

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

Departamento de Química Orgânica

**Obtenção de Insumos Químicos a partir do
Aproveitamento Integral do Bagaço de Cana**

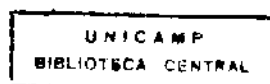
Flávio Teixeira da Silva

Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt



1995



Cm. 000735-81-5

UNIDADE	IA
N.º CHAMADA:	
	T/UNICAMP
	Sr. 380
V.	Ex.
TOMBO BC/	25272
PROC.	433/95
C	☐
	D ☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	01/08/95
N.º CPD	

À Xınca, Mariana e Carolina,

uma razão para viver.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ulf Schuchardt pela orientação da tese e a amizade.

Ao Cotrim, Adilson, Priscila e Xınca pela leitura e sugestões.

Ao Ferraz, George, Jussara, Zé Carlos, Cleide e Josy pelas ajuda nas análises de laboratório e pela colaboração ao longo de todos esses anos.

Ao CNPq - RHAE pela bolsa concedida.

Aos companheiros do CEBIQ que de algum modo colaboraram para que esse trabalho pudesse ser executado.

Ao Instituto de Química pelas facilidades no uso de sua infraestrutura.

Aos amigos.

ÍNDICE

Resumo	i
Abstract	ii
1. Introdução.	1
1.1. Aspectos gerais.	1
1.2. Características estruturais dos materiais lignocelulósicos.	2
1.2.1. Celulose.	3
1.2.2. Polioses.	4
1.2.3. Lignina.	9
1.2.4. A ultraestrutura dos materiais lignocelulósicos.	12
1.3. Separação dos componentes de materiais lignocelulósicos.	13
1.3.1. Aspectos gerais.	13
1.3.2. Usos e aplicações do pré-tratamento com vapor saturado.	14
1.3.3. Pré-tratamento de materiais lignocelulósicos por auto-hidrólise e explosão a vapor.	16
1.4. Deslignificação dos materiais lignocelulósicos.	21
1.5. Considerações finais.	22
2. Objetivos.	23
3. Procedimento experimental.	24
3.1. Preparação do bagaço de cana.	24
3.2. Caracterização química do bagaço de cana.	26
3.2.1. Determinação dos extraíveis.	26
3.2.2. Determinação de lignina Klason insolúvel em meio ácido.	26
3.2.3. Determinação de lignina Klason solúvel em meio ácido.	27
3.2.4. Determinação do teor de cinzas no bagaço de cana e nas ligninas Insolúveis em meio ácido.	27
3.2.5. Determinação de carboidratos e ácidos orgânicos por CLAE.	28
3.2.6. Determinação de furfural e hidroximetilfurfural.	29

3.3. Pré-tratamento do bagaço de cana por explosão a vapor.	29
3.3.1. Pré-tratamento em escala de bancada.	29
3.3.2. Pré-tratamento em escala piloto.	31
3.4. Reações de deslignificação do bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor.	32
3.4.1. Deslignificação com NaOH em escala de bancada.	32
3.4.2. Deslignificação com NaOH em escala piloto.	34
3.5. Composição química dos hidrolisados.	36
3.6. Caracterização das polpas de celulose produzidas nas reações de deslignificação.	36
3.6.1. Composição química.	36
3.6.2. Número kappa.	36
3.6.3. Viscosidade da polpa.	38
3.7. Caracterização das ligninas.	38
3.7.1. Composição química.	38
3.7.2. Determinação de ácidos totais.	39
3.7.3. Determinação de grupos hidroxilas.	39
3.7.3.1. Hidroxilas totais.	39
3.7.3.2. Hidroxilas fenólicas.	40
3.7.3.3. Hidroxilas alifáticas.	42
3.7.4. Determinação de metoxilas.	42
3.7.5. Determinação de carbonilas.	44
3.7.6. Determinação de enxofre.	45
3.7.7. Análise elementar.	46
3.7.8. Determinação da distribuição de massa molar média aparente das ligninas.	46
3.7.9. Métodos espectroscópicos.	48
3.7.9.1. Espectros de U.V. / visível.	48
3.7.9.2. Espectros no infravermelho.	48
3.7.9.3. Acetilação e espectroscopia de RMN das ligninas.	48
4. Resultados e discussão.	49
4.1. Pré-tratamento do bagaço de cana por explosão a vapor.	49

4.1.1. Escala de laboratório.	49
4.1.2. Escala piloto.	73
4.2. Deslignificação do bagaço pré-tratado por explosão a vapor.	75
4.2.1. Escala de laboratório.	75
4.2.2. Escala piloto.	83
4.3. Características físicas e químicas das ligninas.	85
5. Conclusões.	93
6. Trabalhos em execução e perspectivas futuras.	94
7. Referências bibliográficas.	95

FIGURAS

Figura 1. Estrutura da celulose. Parte central da cadeia molecular.	3
Figura 2. Fórmula dos açúcares presentes nas polioses.	4
Figura 3. Estrutura química parcial de uma O-acetil-4-O-metilglucuronoxilana de madeiras duras.	5
Figura 4. Estrutura química parcial de uma arabino-4-O-metilglucuronoxilana de madeiras moles.	6
Figura 5. Representação esquemática de uma xilana de gramínea mostrando alguns grupos substituintes.	6
Figura 6. Estrutura química parcial de uma O-acetil-galactoglucomanana de madeiras moles.	7
Figura 7. Estrutura química parcial de uma arabinogalactana de coníferas.	8
Figura 8. Estrutura química parcial de uma fucoxiloglucana de uma célula de cultura de Sicômoro.	8
Figura 9. Estrutura química parcial de uma arabinana de pinho marítimo.	9
Figura 10. Unidades fenilpropano precursoras da lignina.	10
Figura 11. Esquema estrutural de lignina de faia.	11
Figura 12. Modelo da estrutura da parede celular de traquéias de madeira mole e de fibras libriformes de madeira dura.	12
Figura 13. Representação esquemática do processo de separação dos constituintes do bagaço de cana.	25
Figura 14. Representação esquemática do sistema de pré-tratamento de materiais lignocelulósicos por explosão a vapor, em escala de bancada.	30
Figura 15. Representação esquemática do sistema de pré-tratamento de materiais lignocelulósicos por explosão a vapor, em escala piloto.	33
Figura 16. Representação esquemática do sistema de deslignificação do bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor, em escala piloto.	35
Figura 17. Espectro UV diferencial da lignina de bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor.	42
Figura 18. Curva titulométrica da determinação do teor de carbonila da lignina de bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor.	44

Figura 19. Quantidade recuperada e solubilizada de bagaço de cana após o pré-tratamento por explosão a vapor.	49
Figura 20. Balanço de massa das glucanas em função das condições de pré-tratamento.	68
Figura 21. Balanço de massa dos derivados de glucana no hidrolisado em função das condições de pré-tratamento.	68
Figura 22. Balanço de massa das xilanas em função das condições de pré-tratamento.	69
Figura 23. Balanço de massa dos derivados de xilana no hidrolisado em função das condições de pré-tratamento.	70
Figura 24. Balanço de massa dos grupos acetil em função das condições de pré-tratamento.	71
Figura 25. Balanço de massa dos grupos acetil presentes no hidrolisado em função das condições de pré-tratamento.	71
Figura 26. Balanço de massa da lignina em função das condições de pré-tratamento.	72
Figura 27. Lignina insolúvel recuperada do licor negro produzido nas deslignificações do bagaço pré-tratado com NaOH a 25°C, 30 min, depois de precipitada com HCl em pH 2, em função da razão sólido/líquido para diferentes concentrações de álcali.	76
Figura 28. Lignina insolúvel recuperada do licor negro produzido nas deslignificações do bagaço pré-tratado com NaOH a 25°C, 120 min, depois de precipitada com HCl em pH 2, em função da razão sólido/líquido para diferentes concentrações de álcali.	76
Figura 29. Lignina insolúvel recuperada do licor negro produzido nas deslignificações do bagaço pré-tratado com NaOH a 25°C, por precipitação com HCl em pH 2, em função do tempo de reação para diferentes concentrações de álcali.	77

- Figura 30. Lignina insolúvel recuperada do licor negro produzido nas deslignificações do bagaço pré-tratado com NaOH 1%, por precipitação com HCl em pH 2, em função da temperatura para diferentes tempos de reação. 78
- Figura 31. Lignina insolúvel recuperada, a partir do licor negro produzido nas deslignificações do bagaço pré-tratado com NaOH 1%, por precipitação com HCl em pH 2, em função do tempo para diferentes temperaturas de reação. 79
- Figura 32. Lignina insolúvel recuperada a partir do licor negro produzido nas deslignificações do bagaço pré-tratado, depois de precipitada com HCl em pH 2, em função do tempo para diferentes concentrações, umidade do bagaço e temperaturas de reação. 80
- Figura 33. Rendimento da deslignificação em função do tempo nas reações com bagaço pré-tratado úmido. 81
- Figura 34. Rendimento de deslignificação do bagaço pré-tratado úmido em função da concentração de NaOH para diferentes tempos de reação. 82
- Figura 35. Cromatograma da eluição por exclusão molecular da lignina de bagaço pré-tratado por explosão a vapor. 86
- Figura 36. Espectro UV da lignina de bagaço pré-tratado por explosão a vapor. Concentração de 0,40 g/L de lignina em dioxano/H₂O 54,8%. 90
- Figura 37. Espectro FTIR da lignina de bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor e extraída com NaOH 1% a 100°C. 91
- Figura 38. Espectro de RMN-¹H da lignina acetilada de bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor. 92

TABELAS

Tabela 1. Balanço de massa do pré-tratamento do bagaço de cana a 165°C, 5 min.	50
Tabela 2. Balanço de massa do pré-tratamento do bagaço de cana a 165°C, 15 min.	52
Tabela 3. Balanço de massa do pré-tratamento do bagaço de cana a 165°C, 30 min.	54
Tabela 4. Balanço de massa do pré-tratamento do bagaço de cana a 165°C, 60 min.	56
Tabela 5. Balanço de massa do pré-tratamento do bagaço de cana a 190°C, 5 min.	57
Tabela 6. Balanço de massa do pré-tratamento do bagaço de cana a 190°C, 15 min.	58
Tabela 7. Balanço de massa do pré-tratamento do bagaço de cana a 190°C, 30 min.	59
Tabela 8. Balanço de massa do pré-tratamento do bagaço de cana a 210°C, 5 min.	61
Tabela 9. Balanço de massa do pré-tratamento do bagaço de cana a 210°C, 10 min.	62
Tabela 10. Balanço de massa do pré-tratamento do bagaço de cana a 210°C, 15 min.	63
Tabela 11. Balanço de massa do pré-tratamento do bagaço de cana a 210°C, 30 min.	64
Tabela 12. Distribuição das glucanas nos hidrolisados do bagaço de cana.	65
Tabela 13. Distribuição das xilanas nos hidrolisados do bagaço de cana.	65
Tabela 14. Distribuição dos grupos acetil nos hidrolisados do bagaço de cana.	65
Tabela 15. Distribuição da lignina nos hidrolisados do bagaço de cana.	66
Tabela 16. Balanço de massa do pré-tratamento do bagaço de cana em planta piloto.	73
Tabela 17. Distribuição dos compostos identificados no hidrolisado dos pré- tratamentos por explosão a vapor a 190°C, 15 min.	74

Tabela 18. Concentração da primeira e segunda fração do hidrolisado obtido em escala piloto, no pré-tratamento do bagaço de cana por explosão a vapor a 190°C, 15 min.	74
Tabela 19. Composição do bagaço de cana pré-tratado em escala piloto a 190°C por 15 min.	75
Tabela 20. Quantidade da celulose recuperada do BPTU e porcentagem de lignina residual na celulose.	83
Tabela 21. Balanço de massa da deslignificação, em escala piloto, do bagaço pré-tratado por explosão a vapor. Temperatura de reação de 100°C, tempo de 60 min e concentração de NaOH 1%.	84
Tabela 22. Composição do bagaço de cana deslignificado, escala piloto, a 100°C, 60 min por NaOH 1%.	84
Tabela 23. Componentes presentes na lignina de bagaço de cana dissolvida com NaOH (1%) a 100°C e precipitada com HCl.	85
Tabela 24. Valores de massa molar média (M_w), massa molar em número (M_n) e dispersidade (D) da lignina alcalina acetilada, extraída de bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor.	86
Tabela 25. Análise elementar da lignina alcalina extraída de bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor.	87
Tabela 26. Teor de grupos funcionais e de enxofre na lignina alcalina extraída de bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor.	87
Tabela 27. Atribuição dos sinais de RMN- 1H da lignina de bagaço de cana acetilada.	92

Obtenção de Insumos Químicos a partir do Aproveitamento Integral do Bagaço de Cana

Autor: Flávio Teixeira da Silva

Orientador: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas,

Caixa Postal 6154, 13083-970 Campinas - SP.

Resumo

Bagaço de cana foi pré-tratado por explosão a vapor em um reator de aço inoxidável com capacidade de 0,65 L. Os experimentos foram efetuados a temperaturas de 165°C a 210°C e tempos de 5 a 60 min, usando-se 11 g de bagaço (base seca). A 190°C, 15 min, cerca de 36% do bagaço de cana foi solubilizado. Nessas condições, 86% da glucana foi recuperada como celulose no bagaço pré-tratado, 3,2% foi hidrolisado a glicose, 0,12% foi decomposto para hidroximetilfurfural e 11% para compostos desconhecidos. 73% da xilana foi hidrolisada para arabinose (2,5%), arabinose ligada à xilanas (1%), xilose (7,4%), furfural (2,8%), oligômeros de xilose (51%) e compostos não identificados (8,3%). Os grupos acetil foram hidrolisados para ácido acético (39%) e grupos acetil ligados à xilanas (36%); 12% permaneceram no bagaço pré-tratado e 13% foram perdidos para compostos não identificados. A quantidade de lignina hidrolisada a produtos solúveis foi de 20%. Pré-tratamentos sob condições mais brandas mostraram-se ineficientes quando se desejou altos rendimentos na recuperação das polioses hidrolisadas e condições mais drásticas promoveram reações de condensação entre a lignina, o hidroximetilfurfural e o furfural. Os resultados obtidos a partir do pré-tratamento a 190°C, 15 min em um reator de 240 L, com 10 kg de bagaço (base seca) foram muito próximos daqueles alcançados em escala de laboratório. Nessas condições, a quantidade de celulose presente no bagaço pré-tratado foi superior às dos experimentos de bancada. A quantidade de xilana e dos grupos acetil, recuperados no licor como compostos conhecidos, foi menor, mostrando que as polioses sofreram maior decomposição em escala piloto. Por outro lado, a composição dos hidrolisados foi praticamente a mesma nas duas escalas. A deslignificação do bagaço pré-tratado em escala de bancada foi estudada variando-se a relação sólido-líquido (1:10-1:40 (p/v)), a temperatura (25-100°C), o tempo (0,5-8,0 h) e a concentração de NaOH (0,25-10%). As reações foram efetuadas sob agitação de 200 rpm, em um banho termostatzado, usando-se 10 g de bagaço (base seca). Os melhores resultados foram obtidos a partir de reações com soluções de NaOH 1% (p/v), relação sólido-líquido de 1:20 (p/v) a 100°C durante 60 min. Nessas condições, o rendimento de deslignificação foi de 90%, com recuperação de 80% de lignina após precipitação em pH 2. A recuperação de celulose foi de 97,0% e a quantidade de lignina presente na polpa foi de 5,0%. Após 2 h de reação, o rendimento de deslignificação aumentou para 95%, mas a recuperação da lignina na forma sólida permaneceu constante e o rendimento de celulose decresceu para 91,5%. A lignina residual presente nessa polpa foi 2,8%. Com a redução da concentração de NaOH de 1% para 0,5% o rendimento de celulose permaneceu constante, com queda na deslignificação para 83,1%. A lignina residual na polpa aumentou para 7,1%. As deslignificações efetuadas em escala piloto, em reator de aço inoxidável com capacidade de 300 L, usando-se 10 kg de bagaço (base seca), relação sólido-líquido de 1:20 (p/v), solução de NaOH 1% (p/v) a 100°C, durante 1 h e agitação de 100 rpm, apresentaram rendimento de deslignificação (89,6%) igual ao obtido em escala de laboratório. Entretanto, a recuperação da lignina após sua precipitação em pH 2 foi 4% menor que a obtida em laboratório, devido às perdas no filtro prensa. A recuperação da celulose (87%) caiu cerca de 10% em relação à obtida em escala de laboratório. Por outro lado, o teor de lignina na polpa permaneceu constante (5,1%), o que correspondeu a um kappa de 21. A viscosidade da polpa não branqueada foi de 16,6 cP. A lignina precipitada com ácido em pH 2 apresentou fórmula $C_9H_{7,10}(O^{ar})_{1,00}(O^{C-O})_{0,16}(OCH_3)_{0,83}(OH^{aro})_{0,31}(OH^{alif})_{1,10}S_{0,03}$. A massa molecular média aparente foi de 4000 Da, com polidispersibilidade de 9,3. O espectro FTIR dessa lignina indicou que a mesma é do tipo HGS. O espectro de 1H -RMN de uma amostra acetilada dessa lignina mostrou um valor baixo (1,9) de prótons aromáticos por C_9 , indicando o alto grau de condensação da macromolécula.

Chemical Feedstocks from the Integral Use of Sugar Cane Bagasse

Author: Flávio Teixeira da Silva

Supervisor: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas,

Caixa Postal 6154, 13083-970, Campinas-SP.

Abstract

Sugar cane bagasse was pre-treated by steam explosion in a 0.65 L stainless-steel reactor. The experiments were carried out at temperatures ranging from 165 to 210°C and for 5 to 60 min, using 11 g of water-free bagasse. At 190°C ca. 36% of the sugar cane bagasse was dissolved after 15 min. Under these conditions, 86% of glucans was recovered in the form of cellulose, 3.2% was hydrolysed to glucose, 0.12% was decomposed into hydroxymethylfurfural and 11% into unidentified compounds. 73% of the xylans was hydrolysed to arabinose (2.5%), arabinose bonded to xylans (1%), xylose (7.4%), furfural (2.8%), xylose oligomers (51%) and unidentified compounds (8.3%). The acetyl groups were hydrolysed to acetic acid (39%) and acetyl groups bonded to xylans (36%); 12% remained in the pre-treated bagasse and 13% were not identified. 20% of the lignin was hydrolysed to soluble products. Pre-treatment under milder conditions proved to be insufficient for obtaining high yields of hydrolysed polyoses. More severe conditions led to condensation reactions between lignin, hydroxymethylfurfural and furfural. The results obtained for the pre-treatment at 190°C, for 15 min in a 240 L reactor with 10 kg of water-free bagasse were comparable to those carried out at laboratory scale. With the pilot plant conditions the amount of cellulose in the pre-treated bagasse was higher than that found in the benchtop experiments. The quantities of xylan and of acetyl groups recovered from the liquor as known compounds were lower, which shows that the polyoses were decomposed to a higher degree in the pilot plant. On the other hand, the composition of hydrolysed compounds was unchanged. Delignification of pre-treated bagasse in the bench experiments was examined by varying the solid/liquid ratio (1:10/1:40 - w/v), the temperature (25-100°C), the reaction time (0.5-8.0 h) and the NaOH concentration (0.25-10%). The reactions were carried out with mechanical stirring (200 rpm), in a constant temperature bath, using 10 g of water-free bagasse. The best results were obtained under the following conditions: 1% (w/v) NaOH solution, 1:20 (w/v) solid-liquid ratio, 100°C, and 1 h reaction time. The delignification yield was 90%, and 80% of the lignin was recovered after precipitation at pH 2. Cellulose recovery reached 97.0% and the amount of lignin found in the pulp equaled 5.0%. After 2 h, the delignification yield increased to 95%, but the amount of lignin recovered from the solid phase remained the same and the cellulose yield dropped to 91.5%. The lignin residue found in this pulp was equal to 2.8%. Lowering the NaOH concentration from 1 to 0.5% did not affect the cellulose yield, but delignification dropped to 83.1% and the lignin residue increased to 7.1%. Delignifications carried out in a pilot plant, i.e., 10 kg water-free bagasse in a 300 L stainless steel reactor, solid/liquid ratio equal to 1:20 (w/v), showed yields similar to those obtained on the laboratory scale. However, the lignin recovered after precipitation at pH 2 was 4% lower than that obtained in the laboratory, due the losses during filtering. 10% less cellulose (87%) was recovered when compared to laboratory scale. On the other hand, the lignin in the pulp remained unchanged (5.1%), giving a Kappa number of 21. The viscosity of the unbleached pulp was 16.6 cP. The lignin precipitated with acid (pH 2) was found to have the following composition: $C_9H_{7.10}(O^{ether})_{1.00}(O^{C-O})_{0.16}(OCH_3)_{0.83}(O^{aro})_{0.81}(OH^{aliph})_{1.10}S_{0.03}$. The apparent average molecular mass was equal to 4000 g/mol, with a polydispersity index of 9.3. FTIR spectroscopy indicates that this is a HGS type lignin. Proton NMR of an acetylated sample shows 1.9 aromatic protons per C_9 , which is an indication of a highly condensed macromolecule.

1. INTRODUÇÃO.

1.1. ASPECTOS GERAIS.

Apesar da estabilidade atual dos preços dos combustíveis fósseis, há um forte esforço internacional no sentido de desenvolver o uso de materiais lignocelulósicos renováveis (biomassas) para a produção de combustíveis e insumos químicos. Previsões otimistas sobre o futuro de fontes energéticas têm falhado em muitas ocasiões. Historicamente, mudanças causadas pelos choques nos preços de petróleo foram extremamente danosas para a economia de vários países. E o uso continuado de energia de derivados do petróleo já está causando sérios problemas ambientais, que afetam diretamente a saúde de uma grande parte da população do planeta (Foody e Foody, 1991).

No Brasil a produção de álcool a partir da biomassa, para uso como combustível em veículos automotores, foi uma iniciativa pioneira. Em 1988, aproximadamente 30% da frota automotiva brasileira rodou com álcool hidratado (Laluce, 1991) e atualmente todos os nossos automóveis rodam com etanol 95-96% ou com uma mistura de 20% de etanol na gasolina (Foody e Foody, 1991). Nos Estados Unidos são produzidos anualmente cerca de 3 bilhões de litros de etanol a partir da fermentação de amido de milho e 7% de toda a gasolina vendida contém 10% de etanol (Foody e Foody, 1991).

Entretanto, um dos problemas é que mesmo nos Estados Unidos o etanol recebe subsídios da ordem de US\$ 0,15/L. Sem esse custeio o álcool produzido a partir de grãos ou de sacarose seria muito caro para competir com a gasolina, considerando-se os preços atuais do petróleo (Foody e Foody, 1991).

A longo prazo, a viabilidade econômica do etanol obtido da sacarose e do amido estará condicionada à disponibilidade de matéria prima e ao problema da ocupação dos solos. Em 1988, aproximadamente 8% do total da área cultivada no Brasil foram dedicados a plantação de cana de açúcar (Laluce, 1991). O uso de culturas anuais (cereais e cana de açúcar) reduz a

fertilidade do solo e sua disponibilidade para a produção de outros alimentos. A expansão das culturas anuais pode se tornar um desastre sócio-econômico, se não houver uma política agrícola apropriada. Além disso, se o atual mercado de etanol crescesse rapidamente, os excedentes agrícolas se esgotariam, acarretando uma pressão ascendente sobre os preços das matérias primas. Portanto, o etanol derivado de cana de açúcar ou grãos não será o principal substituto dos combustíveis fósseis (Foody e Foody, 1991).

Uma grande variedade de materiais lignocelulósicos, tais como madeira e resíduos agrícolas pode ser utilizada para a produção de energia e insumos químicos (Goldstein, 1981; Capek-Ménard *et al.*, 1992).

É importante o investimento no desenvolvimento de novas tecnologias para se obter ganho energético a partir dessa biomassa, que é produzida em grandes quantidades no país.

Em 1994, as indústrias de açúcar e álcool no Brasil produziram 9 milhões de toneladas de açúcar e 13 bilhões de litros de etanol, a partir de 260 milhões de toneladas de cana de açúcar (Assis, 1994), gerando entre 47 a 73 milhões de toneladas de bagaço de cana. Esse bagaço é em grande parte usado como combustível na geração de calor para as usinas. Entretanto, a viabilização de novas tecnologias de utilização da biomassa poderá desviar parte desse bagaço para a produção de compostos de maior valor econômico.

1.2. CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS.

A dificuldade de se converter os materiais lignocelulósicos em insumos químicos se deve as suas características morfológicas. Esses materiais são um composto de microfibrilas de celulose, envolvidas em uma matriz amorfa de polioses e lignina. Esta matriz amorfa age como uma barreira natural ao ataque de microorganismos e/ou enzimas, e torna esses materiais estruturalmente rígidos e pouco reativos (Fengel e Wegener, 1989).

A compreensão da complexidade estrutural e da reatividade dos materiais lignocelulósicos requer o conhecimento das características e das propriedades de cada um de seus componentes.

1.2.1. CELULOSE.

A celulose é um polissacarídeo amplamente encontrado na natureza em plantas superiores e em organismos primitivos, como algas e bactérias. É um polímero linear constituído de unidades de glicose, unidas por ligações etéreas do tipo β -(1 $\rightarrow$ 4), que são formadas através da eliminação de uma molécula de água, a partir das hidroxilas dos carbonos 1 e 4 de duas unidades de glicose. A unidade repetitiva da cadeia de celulose é a celobiose, mostrada na figura 1 (Fengel e Wegener, 1989).

