; T=60°C; V_{Solução}=75 mL; velocidade de agitação 150 rpm; tempo de extração de 240 min

Massa seca MLC Antes da Extração (g)	Extração HCl [Lignina] (g/L)	Massa seca MLC Após a Extração HCl (g)	Extração NH ₄ OH + Etanol [Lignina] (g/L)	Massa seca MLC Após a Extração NH ₄ OH + Etanol (g)
1,8867	0,160	1,8499	1,226	1,6927
1,8874	0,165	1,8534	1,233	1,6899
1,8888	0,152	1,8597	1,200	1,7055

Após realizadas as etapas de extração ácida com a solução de ácido clorídrico a 0,16 mol/L e com as misturas *organosolv* utilizando uma baixa concentração da solução de hidróxido de amônio 0,125 mol/L, constatou-se que o efeito das frações NH₄OH + Etanol, a 60°C, estudadas foram pouco significativas, quando da verificação dos resultados obtidos para a lignina extraída, mostrados nas Tabelas 3, 4 e 5. Confirmando a hipótese da necessidade do etanol já que parte da lignina extraída no procedimento alcalino fica adsorvida na superfície do MLC.

4.5 AVALIAÇÃO CINÉTICA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DA LIGNINA DO MLC

Para o desenvolvimento do modelo cinético do processo da extração da lignina do bagaço da cana-de-açúcar foi considerada taxa de reação de primeira ordem com relação à diferença entre a concentração total de lignina no equilíbrio do extrato líquido, $C_{LIG,eq}$ (g/L) e a concentração de lignina dissolvida no extrato líquido, C_{LIG} ao longo do tempo t de extração (g/L). No presente trabalho, a taxa do processo de extração da lignina, sólido-líquido 1:37,5 (m:v, g/mL) é assumido que ocorre em sistema pseudo-homogêneo, e a taxa do processo de extração lignina pode ser expressa como:

$$V_{sol} \frac{dC_{LIG}}{dt} = M_{MLC} k_{LIG} C_i (C_{LIG,eq} - C_{LIG}) \quad (4.1)$$

Do mais, deve considerar o produto de $k_{LIG} C_i$ ($i=HCl, NH_4OH$ ou $EtOH$) como constante, podendo ser substituído por k'_{LIG} no extrato líquido para uma dada temperatura, e

aplicando a taxa de reação à equação do balanço de massa para o reator em batelada (Equação 4.1), e o modelo cinético simplificado é escrito a partir da equação de balanço:

$$V_{sol} \frac{dC_{LIG}}{dt} = M_{MLC} k'_{LIG} (C_{LIG,eq} - C_{LIG}) \quad (4.2)$$

tendo-se que para $t = 0$, $C_{LIG} = C_{LIG_0} = 0$. Separando as variáveis e integrando a Equação 4.2, obtém-se:

$$C_{LIG} = C_{LIG,eq} \left[1 - \text{Exp} \left(-\frac{M_{MLC}}{V_{sol}} k'_{LIG} t \right) \right] \quad (4.3)$$

4.5.1 Estimativa de parâmetros cinéticos e validação do modelo

O modelo cinético para o processo de extração da lignina foi desenvolvido de acordo com a hipótese de um sistema pseudo-homogêneo e considerando as taxas de extração de 1ª ordem para todas as etapas envolvidas na extração da lignina, sendo resolvida analiticamente associando o método de minimização de uma função erro “F” construtiva entre os valores experimentais e calculados a partir da equação 4.3. O cálculo foi implementado no software Excel versão Office 2011, proporcionando o ajuste da equação do modelo proposto a partir da minimização do erro médio relativo calculado entre os valores experimentais e teóricos a partir da Equação 4.4.

$$F (\%) = \sum \left| \frac{C_{exp}(t) - C_{th}(t)}{C_{exp}(t)} \right| * 100 \quad (4.4)$$

A comparação entre os valores teóricos e obtidos experimentalmente para as concentrações em lignina extraída em cada uma das etapas, com as suas respectivas condições operacionais: temperatura, razão entre a massa do MLC antes de cada extração e volume da solução, velocidade de agitação, estão ilustradas nas Figuras 31 a 39.

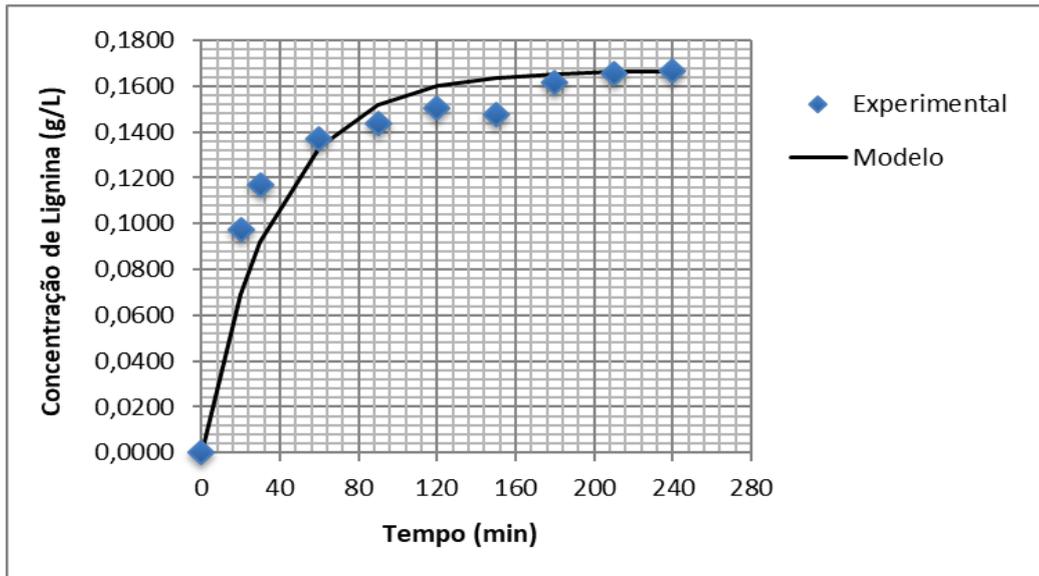


Figura 31 - Modelagem cinética do processo de extração ácida (solução de HCl) da lignina. Condições Operacionais: $T=50^{\circ}\text{C}$; $V_{\text{Solução}}=75\text{ mL}$; velocidade de agitação 150 rpm; tempo de extração de 240 min; Concentração solução de ácido clorídrico 5,9 g/L; Massa do MLC 2g

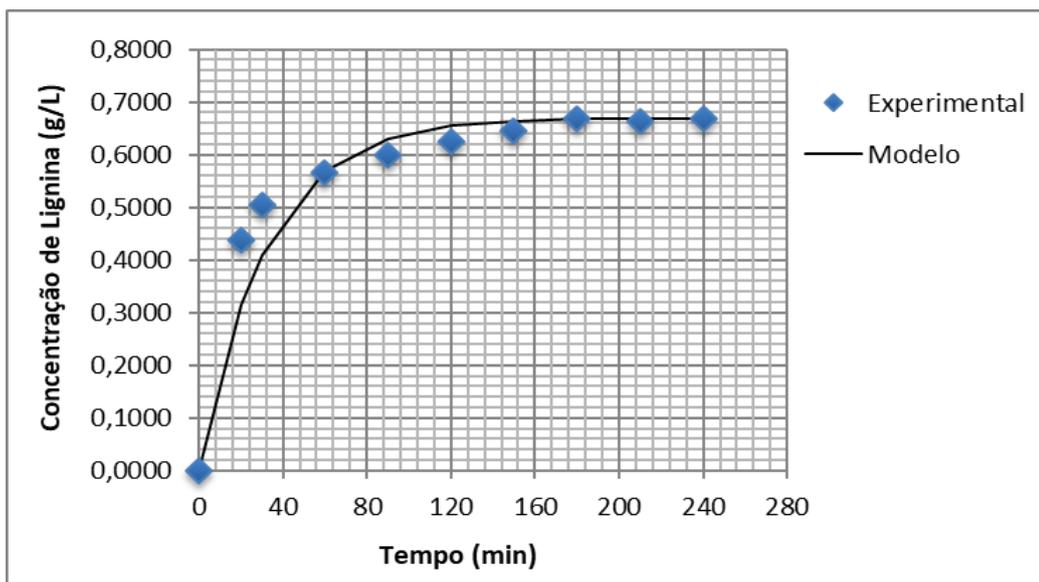


Figura 32 - Modelagem cinética do processo de extração alcalina (solução de NH_4OH) da lignina. Condições Operacionais: $T=50^{\circ}\text{C}$; $V_{\text{Solução}}=75\text{ mL}$; velocidade de agitação 150 rpm; tempo de extração de 240 min; Concentração solução de hidróxido de amônio 4,4 g/L; Massa do MLC 2g