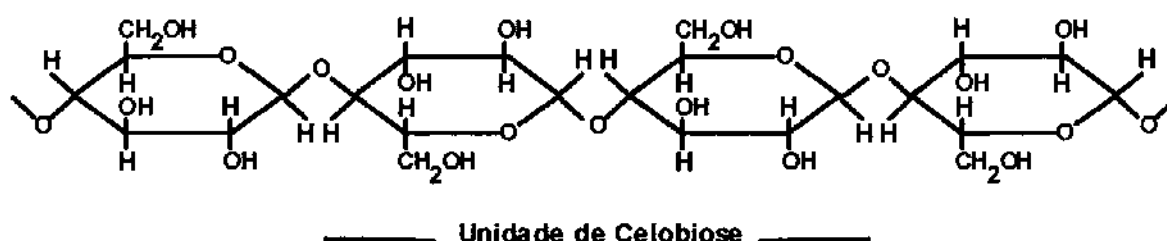


Figura 1. Estrutura da celulose. Parte central da cadeia molecular (Fengel e Wegener, 1989).

A massa molar média da celulose varia amplamente dependendo da sua origem ($5,0 \times 10^4$ a $2,5 \times 10^6$ g/mol). O tamanho da cadeia é normalmente especificado pelo grau de polimerização (GP), que corresponde ao número médio de unidades de glicose presentes em uma molécula de celulose.

Devido à linearidade das cadeias, as moléculas adjacentes formam uma rede de agregados (microfibrilas) insolúveis em água, com comprimento e largura variados (Preston, 1986). As microfibrilas com diâmetro médio de 1 a 30 nm apresentam regiões cristalinas e amorfas (Fengel e Wegener, 1989). As pontes de hidrogênio inter- e intramolecular são responsáveis pela manutenção das regiões cristalinas, e tornam a celulose altamente resistente à hidrólise ácida, alcalina, ou enzimática (Wood e Saddler, 1988; Converse e Ware, 1994).

Diversos modelos foram propostos para explicar a estrutura interna da parede celular das plantas, onde as microfibrilas estão associadas com polioses e lignina. Fengel e Wegener (1989) sugeriram que as fibrilas elementares estão separadas umas das outras por uma camada de polioses, formando estruturas de aproximadamente 25 nm envolvidas em uma matriz de lignina.

1.2.2. POLIOSES.

As polioses estão estruturalmente mais relacionadas à celulose e são depositadas na parede das células em um estágio anterior à lignina. (Ramos, 1992; Fengel e Wegener, 1989). A natureza química das polioses varia, nas plantas, de tecido para tecido e de espécie para espécie. As polioses, ao contrário da celulose, são compostas por vários açúcares (pentoses, hexoses, ácidos hexurônicos e deoxi-hexoses mostradas na figura 2) que formam polímeros de cadeia mais curta e em alguns casos ramificada (Fengel e Wegener, 1989).

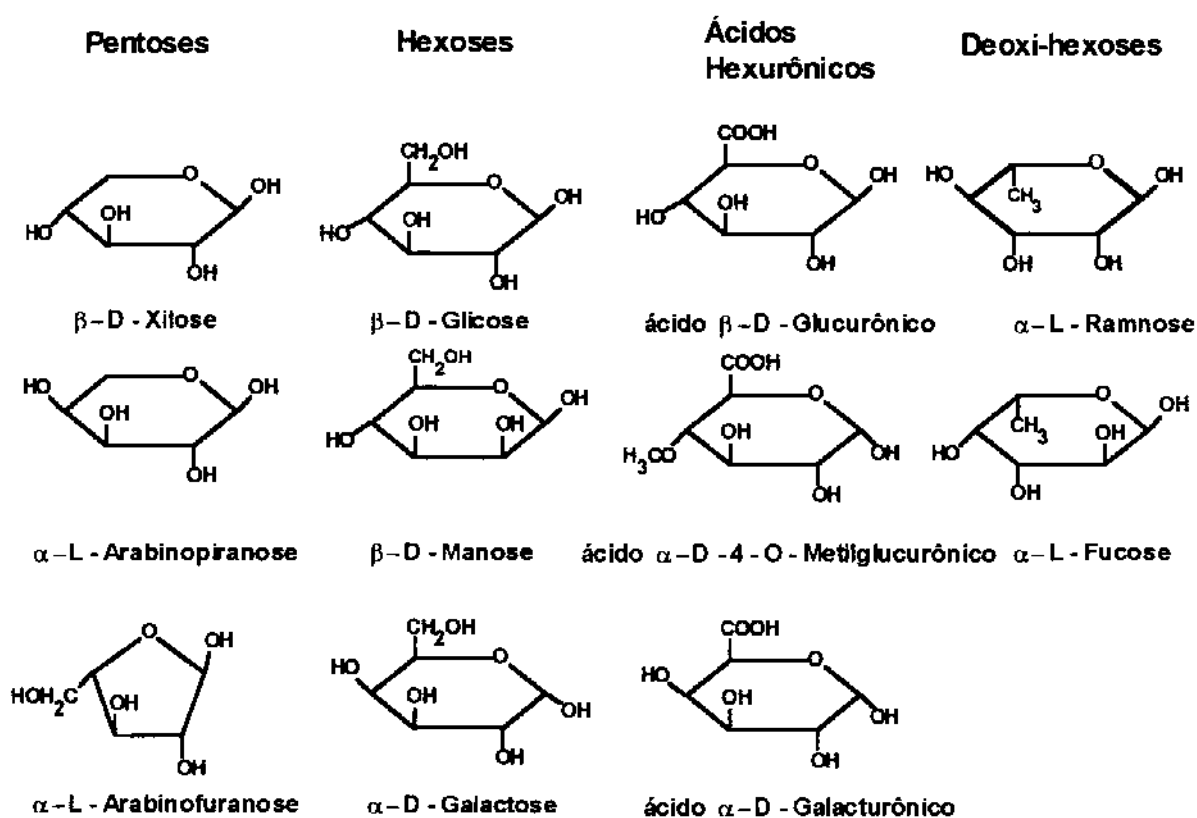


Figura 2. Fórmula dos açúcares presentes nas polioses (Fengel e Wegener, 1989).

A cadeia principal pode ser um homopolímero, como no caso das xilanas, ou um heteropolímero, como no caso das glucomanonas. Algumas unidades podem conter também grupos laterais, tais como arabinose, galactose, ácido 4-O-metilglucurônico e acetil.

As polioses permitem diferenciar as madeiras duras (folhosas) das madeiras moles (coníferas) e das gramíneas. As madeiras moles contêm alta proporção de manose e galactose e menos xilose e grupos acetil que as madeiras duras (Fengel e Wegener, 1989).

As polioses são classificadas basicamente de acordo com os açúcares presentes na cadeia principal do polímero: xilanas, mananas, glucanas, galactanas e pectinas.

As xilanas são homopolímeros formados por moléculas de xilose, unidas através de ligações β -(1 $\rightarrow$ 4). No caso de madeiras duras, as xilanas contêm a intervalos irregulares o ácido 4-O-metilglucurônico unido às cadeias de xilose por ligações α -(1 $\rightarrow$ 2). Muitas das hidroxilas dos carbonos C₂ e C₃ estão substituídas por grupos acetil (figura 3).

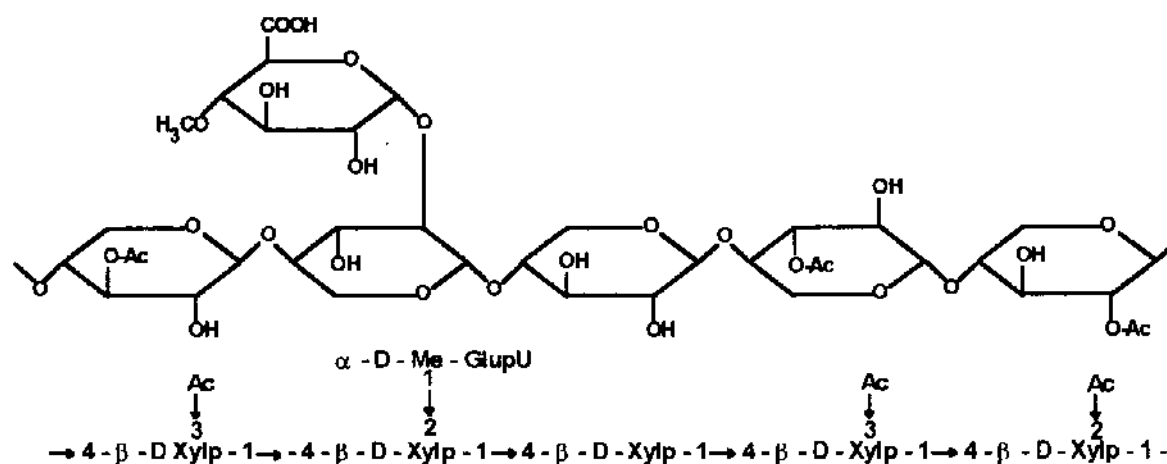


Figura 3. Estrutura química parcial de uma O-acetil-4-O-metilglucuronoxilana de madeiras duras. Xylp = 1,4-D-xilanopiranos; Ac = acetil e Me-GlupU = ácido 4-O-metilglucurônico (Fengel e Wegener, 1989).

As xilanas de madeiras moles são caracterizadas pela ausência de grupos acetil e pela presença de arabinofuranoses, ligadas à cadeia principal do polímero por ligações α -(1 $\rightarrow$ 3) (figura 4). O ácido 4-O-metilglucurônico aparece em quantidades superiores às detectadas nas xilanas de madeiras

duras. As cadeias são mais curtas, ligeiramente ramificadas, com uma ou duas cadeias laterais por molécula. Apresentam valores de GP entre 70 e 130 e são classificadas como arabino-4-O-metilglucuronoxilanas (Fengel e Wegener, 1989).

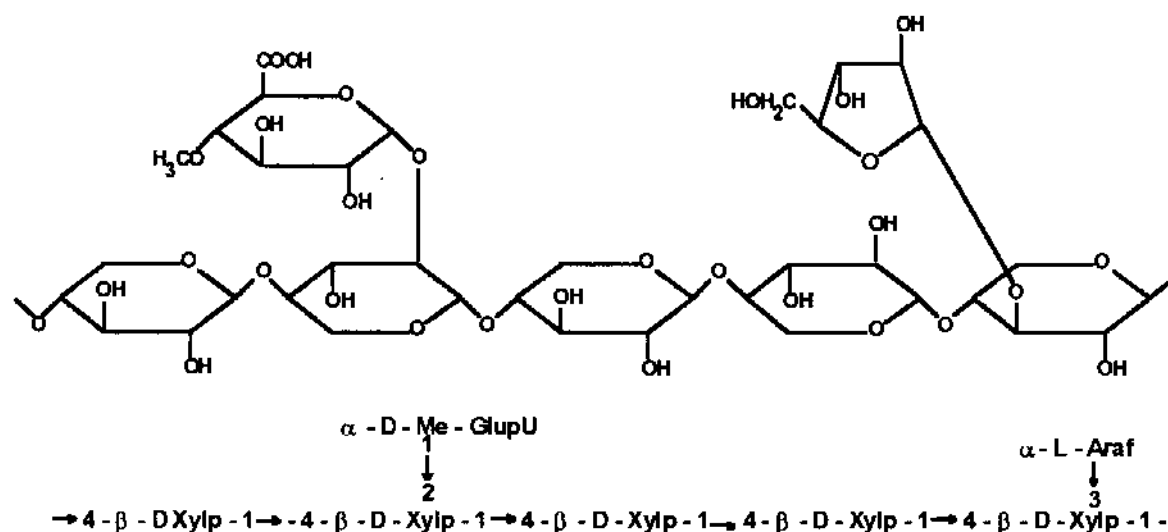


Figura 4. Estrutura química parcial de uma arabino-4-O-metilglucuronoxilana de madeiras moles. Xylp = 1,4-D-xilanopiranoose; Araf = arabinofuranose e Me GlupU = ácido 4-O-metilglucurônico (Fengel e Wegener, 1989).

A composição de xilanas de gramíneas foi estudada por vários autores, entre eles por McDougall *et al.* (1993). A representação esquemática de uma xilana típica de gramíneas está representada na figura 5.

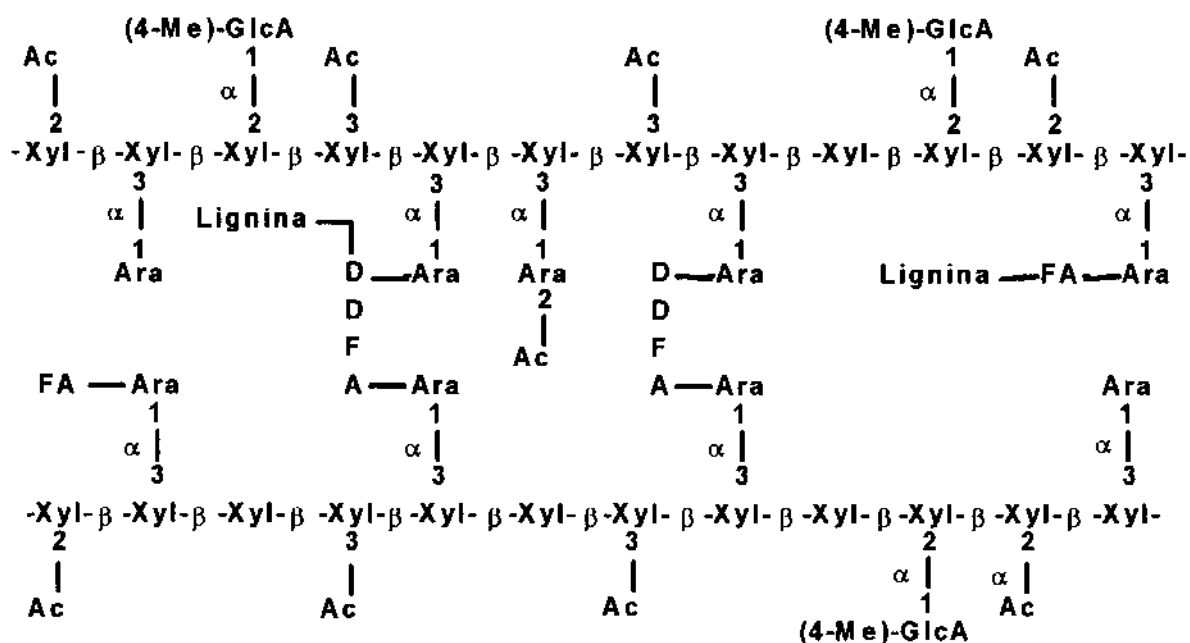


Figura 5. Representação esquemática de uma xilana de gramínea mostrando alguns grupos substituintes. Xyl = 1,4-D-xilopiranoose; Ara = L-arabinofuranose; (4-Me)-GlcA = ácido (4-O-metil)-D-glucopiranoose; Ac = acetil; FA = ácido ferúlico; DDFA = ácido desidroferúlico (McDougall *et al.*, 1993).

As xilanas podem ter estrutura cristalina se estão livres de grupos acetil e ácidos urônicos. Os cristais têm forma de plaquetas hexagonais com várias camadas de cerca de 5 nm de espessura. As cadeias são mais flexíveis do que as cadeias das hexoses, devido à ausência de grupos CH_2OH ligados ao C_6 . Essas moléculas podem formar fibrilas com estruturas flexíveis, que são diferentes da estrutura das fibrilas de celulose (Fengel e Wegener, 1989).

As mananas são heteropolímeros formados por unidades de manose e glicose (glucomananas) unidas por ligações β -(1 $\rightarrow$ 4). A relação entre manose e glicose para a maioria das madeiras duras é cerca de 1,5:1 a 2,0: 1, com grau de polimerização entre 60 e 70. As madeiras moles contêm entre 20 e 25% de glucomananas com grupos acetil e unidades de galactose ligadas à cadeia principal do polímero (figura 6) (Fengel e Wegener, 1989).

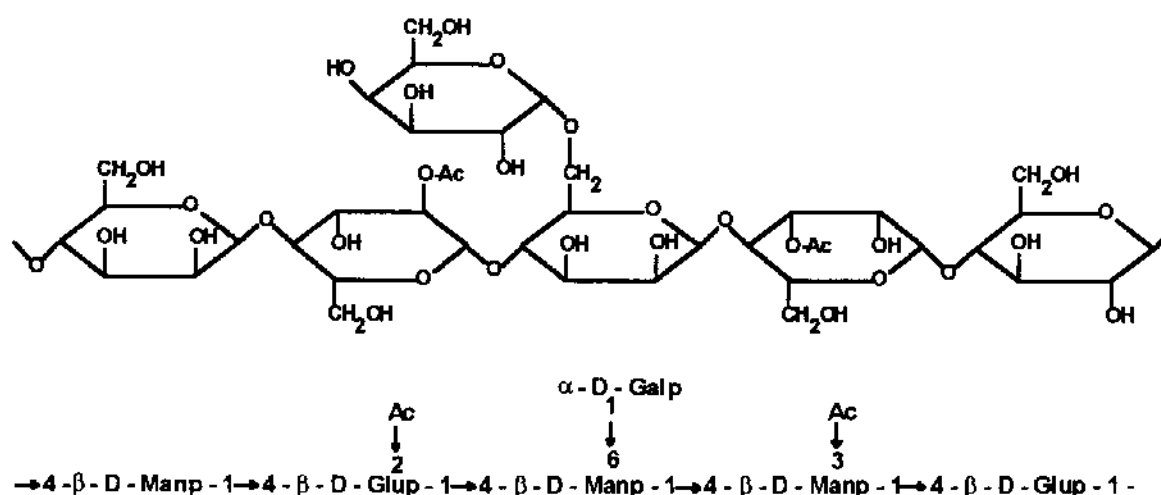


Figura 6. Estrutura química parcial de uma O-acetil-galactoglucomanana de madeiras moles. Manp = manose; Glup = glicose; Ac = acetil e Galp = galactose (Fengel e Wegener, 1989).

As galactanas são encontradas em coníferas (figura 7). São solúveis em água e podem ser isoladas em quantidades que variam de 10 a 25%. Em geral são altamente ramificadas, com a cadeia principal formada por unidades de galactose, unidas por ligações β -(1 $\rightarrow$ 3) e cadeias laterais formadas por ligações β -(1 $\rightarrow$ 6) entre galactose, galactose/arabinose, arabinose e ácido glucurônico (Fengel e Wegener, 1989).

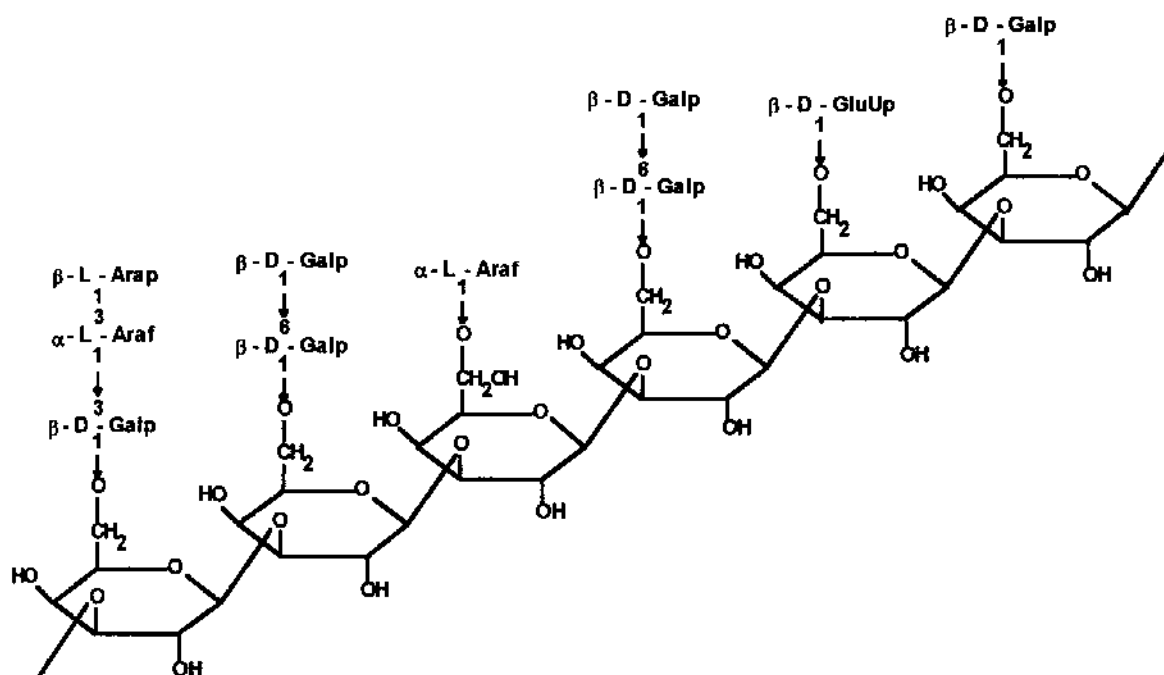


Figura 7. Estrutura química parcial de uma arabinogalactana de coníferas. Arap = arabinopiranosose; Araf = arabinofuranose ; GluUp = ácido glucurônico e Galp = galactose (Fengel e Wegener, 1989).

As glucanas e as pectinas estão presentes em tecidos especiais das plantas, geralmente em tecidos de reserva alimentar e dois exemplos são mostrados nas figuras 8 e 9, respectivamente.

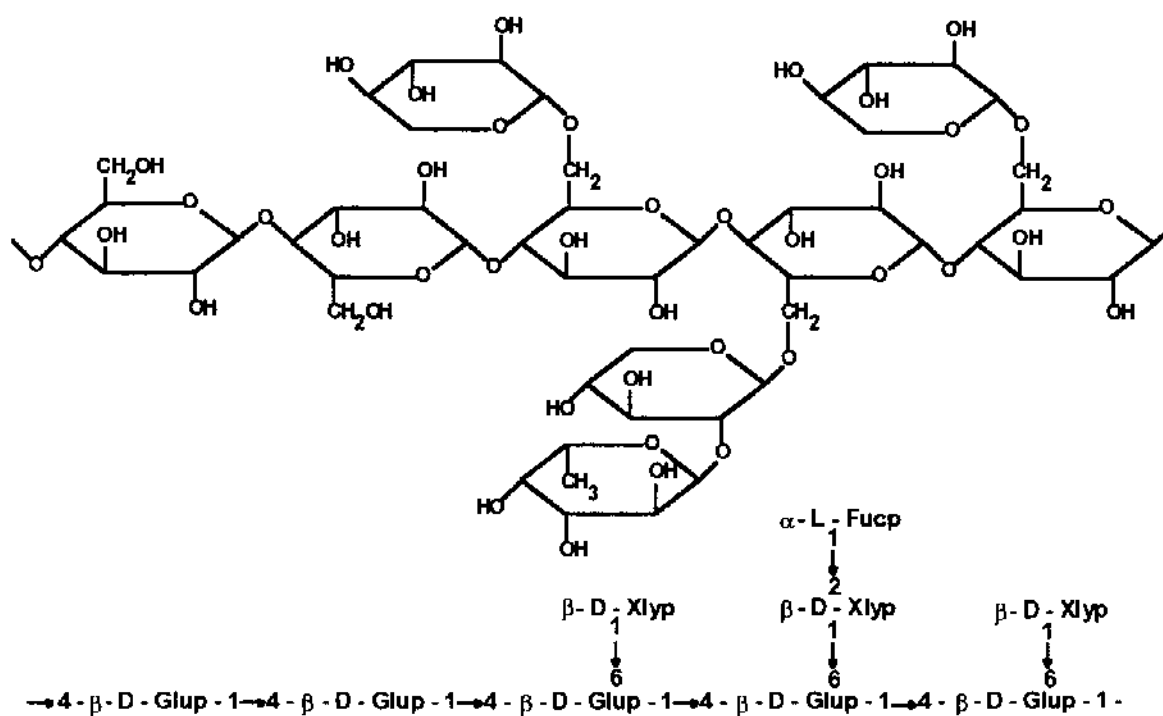


Figura 8. Estrutura química parcial de uma fucosiloglucana de uma célula de cultura de Sicômoro. Glup = glicose; Xylp = xilose e Fucp = fucose (Fengel e Wegener, 1989).

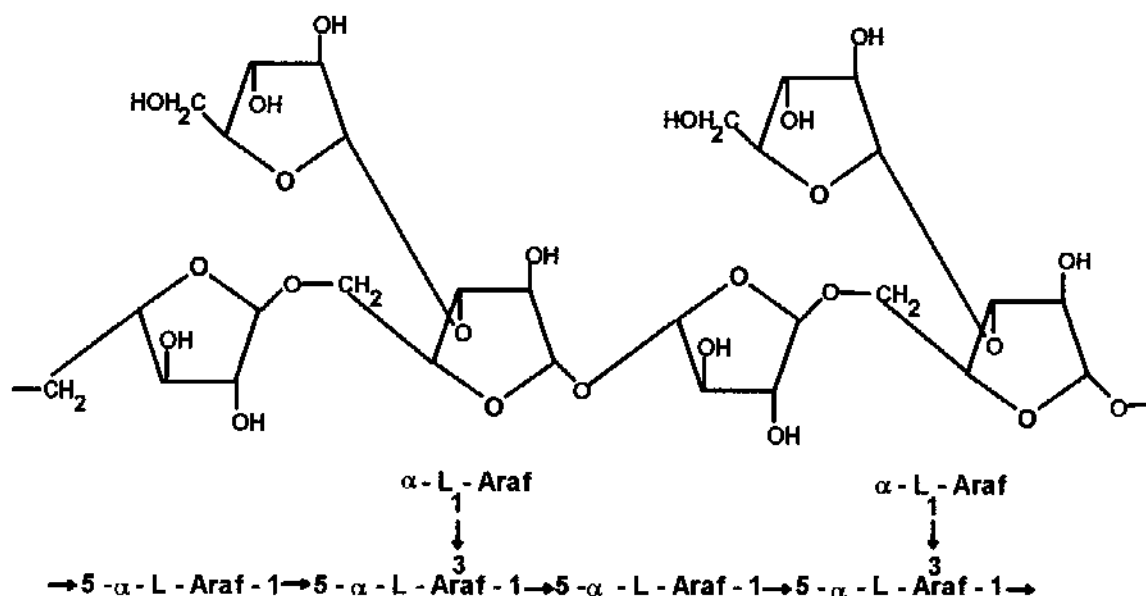


Figura 9. Estrutura química parcial de uma arabinana de pinho marítimo. Araf = arabinofuranose (Fengel e Wegener, 1989).

As xilanas de madeiras duras são mais susceptíveis à hidrólise ácida que as xilanas de madeiras moles e podem sofrer auto-hidrólise, mesmo sob condições relativamente suaves. Por outro lado, as madeiras moles têm uma proporção mais alta de galactoglucomananas e glucomananas parcialmente acetiladas, o que as torna mais resistentes à hidrólise ácida quando comparadas às madeiras duras (Lomax *et al.*, 1994; Saddler *et al.*, 1993; Ramos, 1992; Ramos *et al.*, 1992a; Ramos *et al.*, 1992b; Clark *et al.*, 1989 e Hohlberg *et al.*, 1989).

1.2.3. LIGNINA.

Depois da celulose, a lignina é o polímero orgânico mais importante e abundante do reino vegetal. A lignina aumenta a resistência mecânica das plantas, de tal forma que árvores de mais de cem metros podem se manter em pé (Fengel e Wegener, 1989).

A presença de lignina é típica de tecidos de plantas superiores, tais como, gimnospermas e angiospermas. Ocorre nos tecidos vasculares especializados no transporte de líquidos e em resistência mecânica (Fengel e Wegener, 1989).

A quantidade de lignina nas plantas é muito variável. Em madeiras varia de 20 a 40%. A distribuição da lignina na parede celular e o seu conteúdo nas diferentes partes de uma árvore também não são uniformes (Fengel e Wegener, 1989).

A lignina é formada através da polimerização radicalar dos álcoois p-cumarílico, coniferílico e sinapílico, que geram unidades p-hidroxibenzílicas, guaiacílicas e siringílicas, respectivamente (figura 10). O processo foi descrito pela primeira vez por Freudenberg (1968). A primeira etapa da polimerização é a desidrogenação enzimática dos álcoois p-hidroxicinamílicos, com a formação de radicais fenoxílicos estabilizados por ressonância, que se combinam para formar a macromolécula de lignina (Fengel and Weneger, 1989).

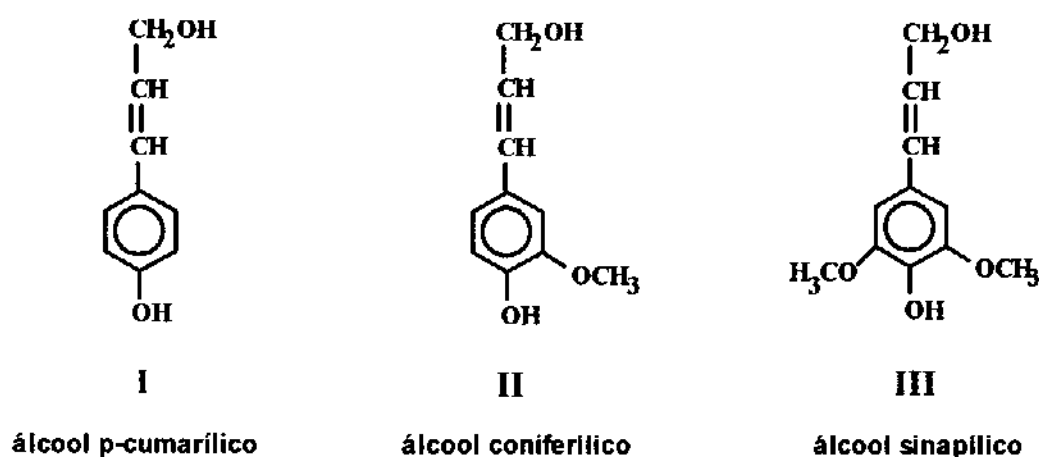


Figura 10. Unidades fenilpropano precursoras da lignina (Fengel e Wegener, 1989).

A estrutura química da lignina é bastante complexa e ainda não conhecida completamente. A proporção dos precursores da lignina varia entre as diferentes espécies de plantas e a razão entre eles tem sido usada com propósitos taxonômicos. As ligninas de madeiras duras (figura 11) apresentam, em sua composição, além de grupos guaiacil, proporções mais altas de grupos siringil, enquanto as ligninas de madeiras moles são mais ricas em grupos guaiacil. Como consequência desta diferença química, as ligninas de madeiras duras são menos condensadas e mais susceptíveis à conversão química e biológica que as ligninas de coníferas. As ligninas de gramíneas, tais como

bagaço de cana e bambu, apresentam grupos p-cumaril, além de grupos siringil e guaiacil (Faix *et al.*, 1992; Faix, 1991; Fernandez *et al.*, 1990; Fengel e Wegener, 1989; Atsushi *et al.*, 1984).

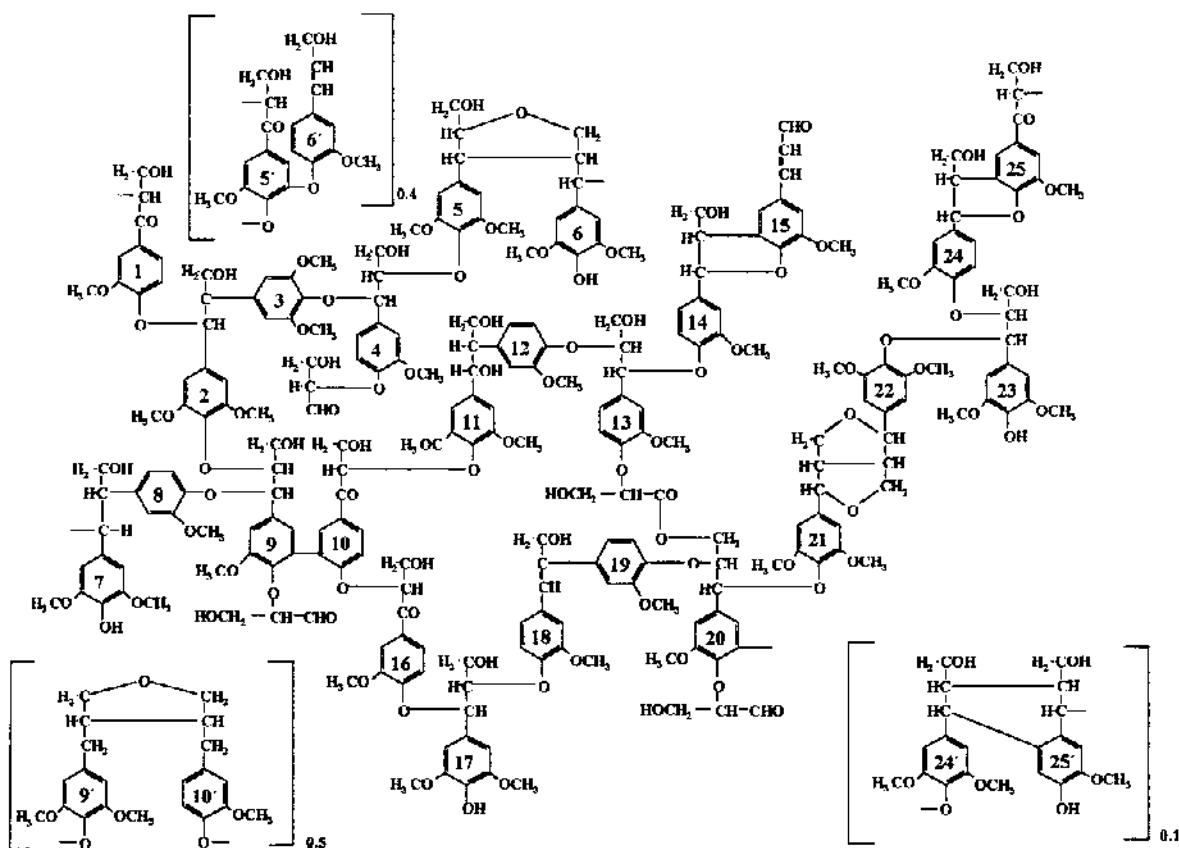


Figura 11. Esquema estrutural de lignina de faia (Fengel e Wegener, 1989).

A lignificação da parede celular é um processo controlado individualmente para cada célula. A lignina é o último polímero a ser depositado na parede celular. É depositada inicialmente nos cantos das células, após a deposição da celulose na parede secundária (item 1.2.4.), que ocorre depois do término do processo de alongamento das células e quando começa o espessamento da parede secundária. A deposição da lignina prossegue pela lamela média, pela parede primária e continua na parede secundária, até a formação da parede terciária (Fengel e Wegener 1989).

As interações entre a lignina, a celulose e as polioses determinam a ultraestrutura da parede celular dos materiais lignocelulósicos.

1.2.4. A ULTRAESTRUTURA DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS.

Geralmente, a estrutura da parede celular é subdividida em parede primária, parede secundária e parede terciária (figura 12). A distribuição da celulose, das polioses e da lignina varia consideravelmente entre essas camadas (Fengel e Wegener, 1989). A lamela média é uma camada fina localizada entre as células e é, nas madeiras maduras, quase inteiramente composta de lignina. Essa camada mantém as células coesas e é responsável pela integridade estrutural do tecido das plantas. A parede primária em uma célula madura também é altamente lignificada. É a camada mais fina da parede celular e a primeira a ser depositada nas células. As duas paredes primárias adjacentes e a lamela média são frequentemente chamadas de lamela média composta. Do lado de dentro da parede primária, é formada a parede secundária, em uma sequência de três lamelas, S_1 , S_2 e S_3 . A camada central dessa parede, S_2 , é usualmente mais espessa que as outras. Cada camada da parede secundária contém microfibrilas de celulose que encontram-se mais ou menos paralelas umas às outras. Essa orientação resulta em uma disposição helicoidal, que pode ser caracterizada de acordo com o ângulo que as microfibrilas fazem com o eixo longitudinal da célula. Como o ângulo das microfibrilas varia entre as lamelas (figura 12), é formada uma estrutura microfibrilar cruzada (Ramos, 1992).

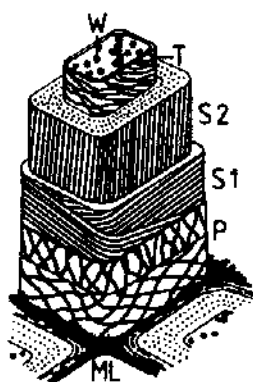


Figura 12. Modelo da estrutura da parede celular de traquéias de madeira mole e de fibras libriformes de madeira dura. ML = lamela média, P = parede primária, S_1 = parede secundária 1, S_2 = parede secundária 2, T = parede terciária e W = camada de verrugas (Fengel e Wegener, 1989).

O conjunto de células forma o tecido dos materiais lignocelulósicos, o qual é responsável pela sustentação e pela condução dos nutrientes no interior das plantas.

1.3. SEPARAÇÃO DOS COMPONENTES DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS.

1.3.1.ASPECTOS GERAIS.

A utilização dos diferentes componentes possíveis de ser obtidos dos materiais lignocelulósicos requer a separação seletiva dos seus componentes. Isto implica na ruptura do complexo lignina-celulose-poliose e na remoção de cada fração por técnicas de pré-tratamento e deslignificação.

Os processos de separação dos componentes de materiais lignocelulósicos podem ser térmicos, químicos, físicos, biológicos ou uma combinação de todos esses, o que dependerá do grau de separação requerido e do fim proposto (Eriksson *et al.*, 1980; Ferraz *et al.*, 1994 Capek-Ménard *et al.*, 1992; Clark *et al.*, 1989; Kokta e Ahmed, 1992; Heitner *et al.*, 1993; Peng e Simonson, 1992; Pascoal Neto e Robert, 1992a; 1992b; Ysbrandy *et al.*, 1992a; 1992 b; Thring *et al.*, 1993; Singh *et al.*, 1984; Carrasco, 1992).

Pré-tratamentos biológicos usualmente causam degradação parcial do material lignocelulósico. Reduções no conteúdo de lignina de até 65% foram reportadas por Eriksson *et al.* (1980) em palha de algodão tratada com fungos de degradação branca. Geralmente, o processo de degradação da lignina é muito lento, mas a sua aplicação em conjunto com outros métodos químicos e físicos pode se tornar muito interessante, como demonstrado por Ferraz *et al.*(1994).

Os tratamentos químicos em meio básico tendem a extrair e solubilizar as polioses e a lignina, separando-as da celulose. Em meio ácido, a tendência é a hidrólise e a solubilização dos polissacarídeos. Diversas opções de pré-tratamento têm sido propostas, incluindo extração alcalina, oxidação, hidrólise ácida e extração com solventes orgânicos (Wood e Saddler, 1988).

Os pré-tratamentos que combinam métodos físicos e químicos têm sido apontados na literatura como os mais eficientes. Entre esses métodos, o uso de vapor saturado tem sido extensivamente estudado (Aravamuthan *et al.*, 1989; Bobleter *et al.*, 1981; Bonn *et al.*, 1983; Overend and Chornet, 1987).

1.3.2. USOS E APLICAÇÕES DO PRÉ-TRATAMENTO COM VAPOR SATURADO.

A maioria dos trabalhos encontrados na literatura, que envolvem pré-tratamentos sob pressão de vapor, está direcionada à hidrólise enzimática da celulose para a obtenção de glicose e etanol.

A hidrólise enzimática de materiais lignocelulósicos pré-tratado por explosão a vapor, associada a processos fermentativos, avançou muito nos últimos 15 anos e, em futuro breve, poderá se tornar viável comercialmente. O custo da fabricação de etanol, a partir dessa tecnologia, foi estimado em US\$ (0,43 $\pm$ 0,06) / L, em um estudo realizado em três plantas industriais do Canadá, implementadas com a tecnologia disponível até 1986 (Foody e Foody, 1991). Com os avanços tecnológicos alcançados até 1991 estimou-se que os custos podem ser reduzidos para US\$ (0,20 $\pm$ 0,04) / L e que futuras melhorias tecnológicas podem reduzi-lo para valores próximos de US\$ 0,06 / L. Com estes custos, o etanol da biomassa passaria a ser uma alternativa à gasolina.

O objetivo do pré-tratamento é reduzir a quantidade de enzima necessária para a transformação dos carboidratos em açúcar. Estudos recentes mostraram que a explosão a vapor pode reduzir essas necessidades em até 90% (Foody e Foody, 1991).

Os pré-tratamentos podem ser efetuados na ausência ou na presença de catalisadores. Os pré-tratamentos efetuados sem catalisador têm sido empregados para diferentes materiais, tais como eucalipto (Martín e Aguilera, 1988), faia (Khan, 1988; Brownell e Saddler, 1987; Brownell e Saddler, 1984; Saddler *et al.* 1983; Saddler *et al.* 1982a; Saddler *et al.* 1982b) e bagaço de cana (Dekker e Wallis, 1983).

O uso de catalisadores geralmente aumenta a seletividade das reações de hidrólise dos polissacarídeos, propicia a redução da temperatura e do tempo de pré-tratamento e melhora os rendimentos de sacarificação. Na presença de H_2SO_4 como catalisador a 217°C por 2 min, 70% da poliose de madeira de álamo pode ser recuperada como monômeros de xilose e a 225°C , 2 min foi obtido um rendimento de 70% de glicose a partir da hidrólise enzimática (24 h) do material pré-tratado (Excoffier *et al.*, 1991). Ando *et al.* (1988) compararam o efeito do uso dos ácidos peracético, clorídrico e acético e de peróxido de hidrogênio no pré-tratamento de cedro (*Cryptomeria japonica*) por explosão a vapor a 231°C por 10-30 min e obtiveram melhores resultados de sacarificação com o material pré-tratado com o ácido peracético, do que com os outros catalisadores.

Vários reagentes têm sido empregados no processamento de madeiras moles e duras e de outros lignocelulósicos. Destacam-se o SO_2 (Lomax *et al.*, 1994; Ramos *et al.*, 1992a; 1992b; Clark *et al.*, 1989; Hohlberg *et al.*, 1989; Schwald *et al.*, 1989), HNO_3 (Saddler *et al.*, 1982a), NH_3 (Mes-Hartree *et al.*, 1988) e NaOH (Fox *et al.*, 1989; Puri e Pearce, 1986; Schultz *et al.*, 1984).

Recentemente, as técnicas de explosão a vapor estão sendo intensivamente estudadas nos processos de polpação de lignocelulósicos. Esses processos, conhecidos como polpação de alto rendimento por explosão, vêm sendo propostos para a produção de polpas de madeiras duras, de madeiras moles e de gramíneas, como o bagaço de cana. Usualmente, o material é impregnado com ácidos, bases ou solventes orgânicos, introduzido em um reator de alta pressão sob vapor d'água a temperaturas entre $180\text{--}200^\circ\text{C}$, submetido a uma descompressão súbita e então refinado para a produção de polpa. Heitner *et al.* (1993) compararam a polpação quimiomecânica convencional e por explosão a vapor de faia e concluíram que o rendimento e a qualidade das polpas foram praticamente iguais em ambos os processos. Kokta e Ahmed (1992) compararam as polpas de bagaço de cana produzidas a partir da polpação por explosão a vapor, por processo quimiomecânico e quimiotermodinâmico, usando $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaOH}$. Os resultados mostraram que a polpação por explosão produziu polpas com

excelentes propriedades mecânicas e em altos rendimentos (81%). Em outro trabalho, Tomasec e Kokta (1991) obtiveram polpas com rendimentos de 90% através da polpação de faia por explosão, por processo quimiotermomecânico e quimiomecânico, usando a mesma quantidade de reagentes químicos. As polpas por explosão apresentaram as melhores propriedades mecânicas com menor consumo de energia de refinamento. Os resultados indicaram que as temperaturas altas e a pressão usadas na polpação por explosão, promoveram o amolecimento das fibras, o aumento da quantidade de celulose cristalina (celulose I) e uma melhor separação das fibras. Ahmed *et al.* (1991) realizaram a polpação de faia por explosão, usando Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaOH}$ e Metanol/ NaOH e concluíram que a presença de metanol com NaOH preserva as fibras, reduzindo a degradação durante o cozimento o que leva a polpas com maior resistência ao rasgo (maiores valores de "tear index"). A polpação por explosão com sulfito produz polpas com alvura ("brightness"), resistência a tração ("breaking length") e ao arrebentamento ("burst index") superiores, mas valores de resistência ao rasgo ("tear index") inferiores, quando comparadas às polpas de faia pré-tratada com metanol- NaOH . Kokta (1990), Barbe *et al.* (1990) e Chaudhuri (1989) mostraram ainda que a polpação por explosão reduz a quantidade de energia de refinamento em 40-60% para a produção de polpas com as mesmas propriedades das obtidas nos processos quimiotermomecânicos convencionais.

A caracterização desse tipo de polpa foi estudada por Hua *et al.* (1993), que concluíram que esses tratamentos causaram a perda de parte das polioses e um aumento da cristalinidade da celulose. Entretanto, não foi observada a dissolução da lignina durante a polpação por explosão, apesar das mudanças estruturais, como abertura de anéis aromáticos e formação de carbonilas, devido a ação do álcali.

1.3.3. PRÉ-TRATAMENTO DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS POR AUTO-HIDRÓLISE E EXPLOSÃO A VAPOR.

Os materiais lignocelulósicos quando submetidos a altas pressões de vapor por um determinado período de tempo sofrem o que é descrito como auto-hidrólise (Lora e Wayman, 1978; Excoffier *et al.*, 1991). Essas reações

ocorrem a temperaturas superiores a temperatura de amolecimento da lignina e das polioses. Ao longo do processo, as ligações que asseguram a coesão da biomassa são fragilizadas e em parte quebradas, de forma que no momento da descompressão o material é desfibrado e reduzido a partículas menores. Isto explica o aumento da susceptibilidade do material ao ataque de enzimas e reagentes químicos (Barnet *et al.*, 1989).

A hidrólise ocorre sobre todos os componentes da biomassa, porém as pentosanas são as mais susceptíveis a este tipo de reação (Brownell e Saddler, 1984). Sob a ação da temperatura e da pressão de vapor, os grupos acetil presentes nas polioses são hidrolisados a ácido acético. O ácido liberado catalisa a ruptura das ligações do complexo lignina-carboidrato, provocando a solubilização de grande parte das polioses e de uma pequena fração de lignina (Bouchard *et al.*, 1990 e 1991). No estágio inicial do pré-tratamento as polioses são hidrolisadas a oligômeros e monômeros (principalmente xilose no caso de madeiras duras e gramíneas). A celulose permanece praticamente insolúvel, mas sofre redução no grau de polimerização (Barnet *et al.*, 1989; Marchessault *et al.*, 1980).

O aumento da severidade do pré-tratamento (aumento da temperatura e/ou do tempo de exposição do material à pressão de vapor) favorece as reações de hidrólise da celulose e das polioses, provoca o início das reações de desidratação das pentoses e hexoses, com a formação de furfural e hidroximetilfurfural (Brownell *et al.*, 1986; Brownell e Saddler, 1984) e aumenta as reações de condensação dos taninos que compõem os extraíveis (Lomax *et al.*, 1994).

Brownell e Saddler (1984) pré-trataram madeira de faia por explosão a vapor a 240°C por 1 min e mostraram que além das reações de hidrólise, as reações de pirólise também ocorrem. A composição dos gases produzidos no processo apresentou 92% de CO₂. Com 2 min o volume de gases formados foi duplicado, sem a alteração de sua composição. A quantidade de CO₂ foi de 2% em relação a massa de madeira inicial, equivalente a 10% das pentosanas originais. A pirólise foi ainda confirmada através da análise elementar da

madeira tratada a 250°C por 1,5 min, que apontou uma considerável perda de água e formação de CO₂.

Brownell *et al.* (1984) estudaram a influência da umidade dos cavacos de madeira no pré-tratamento por explosão a vapor. Em relação à pirólise, a velocidade de hidrólise aumentou com o aumento da umidade e com a impregnação dos cavacos de madeira com ácido, que também causaram um aumento no consumo de vapor. Entretanto, constataram que a madeira seca pode ser usada sem alteração dos resultados se o tamanho das partículas for pequeno.

Durante a explosão a vapor a lignina sofre amolecimento (Michalowicz *et al.*, 1991; Wong *et al.*, 1988), é parcialmente despolimerizada e torna-se inicialmente mais solúvel. Por outro lado, reações posteriores de condensação e polimerização reverterem essa tendência de solubilização (Lomax *et al.*, 1994; Hishiyama e Sudo, 1991; Lora e Wayman, 1978).

As mudanças sofridas pela lignina após a auto-hidrólise de faia (*Populus tremuloides*) foram sistematicamente estudadas por Chua e Wayman, em uma série de publicações (Chua e Wayman, 1979a; 1979b; Wayman e Chua, 1979a; 1979b). Eles postularam que a lignina sofre reações de despolimerização causadas pelos ácidos liberados durante a auto-hidrólise e que o aumento do tempo de pré-tratamento favorece as reações de condensação. Postularam ainda que, durante a repolimerização é possível que os produtos de degradação dos açúcares, tais como furfural, hidroximetilfurfural e seus derivados, sejam incorporados à lignina. Saddler *et al.* (1983) e Brownell e Saddler (1984) mostraram que mais de 60% das pentosanas de faia foram destruídas em pré-tratamentos efetuados com 2 min a 250°C e que a quantidade de lignina Klason no material pré-tratado foi muito superior à encontrada na madeira bruta.

Robert *et al.* (1988) estudaram lignina isolada de faia explodida e concluíram que a clivagem das ligações β-aril-éter causa a despolimerização e que as reações de condensação ocorrem através dos átomos de carbono 6 dos anéis aromáticos da lignina. Resultados semelhantes foram obtidos por

Hemmingson (1983) para a estrutura da lignina de *Pinus radiata* explodido, que também sugeriu que as ligações β -5 e α -O-aril-éter não são hidrolisadas no tratamento com vapor.

Vários autores têm postulado que as reações de despolimerização de lignina são catalisadas por ácido (Lomax *et al.*, 1994; Hyshiyama e Sudo, 1991; Robert *et al.*, 1988; Hemmingson, 1983; Chua e Wayman, 1979a; 1979b; Wayman e Chua, 1979a; 1979b), porém a clivagem homolítica das ligações β -aril-éter também tem sido postulada (Tanahashi *et al.*, 1990; Tanahashi *et al.*, 1989; Bardet e Robert, 1985).

Além das modificações químicas, o pré-tratamento por explosão a vapor causa mudanças na macroestrutura (tamanho das partículas) e na microestrutura (distribuição dos poros) dos materiais lignocelulósicos. A macroestrutura é modificada em função do desfibramento, que reduz o tamanho das partículas e a microestrutura em função do tratamento com vapor, que causa a abertura de microporos.

A distribuição do tamanho dos poros e a área superficial nos materiais lignocelulósicos dependem das condições de pré-tratamento. Aumentando-se a severidade, o volume total de poros aumenta. Esse fato facilita a ação posterior de reagentes químicos e de enzimas para a hidrólise enzimática da celulose. (Michalowicz *et al.*, 1991).