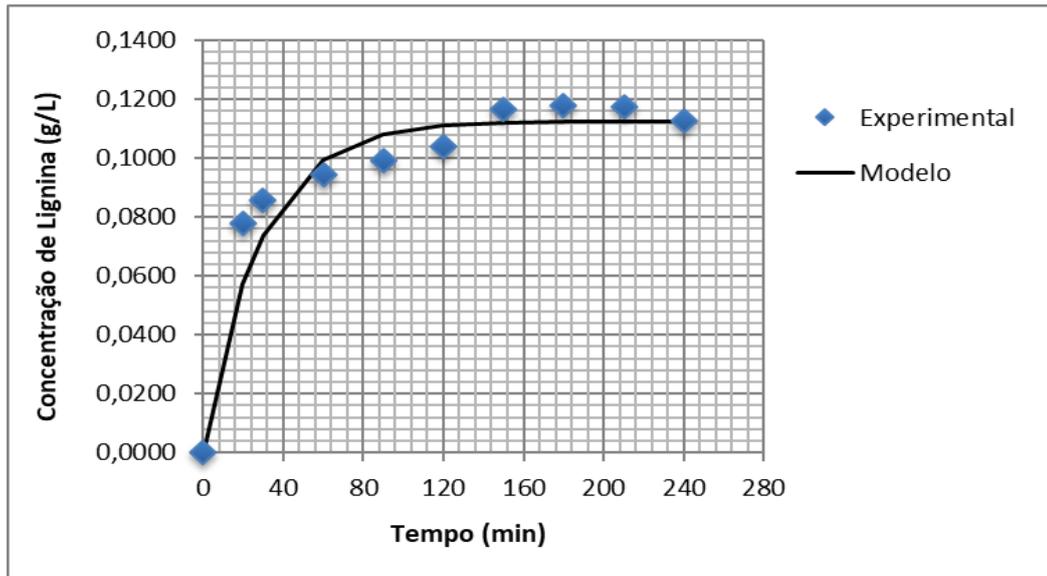


Figura 33 - Modelagem cinética do processo de extração solvente (EtOH) da lignina. Condições Operacionais: $T=50^{\circ}\text{C}$; $V_{\text{Solução}}=75\text{ mL}$; velocidade de agitação 150 rpm; tempo de extração de 240 min; Concentração etanol 95,06 g/L; Massa do MLC 2g

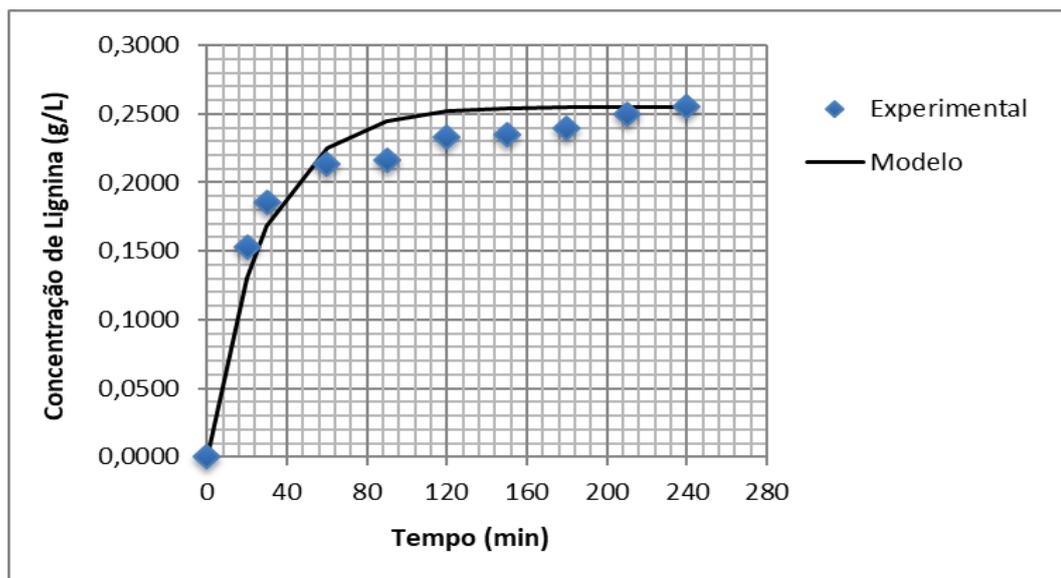


Figura 34 - Modelagem cinética do processo de extração ácida (solução de HCl) da lignina. Condições Operacionais: $T=60^{\circ}\text{C}$; $V_{\text{Solução}}=75\text{ mL}$; velocidade de agitação 150 rpm; tempo de extração de 240 min; Concentração solução de ácido clorídrico 5,9 g/L; Massa do MLC 2g

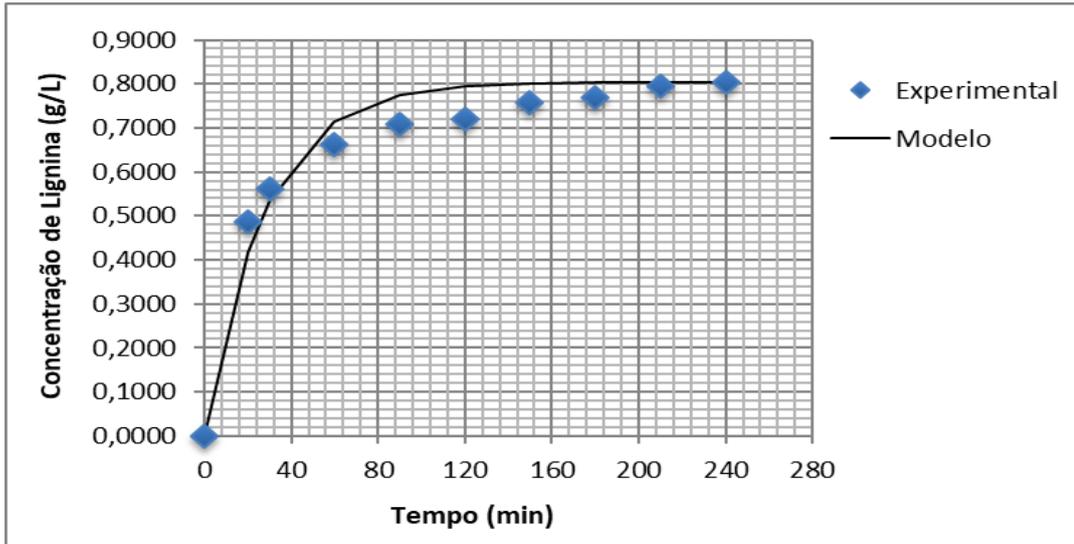


Figura 35 - Modelagem cinética do processo de extração alcalina (solução de NH_4OH) da lignina. Condições Operacionais: $T=60^\circ\text{C}$; $V_{\text{Solução}}=75\text{ mL}$; velocidade de agitação 150 rpm; tempo de extração de 240 min; Concentração solução de hidróxido de amônio 4,4 g/L; Massa do MLC 2g

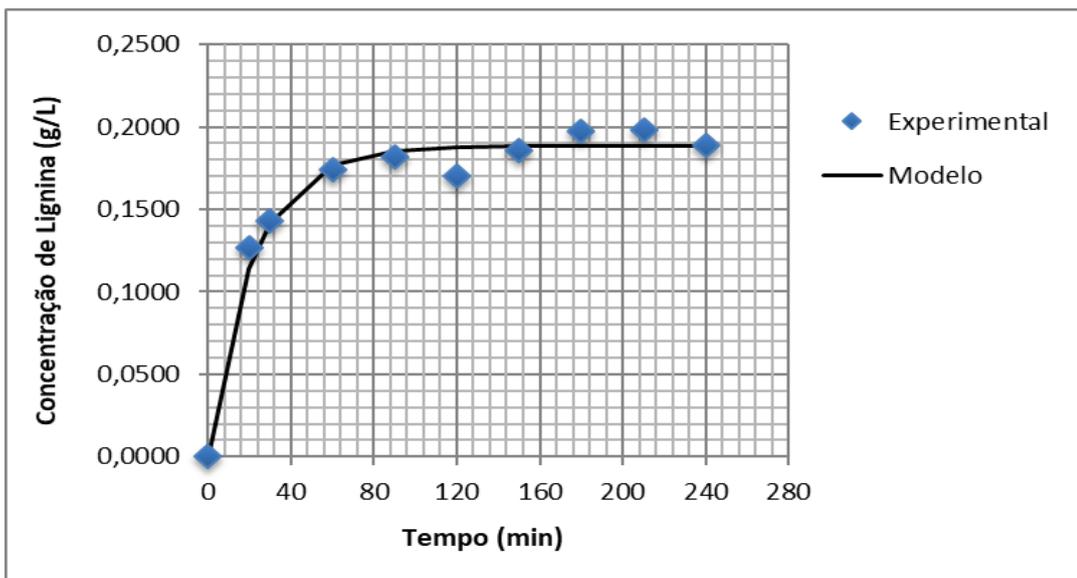


Figura 36 - Modelagem cinética do processo de extração solvente (EtOH) da lignina. Condições Operacionais: $T=60^\circ\text{C}$; $V_{\text{Solução}}=75\text{ mL}$; velocidade de agitação 150 rpm; tempo de extração de 240 min; Concentração etanol 95,06 g/L; Massa do MLC 2g