Michalowicz *et al.* (1991) mostraram ainda que a impregnação da madeira com ácido, antes da explosão a vapor, produz um material com área superficial maior, exigindo-se temperaturas mais baixas e tempos de residência mais curtos que os pré-tratamentos em meio neutro. Foi mostrado também que a extração com NaOH do material pré-tratado com ou sem a presença de ácido aumentou a área superficial disponível às celulasas. Esses resultados foram atribuídos à remoção das polioses e solubilização da lignina.

Através de estudos de microscopia eletrônica mostrou-se que o pré-tratamento por 3 min a 213°C ou 224°C, na ausência de H₂SO₄, seguido de decompressão lenta do reator, modificou superficialmente a lamela média

composta e provocou o início da separação dessa camada da camada S₂ (Michalowicz *et al.*, 1991). O fenômeno é mais pronunciado com o aumento da temperatura, que provoca a deslignificação parcial da parede secundária. Nas mesmas condições de tempo e temperatura, o pré-tratamento por explosão a vapor provocou uma maior fragilização da lamela média composta e uma maior separação entre essa camada e a camada S₁. Em algumas regiões a parede secundária apresentou-se bem separada da lamela média composta, com zonas claras e escuras, que evidenciaram a deslignificação. Os cantos das células apresentaram-se mais escuros devido à aglomeração de lignina. As micrografias indicaram que a lignina sofre fusão, torna-se oleosa e aglomera-se como gotas no interior da parede secundária e em parte é expelida para o interior da célula durante o tratamento e/ou a descompressão. Esse fenômeno foi mais pronunciado com o aumento da temperatura, pois a lignina torna-se mais fluida. Consequentemente, a lignina pode facilmente ser extraída com soluções diluídas de NaOH (Heitz *et al.*, 1991; Silva *et al.*, 1990; Lora e Wayman, 1978) ou com solventes orgânicos (Lora e Wayman, 1978).

Carrasco (1992) mostrou que o pré-tratamento de serragem de uma mistura de madeiras duras por 1,5 min a 200-207°C provocou a solubilização das polioses, bem como da lignina presente na lamela média composta, que é de aproximadamente 20-30% do total de lignina da madeira. Uma parte da celulose foi rapidamente hidrolisada e solubilizada com aproximadamente a mesma velocidade das polioses. Carrasco (1992) considerou que a fração hidrolisada consiste em celulose amorfa, a qual corresponde a cerca de 5 a 10% do total da celulose inicial da madeira. A remoção completa das polioses não foi possível, uma vez que para se atingir extrações superiores a 90% são necessárias condições muito severas.

Apesar das condições de pré-tratamento de materiais lignocelulósicos serem parecidas, as cinéticas de hidrólise das polioses dependem do tipo de madeira usada (Carrasco, 1992; Brennan *et al.*, 1986; Maloney *et al.*, 1985; Ranganathan *et al.*, 1985; Bhandari *et al.*, 1984). Essas diferenças podem ser atribuídas a fatores ligados à composição da madeira, tais como teor de gupos acetil, extraíveis, tipo de poliose e lignina, bem como das condições de

operação (gradiente de pressão, fluxo, tipo de reator, natureza do dispositivo de descompressão). Consequentemente, a aplicação industrial desse tipo de pré-tratamento requererá condições específicas de operação para cada tipo de material lignocelulósico, bem como para cada tipo de equipamento (Carrasco, 1992).

1.4. DESLIGNIFICAÇÃO DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS.

Os principais processos industriais de polpação de materiais lignocelulósicos são kraft, soda e sulfito. Nesses métodos as fibras são liberadas e extensivamente deslignificadas, porém há diferenças marcantes, quanto às propriedades físicas e químicas das polpas e do papel fabricado.

A polpação sulfito (Atack *et al.*, 1980) normalmente envolve o aquecimento da matéria-prima com uma solução de NaHSO_3 e/ou NaSO_3 . As espécies $\text{SO}_3^{2-}/\text{HSO}_3^-$ reagem com a lignina formando sulfonatos solúveis em água (Gellerstedt and Gustafsson, 1987; Heitner and Min, 1987). Reações laterais indesejáveis podem ocorrer nesse processo, afetando a remoção da lignina e a qualidade das fibras. Ácidos sulfônicos fortemente ionizados aumentam a acidez do meio, a qual pode causar reações de condensação entre porções fenólicas da lignina, formando polímeros tipo resina e a hidrólise das polioses e da celulose amorfa.

O processo kraft envolve menos reações laterais indesejadas (Gierer, 1980; Holton and Chapman, 1977). O material é tratado com uma solução de NaOH e Na_2S , que formam as espécies reativas S^{2-} e HS^- . Soluções contendo apenas NaOH clivam as ligações α -O-4 aril éter, mas a degradação da lignina é acompanhada por eliminação das polioses. O uso de $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}/\text{OH}^-$ evita a degradação das fibras dos carboidratos, porque os íons S^{2-} atacam preferencialmente a lignina. Os íons $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ fragmentam a lignina por ataque das ligações β e γ -O-aril, além das ligações α -O-4 aril éter (Ljunggren, 1980). Uma vantagem adicional do uso de Na_2S é que a sua hidrólise, sob condições alcalinas, regenera o NaOH que é consumido nas reações de polpação.

No pré-tratamento por explosão a vapor as ligações β -O-4 aril-éter são quebradas, tornando a deslignificação do material lignocelulósico muito mais fácil e dispensando o emprego de nucleófilos fortes, tais como $\text{HS}^1/\text{S}^{2-}$ ou $\text{SO}_3^{2-}/\text{HSO}_3^-$.

1.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.

Os resultados apresentados na literatura revelam que apesar do pré-tratamento de materiais lignocelulósicos por explosão a vapor já ter sido extensivamente estudado existe uma grande lacuna relacionada aos processos de sacarificação enzimática. A maioria dos trabalhos que utilizam esta técnica consideram as condições ótimas de pré-tratamento aquelas em que os rendimentos de sacarificação do material obtido são mais altos. Geralmente, os compostos de degradação presentes nos hidrolisados, que se comportam como inibidores das reações enzimáticas e dos processos fermentativos, são pouco estudados pelos biotecnólogos e muitas vezes são extraídos do meio reacional com outras substâncias que também poderiam servir de substrato. Outro problema encontrado é que muitas vezes pequenas variações nas condições de pré-tratamento podem gerar substratos inadequados aos processos biotecnológicos, que poderiam ser evitados através de um "mapeamento" das reações químicas que ocorrem nesse tipo de pré-tratamento. A caracterização química das frações obtidas e a identificação dos compostos formados pode servir para a escolha adequada dos métodos de extração de inibidores ou até mesmo para a obtenção de substratos onde a concentração desses compostos não sejam limitantes para os processos biotecnológicos.

Outro aspecto importante é que o pré-tratamento do bagaço de cana por explosão a vapor foi muito pouco estudado, quando comparado com as madeiras duras. Nesse trabalho pretendemos efetuar um estudo detalhado do processo de separação dos componentes do bagaço de cana, através de um minucioso balanço de massa e da caracterização física e química de todas as frações geradas no processo.

2. OBJETIVOS.

Este trabalho tem como objetivo a separação dos componentes do bagaço de cana para a obtenção de insumos químicos. Isto é estudado através de um processo de duas etapas: pré-tratamento do bagaço por explosão a vapor e deslignificação com álcali do bagaço pré-tratado.

A etapa de pré-tratamento visa a separação seletiva das polioses pela auto-hidrólise do bagaço de cana. Com esse intuito, o efeito da temperatura e do tempo de reação são estudados.

A deslignificação do bagaço pré-tratado, com álcali, visa a separação da celulose e da lignina, através do ataque nucleofílico da lignina pelos íons OH^- . A otimização dessa etapa requer o estudo da razão sólido/líquido, concentração de álcali, umidade inicial do bagaço, temperatura e tempo de reação.

Nas duas etapas, a otimização do processo é feita de forma a maximizar a extração de cada componente, evitando-se condições que favoreçam reações de decomposição das polioses e de seus derivados, da celulose e da lignina.

A caracterização das frações obtidas em todas as etapas do processo é feita para avaliar a potencialidade de aplicação dos produtos gerados. Dessa forma, as polioses, a celulose e a lignina são analisadas química e fisicamente por via úmida e por métodos espectroscópicos.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.

O procedimento experimental foi dividido em 4 tópicos principais:

1 - preparação (item 3.1) e caracterização química do bagaço de cana (item 3.2);

2 - pré-tratamento do bagaço de cana por explosão a vapor, incluindo os estudos em escala de bancada e em planta piloto (item 3.3);

3 - reações de deslignificação do bagaço de cana pré-tratado, incluindo a otimização do processo em escala de bancada e reação em planta piloto (item 3.4) e;

4 - caracterização das frações geradas no processo global de separação dos componentes do bagaço de cana.

Esse tópico incluiu a determinação da composição dos hidrolisados gerados no pré-tratamento do bagaço por explosão a vapor (item 3.5), a caracterização da polpa celulósica produzida na planta piloto por deslignificação do bagaço pré-tratado (item 3.6) e, finalmente, a caracterização da lignina obtida no final do processo de deslignificação na planta piloto (item 3.7).

A representação esquemática do procedimento experimental é mostrada através do diagrama de blocos na figura 13.

3.1. PREPARAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA.

Foi utilizado bagaço de cana gentilmente doado pelas Usinas: São Martinho, Pradópolis-SP, safra 86-87, para os pré-tratamentos por explosão a vapor em escala de laboratório; Iracema, Iracemápolis-SP, safra 88-89, para os experimentos de explosão a vapor em escala piloto e Nova América, Assis-SP, safras 89-90 e 90-91, para os estudos de deslignificação. O material (100 kg) recebido em embalagens de 10 kg foi homogeneizado, quarteado e embalado em sacos de polietileno hermeticamente fechados. Os sacos,

contendo cada um cerca de 2 kg de bagaço com umidade média de 50%, foram armazenados em freezer a -18°C . Antes do uso o bagaço foi descongelado em geladeira e mantido a 4°C . Uma amostra de aproximadamente 100 g de bagaço foi seca em estufa a 60°C , por cerca de 12 h, moída, classificada em partículas de tamanho menor ou igual a 20 "mesh" e caracterizada quimicamente, de acordo com o procedimento descrito no item 3.2.

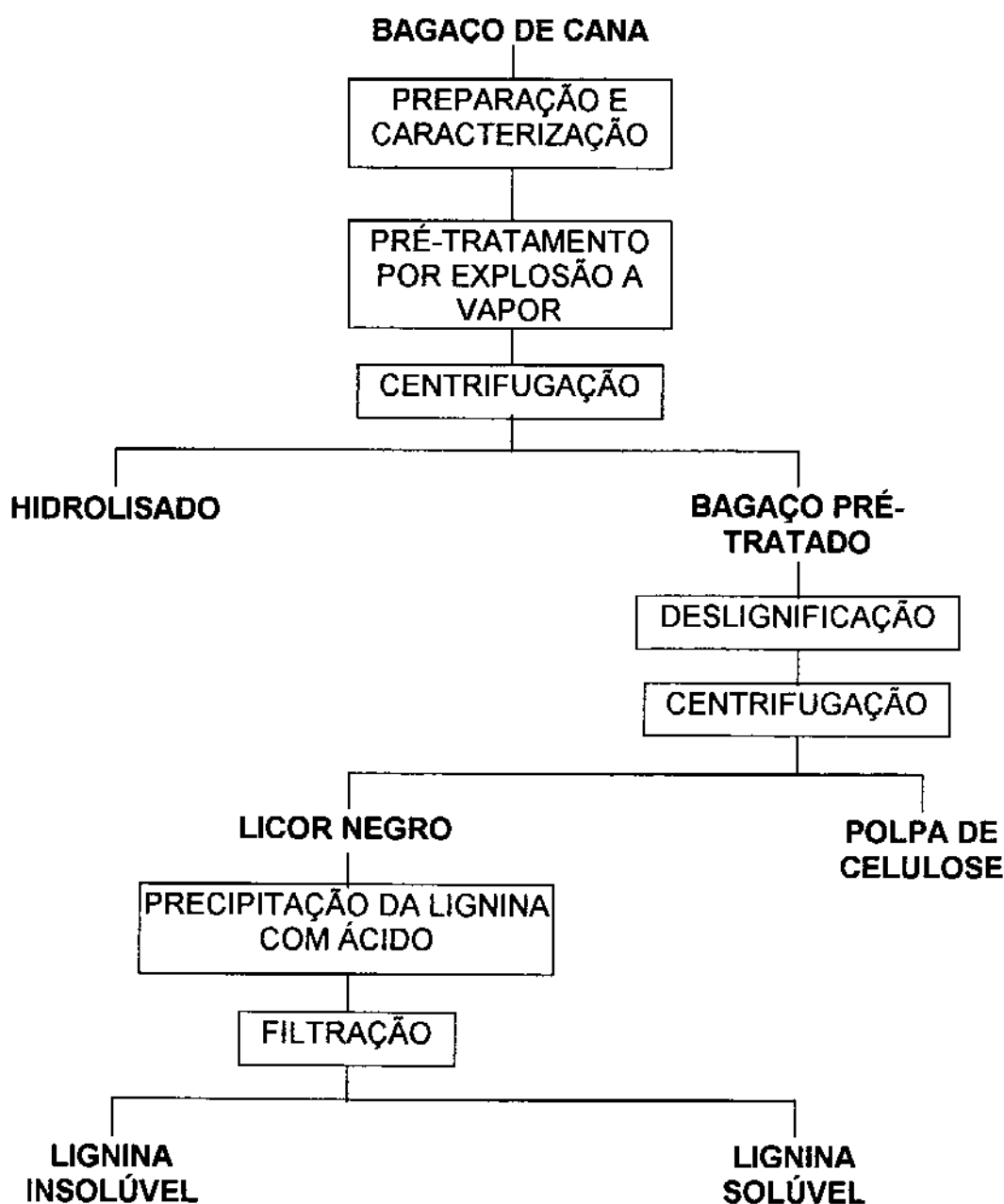


FIGURA 13. Representação esquemática do processo de separação dos constituintes do bagaço de cana.

3.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO BAGAÇO DE CANA.

3.2.1. DETERMINAÇÃO DOS EXTRAÍVEIS.

O bagaço de cana foi extraído com etanol/benzeno 1:2 (v/v), em um Soxhlet até a mistura de solventes tornar-se incolor (cerca de 10 sifonações). Em seguida, o bagaço foi lavado com água destilada no próprio Soxhlet, para arraste dos solventes impregnados, sendo extraído novamente com água destilada, para remoção da sacarose residual e de outros carboidratos de baixa massa molecular.

O bagaço extraído foi seco em estufa à 105°C até massa constante, determinado em balança analítica.

3.2.2. DETERMINAÇÃO DE LIGNINA KLASON INSOLÚVEL EM MEIO ÁCIDO.

A quantidade de lignina insolúvel em meio ácido foi determinada de acordo com o método Klason (ASTM, 1966) modificado.

Uma amostra de 2 g de bagaço de cana extraído e seco, pesadas com precisão de 0,1 mg, foi transferida para um bécher de 100 mL e tratada com 10 mL de H₂SO₄ 72%, sob vigorosa agitação, em um banho termostatzado à 45 ± 0,5°C por 7 min. A reação foi interrompida com a adição de 50 mL de água destilada. A amostra foi transferida quantitativamente para um Erlenmeyer de 500 mL, elevando-se o volume de água a 275 mL.

Para a completa hidrólise dos oligômeros restantes, o Erlenmeyer foi fechado com papel alumínio e autoclavado por 15 min a 1,05 bar. Após a descompressão da autoclave, o frasco foi retirado e resfriado à temperatura ambiente, sendo a mistura reacional filtrada e o hidrolisado transferido e diluído com água destilada em um balão volumétrico de 500 mL e armazenado para análise posterior.

A lignina retida no papel de filtro, previamente tarado, foi lavada com aproximadamente 1,2 L de água destilada e seca em estufa a 105 ± 3°C até massa constante.

3.2.3. DETERMINAÇÃO DE LIGNINA KLASON SOLÚVEL EM MEIO ÁCIDO.

A quantidade de lignina solubilizada em meio ácido foi determinada conforme metodologia descrita por Rocha *et al.* (1993).

Uma aliquota de 5 mL de hidrolisado foi diluída com água destilada em um balão de 100 mL, depois de ter sido alcalinizada com NaOH 6,5 mol/L até pH 12,5 ($\cong$ 2 mL).

A absorbância da solução em 280 nm foi determinada em um espectrofotômetro SHIMADZU UV 150-02, usando-se água destilada como referência. A concentração de lignina foi calculada pela equação 1.

$$C_{lig} = [0,04187 \times (A_{lig280} - A_{pd280}) - 0,32790] \times 10^{-3} \quad \text{equação 1}$$

onde:

- C_{lig} = concentração de lignina, em g/L.
- A_{lig280} = absorbância da solução de lignina, em 280 nm.
- $A_{pd280} = c_1 \varepsilon_1 + c_2 \varepsilon_2$ = absorbância, em 280 nm, dos produtos de decomposição dos açúcares (furfural e hidroximetilfurfural), cujas concentrações (c_1 e c_2) e as absorvidades (ε_1 e ε_2) foram determinados previamente por CLAE (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência) (ver seção 3.2.6) e por UV, respectivamente.

3.2.4. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CINZAS NO BAGAÇO DE CANA E NAS LIGNINAS INSOLÚVEIS EM MEIO ÁCIDO.

Cerca de 1,8 a 2,0 g de bagaço de cana ou lignina, com umidade conhecida, foram pesadas, com precisão de 0,1 mg, em um cadinho de porcelana previamente calcinado e tarado. Em seguida, o material foi calcinado inicialmente a 300°C e depois por mais 2 h a 800°C. Após a calcinação, o cadinho foi resfriado em dessecador e a massa de cinzas determinada. A massa de cinzas das ligninas foi usada para corrigir o teor de lignina insolúvel, determinado no item 3.2.2.

O teor de cinzas foi calculado pela equação 2

$$\%_{\text{czs}} = (M_2 - M_1) / M_3 \times 100 \quad \text{equação 2}$$

onde:

- $\%_{\text{czs}}$ = porcentagem em massa de cinzas.
- M_1 = massa do cadinho calcinado vazio, em g.
- M_2 = massa do cadinho com cinzas, em g.
- M_3 = massa de lignina seca, em g.

3.2.5. DETERMINAÇÃO DE CARBOIDRATOS E ÁCIDOS ORGÂNICOS POR CLAE.

Uma aliquota de 40 mL do hidrolisado, obtido no item 3.2.2., foi diluída com água destilada em balão volumétrico de 50 mL após elevar-se o pH da solução com NaOH 2 mol/L de 0,6 para a faixa de 1 a 3.

O hidrolisado ácido foi extraído em cartuchos de extração sólida Sep-Pak C18 (Waters), para a remoção de compostos aromáticos e, então, injetado diretamente em uma coluna Aminex HPX-87H (300 X 7,8 mm, Bio-Rad Laboratories Ltd) em um cromatógrafo HP 1082 B. Como fase móvel foi empregado H_2SO_4 0,005 mol/L com fluxo de 0,6 mL/min, a 45°C. Os compostos foram monitorados com um detector de índice de refração HP 79877 A.

As áreas dos picos correspondentes às hexoses e às pentoses foram utilizadas para calcular as massas de glucana e xilana, respectivamente. Essas massas foram divididas pelo peso seco do material inicial e multiplicadas pelo fator de hidrólise. Os fatores hidrólise para conversão de glicose e celobiose em glucana foram 0,90 e 0,95, respectivamente. De maneira similar, xilose e arabinose foram convertidas em xilana e o ácido acético em grupos acetil usando-se os fatores 0,88 e 0,72, respectivamente.

As concentrações de celobiose, glicose, xilose, arabinose, ácido acético e ácido fórmico foram determinadas a partir de curvas de calibração obtidas com padrões analíticos.

3.2.6. DETERMINAÇÃO DE FURFURAL E HIDROXIMETILFURFURAL.

Furfural e hidroximetilfurfural foram determinados por CLAE, em uma coluna LiChrospher 100 RP-18 (5 μ m) de 125 x 4mm (Hewlett-Packard), utilizando-se acetonitrila/água 1:8 (v/v) com 1% de ácido acético como fase móvel, a uma vazão de 0,8 mL/min a 25°C. O hidrolisado foi previamente diluído com água na razão de 1:100, filtrado em membrana de diâmetro de poro de 0,47 μ m (Millipore), e injetado com uma válvula Rheodyne equipada com alça de injeção de 20 μ L. Os compostos foram detectados a 276 nm, em um detector UV/Visível HP 79875. As concentrações de furfural e hidroximetilfurfural foram determinadas a partir de curvas de calibração obtidas com os compostos puros.

3.3. PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DE CANA POR EXPLOSÃO A VAPOR.

3.3.1. PRÉ-TRATAMENTO EM ESCALA DE BANCADA.

O pré-tratamento do bagaço de cana, em escala de bancada, foi realizado no reator de aço inox 316, com capacidade para 0,65 L, mostrado na figura 14.

No reator **3** pré-aquecido à temperatura de reação (165°C a 210°C) foram introduzidos, com o auxílio de elevador hidráulico, 11 g de bagaço de cana seco, pesados com precisão de 0,1 mg. O reator foi fechado e o vapor injetado até que a temperatura atingisse o equilíbrio, na qual permaneceu por um intervalo de 5 a 60 min. A válvula de alimentação de vapor **2** foi fechada e a válvula de descompressão **4** aberta imediatamente após. Em função da descompressão súbita do reator, o material pré-tratado foi ejetado para o ciclone **5**, do qual foi removido quantitativamente com cerca de 500 mL de água destilada. Em seguida, a suspensão foi filtrada em um funil de Büchner e o filtrado coletado num balão volumétrico de 1.000 mL.

O bagaço pré-tratado, retido no funil de Büchner foi lavado com 1.000 mL de água destilada a 50°C, até a água de lavagem tornar-se incolor. O bagaço pré-tratado foi levado à estufa a 60°C e sua massa determinada em

balança analítica até apresentar massa constante. Em seguida, a amostra foi moída e classificada em partículas menores ou iguais a 20 "mesh", num moinho do tipo Wiley, e a seguir caracterizada pelo procedimento descrito no item 3.2.

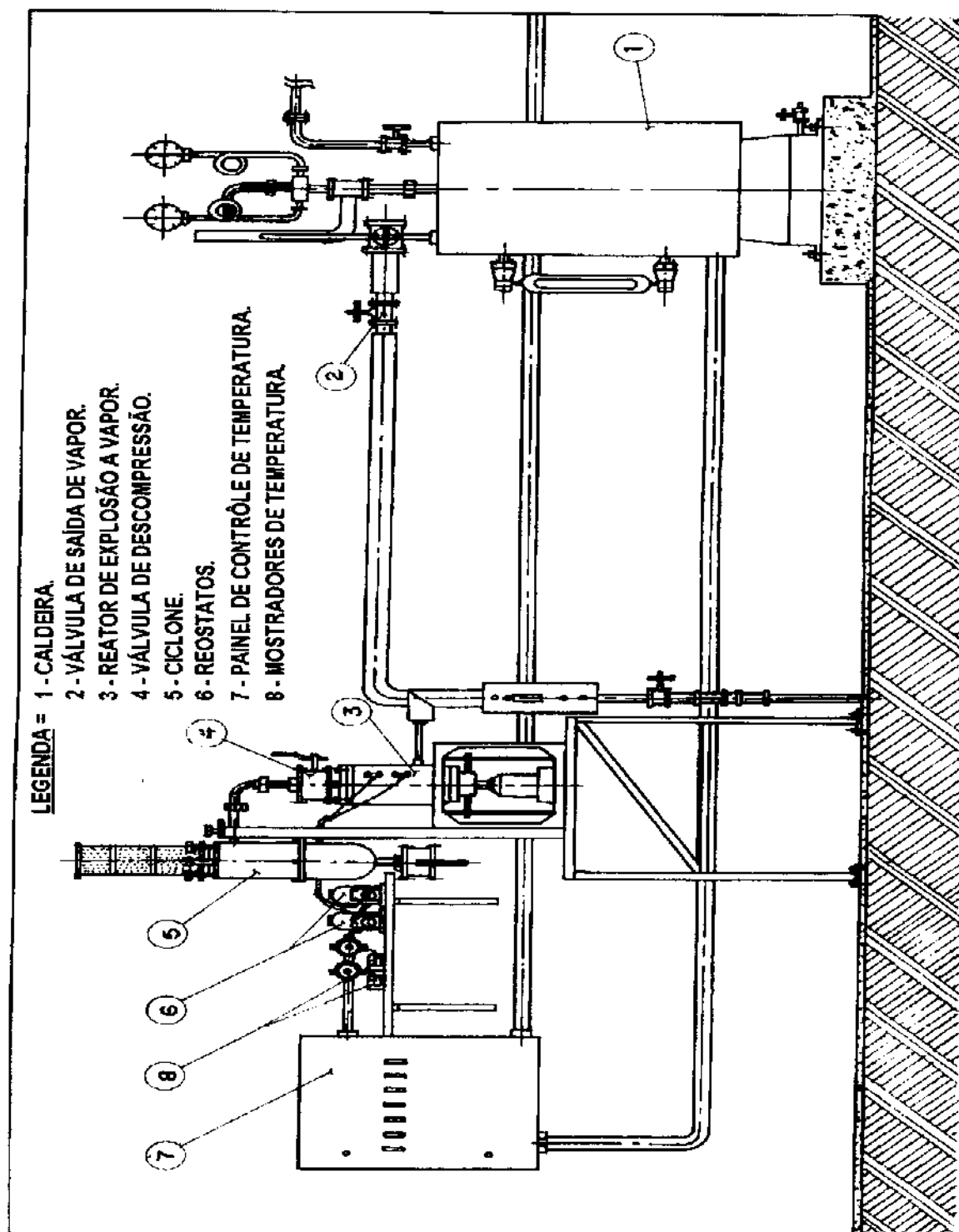


Figura 14. Representação esquemática do sistema de pré-tratamento de materias lignocelulósicos por explosão a vapor, em escala de bancada.

Do filtrado foram retiradas várias alíquotas. Duas de 5 mL, uma para análise da lignina solúvel (item 3.2.3), e a outra para análise de hidroximetilfurfural e furfural (item 3.2.6), além de uma alíquota de 40 mL, para determinação das concentrações de lignina solúvel, dos monômeros de açúcares e do ácido acético livre (item 3.2.5).

Outra alíquota de 250 mL foi transferida para um Erlenmeyer de 500 mL e acidificada com H_2SO_4 à pH 0,6. O frasco foi fechado com papel alumínio e a amostra autoclavada por 30 min, para a hidrólise completa dos oligômeros presentes. Desse hidrolisado foram retiradas duas alíquotas: uma de 5 mL, para determinação de lignina solúvel (item 3.2.3) e uma de 40 mL para determinação, por CLAE, de carboidratos e de seus produtos de decomposição (item 3.2.5).

Todos os experimentos foram feitos em triplicata.

Obs. Não foi possível analisar por CLAE o ácido acético e os açúcares livres solubilizados no hidrolisado dos pré-tratamentos a 210°C, sem antes submetê-lo a pós hidrólise com ácido sulfúrico a 1,05 bar por 15 min. Sem pós-hidrólise os cromatogramas apresentaram uma grande quantidade de compostos não identificados que impediram a integração dos picos de interesse.

3.3.2. PRÉ-TRATAMENTO EM ESCALA PILOTO.

O pré-tratamento do bagaço de cana em escala piloto foi realizado no reator revestido de aço inox 316, com capacidade para 240 L, mostrado na figura 15.

Foram transferidos para o reator de explosão a vapor 1, previamente aquecido à temperatura de operação, 10 kg de bagaço de cana (base seca), pesado com precisão de 0,05 kg. O reator foi fechado e o vapor injetado até que o reator atingisse a temperatura de 190°C. Após 15 min a válvula de entrada de vapor foi fechada e a válvula de saída do reator foi aberta subitamente através do controle automático 7. O bagaço ejetado para o ciclone, em função da descompressão do reator, foi removido para um tambor

de 100 L, e depois transferido para uma centrífuga semi-continua, marca MINERALMAQ. Os solúveis impregnados no bagaço pré-tratado foram separados por centrifugação e o bagaço pré-tratado foi lavado com água e centrifugado novamente. Esta operação foi repetida 5 vezes. Os filtrados foram armazenados separadamente: a primeira fração (18,3 L), contendo o hidrolisado mais concentrado e as 5 restantes de 50,5 L, 48,0 L, 39,5 L, 98,5 L e 96,6 L. Após esse procedimento o bagaço pré-tratado foi abundantemente lavado com água, durante a operação de centrifugação, até a água de lavagem tornar-se incolor. O bagaço pré-tratado foi armazenado em sacos de polietileno, que foram fechados e estocados em geladeira até serem usados nas reações de deslignificação.

Uma amostra deste material foi seca em estufa à 60°C, moída e caracterizada de acordo com o procedimento descrito em 3.2.

Todos os experimentos foram feitos em triplicata.

3.4. REAÇÕES DE DESLIGNIFICAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA PRÉ-TRATADO POR EXPLOSÃO A VAPOR.

3.4.1. DESLIGNIFICAÇÃO COM NaOH EM ESCALA DE BANCADA.

Em um copo de aço inóx com capacidade de 500 mL foram adicionados 10 g, base seca, de bagaço de cana pré-tratado, pesados com precisão de 0,1 mg e 200 mL de uma solução de NaOH de concentração conhecida. A mistura foi homogeneizada com agitação vigorosa (200 rpm), o seu pH determinado e a reação iniciada em um banho termostatizado. Uma vez completado o tempo de reação à temperatura desejada, a mistura reacional foi retirada do banho termostatizado. A lignina contida no licor foi separada do resíduo celulósico por filtração a vácuo em funil de Büchner, usando-se papel de filtro previamente tarado. Para remover a lignina impregnada, o resíduo celulósico retido no funil foi lavado com 10 porções de 20 mL de água destilada, intercaladas pela aplicação de vácuo. Para a eliminação do NaOH, o resíduo celulósico foi novamente lavado com cerca de 1 L de água destilada e seco em estufa à 110°C, até apresentar massa constante. Uma amostra foi retirada, moída a 20 "mesh" e caracterizada de acordo com o procedimento descrito em 3.2.

Depois da determinação do pH, os filtrados foram misturados e acidificados com HCl 20% até pH 2. Após a decantação, a lignina precipitada foi filtrada num funil de Büchner com papel de filtro tarado, e lavada com água destilada até que não fossem mais detectados íons cloreto no teste com AgNO_3 . O filtrado foi desprezado e a lignina seca em estufa à 60°C , até apresentar massa constante. Todos os experimentos foram feitos em triplicata.

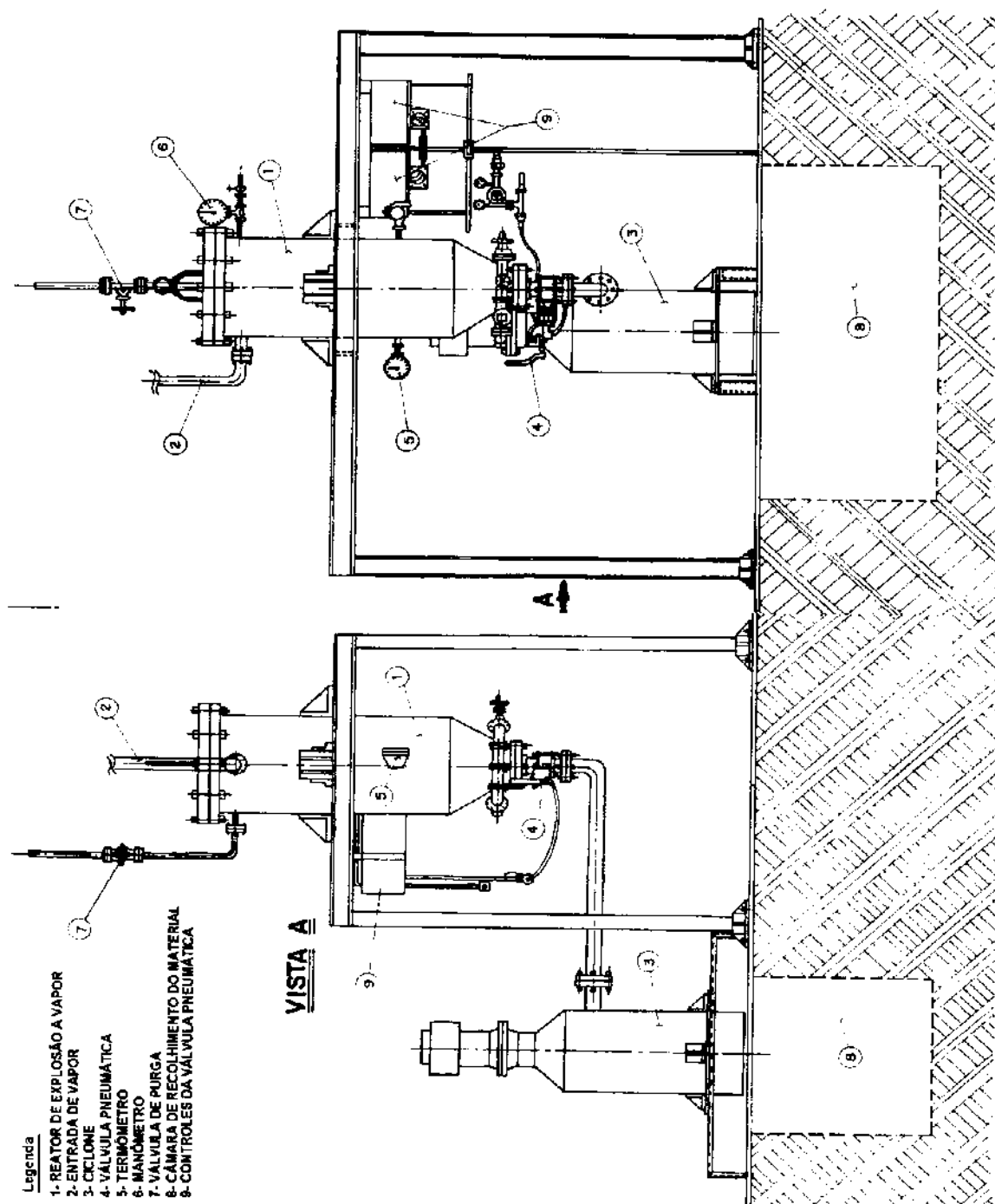


Figura 15. Representação esquemática do sistema de pré-tratamento de materias lignocelulósicos por explosão a vapor, em escala piloto.

3.4.2. DESLIGNIFICAÇÃO COM NaOH EM ESCALA PILOTO.

As reações de deslignificação do bagaço de cana em escala piloto foram realizadas em um reator revestido de aço inox 316, com capacidade para 300 L (figura 16).

10 kg de bagaço de cana pré-tratado, base seca, pesados com precisão de 0,05 kg, foram transportados para o reator, contendo 200 L de uma solução de NaOH 1% pré-aquecida à 100°C. A mistura permaneceu a 100°C durante 1 h sob agitação de 100 rpm. Após a deslignificação, o resíduo celulósico foi separado do licor em uma centrífuga semi-contínua, marca MINERALMAQ. O resíduo celulósico foi retirado da centrífuga, ressuspendido em água (50,0 L) e então centrifugado novamente. Essa operação foi repetida mais duas vezes com 50,0 L e 30,0 L de água. Aliquotas de 5 mL de cada licor foram retiradas e o teor de lignina foi determinado de acordo com o procedimento descrito no item 3.2.3. Os licores contendo a lignina (280 L) foram transferidos para uma dorna de 500 L e a lignina foi precipitada através da adição de 2 L de H₂SO₄ concentrado, em porções de 0,1 L até que o meio atingisse pH 2. O ácido foi adicionado lentamente sob agitação de forma a evitar a elevação da temperatura.

Após a decantação, a lignina precipitada foi separada do licor em um filtro-prensa marca PEGE-28 com placas de 0,015 m³, usando filtros de polipropileno nº 4021-T, da firma REMAE. A lignina retida no filtro foi lavada até que a água de lavagem saísse com pH entre 4 e 5. As ligninas obtidas foram secas a 60°C em uma estufa de ventilação forçada até apresentarem massa constante.

O resíduo celulósico foi então lavado exaustivamente com água, centrifugado e armazenado em geladeira. Uma fração foi seca e moída a 20 "mesh" e analisada de acordo com o procedimento descrito no item 3.2. Todos os experimentos foram feitos em triplicata.

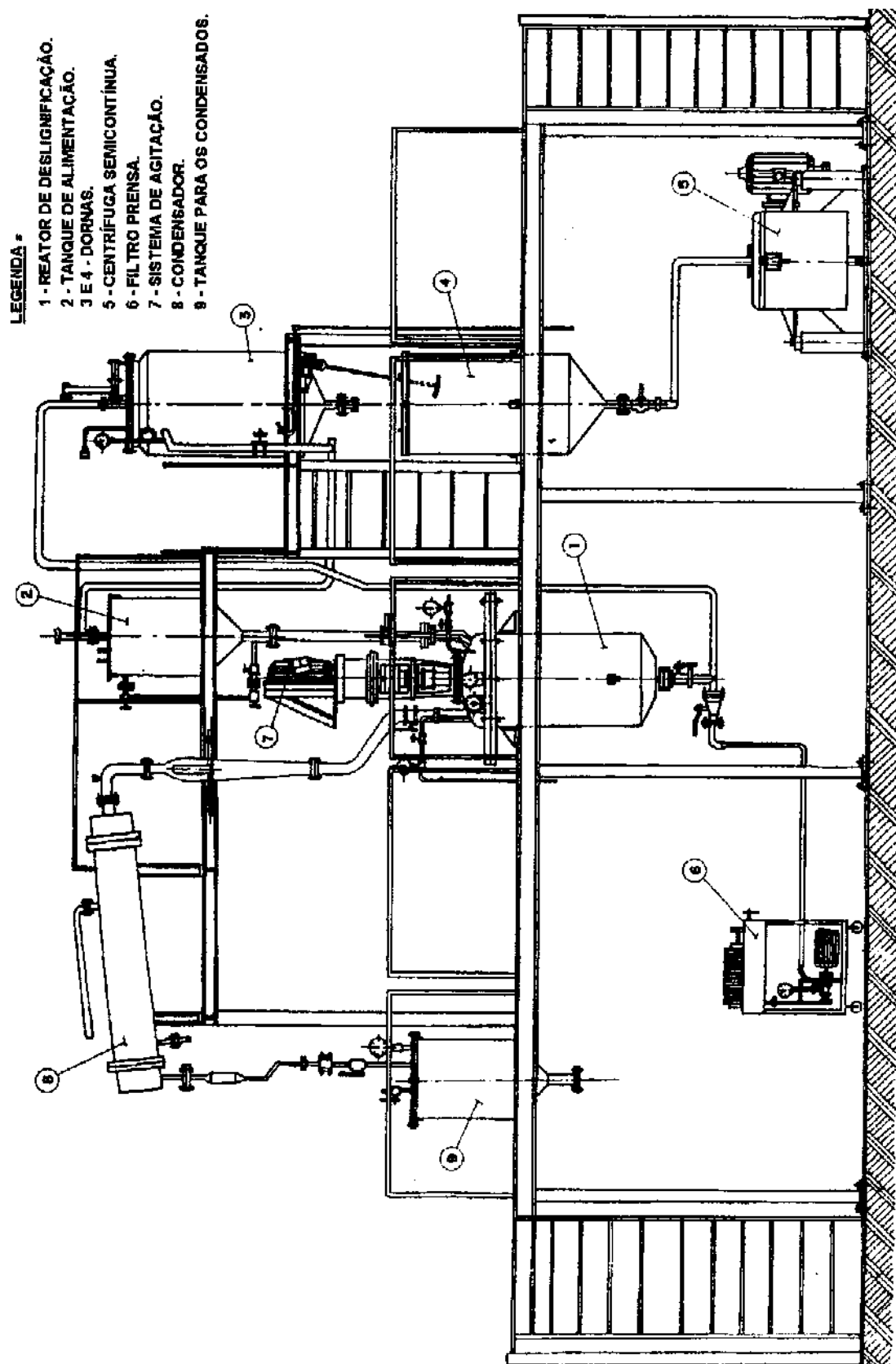


Figura 16. Representação esquemática do sistema de designificação do bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor, em escala piloto.

3.5. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS HIDROLISADOS.

Os teores de açúcar livre, de ácido acético, de furfural, de hidroximetilfurfural e de lignina solúvel, nos hidrolisados obtidos nos pré-tratamentos do bagaço de cana por explosão a vapor, em escala de laboratório e piloto, foram determinados conforme os procedimentos descritos nos itens 3.2.5., 3.2.6. e 3.2.3., respectivamente.

Os teores dos oligômeros de glicose e xilose e dos grupos acetil ligados aos oligômeros de xilose foram determinados, após acidificação dos hidrolisados com H_2SO_4 , até pH 0.6 e pós-hidrólise em autoclave por 15 min a 1,05 bar, de acordo com o procedimento descrito no item 3.2.2. A quantidade de glicose, xilose, arabinose, ácido acético, furfural e hidroximetilfurfural formados na pós-hidrólise foi analisada pelo mesmo procedimento empregado para a análise dos hidrolisados antes da pós-hidrólise. Durante a pós-hidrólise parte da lignina solúvel sofreu condensação e precipitação e foi determinada gravimetricamente pelo procedimento usado na determinação de lignina Klason insolúvel (item 3.2.2.).

3.6. CARACTERIZAÇÃO DAS POLPAS DE CELULOSE PRODUZIDAS NAS REAÇÕES DE DESLIGNIFICAÇÃO.

3.6.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA.

A composição química das polpas de celulose obtidas nas reações de deslignificação em escala de bancada e piloto foi determinada quantificando-se o teor de glucanas, xilanas, grupos acetil, lignina e cinzas de acordo com os procedimentos descritos no item 3.2.

3.6.2. NÚMERO KAPPA.

O número Kappa, para a polpa de celulose não braqueada produzida na deslignificação com NaOH 1% a 100°C, 60 min, em escala piloto, foi determinado através de uma modificação do método descrito por Dense (1992).

Foram pesados em um bécher entre 0,5 a 1,0 g de polpa, base seca, com precisão de 0,1 mg. Após a adição de 10 mL de água destilada a polpa foi tratada manualmente até a dispersão dos feixes de fibras de forma a separá-las integralmente. A polpa foi então transferida quantitativamente para um Erlenmeyer de 300 mL, com o auxílio de 140 mL de água destilada. O Erlenmeyer foi colocado em um banho termostatizado a $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, no qual permaneceu durante toda a reação. A suspensão foi misturada continuamente com um agitador magnético, mantendo-se a velocidade baixa o suficiente para evitar a aeração da mistura.

Em seguida, foram pipetados para um Erlenmeyer de 125 mL, 25 mL de uma solução de permanganato de potássio ($0,0200 \pm 0,0001\text{ mol/L}$) e 25 mL de H_2SO_4 2 mol/L. A mistura foi rapidamente termostatizada a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e imediatamente adicionada à polpa em suspensão. O Erlenmeyer foi lavado com 50 mL de água destilada, que foram posteriormente adicionados à reação.

Após exatamente 10 min a reação foi interrompida pela adição de 5 mL de iodeto de potássio (1 mol/L). O iodo livre foi imediatamente titulado, na presença das fibras de celulose, com uma solução padrão de tiosulfato de sódio ($0,0500 \pm 0,0003\text{ mol/L}$). Para determinar o ponto de equivalência foram adicionadas algumas gotas de uma solução indicadora de amido.

Foi realizado um "branco" pelo mesmo procedimento, mas na ausência de polpa.

O número Kappa foi calculado pelas equações 3 e 4.

$$K = P \times f / m_p \quad \text{equação 3}$$

$$P = (b-a) \times C / 0,1 \quad \text{equação 4}$$

onde:

- K = número Kappa.
- P = volume de KMnO_4 0,05 mol/L consumido pela amostra, em mL.
- f = fator de correção para 50% de consumo de permanganato, que depende do valor tabelado de P (Dense, 1992).
- m_p = massa de polpa seca, em g.
- b = volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ consumido pelo branco, em mL.
- a = volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ consumido pela amostra, em mL.
- C = concentração da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, em mol/L.

3.6.3. VISCOSIDADE DA POLPA.

A viscosidade da polpa de celulose não braqueada, produzida na deslignificação com NaOH 1% a 100°C, 60 min em escala piloto, foi determinada através de uma modificação do método descrito por Halward e Sanchez (1975).

Em um bécher de 200 mL foram pesadas cerca de 4 g de polpa de celulose (base seca). A polpa foi suspensa em água destilada e então filtrada em funil de Büchner de 10 cm de diâmetro, para formação de uma folha. A folha foi seca ao ar e em seguida rasgada em pequenos pedaços.

Desse material, 0,125 g (base seca), pesadas com precisão de 0,1 mg foram transferidas para um bécher de 100 mL, seguindo-se a adição de 25,0 mL de uma solução de etilenodiamina cúprica (0,5 mol/L em cobre). A mistura foi agitada por 10 min, com auxílio de agitador magnético e depois transferida para um tubo de centrífuga. A mistura foi centrifugada durante 20 min a 2500 rpm, para separação da areia presente na polpa de bagaço de cana. O sobrenadante foi transferido para uma pipeta de viscosidade de Fenske-Ostwald número 200, previamente calibrada com óleo padrão, e o tempo de escoamento medido.

A viscosidade foi calculada pela equação 5.

$$V = K \times t \times d$$

equação 5

onde:

- V = viscosidade da celulose, em cp.
- K = constante da pipeta.
- t = tempo de escoamento da solução, em s.
- d = densidade da solução de celulose (1,052 g/mL).

3.7. CARACTERIZAÇÃO DAS LIGNINAS.

3.7.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA.

As ligninas foram analisadas segundo o teor de lignina Klason solúvel e insolúvel, de acordo com os procedimentos descritos nos itens 3.2.2 e 3.2.3,

respectivamente. O teor de cinzas das ligninas foi determinado gravimetricamente após incineração das mesmas a 800°C, conforme o procedimento descrito em 3.2.4. O teor de carboidratos foi determinado após a hidrólise das ligninas com H₂SO₄ de acordo com o procedimento descrito em 3.2.5.

3.7.2. DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS TOTAIS.

A 0,3 g de lignina, pesados com precisão de 0,1 mg, foram adicionados 30 mL de bicarbonato de sódio 0,1 mol/L. A mistura foi agitada por 30 min a 120 rpm. Logo após, a mistura foi filtrada e o bicarbonato de sódio residual titulado potenciométricamente com ácido clorídrico 0,1 mol/L. O volume de equivalência foi determinado graficando pH versus volume de titulante. Esse procedimento foi efetuado sem a presença de lignina para a obtenção de um branco.

O teor de ácidos totais foi calculado pela equação 6.

$$\% \text{ ácidos totais} = [(V_{br} - V_{am}) \times C / 1,00797 \times 100] / m_{LS} \quad \text{equação 6}$$

onde:

- % ácidos totais = porcentagem de ácidos totais / massa de bagaço seco.

- V_{br} = volume de ácido utilizado para titular o branco, em litros.

- V_{am} = volume de ácido utilizado para titular a amostra, em litros.

- C = concentração do bicarbonato de sódio, em mol/L.

- m_{LS} = massa de lignina seca, em g.

3.7.3. DETERMINAÇÃO DE GRUPOS HIDROXILAS.

3.7.3.1. HIDROXILAS TOTAIS.

A determinação do teor de hidroxilas totais foi realizada através de uma modificação do método descrito por Barnett *et al.* (1982). Este método baseia-

se na acetilação das ligninas pelo anidrido acético e posterior dosagem do ácido acético residual.

Em um tubo com tampa foram adicionados 0,03 g de lignina seca, pesadas com precisão de 0,1 mg, e 0,24 mL de reagente (Piridina/Anidrido Acético 3:10). O reagente foi previamente tratado com um fluxo de nitrogênio durante 10 min. A mistura foi colocada em estufa a 65°C durante uma noite. Após este período, a mistura reacional foi transferida para um Erlenmeyer pela adição de 15 mL de acetona e 15 mL de água destilada. Esta mistura foi deixada à temperatura ambiente por 1 h, para total destruição do anidrido acético residual.

O ácido acético formado foi titulado com uma solução padrão de hidróxido de sódio 0,1 mol/L, usando-se fenolftaleína como indicador. Todo este procedimento foi efetuado sem a presença de lignina para a obtenção do branco.

O teor de hidroxilas totais foi determinado pela equação 7.

$$\% \text{OH}_{\text{total}} = [(V_1 - V_2) \times C \times 1,7] / m_a \quad \text{equação 7}$$

onde:

- % OH_{total} = porcentagem de hidroxilas totais.
- V_1 = volume de NaOH consumido pelo branco, em mL.
- V_2 = volume de NaOH consumido pela amostra com lignina, em mL.
- C = concentração de NaOH, em mol/L.
- m_a = massa da amostra, em g.

3.7.3.2. HIDROXILAS FENÓLICAS.

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

O método condutométrico descrito por Sarkanen e Schuerch (1955) consiste da titulação condutométrica da lignina com hidróxido de lítio.

Entre 0,2 a 0,3 g de lignina, pesados com precisão de 0,1 mg, foram suspensos em 10 mL de etanol, sob agitação magnética. Posteriormente, foram adicionados 5 mL de acetona e 15 mL de água destilada, ocorrendo, então, a formação de uma suspensão fina de lignina. A suspensão foi borbulhada com nitrogênio e posteriormente titulada com LiOH 0,2 mol/L, medindo-se a condutividade da solução após a adição de pequenos volumes do titulante num condutivímetro (Micronal B 331). O volume de equivalência foi determinado graficando condutividade versus volume de titulante.

O teor de hidroxilas fenólicas foi determinado pelas equações 8 e 9.

$$\% \text{ OH}_{\text{fenólico}} = [(V_t - V_{AC}) \times C \times 17 \times 100] / m_{LS} \quad \text{equação 8}$$

$$V_{AC} = [m_{LS} \times \% \text{ ácidos totais}] / 100 \times C \quad \text{equação 9}$$

onde:

- $\% \text{ OH}_{\text{fenólico}}$ = porcentagem de hidroxilas fenólicas.
- V_t = volume total de LiOH gasto para titular a amostra, em L.
- V_{AC} = volume de LiOH consumido por ácidos, em L.
- C = concentração de LiOH, em mol/L.
- m_{LS} = massa de lignina seca, em g.
- $\% \text{ ácidos totais}$ = porcentagem em massa de ácidos totais.

O método UV diferencial consiste da varredura de um espectro da solução de lignina em meio básico contra a mesma solução em meio ácido, num espectrofotômetro de duplo feixe. A determinação de OH fenólico é feita baseando-se na absorvidade média de compostos modelo de lignina conforme descrito por Wexler (1964).