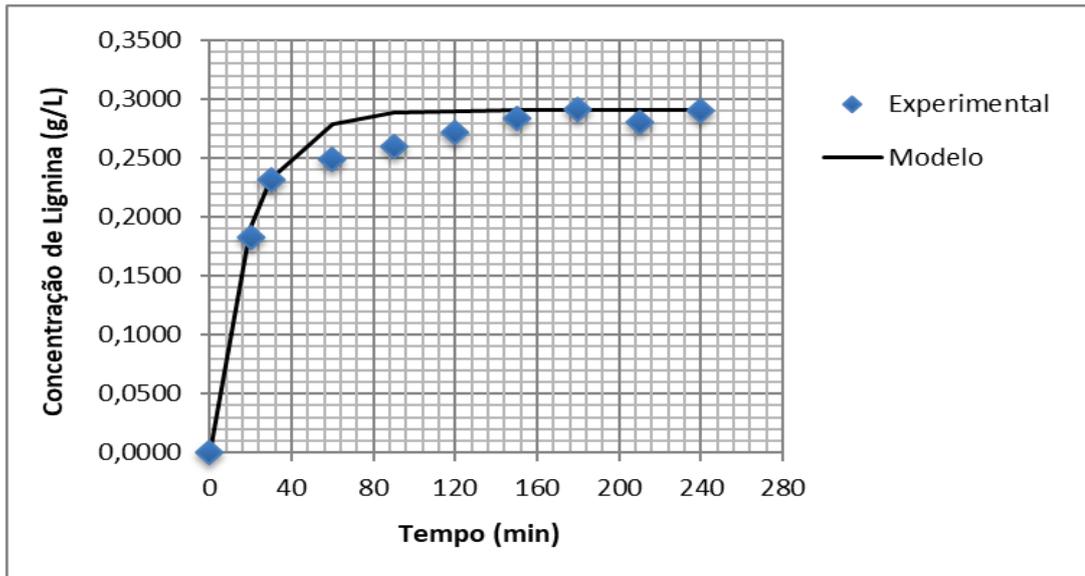


Figura 37 - Modelagem cinética do processo de extração ácida (solução de HCl) da lignina. Condições Operacionais: $T=70^{\circ}\text{C}$; $V_{\text{Solução}}=75\text{ mL}$; velocidade de agitação 150 rpm; tempo de extração de 240 min; Concentração solução de ácido clorídrico 5,9 g/L; Massa do MLC 2g

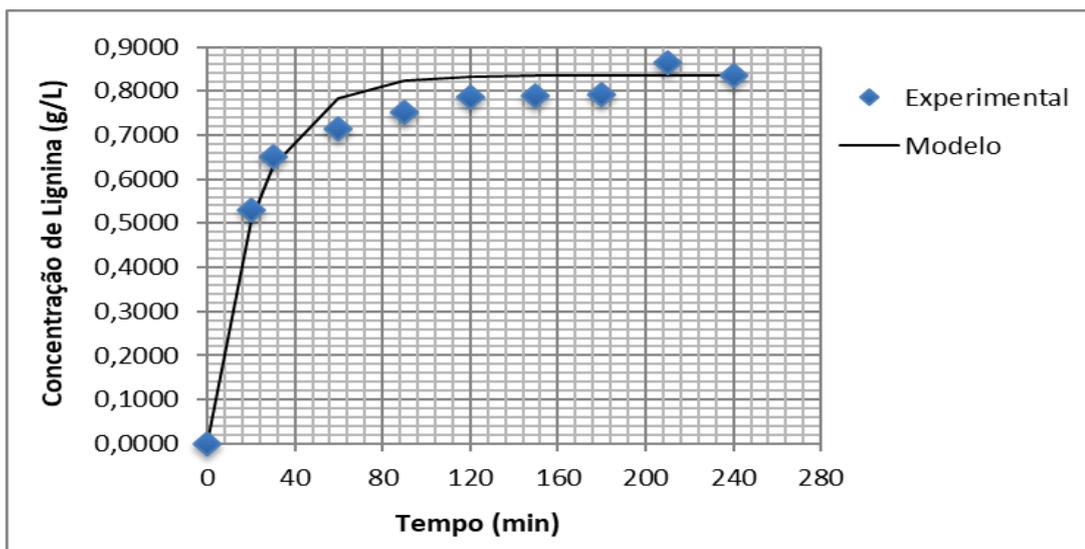


Figura 38 - Modelagem cinética do processo de extração alcalina (solução de NH_4OH) da lignina. Condições Operacionais: $T=70^{\circ}\text{C}$; $V_{\text{Solução}}=75\text{ mL}$; velocidade de agitação 150 rpm; tempo de extração de 240 min; Concentração solução de hidróxido de amônio 4,4 g/L; Massa do MLC 2g

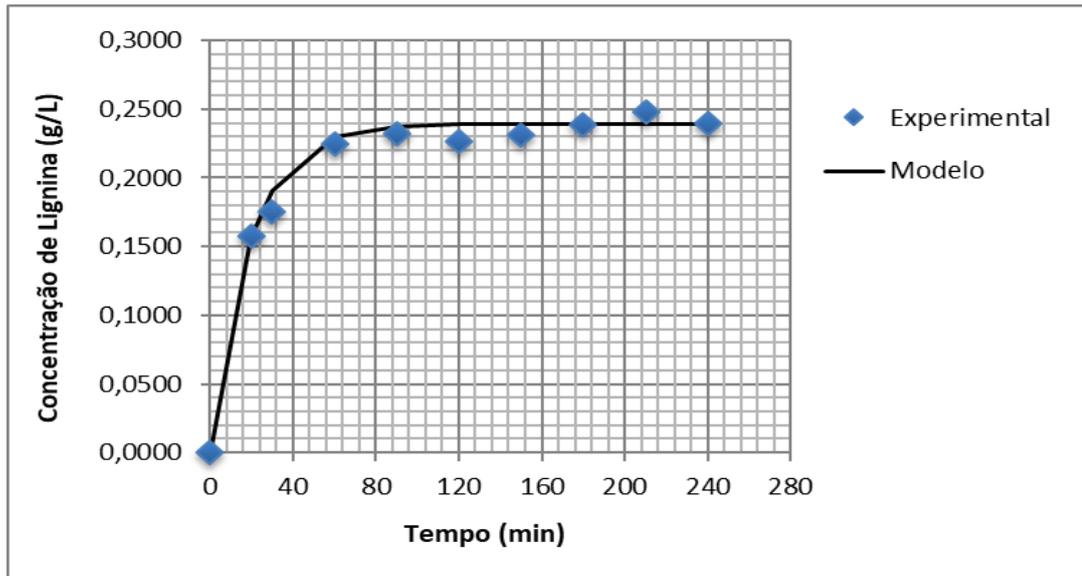


Figura 39 - Modelagem cinética do processo de extração solvente (EtOH) da lignina. Condições Operacionais: $T=70^{\circ}\text{C}$; $V_{\text{Solução}}=75\text{ mL}$; velocidade de agitação 150 rpm; tempo de extração de 240 min; Concentração etanol 95,06 g/L; Massa do MLC 2g

Os valores das constantes de velocidade obtidos a partir do ajuste do modelo cinético, considerando a influência dos parâmetros de processo como: temperatura, concentração do meio extrator, massa de MLC, volume de solução, são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores obtidos da otimização numérica da equação do modelo cinético

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Constante de velocidade (min^{-1})			Erro médio relativo (%)		
	HCl	NH_4OH	EtOH	HCl	NH_4OH	EtOH
50	$1,81 \times 10^{-4}$	$2,91 \times 10^{-4}$	$1,61 \times 10^{-5}$	2,98	3,61	1,68
60	$2,51 \times 10^{-4}$	$3,51 \times 10^{-4}$	$2,01 \times 10^{-5}$	2,09	2,12	0,56
70	$3,61 \times 10^{-4}$	$4,37 \times 10^{-4}$	$2,41 \times 10^{-5}$	4,53	4,40	2,26

A relação entre os valores estimados para as constantes de velocidade k_{Lig} e a temperatura de extração T pode ser caracterizada pela energia de ativação a partir da equação de Arrhenius linearizada (Equação 4.5).

$$\ln k = \ln A - \frac{1}{T} \frac{E_a}{R} \quad (4.5)$$

Sendo A é um fator pré-exponencial; E_a é a energia de ativação para a extração de lignina (kJ/mol); R é a constante de gás cujo valor é 8,314 J/mol K; e T é a temperatura absoluta (K). A inclinação da linha reta (E_a/R) é obtida a partir do gráfico $\ln k$ versus $1/T$ e a energia de

ativação é calculada usando a inclinação. As Figuras 40, 41 e 42 mostram a relação entre $\ln k$ e $1/T$ para as extrações na presença de HCl, NH₄OH e EtOH, verificando-se boa correção linear a partir do valor do coeficiente R^2 .

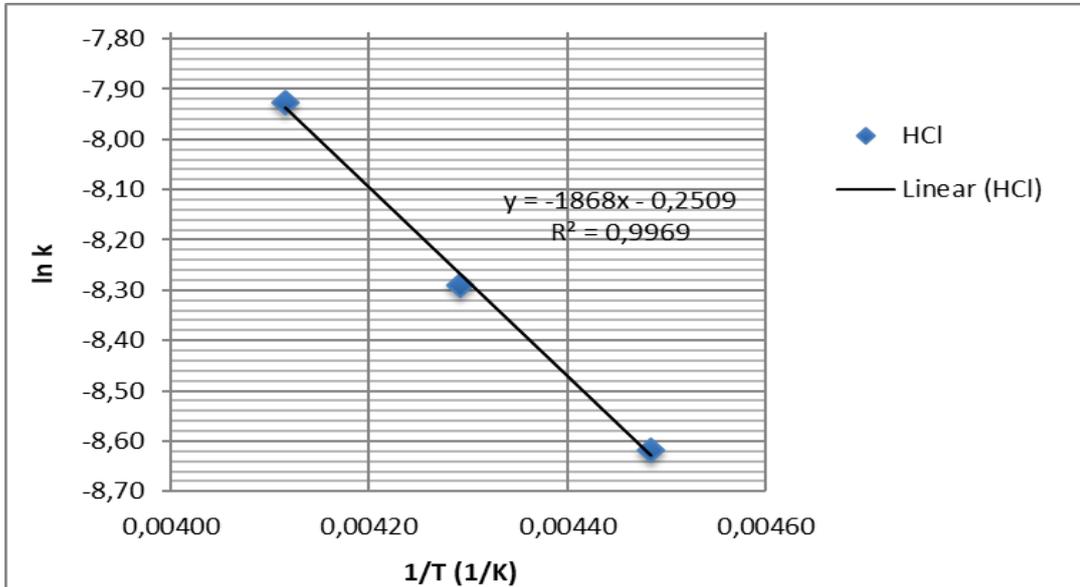


Figura 40 - Cálculo da energia de ativação do processo de extração da lignina em presença do HCl. Condições Operacionais: $V_{\text{Solução}}=75$ mL; velocidade de agitação 150 rpm; tempo total de extração de 240 min

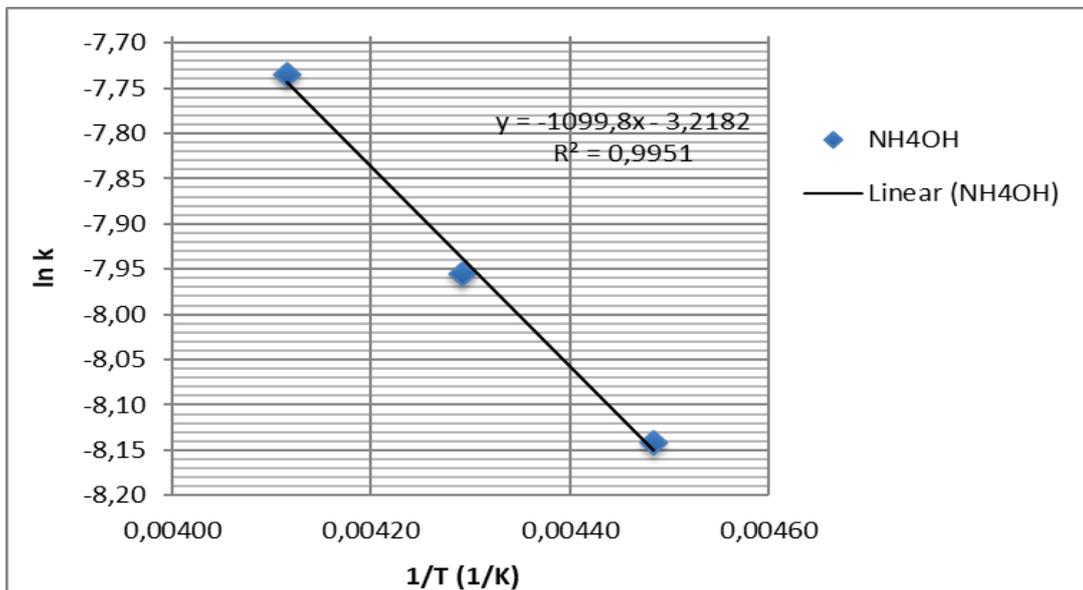


Figura 41 - Cálculo da energia de ativação do processo de extração da lignina em presença do NH₄OH. Condições Operacionais: $V_{\text{Solução}}=75$ mL; velocidade de agitação 150 rpm; tempo total de extração de 240 min

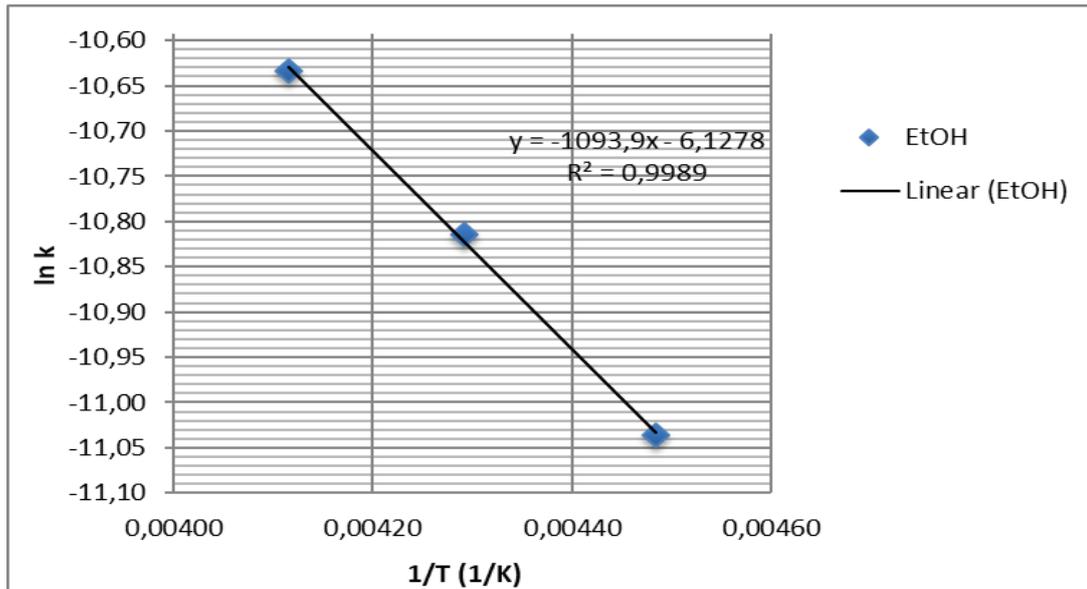


Figura 42 - Cálculo da energia de ativação do processo de extração da lignina em presença do EtOH. Condições Operacionais: $V_{\text{solução}}=75$ mL; velocidade de agitação 150 rpm; tempo total de extração de 240 min

De acordo com a Equação 4.5, as energias de ativação da extração de lignina a partir das três etapas de pré-tratamentos são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores obtidos da energia de ativação para as etapas de extração da lignina a partir da equação de Arrhenius

	Energia de Ativação (kJ/mol)			R^2		
	HCl	NH ₄ OH	EtOH	HCl	NH ₄ OH	EtOH
Bagaço da Cana-de-açúcar	15,53	9,14	9,09	0,997	0,995	0,999

As energias de ativação obtidas, nas três etapas, não foram comparadas com valores da literatura, pois os trabalhos encontrados utilizam uma única etapa, a alcalina com hidróxido de sódio como base extratora. No entanto, quando confrontamos o valor obtido neste trabalho, para a etapa alcalina utilizando uma solução aquosa de 0,5% hidróxido de amônio (base fraca) nas temperaturas de 50°C, 60°C e 70°C, tem-se um valor de energia de ativação com metade do valor encontrado no trabalho de Wang *et al.* (2016), que estudou a extração alcalina a partir de uma solução de 1% de hidróxido de sódio (base forte) e faixa de temperaturas mais altas de 60°C, 80°C, 100°C, 120°C e 140°C.