Uma solução estoque foi preparada pesando-se aproximadamente 0,2 g de lignina, com umidade conhecida, pesados com precisão de 0,1 mg e dissolvidos em 50 mL de dioxano 96%. A solução estoque foi diluída 10 vezes com dioxano/água 1:1 (v/v) e ajustada a pH 13 com hidróxido de sódio 1,0 mol/L. Um branco foi feito na mesma diluição, porém em pH 1, ajustado pela adição de ácido clorídrico 1,0 mol/L. A varredura foi realizada utilizando-

se um espectrofotômetro Beckman DU-70. O teor de hidroxilas fenólicas foi calculado pela equação 10.

$$\% \text{ OH}_{\text{fenólico}} = (\Delta \text{ Abs}_{250 \text{ nm}} \times 0,192) / C_{\text{LIG}} \quad \text{equação 10}$$

onde:

- $\% \text{ OH}_{\text{fenólico}}$ = porcentagem de hidroxilas fenólicas.
- $\Delta \text{ Abs}_{250 \text{ nm}}$ = Absorbância da solução em 250 nm, subtraída da absorbância relativa à linha de base do espectro, como mostrado na figura 17.
- 0,192 = relação de porcentagem de OH fenólico por absorvidade em 250 nm (L/g.cm), determinada para vários compostos modelos (Wexler, 1964).
- C_{LIG} = concentração da solução de lignina, em g/L.

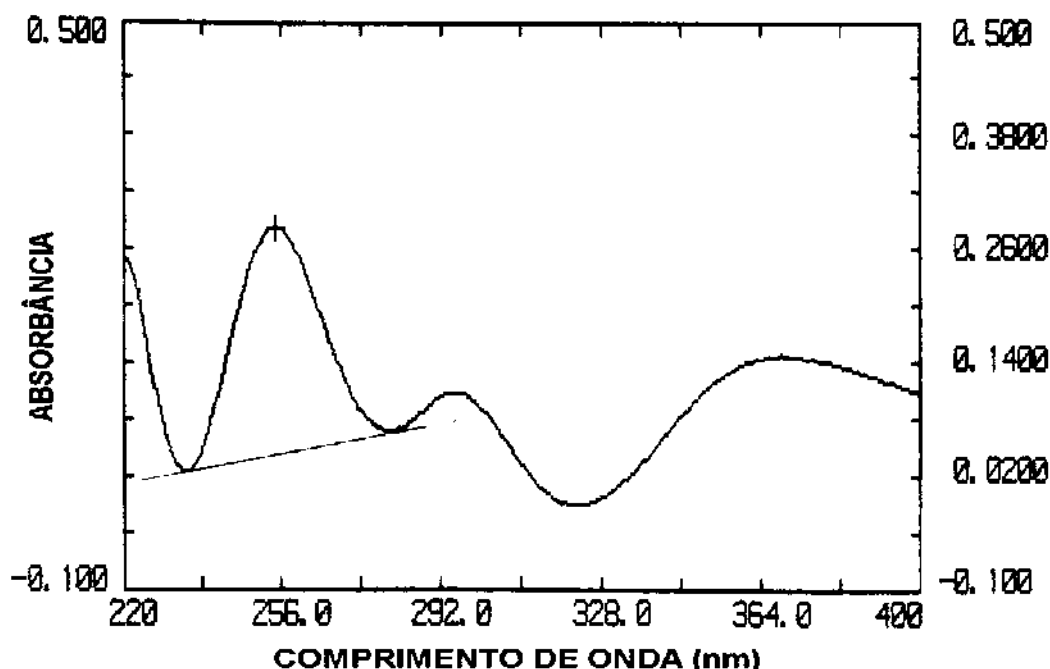


Figura 17. Espectro UV diferencial da lignina de bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor. Espectro feito a partir de uma solução de 0,0235g/L de lignina em dioxano/água 54,6%.

3.7.3.3. HIDROXILAS ALIFÁTICAS.

As hidroxilas alifáticas foram determinadas pela diferença entre as hidroxilas totais e fenólicas.

3.7.4. DETERMINAÇÃO DE METOXILAS.

O teor de metoxilas foi determinado de acordo com a metodologia descrita por Barnett *et al.* (1982).

Cerca de 8 mg de amostra foram pesadas com precisão de 0,1 mg, diretamente em tubos de vidro de 3 mL com tampa de rosca e septo de silicone. A essa amostra foram adicionados 0,25 mL de ácido iodídrico 47% (m/m). A mistura foi aquecida a 125°C em banho de óleo de silicone por 30 min. Após o término da reação os frascos foram resfriados em gelo por 10 min. Em seguida foram adicionados através dos septos 0,9 mL de CHCl_3 e 1,0 mL de água, com o auxílio de uma seringa. Os frascos foram agitados e abertos para a adição de 0,1 mL de 2-iodopropano (4% v/v em CHCl_3), utilizado como padrão interno. Os frascos foram rapidamente fechados e agitados. A fase de clorofórmio foi analisada por cromatografia gasosa.

As condições de análise foram:

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

O fator de resposta para o CH_3I foi obtido a partir da equação 11 com padrões analíticos em concentrações entre 3 e 35 g/L, mantendo-se constante a concentração do padrão interno ($\text{CH}_3\text{CHICH}_3$) a 6,0 g/L.

$$M_{\text{CH}_3\text{I}} / M_{\text{Pri}} = f \times A_{\text{CH}_3\text{I}} / A_{\text{Pri}} \quad \text{equação 11}$$

onde:

- $M_{\text{CH}_3\text{I}}$ = massa de iodeto de metila, em g;
- M_{Pri} = massa de iodeto de propila, em g;
- $A_{\text{CH}_3\text{I}}$ = área do pico do iodeto de metila;
- A_{Pri} = área do pico do iodeto de propila.

Através do gráfico da razão das massas versus razão das áreas foi possível obter o valor de f , utilizado para calcular a porcentagem de metoxila.

O método para a determinação das metoxilas foi aferido com 3-metoxi-4-hidroxibenzaldeído (vanilina, usada como composto modelo de lignina), no qual a porcentagem de metoxilas é conhecida. Os resultados obtidos para a vanilina indicaram um teor de metoxilas de 19,7 % contra o valor teórico de 20,4 %.

3.7.5. DETERMINAÇÃO DE CARBONILAS.

O teor de carbonilas foi determinado conforme descrito por Gierer e Lenz (1965).

A 200 mg de lignina, pesados com precisão de 0,1 mg, foram adicionados 20 mL de etanol 95% e o pH aparente ajustado em 4,0 com HCl.

Uma solução de cloreto de hidroxilamônio (2,0 mmoles diluídos em 40 mL de etanol 80%) foi preparada separadamente, e o pH ajustado em 4,0.

As duas soluções foram termostatizadas a $40 \pm 1^\circ\text{C}$, misturadas e mantidas a essa temperatura, com agitação constante, durante todo o tempo de reação. O pH da reação foi mantido em 4,0 pela adição de uma solução padrão de NaOH 0,02 mol/L, utilizando-se um controlador automático de pH (New Brunswick Scientific Co., Inc.).

A reação foi acompanhada por um período de 30 h e o volume de NaOH consumido foi determinado.

O volume equivalente de NaOH, necessário para neutralizar o ácido formado pela reação da hidroxilamina com a lignina, foi obtido através da extrapolação da curva de NaOH versus tempo de reação (figura 18).

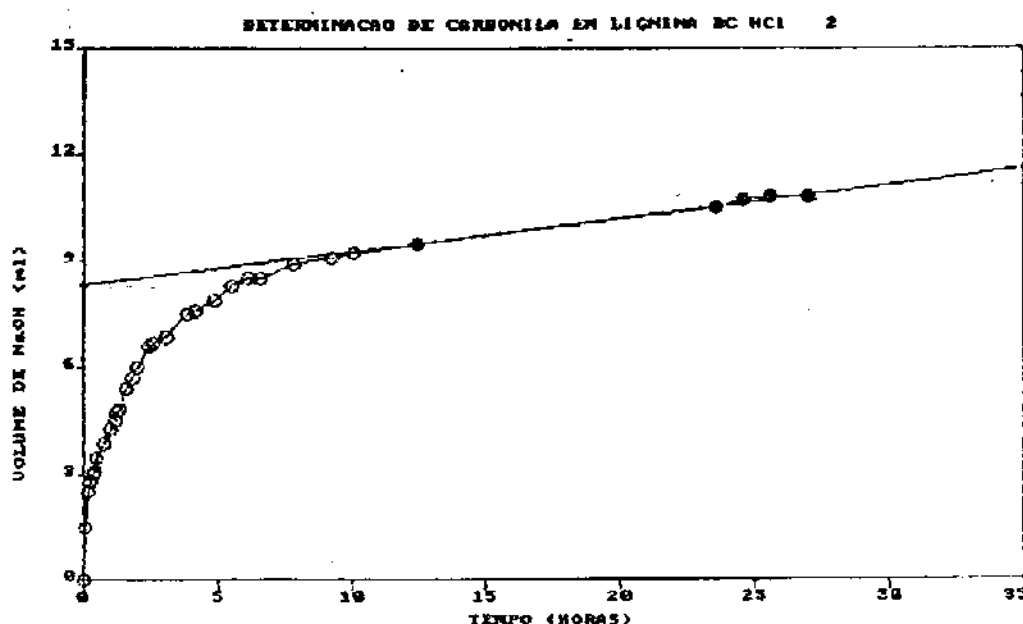


Figura 18. Curva titulométrica da determinação do teor de carbonila da lignina de bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor.

O teor de carbonila foi determinado pela equação 12.

$$\% \text{ CARBONILA} = C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} \times 28 \times 100 / m_{\text{LS}} \quad \text{equação 12}$$

onde:

- C_{NaOH} = concentração de NaOH, em mol/L.
- V_{NaOH} = volume de NaOH consumido, em L.
- 28 = massa molar da carbonila.
- m_{LS} = massa de lignina base seca, em g.

A metodologia empregada na determinação das carbonilas também foi testada com 3-metoxi-4-hidroxibenzaldeído (vanilina), com porcentagem de carbonilas igual a 18,4%. Os resultados experimentais revelaram um teor de 20 %, com um desvio relativo de 7,9%. Esse desvio foi considerado dentro de limites aceitáveis para a finalidade desse trabalho.

3.7.6. DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE.

A determinação do teor de enxofre foi realizada pelo método Eschka (ASTM, D 271-48).

Em um cadinho de porcelana foi colocada uma camada fina do reagente de Eschka (uma mistura de 2 partes em massa de óxido de magnésio e uma parte de carbonato de sódio anidro), 0,5 a 1 g de lignina e mais 3 g da mistura de Eschka, pesados com precisão de 0,1 mg. Esses compostos foram bem misturados com um fio de platina e recobertos com outra camada fina da mistura de Eschka. Em seguida o material presente no cadinho foi calcinado a 800°C, por 2 h. Após o resfriamento, o resíduo contido no cadinho foi removido com 200 mL de água destilada quente e fervido por 30-40 min com agitação ocasional. Logo após, o material foi filtrado e a fração insolúvel lavada com pequenas porções de água destilada quente (aproximadamente 300 mL).

O resíduo foi descartado e o filtrado tratado com 10 a 20 mL de água de bromo saturada. Esta solução foi acidificada com HCl 1:1 (v/v) e fervida até todo o bromo ser eliminado. Em seguida, a solução foi neutralizada com NaOH e Na_2CO_3 , usando-se alaranjado de metila como indicador, seguindo-se a adição de 1 mL de uma solução de HCl/água 1:9 (v/v) e uma nova fervura. Após a ebulição foram adicionados, lentamente e sob agitação, 10 mL de solução saturada de cloreto de bário. Após 2 h de repouso a suspensão foi

filtrada, em papel de filtro isento de cinzas, lavada com água destilada quente, até eliminação total de cloreto e calcinada novamente por 2 h a 800°C. Terminada a calcinação, o cadinho foi resfriado em dessecador e pesado. O teor de enxofre foi calculado pela equação 13.

$$\% \text{ ENXOFRE} = (m_{\text{BaSO}_4} \times 13,735) / m_{\text{LS}} \quad \text{equação 13}$$

onde:

- m_{BaSO_4} = massa de BaSO_4 precipitado, em g.
- m_{LS} = massa da amostra de lignina, em g.
- 13,735 = fator de transformação.

3.7.7. ANÁLISE ELEMENTAR.

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

3.7.8. DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR MÉDIA APARENTE DAS LIGNINAS.

A determinação da massa molar média aparente foi feita empregando-se cromatografia por exclusão de acordo com o procedimento descrito por Chum *et al.* (1987). Foi empregado um cromatógrafo líquido HP 1082 B, utilizando-se uma série de 4 colunas de poliestireno-divinilbenzeno (250x10 mm, Alltech), com diâmetros de poro de 100, 500, 1000 e 10.000 Å, acopladas em ordem crescente de tamanho de poro. As análises foram realizadas a 45°C, tendo como fase móvel o tetraidrofurano (THF) a uma vazão de 1,0 mL/min e utilizando um detector de UV de comprimento de onda variável fixado em 254 nm.

A calibração das colunas foi feita com padrões de poliestireno com massas molares variando entre 580 e 127.000 g/mol. Os padrões foram injetados a uma concentração de 1 mg/mL e um volume de 20 µL. O volume de exclusão total (V_0) da coluna foi estimado através do volume de eluição do padrão de poliestireno de 127.000 g/mol. O volume total do sistema (V_t) foi determinado pelo volume de eluição de uma amostra de acetona. Para cada

padrão foi calculado o valor da constante de distribuição, K_o , conforme a equação 14.

$$K_o = (V_r - V_o) / (V_t - V_o) \quad \text{equação 14}$$

onde:

- V_r = volume de eluição, em mL.
- V_t = volume total do sistema, em mL.
- V_o = volume morto do sistema, em mL.

As ligninas foram previamente acetiladas (item 3.7.11.3), diluídas em THF a concentrações entre 3 e 5 mg/ mL. O volume injetado foi de 20 μ L.

A massa molar média em peso (M_w), a massa molar média em número (M_n) e a polidispersidade foram determinadas pelas equações 15, 16 e 17, respectivamente, utilizando uma curva de calibração feita com poliestireno. O cromatograma da lignina foi integrado feita em intervalos de 1 min de largura, usando o modo "slice" do integrador HP 76850B - LC.

$$M_w = \Sigma m_j \times a_j / \Sigma a_j \quad \text{equação 15}$$

$$M_n = (\Sigma a_j) / (\Sigma a_j / m_j) \quad \text{equação 16}$$

$$\text{Polidispersidade} = M_w / M_n \quad \text{equação 17}$$

onde:

- M_w = massa molar média em peso.
- m_j = massa molar aparente para cada valor de K_o
- a_j = área sob a curva para cada valor de K_o
- M_n = massa molar média em número.

A massa molar média aparente das ligninas acetiladas foi corrigida para se descontar a massa dos grupos acetil introduzidos pela acetilação.

3.7.9. MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS.

3.7.9.1. ESPECTROS DE U.V. / VISÍVEL.

Uma solução estoque foi preparada dissolvendo-se cerca de 0,2 g de lignina, pesadas com precisão de 0,1 mg (previamente seca em dessecador a vácuo com P_2O_5), em 50 mL de dioxano 96 %. A solução estoque foi diluída com dioxano/água 1:10 (v/v) e o espectro registrado contra dioxano/água na mesma diluição, num espectrofotômetro Beckman DU-70.

3.7.9.2. ESPECTROS NO INFRAVERMELHO.

As amostras foram previamente secas em dessecador com P_2O_5 sob vácuo durante 3 a 4 dias. Foram preparadas pastilhas de KBr contendo 0,5% de lignina compactadas a 10 - 12 kgf / cm² sob vácuo. A seguir foram medidos os espectros na região de 4.000 a 400 cm⁻¹ em um espectrofotômetro FTIR Nicolet 520.

3.7.9.3. ACETILAÇÃO E ESPECTROSCOPIA DE RMN DAS LIGNINAS.

A acetilação foi feita de acordo com o procedimento descrito por Lenz (1968).

Cerca de 1 g de lignina, pesadas com precisão de 0,1 mg, foram dissolvidas em 40 mL de piridina e 40 mL de anidrido acético. A mistura foi borbulhada por 15 min com nitrogênio e o frasco selado. O sistema foi deixado a temperatura ambiente no escuro durante 50 h. Ao término da reação o excesso de anidrido acético foi destruído pela adição de metanol. Os solventes foram evaporados sob pressão reduzida, com o auxílio da formação de azeótropo com tolueno e etanol. Finalmente as amostras foram completamente secas em estufa a vácuo com P_2O_5 .

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

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

4.1. PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DE CANA POR EXPLOSÃO A VAPOR.

4.1.1. ESCALA DE LABORATÓRIO.

O bagaço de cana foi pré-tratado a 165°C, 190°C e 210°C, com tempos de residência entre 5 e 60 minutos. A quantidade de bagaço pré-tratado, determinada gravimetricamente, e a quantidade de bagaço solubilizado, calculado por diferença, são mostradas esquematicamente na figura 19.

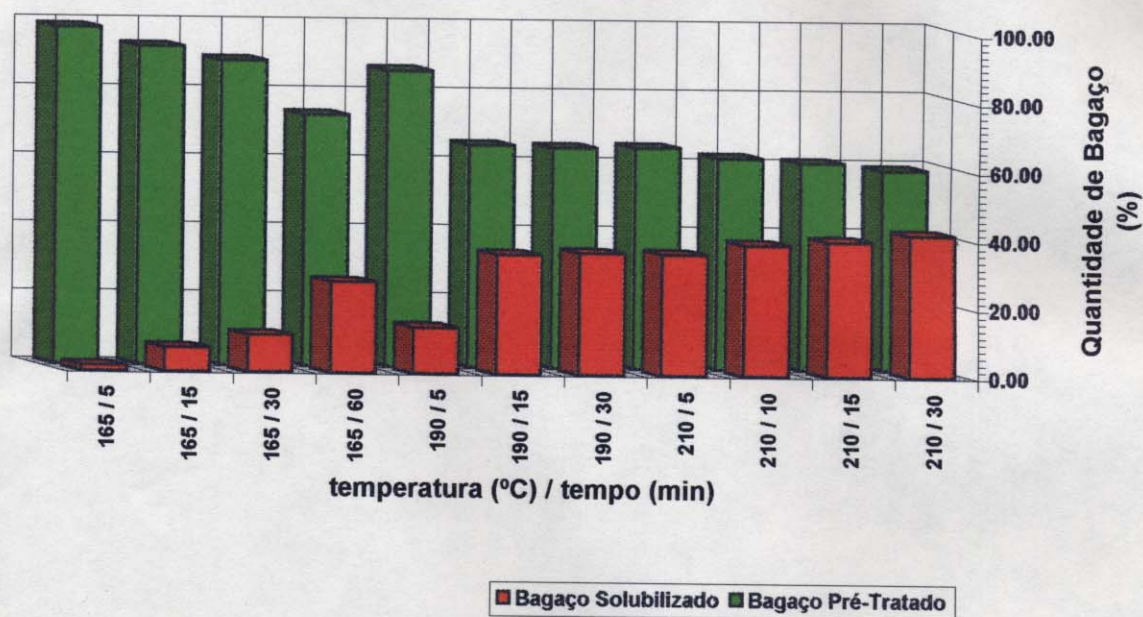


Figura 19. Quantidade recuperada e solubilizada de bagaço de cana após o pré-tratamento por explosão a vapor.

A 165°C o tempo de reação exerceu forte influência sobre a solubilização do bagaço de cana. A quantidade de bagaço pré-tratado decresceu de 98,3% para 73% no intervalo de 5 a 60 min. Essa influência foi ainda observada nos pré-tratamentos a 190°C entre 5 e 15 min. Em condições mais drásticas, a solubilização do bagaço tendeu a um patamar, onde o

aumento do tempo de reação não alterou a quantidade de bagaço pré-tratado. Esse permaneceu praticamente constante na faixa de 64% a 65% (ver pré-tratamentos conduzidos a 190°C, 15 e 30 min; e 210°C, 5 min). Somente em condições muito mais severas, 210°C, é que a influência do tempo voltou a ser observada, porém, de forma pouco pronunciada. Nesses casos, a recuperação do bagaço decresceu de 64,6% para 58,5% com o tempo variando de 5 a 30 min.

Apesar da solubilização do bagaço de cana tender a um patamar, como mostrado na figura 19, a composição do material pré-tratado e do hidrolisado mudaram substancialmente de um pré-tratamento para outro.

A natureza destas mudanças pode ser melhor entendida através dos balanços de massa determinados para cada um dos experimentos (tabelas 1 a 11), bem como pela análise da distribuição dos compostos nos hidrolisados produzidos (tabelas 12 a 15).

O pré-tratamento efetuado nas condições mais amenas (165°C, 5 min), praticamente não alterou a composição do bagaço de cana (tabela 1) e provocou apenas uma pequena solubilização da xilana e da lignina do bagaço, da ordem de 1%. Os oligômeros foram detectados como xilose (tabela 13) após o tratamento do hidrolisado com ácido sulfúrico a 1,05 bar por 15 min, o que também provocou a precipitação de 53% da lignina solubilizada (tabela 15), devido a reações de condensação (McDonough, 1993).

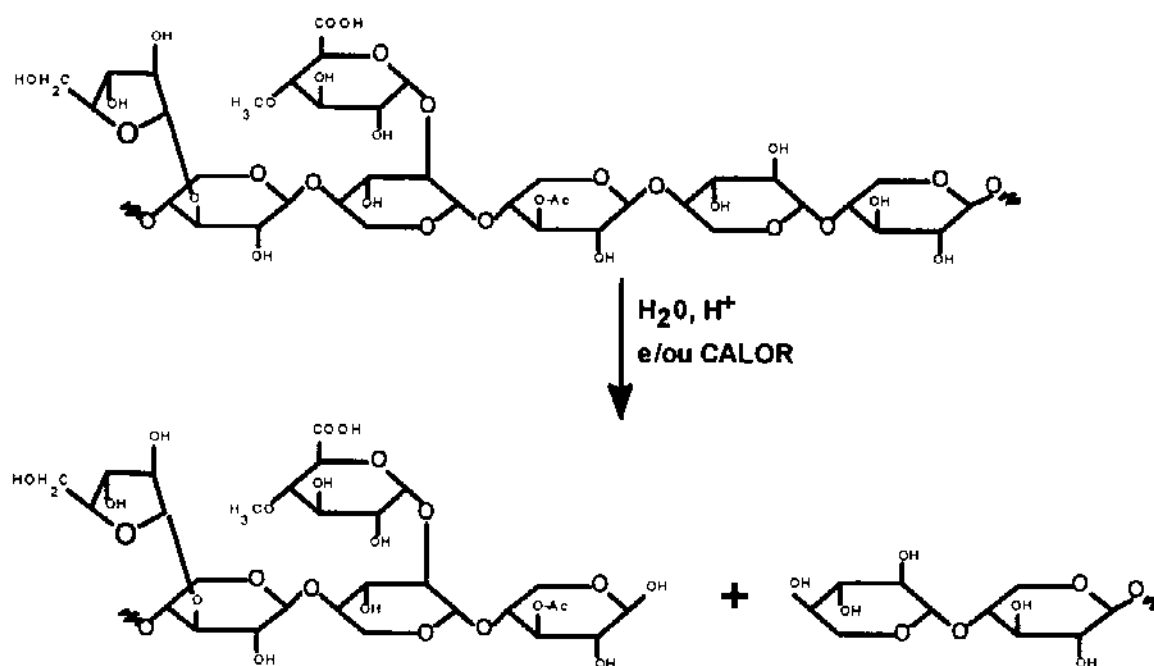
TABELA 1. BALANÇO DE MASSA DO PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DE CANA A 165°C, 5 MIN. QUANTIDADES EXPRESSAS EM RELAÇÃO A 100 G DE BAGAÇO SECO.