4.6 AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DA LIGNINA EM SISTEMA AGITADO MECANICAMENTE

Os resultados apresentados nesta seção são relativos aos pré-tratamentos ácidos e alcalinos realizados sob as temperaturas de 60°C e 70°C no decorrer de 240 minutos com amostragem a cada 30 minutos de extração, em reator batelada do tipo agitado mecanicamente. Para tanto, realizou-se um escalonamento de 10 vezes para a massa de MLC e volume de solução extratora, mantendo a mesma razão massa/volume do processamento em banho finito. A etapa da extração por solvente (etanol) foi realizada em um extrator de Soxhlet por 240 min, com um volume de etanol de 500 mL. Os valores obtidos para a extração da lignina solúvel nas duas primeiras etapas do processo, extração ácida e extração alcalina estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores obtidos para as extrações ácida, alcalina e etanólica nas temperaturas de 60°C e 70°C. Condições operacionais: Massa inicial de MLC de 20 g (sem correção da umidade), volumes de solução ácida e alcalina 750 mL, capacidade do reator batelada agitado mecanicamente 1L, velocidade de agitação 150 rpm

Tempo de extração (min)	Concentração de Lignina			Solúvel Extraída em g/L		
	HCl T=60°C	NH ₄ OH T=60°C	ETOH T=60°C	HCl T=70°C	NH ₄ OH T=70°C	ETOH T=70°C
0 – 20 (rampa aquecimento)	0,1080	0,4434	-----	0,0967	0,6075	-----
30	0,1457	0,4501	-----	0,1586	0,6211	-----
60	0,1825	0,4639	-----	0,2188	0,6369	-----
90	0,1969	0,4742	-----	0,2306	0,6506	-----
120	0,2247	0,4945	-----	0,2717	0,6630	-----
150	0,2313	0,4992	-----	0,2948	0,6696	-----
180	0,2598	0,5075	-----	0,3028	0,6830	-----
210	0,2629	0,5327	Soxhlet	0,3052	0,7232	Soxhlet
240	0,2860	0,5424	0,3435	0,3394	0,7265	0,3294

Independentemente da temperatura e da etapa de extração, a lignina solúvel foi obtida principalmente durante os primeiros 120 min. Portanto, o processo de extração em meio diluído mostrou-se eficiente na dissolução intensiva da lignina da estrutura do MLC. Esse resultado é confirmado a partir de análise termogravimétrica (TG/DTG) realizada para o MLC antes e depois das etapas de extração. As análises mostraram que a extração de lignina foi realizada nas fibras do bagaço de cana-de-açúcar, que sofreu modificação na estrutura após os pré-tratamentos.

O material MHC obtido do pré-tratamento sequencial (ácido, alcalino e etanólico) a 70°C foi avaliado a partir de uma quarta etapa de hidrólise ácida, utilizando-se um sistema

ácido (ácido acético + ácido sulfúrico) com rendimento calculado em xilose X % oriundo da estrutura da hemicelulose (xilanas) que corresponde em média um valor que está de acordo com estudo de Andrade (2010) a uma percentagem $23,82 \pm 1,92$. Esse resultado é animador para dar continuidade no pré-tratamento do MLC a partir de soluções diluídas nas etapas ácida e alcalina da extração da lignina.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho destacam algumas características do comportamento do bagaço de cana-de-açúcar durante uma sequência de tratamentos com ácido clorídrico, hidróxido de amônio e etanol.

- Os resultados obtidos em relação à influência da temperatura e tempo de extração para as três etapas da extração da lignina do bagaço de cana-de-açúcar, utilizando banho finito e razão massa de bagaço: solução de 1:37,5 (m:v), mostraram que o aumento da temperatura levou a um aumento crescente na extração de lignina nas três temperaturas estudadas 50°C e 60°C e 70°C respectivamente. No entanto não houve uma diferença muito significativa entre a extração nas temperaturas de 60°C e 70°C. Observou-se também um aumento da extração com o tempo que foi mais pronunciado para a etapa alcalina.
- O efeito do aumento da concentração de hidróxido de amônio levou a um leve aumento da concentração da lignina solúvel extraída.
- O estudo da variação da massa do MLC, mantendo-se constante a concentração do ácido clorídrico em 0,16 mol/L e variando-se a razão massa de MLC e volume de solução ácida em 1:37,5 1:18,75 1:12,50 e 1:9,37, mostrou-se que a etapa ácida da extração foi eficiente mesmo com o aumento da massa do MLC, indicando também que acima da razão de 1:12,50 existe uma queda significativa na extração da lignina.
- Os resultados mostraram a importância da razão de diluição do hidróxido de amônio com o aumento efetivo e linear em relação a concentração de lignina solúvel extraída quando se aumenta a massa de bagaço seco, para o mesmo volume de solução alcalina. Já na etapa da extração alcalina houve um aumento da extração com o aumento da massa de MLC e com o aumento da concentração de hidróxido de amônio.
- A influência da mistura *organosolv* combinada, mostrou-se mais efetiva com o aumento da massa de MLC e com a menor diluição. Após realizadas as etapas de extração ácida com a solução de ácido clorídrico a 0,16 mol/L e com as misturas *organosolv* utilizando uma baixa concentração da solução de hidróxido de amônio 0,125 mol/L, constatou-se que o efeito das frações NH₄OH e Etanol, a 60°C, foi pouco significativo.

- Os resultados obtidos em reator PARR mostram que independentemente da temperatura e da etapa de extração, a lignina solúvel foi obtida principalmente durante os primeiros 120 min. Portanto, o processo de extração em meio diluído mostrou-se eficiente na dissolução intensiva da lignina da estrutura do MLC.

5.2 PERSPECTIVAS

Como sugestões para trabalhos futuros citam-se:

- Continuação do processo de extração para produção de hemicelulose;
- Utilização da lignina extraída para produção de compósitos finos e adsorventes seletivos;

REFERÊNCIAS

- ABDEL-HALIM, E. S. Chemical modification of cellulose extracted from sugarcane bagasse: preparation of hydroxyethyl cellulose. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, n. 3, p. 362-371, 2014.
- ABO-STATE, M. A.; RAGAB, A. M. E.; EL-GENDY, N. S.; FARAHAT, L. A.; MADIAN, H. R. Effect of different pretreatments on egyptian sugar-cane bagasse saccharification and bioethanol production. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 22, n. 1, p. 161-167, 2013.
- ABRIL, D.; ABRIL, A. Ethanol from lignocellulosic biomass. **Ciencia e Investigación Agraria**, v. 36, n. 2, p. 177-190, 2009.
- ALESP. Assembleia Legislativa do Estado de São Paulo. Lei Nº 11.241, de 19 de setembro de 2002. Disponível em: <<http://www.al.sp.gov.br/legislacao/norma.do?id=217>>. Acesso em: 31 de janeiro de 2016.
- AMEN-CHEN, C.; PAKDEL, H.; ROY, C. Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review. **Bioresource Technology**, v. 79, n. 3, p. 277- 299, 2001.
- ANDRADE, Cristhiane M. **Desidratação e hidrogenólise catalítica de constituintes da biomassa para produção de derivados combustíveis**. 93 f. 2010. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Química). PE, Recife: Universidade Federal de Pernambuco - UFPE, 2010.
- ARAÚJO, C. R.; GARRIDO, C. V. S.; SANTOS, J. M. G. M.; LEAL, S. C. S.; CAMPOS, L. M. A. **Estudo das rotas de hidrólise química e biológica para a produção de etanol de segunda geração a partir de resíduos lignocelulósicos**. In: Seminário Estudantil de Produção Acadêmica, 12, 2013, Salvador, BA. Resumos expandidos. Salvador, BA: UNIFACS, 2013. v. 12. p. 1-18.
- ASSUMPÇÃO, Samira Maria N. **Pré-tratamento químico combinado do bagaço da cana visando a produção de etanol de segunda geração**. 86 f. 2015. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Química). BA, Salvador: Universidade Federal da Bahia - UFBA, 2015.
- BALAT, M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: a review. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 2, p. 858-875, 2011.
- BOERIU, C. G.; FITIGAU, F.; GOSSELINK, R. J. A.; FRISSEN, A. E.; STOUTJESDIJK, J.; PETER, F. Fractionation of five technical lignins by selective extraction in green solvents and characterization of isolated fractions. **Industrial Crops and Products**, v. 62, p. 481-490, 2014.
- BOERJAN, W.; RALPH, J.; BAUCHER, M. Lignin Biosynthesis. **Annual Review of Plant Biology**, v. 54, p. 519-546, 2003.

BOZELL, J. J.; HOLLADAY, J. E.; JOHNSON, D.; WHITE, J. F. **Top value added candidates from biomass**. Results of screening for potential candidates from biorefinery lignin. Volume II. Richland, WA: Pacific Northwest National Laboratory, 2007.

BRASIL. Governo Federal. Lei Federal nº 76.593, de 14 de novembro de 1975. Programa Nacional do Alcool (PROÁLCOOL), Brasília, DF, 1975.

BRASIL. Governo Federal. Produção brasileira de cana-de-açúcar, açúcar e etanol. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), Brasília, DF, 2015.

BRAUN, J. L.; HOLTMAN, K. M.; KADLA, J. F. Lignin based carbon fibers: oxidative thermostabilization of kraft lignin. **Carbon**, v. 43, n. 2, p. 385-394, 2005.

BRENELLI, L. B.; MANDELLI, F.; MERCADANTE, A. Z.; ROCHA, G. J. M.; ROCCO, S. A.; CRAIEVICH, A. F.; GONÇALVES, A. R.; CENTENO, D. C.; OLIVEIRA NETO, M.; SQUINA, F. M. Acidification treatment of lignin from sugarcane bagasse results in fractions of reduced polydispersity and high free-radical scavenging capacity. **Industrial Crops and Products**, v. 83, p. 94-103, 2016.

BRODEUR, G.; YAU, E.; BADAL, K.; COLLIER, J.; RAMACHANDRAN, K. B.; RAMAKRISHNAN, S. Chemical and physicochemical pretreatment of lignocellulosic biomass: a review. **Enzyme Research**, v. 2011, p.1-17, 2011.

CARDONA, C. A.; QUINTERO, J. A.; PAZ, I. C. Production of bioethanol from sugarcane bagasse: status and perspectives. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4754-4766, 2010.

CARVALHEIRO, G.T.E.; IONASHIRO, M.; BREVIGLIERI, S.T.; MARINO, G.; CHIERICE, G.O. A influência de fatores experimentais nos resultados de análises termogravimétricas. **Química Nova**, v.18, p. 305-308, 1995.

CHAVES, C. V. L.; TAVARES NETO, J. I. H. T. ; CARVALHO, S. H. V.; SOLETTI, J. I.; RAMOS, A. P.; VILLAR, S. B. B. L.; **Caracterização física do bagaço de cana-de-açúcar**. Blucher Chemical Engineering Proceedings, In: Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014. SC, Florianópolis, v. 1, n. 2, p. 15.307-15.314, 2015.

COLLINSON, S. R.; THIELEMANS, W. The catalytic oxidation of biomass to new materials focusing on starch, cellulose and lignin. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 15-16, p. 1854-1870, 2010.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira - cana-de-açúcar. Primeiro Levantamento Safra 2017/2018 ISSN 2318-7921, Brasília, v. 4, n. 1, p. 1-57, 2017.

CONSTANT, S.; BASSET, C.; DUMAS, C.; RENZO, F.; ROBITZER, M.; BARAKAT, A.; QUIGNARD, F. Reactive organosolv lignin extraction from wheat straw: influence of lewis acid catalysts on structural and chemical properties of lignins. **Industrial Crops and Products**, v. 65, p. 180-189, 2015.

CRUZ, G.; MONTEIRO, P. A. S.; BRAZ, C. E. M.; SELEGHIN JÚNIOR, P.; POLIKARPOV, I.; CRNKOVIC, P. M. Thermal and morphological evaluation of chemically

pretreated sugarcane bagasse. **World Academy of Science, Engineering and Technology**, v. 7, n. 6, p. 06-27, 2013.

DAUGSCH, A.; PASTORE, G. Production of vanillin: a biotechnological opportunity. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 642-645, 2005.

DAVIN, L. B.; JOURDES, M.; PATTEN, A. M.; KIM, K. W.; VASSÃO, D. G.; LEWIS, N. G. Dissection of lignin macromolecular configuration and assembly: comparison to related biochemical processes in allyl/propenyl phenol and lignan biosynthesis. **Natural Products Report**, v. 25, n. 6, p. 1015-1090, 2008.

DENCE, C. W.; LIN, S. Y. **Methods in lignin chemistry**. New York: Springer Verlag, 576 p. 1992.

DENG, H.; LIN, L.; LIU, S. Catalysis of Cu-doped Co-based perovskite-type oxide in wet oxidation of lignin to produce aromatic aldehydes. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 9, p. 4797-4802, 2010.

DOHERTY, W. O. S.; MOUSAVIOUN, P.; FELLOWS, C. M. Value-adding to cellulosic ethanol: lignin polymers. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 2, p. 259-276, 2011.

DONALDSON, L. A. Lignification and lignin topochemistry: an ultrastructural view. **Phytochemistry**, v. 57, n. 6, p. 859-873, 2001.

ESPOSITO, E.; AZEVEDO, J. L. **Fungos: uma introdução à biologia, bioquímica e biotecnologia**. 2ª Edição. Caxias do Sul: Editora Educus, 2004.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin-New York: Walter de Gruyter, 613 p. 1989.

FIORELLI, J.; LAHAR, F. A. R.; NASCIMENTO, M. F.; SAVASTANO JÚNIOR, H.; ROSSIGNOLO, J. A. Particleboards of sugar cane bagasse and castor oil resin-production and properties. **Acta Scientiarum Technology**, v. 33, n. 4, p. 401-406, 2011.

GASSON, J. R.; FORCHEIM, D.; SUTTER, T.; HORNUNG, U.; KRUSE, A.; BARTH, T. Modeling the lignin degradation kinetics in an ethanol/formic acid solvolysis approach. Part 1. kinetic model development. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 32, p. 10595–10606, 2012.

GILARRANZ, M. A.; OLIET, M.; RODRIGUEZ, F.; TIJERO, J. **Ethanol-water pulping: cooking variables optimization**. The Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 76, 1998.

GÍRIO, F. M.; FONSECA, C.; CARVALHEIRO, F.; DUARTE, L. C.; MARQUES, S.; BOGEL-LUKASIK, R. Hemicelluloses for fuel ethanol: a review. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4775-4800, 2010.

HALLAC, B. B.; RAGAUSKAS, A. J. Analyzing cellulose degree of polymerization and its relevancy to cellulosic ethanol. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 5, n. 2, p. 215-225, 2011.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F.X. **Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science**. 2ª Edição. Chichester: Editora John Wiley & Sons, 1999.

HENDRIKS, A. T. W. M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p. 10-18, 2009.

HENRIKSSON, G.; LENNHOLM, H. Wood chemistry and wood biotechnology. In: EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. **Cellulose and carbohydrate chemistry**. 1ª Edição. Berlin: Walter de Gruyter, p. 71-100, 2009.

HERMANS, I.; SPIER, E. S.; NEUENSCHWANDER, U.; TURRÀ, N.; BAIKER, A. Selective oxidation catalysis: opportunities and challenges. **Topics in Catalysis**, v. 52, n. 9, p. 1162-1174, 2009.

HOFSETZ, K.; SILVA, M. A. Brazilian sugarcane bagasse: energy and non-energy consumption. **Biomass and Bioenergy**, v. 46, p. 564-573, 2012.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. **Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica**. Cerâmicas, p. 1-15, 1980.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 3, p. 343-364, 2008.

KIM, H. Y.; JEONG, H. S.; LEE, S. Y.; CHOI, J. W.; CHOI, I. G. Pd-catalyst assisted organosolv pretreatment to isolate ethanol organosolv lignin retaining compatible characteristics for producing phenolic monomer. **Fuel**, v. 153, p. 40-47, 2015.

KLAMRASSAMEE, T.; CHAMPREDA, V.; REUNGLEK, V.; LAOSIRIPOJAN, N. Comparison of homogeneous and heterogeneous acid promoters in single-step aqueous-organosolv fractionation of Eucalyptus wood chips. **Bioresource Technology**, v. 147, p. 276-284, 2013.

KLEINERT, M.; BARTH, T. Phenols from lignin. **Chemical Engineering & Technology**, v. 31, n. 5, p. 736-745, 2008.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da Madeira**. 3ª Edição, 86 p. 2005. Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal. PR, Curitiba: Universidade Federal do Paraná - UFPR, 2005.

KRUTOV, S. M.; VOZNYAKOVSKII, A. P.; GRIBKOV, I. V.; SHUGALEI, I. V. Lignin wastes: past, present, and future. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 84, n. 13, p. 2632-2642, 2014.

LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 7, p. 1266-1290, 2014.

LEE, J. Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. **Journal of Biotechnology**, v. 56, n. 1, p. 1-24, 1997.

LI, H. Y.; SUN, S. N.; ZHOU, X.; PENG, F.; SUN, R. C. Structural characterization of hemicelluloses and topochemical changes in Eucalyptus cell wall during alkali ethanol treatment. **Carbohydrate Polymers**, v. 123, p. 17-26, 2015.

LIMA, Milena T. **Análise funcional de um consórcio microbiano de solo e prospecção de genes envolvidos na desconstrução da biomassa**. 45f. 2014. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Microbiologia Agropecuária). SP, Jaboticabal: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, 2014.

LIMA, Tamara M. **Estudo energético do bagaço de diferentes variedades de cana-de-açúcar**. 57 f. 2011. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química, na área de Análise Térmica). SP, São José do Rio Preto: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, 2011.

LIN, J.; KUBO, S.; YAMADA, T.; KODA, K.; URAKI, Y. Chemical thermostabilization for the preparation of carbon fibers from softwood lignin. **BioResources**, v. 7, n. 4, p. 5634-5646, 2012.

LIPTAY, G. Thermal analysis from a numerical aspect. **Thermochimica Acta**, v. 150, n. 1, p. 93-99, 1989.

LORA, J. H.; GLASSER, W. G. Recent industrial applications of lignin: a sustainable alternative to nonrenewable materials. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, n. 1-2, p. 39-48, 2002.

LU, F., RALPH, J., In: Sun, R.C., **Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels**, Elsevier B.V., Amsterdam/Oxford, pp. 169–207, 2010.