	BAGAÇO BRUTO	BAGAÇO PRÉ-TRATADO	MATERIAL SOLUBILIZADO	MATERIAL RECUPERADO
COMPONENTE	(%)	(%)	(%)	(%)
GLUCANA	43 ± 1	43,2 ± 0,5	n.d	43,2 ± 0,5
XILANA	25 ± 1	27,0 ± 0,4	1,3 ± 0,1	28,3 ± 0,5
GRUPOS ACETIL	2,8 ± 0,8	2,9 ± 0,2	n.d	2,9 ± 0,2
LIGNINA TOTAL	23 ± 2	21,9 ± 0,1	1,52 ± 0,07	23,4 ± 0,2
EXTRAÍVEIS	3,53 ± 0,01	n.a	n.a	n.a
CINZAS	1,5 ± 0,4	1,4 ± 0,2	n.a	1,4 ± 0,2
TOTAL	99 ± 2	96 ± 1	2,8 ± 0,2	99 ± 2

n.a = não analisado

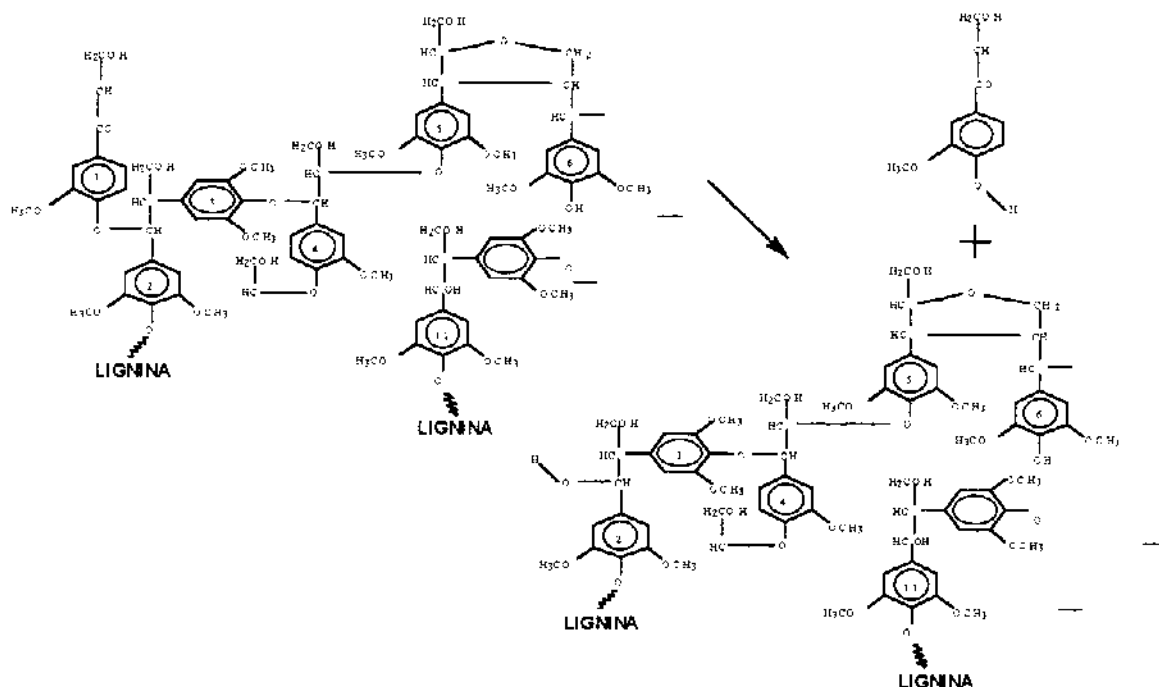
n.d = não detectado

Apesar destas condições praticamente não alterarem a composição do bagaço de cana, elas ocasionaram o início de reações importantes que ocorrem no pré-tratamento de materiais lignocelulósicos por explosão a vapor. A primeira é a hidrólise das polioses a oligômeros de xilose, provocada pela ação da temperatura, que promove a ruptura das ligações β -(1 $\rightarrow$ 4) entre as unidades de xilose da cadeia principal do polímero e a adição de uma molécula de água (Fengel e Wegener, 1989) (equação 18).



equação 18

A segunda é a degradação da lignina, formando compostos de baixa massa molecular, solúveis em meio aquoso. Apesar de não se poder afirmar com precisão a natureza destas reações, é fato conhecido na literatura que condições brandas, com ou sem a presença de ácido acético, são suficientes para clivar as ligações benzil-éter do tipo α -O-4, e preservar as cadeias laterais e as ligações β -O-4, sem provocar reações de condensação (formação de ligações C-C) (Fengel e Wegener, 1989; McDonough, 1993), o que pode explicar a presença de pequenas quantidades de lignina solúvel no hidrolisado deste pré-tratamento. Este tipo de reação está representado genericamente na equação 19.



equação 19

A 165°C, 15 minutos (tabela 2) a solubilização do bagaço aumentou para 11%; 8,3% foram recuperados como compostos identificados pelos métodos de análise empregados e os 2,7% perdidos podem ser atribuídos aos extraíveis apolares solubilizados no processo de explosão a vapor (Lomax *et al.*, 1994). Os compostos identificados no hidrolisado provieram da fração celulósica (0,63%), das polioses (5,3%) e da lignina (2,40%). A celulose foi solubilizada na forma de oligômeros de glicose (tabela 12) e quase todas polioses (4,2%) na forma de oligômeros de xilose (tabela 13),

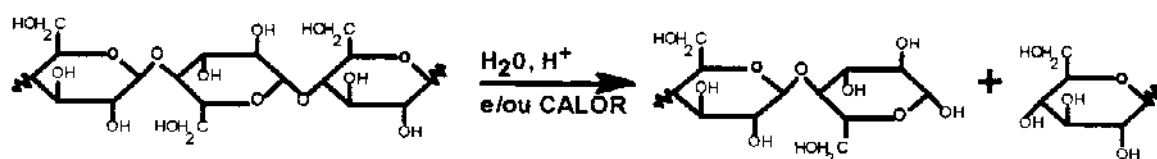
TABELA 2. BALANÇO DE MASSA DO PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DE CANA A 165°C, 15 MIN. QUANTIDADES EXPRESSAS EM RELAÇÃO A 100 G DE BAGAÇO SECO.

COMPONENTE	BAGAÇO BRUTO (%)	BAGAÇO PRÉ-TRATADO (%)	MATERIAL SOLUBILIZADO (%)	TOTAL RECUPERADO (%)
GLUCANA	43 ± 1	42,1 ± 0,7	0,63 ± 0,08	42,7 ± 0,8
XILANA	25 ± 1	22,4 ± 0,7	5,3 ± 0,2	27,7 ± 0,9
GRUPOS ACETIL	2,8 ± 0,8	2,8 ± 0,7	n.d	2,8 ± 0,7
LIGNINA TOTAL	23 ± 2	20,5 ± 0,2	2,40 ± 0,04	22,9 ± 0,2
EXTRAÍVEIS	3,53 ± 0,01	n.a	n.a	n.a
CINZAS	1,5 ± 0,4	1,62 ± 0,07	n.a	1,62 ± 0,07
TOTAL	99 ± 2	89 ± 2	8,3 ± 0,3	98 ± 3

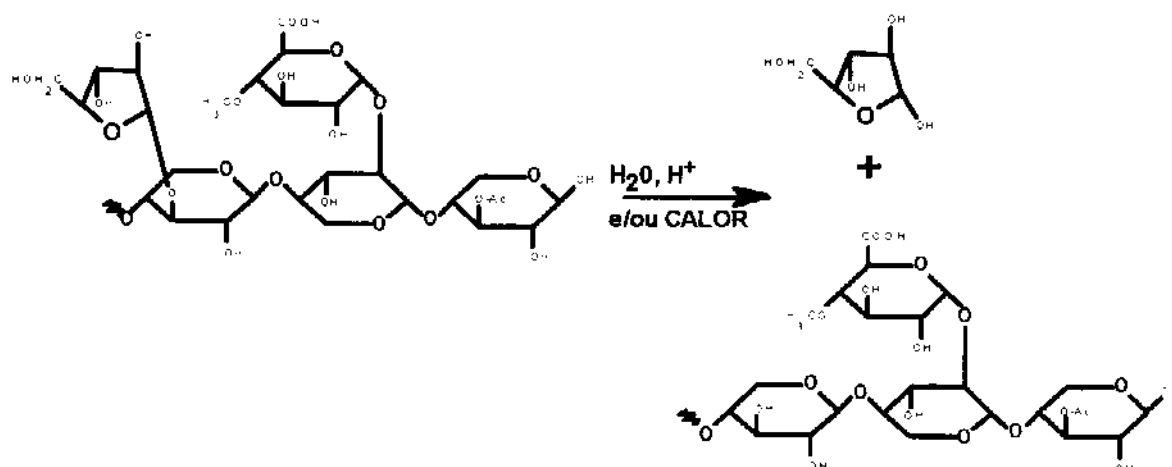
n.a = não analisado

n.d = não detectado

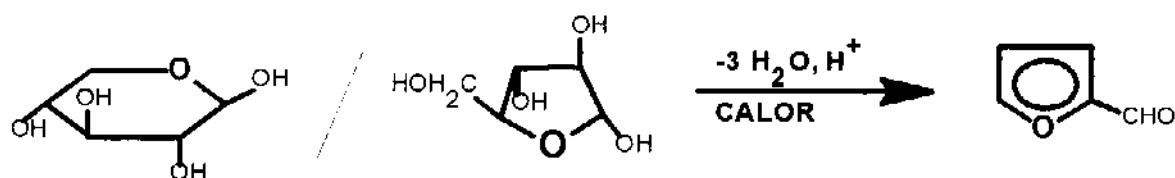
A solubilização da celulose a oligômeros pode ser explicada pela hidrólise da cadeia principal do polímero (equação 20). As polioses solubilizadas como arabinose livre (0,56%) foram provenientes da hidrólise das unidades desse açúcar, ligadas como grupos pendentos à cadeia polimérica principal (equação 21). As pequenas quantidades de furfural podem ser atribuídas às reações de desidratação da arabinose solubilizada (equação 22) e, os 4,2% solubilizados como oligômeros de xilose, à hidrólise da cadeia principal do polímero (equação 18).



equação 20



equação 21



equação 22

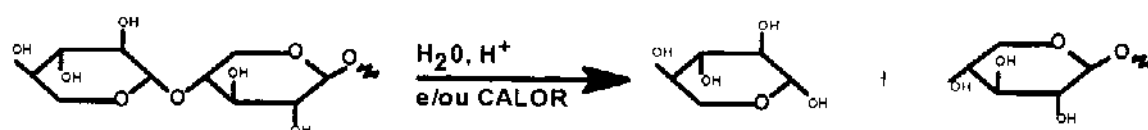
O aumento por mais 15 min no tempo de pré-tratamento (165°C, 30 min; tabela 3) não provocou variações significativas na solubilização do bagaço nem na composição dos compostos identificados, com exceção do aparecimento de xilose livre (equação 23, tabela 13) e da perda de pequenas quantidades de xilana e glucana para compostos não identificados, como também observado por Overend e Chornet (1987) e Heitz *et al.* (1991). Estas considerações são reforçadas pela comparação dos resultados desse com aqueles do pré-tratamento anterior (165°C, 15 minutos; tabela 2). Com o aumento do tempo a quantidade de oligômeros de glicose diminuiu de 0,63% para 0,5%. A quantidade de xilose detectada como compostos conhecidos diminuiu de 5,3% para 4,3% e o furfural detectado em pequenas quantidades deixou de aparecer. O fato do furfural não ter sido detectado no hidrolisado (tabela 13) pode ser atribuído à sua instabilidade nas condições do pré-tratamento, pois sua decomposição aumenta significativamente com o aumento do tempo de reação (equação 24) (Fengel e Wegener, 1989; Heitz *et al.*, 1991). Da mesma forma, o desaparecimento de parte dos oligômeros de glicose pode ser atribuído à decomposição do hidroximetilfurfural (equação 25), que, por sua vez, é formado pela desidratação da glicose (equação 26) proveniente das reações de hidrólise dos oligômeros desse açúcar (equação 27).

TABELA 3. BALANÇO DE MASSA DO PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DE CANA A 165°C, 30 MIN. QUANTIDADES EXPRESSAS EM RELAÇÃO A 100 G DE BAGAÇO SECO.

COMPONENTE	BAGAÇO BRUTO (%)	BAGAÇO PRÉ- TRATADO (%)	MATERIAL SOLUBILIZADO (%)	TOTAL RECUPERADO (%)
GLUCANA	43 ± 1	40,7 ± 0,6	0,5 ± 0,1	41,2 ± 0,6
XILANA	25 ± 1	22,5 ± 0,5	4,3 ± 0,4	26,8 ± 0,9
GRUPOS ACETIL	2,8 ± 0,8	2,5 ± 0,6	n.d	2,5 ± 0,6
LIGNINA TOTAL	23 ± 2	20,2 ± 0,2	2,31 ± 0,07	22,5 ± 0,2
EXTRAÍVEIS	3,53 ± 0,01	n.a	n.a	n.a
CINZAS	1,5 ± 0,4	1,3 ± 0,2	n.a	1,3 ± 0,2
TOTAL	99 ± 2	87 ± 2	7,1 ± 0,6	94 ± 3

n.a = não analisado

n.d = não detectado



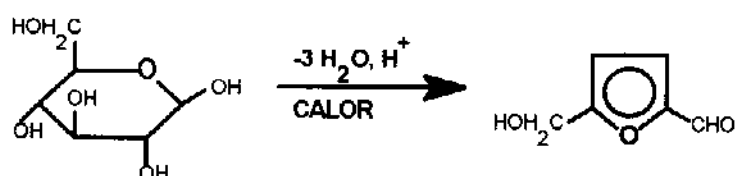
equação 23



equação 24



equação 25



equação 26



equação 27

A 165°C, 60 minutos (tabela 4) houve uma maior solubilização do bagaço (28,7%); 20,2% em compostos identificados e 8,5% em não identificados. Do bagaço solubilizado à compostos identificados no hidrolisado, 1,0% foi proveniente da celulose, 13,9% das polioses, 2,0% dos grupos acetil ligados às polioses e 3,3% da lignina. A celulose foi solubilizada na forma de hidroximetilfurfural (0,03%) e na forma de oligômeros de glicose (1,0%) (tabela 12); as polioses foram determinadas como arabinose livre (0,54%), arabinose ligada à oligômeros (0,5%), xilose (1,32%), furfural (0,46%) e oligômeros de xilose (11,0%) (tabela 13); os grupos acetil foram hidrolisados a ácido acético (0,76%) e parte permaneceu ligada a oligômeros de xilose (1,2%) (tabela 14).

TABELA 4. BALANÇO DE MASSA DO PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DE CANA A 165°C, 60 MIN. QUANTIDADES EXPRESSAS EM RELAÇÃO A 100 G DE BAGAÇO SECO.

COMPONENTE	BAGAÇO BRUTO (%)	BAGAÇO PRÉ- TRATADO (%)	MATERIAL SOLUBILIZADO (%)	TOTAL RECUPERADO (%)
GLUCANA	43 ± 1	39,8 ± 0,8	1,0 ± 0,2	41 ± 1
XILANA	25 ± 1	10,3 ± 0,6	13,9 ± 0,4	24 ± 1
GRUPOS ACETIL	2,8 ± 0,8	1,2 ± 0,2	2,0 ± 0,3	3,2 ± 0,5
LIGNINA TOTAL	23 ± 2	18,6 ± 0,1	3,3 ± 0,1	21,9 ± 0,2
EXTRAÍVEIS	3,53 ± 0,01	n.a	n.a	n.a
CINZAS	1,5 ± 0,4	1,37 ± 0,08	n.a	1,37 ± 0,08
TOTAL	99 ± 2	71 ± 2	20 ± 1	91 ± 3

n.a = não analisado

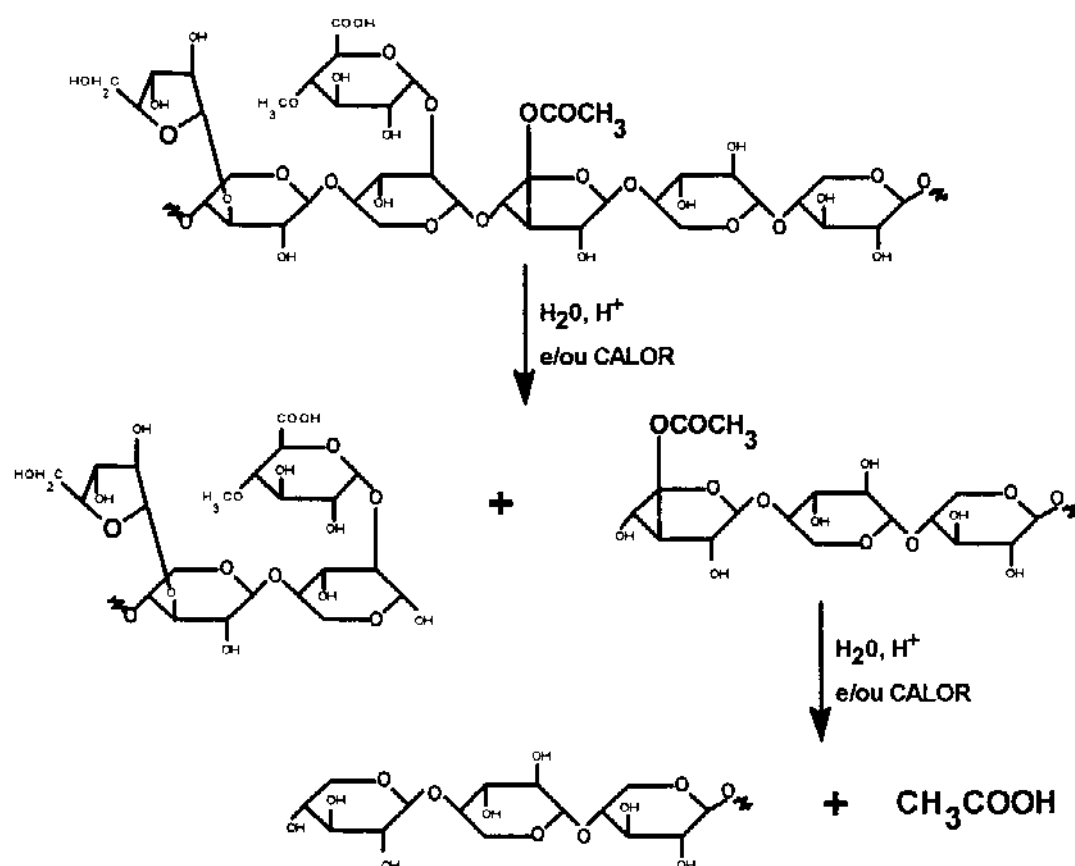
A distribuição dos compostos no hidrolisado mostra que a hidrólise das polioses aumentou drasticamente, em relação aos pré-tratamentos anteriores. Isto pode ser justificado pela presença do ácido acético livre (equação 28), que catalisa as reações de hidrólise das polioses (equações 18, 21, 23). A formação de ácido acético foi favorecida pelo aumento do tempo de reação, que provocou a hidrólise dos grupos acetil (equação 28). O ácido acético livre favoreceu as reações de desidratação de açúcares (equações 22 e 26) e de decomposição do furfural e hidroximetilfurfural (equações 24 e 25), como é mostrado pelo aumento da quantidade de compostos não identificados no hidrolisado e que também são favorecidas, segundo a literatura, pela ação da temperatura e do tempo de reação (Brownell *et al.*, 1986; Brownell e Saddler, 1984; Fengel e Wegener, 1989; Overend e Chornet, 1987).

A 190°C, 5 minutos (tabela 5) a solubilização do bagaço foi de 16%, sem que fosse detectada perda de material para compostos não identificados. Do bagaço solubilizado a compostos identificados no hidrolisado, 0,8% provieram da celulose na forma de oligômeros de glicose (tabela 12); cerca de 9% provieram das polioses com a predominância de oligômeros de xilose (7,7%) (tabela 13); os grupos acetil foram solubilizados como ácido acético livre (0,32%); parte permaneceu ligado aos oligômeros provenientes da fração hemicelulósica (tabela 14); e 4,07% foram solubilizados como fragmentos de lignina (tabela 15).

TABELA 5. BALANÇO DE MASSA DO PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DE CANA A 190°C, 5 MIN. QUANTIDADES EXPRESSAS EM RELAÇÃO A 100 G DE BAGAÇO SECO.

COMPONENTE	BAGAÇO BRUTO (%)	BAGAÇO PRÉ-TRATADO (%)	MATERIAL SOLUBILIZADO (%)	TOTAL RECUPERADO (%)
GLUCANA	43 ± 1	42,2 ± 0,9	0,8 ± 0,1	43 ± 1
XILANA	25 ± 1	18,9 ± 0,7	9,1 ± 0,8	28,0 ± 1,5
GRUPOS ACETIL	2,8 ± 0,8	2,3 ± 0,4	2,0 ± 0,1	4,2 ± 0,5
LIGNINA TOTAL	23 ± 2	20,1 ± 0,1	4,07 ± 0,04	24,2 ± 0,2
EXTRAÍVEIS	3,53 ± 0,01	n.a	n.a	n.a
CINZAS	1,5 ± 0,4	1,57 ± 0,08	n.a	1,47 ± 0,08
TOTAL	99 ± 2	85 ± 2	16 ± 1	101 ± 3

n.a = não analisado



equação 28

Em todos os pré-tratamentos em que os grupos acetil foram hidrolisados a ácido acético, as reações de hidrólise das polioses foram aceleradas (equações 18, 21, 23 e 28). Esses resultados mostraram ainda que a temperatura e o tempo de residência do bagaço no reator não foram suficientes para dar sequência às reações de desidratação de açúcares

(equações 22 e 26) e de decomposição do furfural e do hidroximetilfurfural (equações 23 e 25).

A 190°C, 15 minutos (tabela 6) a solubilização do bagaço foi bastante significativa, atingindo o patamar apresentado na figura 19. Foram identificados cerca de 68% dos compostos hidrolisados e o restante foi perdido como produtos de decomposição. No hidrolisado, 1,5% do bagaço solubilizado provieram da celulose, 16,2% das polioses, 2,1% dos grupos acetil ligados às polioses e 4,6% da lignina. A celulose foi solubilizada como oligômeros de glicose (1,4%) e hidroximetilfurfural (0,05%) (tabela 12). As polioses foram solubilizadas como arabinose livre (0,63%), arabinose ligada a oligômeros ($\leq 0,3\%$), xilose (1,86%), furfural (0,71%) e oligômeros de xilose (12,8%) (tabela 13). Os grupos acetil foram hidrolisados a ácido acético livre (1,1%) e parte permaneceu ligada a oligômeros (1,0%) (tabela 14).

TABELA 6. BALANÇO DE MASSA DO PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DE CANA A 190°C, 15 MIN. QUANTIDADES EXPRESSAS EM RELAÇÃO A 100 G DE BAGAÇO SECO.

COMPONENTE	BAGAÇO BRUTO (%)	BAGAÇO PRÉ- TRATADO (%)	MATERIAL SOLUBILIZADO (%)	TOTAL RECUPERADO (%)
GLUCANA	43 $\pm$ 1	37,0 $\pm$ 0,7	1,5 $\pm$ 0,2	38,4 $\pm$ 0,9
XILANA	25 $\pm$ 1	6,8 $\pm$ 0,2	16,2 $\pm$ 0,6	23,0 $\pm$ 0,8
GRUPOS ACETIL	2,8 $\pm$ 0,8	0,33 $\pm$ 0,05	2,1 $\pm$ 0,5	2,4 $\pm$ 0,6
LIGNINA TOTAL	23 $\pm$ 2	18,30 $\pm$ 0,04	4,6 $\pm$ 0,2	22,9 $\pm$ 0,2
EXTRAÍVEIS	3,53 $\pm$ 0,01	n.a	n.a	n.a
CINZAS	1,5 $\pm$ 0,4	1,54 $\pm$ 0,08	n.a	1,54 $\pm$ 0,08
TOTAL	99 $\pm$ 2	64 $\pm$ 1	24 $\pm$ 2	88 $\pm$ 3

n.a = não analisado

Nestas condições cerca de 73% das polioses e 88% dos grupos acetil iniciais foram hidrolisados. Foram acentuadas as reações de hidrólise da celulose (14% das glucanas iniciais) (equação 20), seguida de decomposição da mesma (cerca de 10%) (equações 25 e 26). Aproximadamente 20% da lignina inicial foi solubilizada, o que significou uma deslignificação mais acentuada em relação aos pré-tratamentos anteriores. Solubilização de lignina da mesma ordem foi observada no pré-tratamento de álamo em condições semelhantes (Thring *et al.*, 1993). A recuperação de compostos derivados das polioses no hidrolisado em compostos de interesse como furfural (equação 22), xilose e seus oligômeros (equação 23) cresceu

substancialmente, com perdas de apenas 8% da xilana inicial para compostos não identificados (equação 24).

A 190°C, 30 min (tabela 7) o bagaço sofreu a mesma a solubilização observada no experimento anterior. A quantidade de bagaço hidrolisado à compostos conhecidos diminuiu para 20%, ao passo que a de compostos não identificados aumentou para 16%.

TABELA 7. BALANÇO DE MASSA DO PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DE CANA A 190°C, 30 MIN. QUANTIDADES EXPRESSAS EM RELAÇÃO A 100 G DE BAGAÇO SECO.