LUPOI, J. S.; SINGH, S.; PARTHASARATHI, R.; SIMMONS, B. A.; HENRY, R. J. Recent innovations in analytical methods for the qualitative and quantitative assessment of lignin. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 49, p. 871-906, 2015.

MACFARLANE, A. L.; FARID, M. M.; CHEN, J. J. J. Kinetics of delignification using a batch reactor with recycle. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 48, n. 4, p. 864-870, 2009.

MAEDA, R. N.; SERPA, V. I.; ROCHA, V. A. L.; MESQUITA, R. A. A.; SANTA ANNA, L. M. M.; CASTRO, A. M.; DRIEMEIER, C. E.; PEREIRA JÚNIOR, N.; POLIKARPOV, I. Enzymatic hydrolysis of pretreated sugar cane bagasse using *Penicillium funiculosum* and *Trichoderma harzianum* cellulases. **Process Biochemistry**, v. 46, n. 5, p. 1196-1201, 2011.

MAMMAN, A. S.; LEE, J. M.; KIM, Y. C.; HWANG, I. T.; PARK, N. J.; HWANG, Y. K.; CHANG, J. S.; HWANG, J. S. Furfural: hemicellulose/xyloseederived biochemical. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 2, n. 5, p. 438-454, 2008.

MARQUES, T. A.; SASSO, C. G.; SATO, A. M.; SOUZA, G. M. Burning of the sugarcane crop: biomass aspects, soil fertility and CO₂ emission in atmosphere. **Bioscience Journal**, v. 25, n. 1, p. 83-89, 2009.

MELO, J. R.; MEDEIROS, J. F.; MARQUES, R. G.; ANDRADE, A. A. **Estudo das características do licor negro**. In: Encontro de Engenharia e Tecnologia dos Campos Gerais, 5, 2010, PR, Ponta Grossa. Anais do V EETCG. PR, Ponta Grossa: UEPG, 2010, p. 1-11.

MENDES, R. F.; MENDES, L. M.; ABRANCHES, R. A. S.; SANTOS, R. C.; GUIMARÃES JÚNIOR, J. B. Particleboards produced with sugar cane bagasse and eucalyptus wood. **Scientia Forestalis**, v. 38, n. 86, p. 285-295, 2010.

MENON, V.; RAO, M. Trends in bioconversion of lignocellulose: biofuels, platform chemicals and biorefinery concept. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 4, p. 522-550, 2012.

NADA, A. A. M. A.; YOUSEF, M. A.; SHAFFEL, K. A.; SALAH, A. M. Infrared spectroscopy of some treated lignins. **Polymer Degradation and Stability**, v. 62, n. 1, p. 157-163, 1998.

NANDA, S.; AZARGOHAR, R.; DALAI, A. K.; KOZINSKI, J. A. An assessment on the sustainability of lignocellulosic biomass for biorefining. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 925-941, 2015.

NOGUEIRA, A. M. P.; VENTURINI FILHO, W. G. **In: Aguardente de Cana**. Faculdade de Ciências Agrônomicas. Universidade Estadual Paulista: UNESP, Botucatu, SP, 2005.

OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. Hidrólise enzimática de biomassa. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1549-1558, 2010.

OLIET, M.; GARCÍA, J.; RODRÍGUEZ, F.; GILARRANZ, M. A. Solvent effects in autocatalyzed alcohol-water pulping: comparative study between ethanol and methanol as delignifying agents. **Chemical Engineering Journal**, v. 87, n. 2, p. 157-162, 2002.

OLIVEIRA, Fernanda C. **Oxidação de lignina proveniente de resíduos lignocelulósicos agroindustriais para obtenção de compostos químicos aromáticos de maior valor agregado**. 175 f. 2015. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciências - Biotecnologia Industrial na Área de Conversão de Biomassa). SP, Lorena: Universidade de São Paulo - USP, 2015.

PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V. T. Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 74, n. 1, p. 69-80, 2000.

PASQUINI, D.; BALOGH, D. T.; ANTUNES, P. A.; CONSTANTINO, C. J. L.; CURVELO, A. A. S.; AROCA, R. F.; OLIVEIRA, O. N. Surface morphology and molecular organization of lignins in Langmuir-Blodgett films. **Langmuir**, v. 18, n. 17, p. 6593-6596, 2002.

PASQUINI, D.; PIMENTA, M. T. B.; FERREIRA, L. H.; CURVELO, A. A. S. Extraction of lignin from sugar cane bagasse and Pinus taeda wood chips using ethanol-water mixtures and carbon dioxide at high pressures. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 36, n. 1, p. 31-39, 2005.

PÉREZ, J.; MUÑOZ-DORADO, J.; DE LA RUBIA, T.; MARTÍNEZ, J. Biodegradation and

biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. **International Microbiology**, v. 5, p. 53-63, 2002.

QUINELATO, Cristiane. **Métodos de extração da lignina do bagaço da cana-de-açúcar da região noroeste do estado de São Paulo**. 78 f. 2016. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química). SP, São José do Rio Preto: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP, Campus de São José do Rio Preto, 2016.

RABELO, Sarita C. **Avaliação e otimização de pré-tratamento e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração**. 414 f. 2010. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Química). SP, Campinas: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 2010.

RAGAUSKAS, A. J.; BECKHAM, G. T.; BIDDY, M. J.; CHANDRA, R.; CHEN, F.; DAVIS, M. F.; DAVISON, B. H.; DIXON, R. A.; GILNA, P.; KELLER, M.; LANGAN, P.; NASKAR, A. K.; SADDLER, J. N.; TSCHAPLINSKI, T. J.; TUSKAN, G. A.; WYMAN, C. E. Lignin valorization: improving lignin processing in the biorefinery. **Science**, v. 344, n. 16, p. 6185, 2014.

RAGAUSKAS, A. J.; WILLIAMS C. K.; DAVISON B. H.; BRITOVSEK G.; CAIRNEY J.; ECKERT C. A.; FREDERICK W. J.; HALLETT J. P.; LEAK D. J.; Liotta C. L. The path forward for biofuels and biomaterials. **Science**, v. 311, p. 484-489, 2006.

RAMOS, P. A. B.; GUERRA, A. R.; GUERREIRO, O.; FREIRE, C. S. R.; SILVA, A. M. S.; DUARTE, M. F.; SILVESTRE, A. J. D. Lipophilic extracts of *Cynara cardunculus* L. Var. *altilis* (DC): a source of valuable bioactive terpenic compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 35, p. 8420-8429, 2013.

RAMOS, Stela Nhandeyara C. **Estudo da esterificação do bagaço de cana-de-açúcar com os anidridos ftálico e trimelítico: aplicação na remoção de Co(II), Cu(II) e Ni(II) em soluções aquosas idealmente contaminadas**. 107 f. 2015. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Ambiental). MG, Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP, 2015.

REIN, P. W. **Prospects for the conversion of a sugar mill into a biorefinery**. In: Congress International Society of Sugar Cane Technologists, 26, 2007, Durban, ZA. Resumos expandidos. Durban, ZA: ISSCT, 2007. v. 26, p. 44-60.

ROCHA, G. J. M.; GONÇALVES, A. R.; NAKANISHI, S. C.; NASCIMENTO, V. M.; SILVA, V. F. N. Pilot scale steam explosion and diluted sulfuric acid pretreatments: comparative study aiming the sugarcane bagasse saccharification. **Industrial Crops and Products**, v. 74, n. 15, p. 810-816, 2015.

ROCHA, G. J. M.; MARTIN, C.; SOARES, I. B.; SOUTO MAIOR, A. M.; BAUDEL, H. M.; ABREU, C. A. M. Dilute mixed-acid pretreatment of sugarcane bagasse for ethanol production. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 663-670, 2011.

ROCHA, G. J. M.; NASCIMENTO, V. M.; GONÇALVES, A. R.; SILVA, V. F. N.; MARTÍN, C. Influence of mixed sugarcane bagasse samples evaluated by elemental and physical- chemical composition. **Industrial Crops and Products**, v. 64, p. 52-58, 2015.

RODRÍGUEZ, A.; ROSAL, A.; JIMÉNEZ, L. **Biorefinery of agricultural residues by fractionation of their components through hydrothermal and organosolv processes.** In: *Afinidad*, 67, 2010. Anais do Afinidad LXVII, Enero. 2010.

RODRIGUES, C.; WOICIECHOWSKI, A. L.; LETTI, L. A. J.; KARP, S. G.; GOELZER, F. D.; SOBRAL, K. C. A.; CORAL, J. D.; CAMPIONI, T. S.; MACENO, M. A. C.; SOCCOL, C. R. **Materiais lignocelulósicos como matéria-prima para a obtenção de biomoléculas de valor comercial.** In: *Biotecnologia Aplicada à Agro&Indústria*. v. 4, p. 283-314, São Paulo: Blucher, 2017.

RONI, M.; MA'RIFATUN, D.; WHENI, A. I.; SATRIYO, K. W.; RIZAL, W. A. Alkaline pretreatment on sugarcane bagasse for bioethanol production. **Energy Procedia**, v. 47, p. 250- 254, 2014.

SABIHA-HANIM, S.; SITI-NORSAFURAH, A. M. Physical properties of hemicellulose films from sugarcane bagasse. **Procedia Engineering**, v. 42, p. 1390-1395, 2012.

SALES, F. G.; MARANHÃO, L. C. A.; LIMA FILHO, N. M.; ABREU, C. A. M. Kinetic evaluation and modeling of lignin catalytic wet oxidation to selective production of aromatic aldehydes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 20, p. 6627-6631, 2006.

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D. Ligninas - Métodos de Obtenção e Caracterização Química. **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 917-928, 2001.

SANCHEZ, E. M. S.; CAVANI, C. S.; LEAL, C. V.; SANCHEZ, C. G. Unsaturated polyester resin composite with sugar cane bagasse: influence of treatment on the fibers properties. **Polímeros**, v. 20, n. 3, p. 194-200, 2010.

SÁNCHEZ, O. J.; CARDONA, C. A. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 13, p. 5270-5295, 2008.

SANTOS, Elba G. **Estudo da adsorção de contaminantes orgânicos provenientes de efluentes do petróleo em coluna de leito fixo, utilizando biomassas como adsorventes.** 229 f. 2005. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia de Processos). PB, Campina Grande: Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, 2005.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potential of sugarcane straw for ethanol production. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SANTOS, R. B.; CAPANEMA, E. A.; BALAKSHIN, M. Y.; CHANG, H. M.; JAMEEL, H. Lignin structural variation in hardwood species. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 19, p. 4923-4930, 2012.

SARKAR, N.; GHOSH, S. K.; BANNERIEE, S.; AIKAT, K. Bioethanol production from agricultural wastes: an overview. **Renewable Energy**, v. 37, n. 1, p.19-27, 2012.

SCHETTINO, M. A. S.; HOLANDA, J. N. F. Characterization of sugarcane bagasse ash waste for its use in ceramic floor tile. **Procedia Materials Science**, v. 8, p. 190-196, 2015.

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L.; GONÇALVES, A. R. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima? **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 247-251, 2001.

SILVA, E. A. B.; ZABKOVA, M.; ARAÚJO, J. D.; CATETO, C. A.; BARREIRO, M. F.; BELGACEM, M. N.; RODRIGUES, A. E. An integrated process to produce vanillin and lignin-based polyurethanes from Kraft lignin. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 87, n. 9, p. 1276-1292, 2009.

SILVA, Pedro Henrique F. **Fracionamento da biomassa lignocelulósica pelo processo organosolv**. 88 f. 2017. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Tecnologias Química e Biológica). DF, Brasília: Universidade de Brasília - UnB, 2017.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Applications of lignocellulosic fibers in polymer chemistry and in composites. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SILVA, Vinícius F. N. **Estudos de pré-tratamento e sacarificação enzimática de resíduos agroindustriais como etapas no processo de obtenção de etanol celulósico**. 98 f. 2009. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciências - Biotecnologia Industrial). SP, Lorena: Escola de Engenharia de Lorena - EEL - Universidade de São Paulo - USP, 2009.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5ª Edição. Rio de Janeiro: Ediora Ganabara Koogan S. A., v.110, p. 146-151, 1994.

SOCCOL, C. R.; VANDENBERGHE, L. P.; MEDEIROS, A. B.; KARP, S. G.; BUCKERIDGE, M.; RAMOS, L. P.; PITARELO, A. P.; FERREIRA-LEITÃO, V.; GOTTSCHALK, L. M.; FERRARA, M. A.; BON, E. P. S.; MORAES, L. M.; ARAÚJO, J. A.; TORRES, F. A. Bioethanol from lignocelluloses: status and perspectives in Brazil. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4820-4825, 2010.

SOUZA, W. R.; MAITAN-ALFENAS, G. P.; GOUVÊA, P. F.; BROWN, N. A.; SAVOLDI, M.; BATTAGLIA, E.; GOLDMAN, M. H. S.; VRIES, R. P.; GOLDMAN, G. H. The influence of *Aspergillus niger* transcription factors AraR and XlnR in the gene expression during growth in D-xylose, L-arabinose and steam-exploded sugarcane bagasse. **Fungal Genetics and Biology**, v. 60, p. 29-45, 2013.

STICKLEN, B. M. Plant genetic engineering for biofuel production: towards affordable cellulosic ethanol. **Nature Reviews Genetics**, v. 9, n. 6, p. 433-443, 2008.

TAHIR, H.; SULTAN, M.; AKHTAR, N.; HAMEED, U.; ABID, T. Application of natural and modified sugar cane bagasse for the removal of dye from aqueous solution. **Journal of Saudi Chemical Society**, <doi:10.1016/j.jscs.2012.09.007>, 2012.

TAI, D. S.; CHEN, C. L.; GRATZL, J. S. **Wood Chem Technol**, v. 10, p. 111, 1990.

THEANDER, O.; WESTERLUND, E. A. Studies on dietary fibre. 3. Improved procedures for analysis on dietary fibre. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 34, p. 330-336, 1986.

VASCONCELOS, S. M.; SANTOS, A. M. P.; ROCHA, G. J. M.; SOUTO-MAIOR, A. M. Diluted phosphoric acid pretreatment for production of fermentable sugars in a sugarcane-based biorefinery. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 46-52, 2013.

VIKARI, L.; VEHMAANPERÄ, J.; KOIVULA, A. Lignocellulosic ethanol: from science to industry. **Biomass and Bioenergy**, v. 46, p. 13-24, 2012.

WANG, M.; LIU, K.; DAI, L.; ZHANG, J.; FANG, X. The structural and biochemical basis for cellulose biodegradation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 88, n. 4, p. 491-500, 2013.

WEN, J. L.; SUN, S. L.; YUAN, T. Q.; XU, F.; SUN, R. C. Structural elucidation of lignin polymers of eucalyptus chips during organosolv pretreatment and extended delignification. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 61, n. 46, p. 11067-11075, 2013.

WOLF, L. D. **Pré-tratamento organossolve do bagaço da cana-de-açúcar para a produção de etanol e obtenção de xilooligômeros**. 2011. 147f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química na área de Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2011.

WU, M.; PANG, J.; ZHANG, X; SUN, R. Enhancement of lignin biopolymer isolation from hybrid poplar by organosolv pretreatments. **International Journal of Polymer Science**, p. 1-10, 2014.

WYMAN, C. E.; DALE, B. E.; ELANDER, R. T.; HOLTZAPPLE, M.; LADISCH, M. R.; LEE, Y. Y. Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 18, p. 1959-1966, 2005.

YAMAMOTO, M.; IAKOVLEV, M.; HEININGEN, A. Kinetics of SO₂-ethanol-water (SEW) fractionation of hardwood and softwood biomass. **Bioresource Technology**, v. 155, p. 307-313, 2014.

YÁÑEZ, M.; MATSUHIRO, B.; NUÑEZ, C.; Pan, S.; HUBBELL, C. A.; SANNIGRAHI, P.; RAGAUSKAS, A. J. Physicochemical characterization of ethanol organosolv lignin (EOL) from *Eucalyptus globulus*: effect of extraction conditions on the molecular structure. **Polymer Degradation and Stability**, v. 110, p. 184-194, 2014.

YANG, B.; WYMAN, C. E. Characterization of the degree of polymerization of xylooligomers produced by flowthrough hydrolysis of pure xylan and corn stover with water. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 13, p. 5756-5762, 2008.

YANG, D.; ZHONG, L. X.; YUAN, T. Q.; PENG, X. W.; SUN, R. C. Studies on the structural characterization of lignin, hemicelluloses and cellulose fractionated by ionic liquid followed by alkaline extraction from bamboo. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 141-149, 2013.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, 2007.

YE, L.; ZHOU, X.; HUDARI, M. S. B.; LI, Z.; WU, J. C. Highly efficient production of L-lactic acid from xylose by newly isolated *Bacillus coagulans* C106. **Bioresource Technology**, v. 132, p. 38-44, 2013.

YU, J. X.; WANG, L. Y.; CHI, R. A.; ZHANG, Y. F.; XU, Z. G.; GUO, J. Competitive adsorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ on magnetic modified sugarcane bagasse prepared by two simple steps. **Applied Surface Science**, v. 268, n. 1, p. 163-170, 2013.

ZAKZESKI, J.; BRUIJNINCX, P. C. A.; JONGERIUS, A. L.; WECKHUYSEN, B. M. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, p. 3552-3599, 2010.

ZHANG, H., ZHAO, X., DING, X., LEI, H.; WANG, Z. Preparing spherical lignin from rice husk. **Bioprocess Biosyst Eng**, v. 36, n. 8, p. 1149-1155, 2013.

ZHAO, X.; HEIDE, E. V. D.; ZHANG, T.; LIU, D. Delignification of sugarcane bagasse with alkali and peracetic acid and characterization of the pulp. **BioResources**, v. 5, n. 3, p. 1565-1580, 2010.