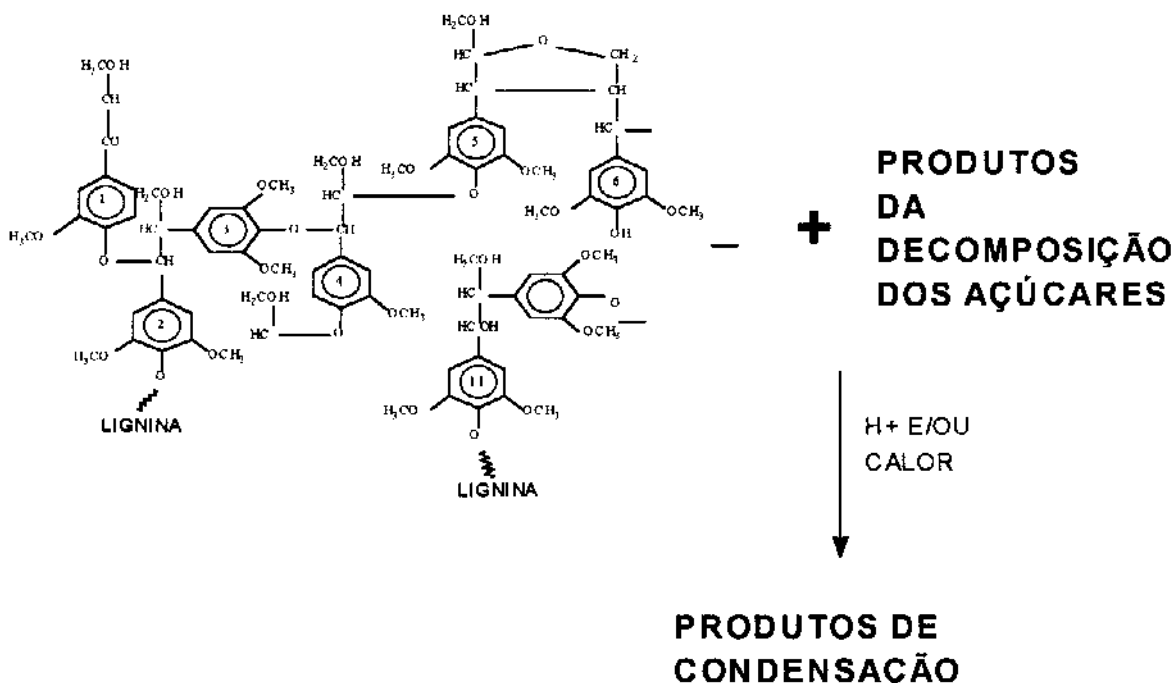
COMPONENTE	BAGAÇO BRUTO (%)	BAGAÇO PRÉ- TRATADO (%)	MATERIAL SOLUBILIZADO (%)	TOTAL RECUPERADO (%)
GLUCANA	43 ± 1	38 ± 1	1,75 ± 0,06	40 ± 1
XILANA	25 ± 1	4,2 ± 0,3	13,8 ± 0,5	18,0 ± 0,8
GRUPOS ACETIL	2,8 ± 0,8	n.d	2,7 ± 0,2	2,7 ± 0,2
LIGNINA TOTAL	23 ± 2	20,6 ± 0,3	1,4 ± 0,4	22,0 ± 0,7
EXTRAÍVEIS	3,53 ± 0,01	n.a	n.a	n.a
CINZAS	1,5 ± 0,4	1,56 ± 0,04	n.a	1,56 ± 0,04
TOTAL	99 ± 2	64 ± 2	20 ± 1	84 ± 3

n.a = não analisado

n.d = não detectado

Os resultados mostraram que o acréscimo de 15 min no tempo de pré-tratamento favoreceu as reações de decomposição do furfural e do hidroximetilfurfural (equações 24 e 25), em relação às reações de hidrólise das polioses (equações 18, 21, 23 e 28) e da celulose (equações 20 e 27). A análise do bagaço pré-tratado mostrou que houve hidrólise total dos grupos acetil (equação 28) e que as polioses diminuíram para 4,2%. Houve ainda uma diminuição na solubilização da lignina e um aumento da lignina Klason no bagaço pré-tratado, sem alteração no total recuperado. Esses dados sugerem uma transferência da massa de lignina do hidrolisado para o bagaço, o que pode ser atribuído ao início de reações de condensação da lignina com os produtos de decomposição dos açúcares (equação 28) (Overend e Chornet, 1987; Heitz *et al.*, 1991; Lomax *et al.*, 1994). É interessante notar que nos experimentos precedentes foi observado o aumento da quantidade de lignina solubilizada, em função do aumento da temperatura e do tempo de reação e que essa tendência foi interrompida nesse experimento. Essa mudança pode ser interpretada em função da formação de produtos de condensação de alto peso molecular, insolúveis no meio reacional. Além disto, observou-se uma

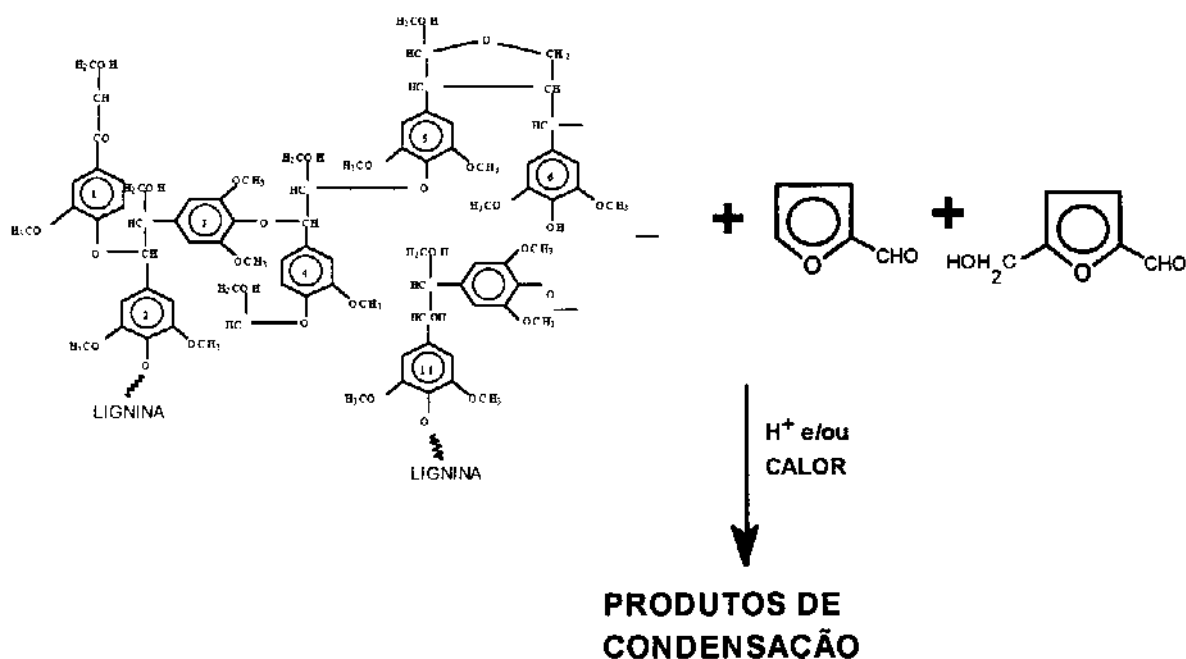
redução da ordem de 10 vezes na quantidade da lignina precipitada no hidrolisado depois da pós-hidrólise dessa fração com H_2SO_4 72% (tabela 15), o que indica que a lignina sofreu condensação (Lomax *et al.*, 1994).



equação 29

A 210°C, 5 minutos (tabela 8) foram obtidos resultados muito semelhantes aos do pré-tratamento a 190°C, 15 min. A quantidade de bagaço pré-tratado recuperado e a distribuição dos compostos no hidrolisado foram praticamente as mesmas, como pode ser visto comparando-se as tabelas 6 e 8. Entretanto, o aumento da temperatura associado à diminuição do tempo de reação provocou uma maior hidrólise das polioses, produzindo um bagaço com apenas 3% de xilana e sem grupos acetil. Uma análise mais criteriosa da quantidade dos produtos não identificados mostra que a perda de xilana, em relação a sua massa inicial, cresceu de 8% para 25%, indicando que esta mudança de condições favoreceu as reações de formação e de decomposição do furfural (equações 22 e 24). Também notou-se, pela primeira vez, um aumento na massa total de lignina recuperada, 1,5% acima da quantidade presente no bagaço de cana inicial; (tabela 8), o que pode indicar o início de reações de condensação da lignina com os produtos de decomposição dos

açúcares (equação 29) ou até diretamente com o furfural e o hidroximetilfurfural, como descrito na literatura (Goring, 1971) (equação 30).



equação 30

TABELA 8. BALANÇO DE MASSA DO PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DE CANA A 210°C, 5 MIN. QUANTIDADES EXPRESSAS EM RELAÇÃO A 100 G DE BAGAÇO SECO.

COMPONENTE	BAGAÇO BRUTO (%)	BAGAÇO PRÉ- TRATADO (%)	MATERIAL SOLUBILIZADO (%)	TOTAL RECUPERADO (%)
GLUCANA	43 ± 1	40,0 ± 0,8	1,38 ± 0,07	41,4 ± 0,8
XILANA	25 ± 1	3,0 ± 0,1	15,8 ± 0,4	18,8 ± 0,5
GRUPOS ACETIL	2,8 ± 0,8	n.d	2,5 ± 0,5	2,5 ± 0,5
LIGNINA TOTAL	23 ± 2	18,9 ± 0,2	5,7 ± 0,3	24,6 ± 0,5
EXTRAÍVEIS	3,53 ± 0,01	n.a	n.a	n.a
CINZAS	1,5 ± 0,4	1,3 ± 0,1	n.a	1,3 ± 0,1
TOTAL	99 ± 2	63 ± 1	25 ± 1	89 ± 2

n.a = não analisado

n.d = não detectado

A 210°C, 10 minutos (tabela 9) a solubilização do bagaço foi de 39,9%; 19,7% em compostos identificados e 20% em não identificados. O aumento no tempo de pré-tratamento acelerou significativamente a velocidade das reações de hidrólise da celulose (equações 20 e 27) e das polioses (equações 18, 21, 23 e 28). Nestas condições somente 7,2% das polioses iniciais permaneceram no bagaço. As reações de hidrólise das polioses foram aceleradas, bem como, e em maior intensidade, as reações de decomposição dos produtos formados

para compostos não identificados (equações 24 e 25). Isto pode ser visto pela ausência de oligômeros contendo arabinose (tabela 13), pela diminuição da quantidade de oligômeros de xilose no hidrolisado e pelas perdas para compostos não identificados (ver tabelas 8 e 9). As perdas em celulose, relativas à sua massa inicial, passaram de 3,7% para 10% e em polioses de 25% para 48%, o que mostra a influência do tempo de reação no pré-tratamento de materiais lignocelulósicos à temperaturas elevadas. Por outro lado, o aumento de tempo parece não acelerar de modo significativo as reações de condensação da lignina com os compostos presentes no meio reacional (equações 29 e 30). Neste caso a quantidade de lignina recuperada permaneceu praticamente constante (24% da massa do bagaço).

TABELA 9. BALANÇO DE MASSA DO PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DE CANA A 210°C, 10 MIN. QUANTIDADES EXPRESSAS EM RELAÇÃO A 100 G DE BAGAÇO SECO.

COMPONENTE	BAGAÇO BRUTO (%)	BAGAÇO PRÉ- TRATADO (%)	MATERIAL SOLUBILIZADO (%)	TOTAL RECUPERADO (%)
GLUCANA	43 ± 1	37,2 ± 0,7	1,54 ± 0,02	38,8 ± 0,7
XILANA	25 ± 1	1,8 ± 0,3	11,1 ± 0,2	13,0 ± 0,5
GRUPOS ACETIL	2,8 ± 0,8	n.d	2,75 ± 0,07	2,75 ± 0,07
LIGNINA TOTAL	23 ± 2	19,8 ± 0,1	4,3 ± 0,3	24,1 ± 0,4
EXTRAÍVEIS	3,53 ± 0,01	n.a	n.a	n.a
CINZAS	1,5 ± 0,4	1,26 ± 0,08	n.a	1,26 ± 0,08
TOTAL	99 ± 2	60 ± 1	19,7 ± 0,6	80 ± 2

n.a = não analisado

n.d = não detectado

A 210°C, 15 minutos (tabela 10) a solubilização do bagaço foi de 42%, dos quais 67% foram perdidos para compostos não identificados. Houve um aumento na remoção da celulose e das polioses, cujas quantidades no bagaço pré-tratado foram de 77% e 2,8% das respectivas frações originais. Também as reações de degradação dos produtos formados foram fortemente favorecidas. As quantidades de oligômeros de glicose (1,36%) e de hidroximetilfurfural (0,51%) no hidrolisado mantiveram-se baixas, acompanhando a mesma tendência observada nos outros pré-tratamentos à mesma temperatura e com tempos de residência menores (tabela 12). A quantidade de oligômeros de xilose caiu para 3,7% e o furfural manteve-se em 3,16% (tabela 13). Paralelamente, a degradação da celulose e das polioses para compostos não identificados cresceu drasticamente, representando 19% e 70% das massas iniciais desses polímeros, respectivamente. Pela primeira

vez, observou-se a perda de ácido acético (25%), que provavelmente passou a participar das reações de condensação da lignina (equação 31). Nestas condições, estas reações passaram a ser mais favorecidas, como mostra a quantidade de lignina recuperada. O balanço de massa mostrou um acréscimo de 17,4% na massa de lignina ao final do processo. Os dados obtidos permitem-nos, também, afirmar que as reações de condensação da lignina com os compostos presentes no meio reacional evoluíram para a formação de polímeros de alto peso molecular insolúveis no hidrolisado. Isto pode ser visto através da quantidade de bagaço pré-tratado (tabela 10), cuja massa de lignina (23,3%) supera a quantidade inicial da mesma no bagaço de cana sem tratamento (23%).

TABELA 10. BALANÇO DE MASSA DO PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DE CANA A 210°C, 15 MIN. QUANTIDADES EXPRESSAS EM RELAÇÃO A 100 G DE BAGAÇO SECO.

COMPONENTE	BAGAÇO BRUTO (%)	BAGAÇO PRÉ- TRATADO (%)	MATERIAL SOLUBILIZADO (%)	TOTAL RECUPERADO (%)
GLUCANA	43 ± 1	32,9 ± 0,8	1,88 ± 0,07	34,8 ± 0,9
XILANA	25 ± 1	0,72 ± 0,09	6,9 ± 0,2	7,6 ± 0,2
GRUPOS ACETIL	2,8 ± 0,8	n.d	2,1 ± 0,4	2,1 ± 0,4
LIGNINA TOTAL	23 ± 2	23,3 ± 0,7	3,4 ± 0,5	27 ± 1
EXTRAÍVEIS	3,53 ± 0,01	n.a	n.a	n.a
CINZAS	1,5 ± 0,4	1,4 ± 0,3	n.a	1,4 ± 0,3
TOTAL	99 ± 2	58 ± 2	14 ± 1	73 ± 3

n.a = não analisado

n.d = não detectado

A 210°C, 30 minutos (tabela 11) a solubilização do bagaço foi a maior obtida nestes experimentos (42,9%). No entanto, deste total, somente 34,5% foram compostos conhecidos, sendo o restante perdido para compostos não identificados. Esta foi a condição mais drástica empregada no tratamento do bagaço de cana por explosão a vapor, que foi suficiente para hidrolisar e decompor cerca de 43% da celulose contida no bagaço original e, praticamente, toda a fração hemicelulósica. As reações que aqui ocorreram são as mesmas descritas no pré-tratamento anterior, só que em maior intensidade. A composição do hidrolisado, em termos dos compostos detectados pelos métodos de análise empregados, foi praticamente idêntica à obtida a 210°C, 15min. A maior diferença foi o aumento das perdas de bagaço através das reações de decomposição dos derivados da celulose (16%) e das polioses (19%), além dos grupos acetil (1,2%), que corresponderam a cerca de

38%, 76% e 42% dos respectivos compostos de origem. Observou-se em maior intensidade a incorporação de grande parte destes mesmos compostos na lignina, que passou a ser detectada em quantidade 59% superior àquela presente no bagaço inicial. As reações de condensação produziram compostos insolúveis que foram determinados como lignina Klason no bagaço pré-tratado. Isto pode ser visto na tabela 11, onde a porcentagem de lignina foi de 30,9%.

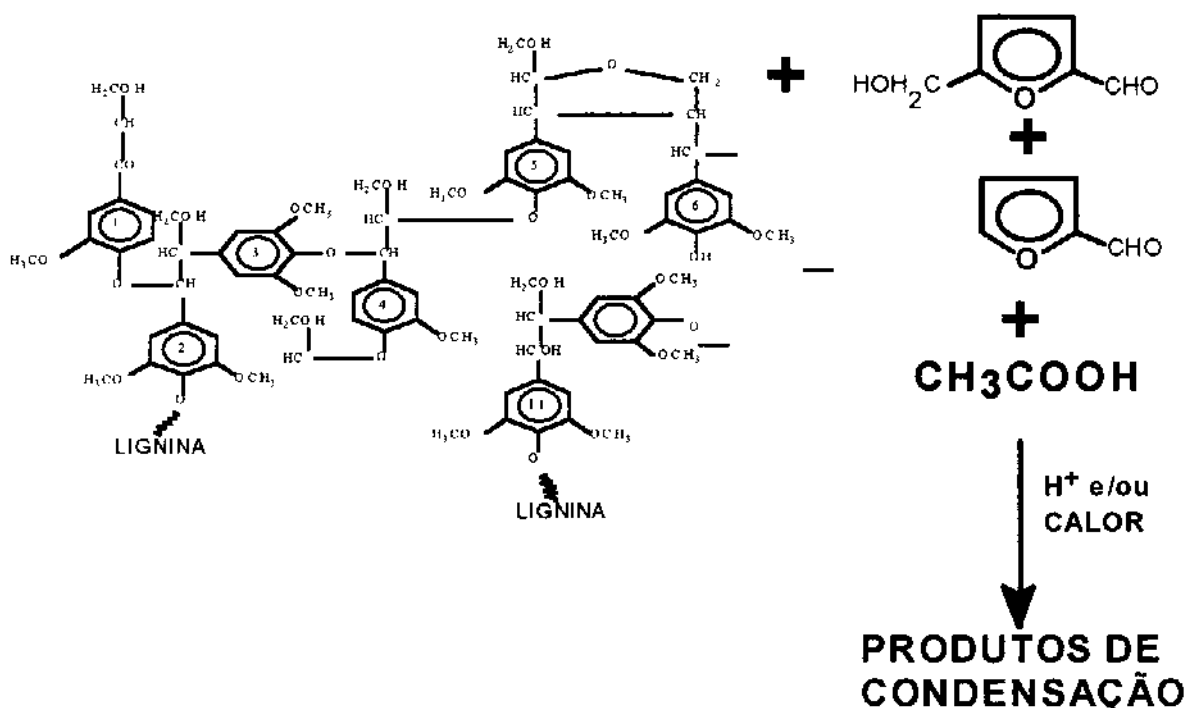


TABELA 11. BALANÇO DE MASSA DO PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DE CANA A 210°C, 30 MIN. QUANTIDADES EXPRESSAS EM RELAÇÃO A 100 G DE BAGAÇO SECO.

COMPONENTE	BAGAÇO BRUTO (%)	BAGAÇO PRÉ-TRATADO (%)	MATERIAL SOLUBILIZADO (%)	TOTAL RECUPERADO (%)
GLUCANA	43 ± 1	24,6 ± 0,4	2,04 ± 0,06	26,6 ± 0,5
XILANA	25 ± 1	0,40 ± 0,01	5,56 ± 0,07	5,95 ± 0,07
GRUPOS ACETIL	2,8 ± 0,8	n.d	1,6 ± 0,1	1,6 ± 0,1
LIGNINA TOTAL	23 ± 2	30,9 ± 0,2	5,6 ± 0,2	36,5 ± 0,4
EXTRAÍVEIS	3,53 ± 0,01	n.a	n.a	n.a
CINZAS	1,5 ± 0,4	1,23 ± 0,09	n.a	1,23 ± 0,09
TOTAL	99 ± 2	57,1 ± 0,7	14,8 ± 0,4	72 ± 1

n.a = não analisado

n.d = não detectado

TABELA 12. DISTRIBUIÇÃO DAS GLUCANAS NOS HIDROLISADOS DO BAGAÇO DE CANA. QUANTIDADES EXPRESSAS EM RELAÇÃO A 100 G DE BAGAÇO SECO.

TEMPERATURA	TEMPO	GLICOSE	OLIGÔMEROS	HIDROXIMETIL-FURFURAL	TOTAL
(°C)	(min)	(%)	(%)	(%)	(%)
165	5	n.d	n.d	n.d	n.d
165	15	n.d	0,63 ± 0,08	n.d	0,63 ± 0,08
165	30	n.d	0,5 ± 0,1	n.d	0,5 ± 0,1
165	60	n.d	1,0 ± 0,2	0,03 ± 0,01	1,0 ± 0,2
190	5	n.d	0,8 ± 0,1	n.d	0,8 ± 0,1
190	15	n.d	1,4 ± 0,2	0,05 ± 0,01	1,5 ± 0,2
190	30	0,30 ± 0,06	1,2 ± 0,1	0,20 ± 0,01	1,7 ± 0,2
210	5	n.a	1,30 ± 0,08*	0,08 ± 0,01	1,38 ± 0,08
210	10	n.a	1,29 ± 0,01*	0,25 ± 0,01	1,54 ± 0,02
210	15	n.a	1,36 ± 0,07*	0,51 ± 0,01	1,88 ± 0,08
210	30	n.a	1,12 ± 0,07*	0,92 ± 0,01	2,04 ± 0,08

n.a = não analisado

n.d = não detectado

(*) = glicose livre e seus oligômeros.

TABELA 13. DISTRIBUIÇÃO DAS XILANAS NOS HIDROLISADOS DO BAGAÇO DE CANA. QUANTIDADES EXPRESSAS EM RELAÇÃO A 100 G DE BAGAÇO SECO.

TEMPERATURA	TEMPO	XILOSE	OLIGÔMEROS DE XILOSE	ARABINOSE	ARABINOSE LIGADA AOS OLIGÔMEROS	FURFURAL	TOTAL
(°C)	(min)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
165	5	n.d	1,3 ± 0,1	n.d	n.d	n.d	1,3 ± 0,1
165	15	n.d	4,2 ± 0,1	0,56 ± 0,01	0,5 ± 0,2	≤ 0,01	5,3 ± 0,2
165	30	0,21 ± 0,01	3,2 ± 0,3	0,54 ± 0,01	≤ 0,3	n.d	4,3 ± 0,4
165	60	1,32 ± 0,04	11,0 ± 0,4	0,54 ± 0,04	0,5 ± 0,2	0,46 ± 0,01	13,9 ± 0,4
190	5	0,24 ± 0,02	7,7 ± 0,7	0,51 ± 0,08	0,9 ± 0,4	≤ 0,01	9,1 ± 0,8
190	15	1,86 ± 0,06	12,8 ± 0,6	0,63 ± 0,08	≤ 0,3	0,71 ± 0,01	16,2 ± 0,6
190	30	4,7 ± 0,2	5,5 ± 0,8	0,41 ± 0,06	0,2 ± 0,1	2,96 ± 0,09	13,8 ± 0,5
210	5	n.a	14,8 ± 0,4*	n.a	0,35 ± 0,01*	0,62 ± 0,01	15,8 ± 0,4
210	10	n.a	8,2 ± 0,2*	n.a	n.d	2,94 ± 0,01	11,1 ± 0,2
210	15	n.a	3,7 ± 0,2*	n.a	n.d	3,16 ± 0,04	6,9 ± 0,2
210	30	n.a	2,86 ± 0,09*	n.a	n.d	2,70 ± 0,02	5,56 ± 0,07

n.a = não analisado

n.d = não detectado

(*) = unidades monoméricas livres e seus oligômeros.

TABELA 14. DISTRIBUIÇÃO DOS GRUPOS ACETIL NOS HIDROLISADOS DO BAGAÇO DE CANA. QUANTIDADES EXPRESSAS EM RELAÇÃO A 100 G DE BAGAÇO SECO.

TEMPERATURA	TEMPO	ÁCIDO ACÉTICO	GRUPOS ACETIL LIGADOS A OLIGÔMEROS	TOTAL
(°C)	(min)	(%)	(%)	(%)
165	5	n.d	n.d	n.d
165	15	n.d	n.d	n.d
165	30	n.d	n.d	n.d
165	60	0,76 ± 0,02	1,2 ± 0,3	2,0 ± 0,3
190	5	0,32 ± 0,02	1,6 ± 0,1	2,0 ± 0,1
190	15	1,1 ± 0,2	1,0 ± 0,7	2,1 ± 0,9
190	30	1,73 ± 0,05	1,0 ± 0,2	2,7 ± 0,3
210	5	n.a	n.a	2,5 ± 0,5*
210	10	n.a	n.a	2,75 ± 0,07*
210	15	n.a	n.a	2,1 ± 0,4*
210	30	n.a	n.a	1,6 ± 0,1*

n.a = não analisado

n.d = não detectado

(*) = ácido acético livre e grupos acetil ligados a oligômeros.

TABELA 15. DISTRIBUIÇÃO DA LIGNINA NOS HIDROLISADOS DO BAGAÇO DE CANA. QUANTIDADES EXPRESSAS EM RELAÇÃO A 100 G DE BAGAÇO SECO.

TEMPERATURA (°C)	TEMPO (min)	LIGNINA SOLÚVEL NO HIDROLISADO ANTES DA PÓS-HIDRÓLISE (%)	LIGNINA SOLÚVEL NO HIDROLISADO DEPOIS DA PÓS-HIDRÓLISE (%)	LIGNINA INSOLÚVEL NO HIDROLISADO DEPOIS DA PÓS-HIDRÓLISE (%)
165	5	1,52 ± 0,07	0,72 ± 0,05	0,80 ± 0,05
165	15	2,40 ± 0,04	1,04 ± 0,03	1,36 ± 0,03
165	30	2,31 ± 0,07	1,03 ± 0,05	1,28 ± 0,05
165	60	3,3 ± 0,1	1,27 ± 0,08	2,1 ± 0,1
190	5	4,07 ± 0,04	2,02 ± 0,03	2,05 ± 0,03
190	15	4,6 ± 0,2	1,7 ± 0,1	3,0 ± 0,1
190	30	1,4 ± 0,4	1,2 ± 0,2	≤0,3
210	5	5,7 ± 0,3	3,7 ± 0,2	2,0 ± 0,2
210	10	4,3 ± 0,3	4,9 ± 0,2	n.d
210	15	3,4 ± 0,5	4,2 ± 0,3	n.d
210	30	5,6 ± 0,2	4,41 ± 0,08	1,2 ± 0,2

n.d = não detectado

A influência do tempo e da temperatura sobre cada um dos constituintes do bagaço de cana pode ser vista nos próximos gráficos.

Na figura 20 estão plotadas as percentagens de glucana em cada uma das frações obtidas após o pré-tratamento, em função da temperatura e do tempo de processamento do bagaço de cana. Os resultados mostram que a quantidade de glucana recuperada como oligômeros de glicose foi muito baixa e permaneceu praticamente constante, independentemente das condições de reação. A fração de celulose hidrolisada a compostos não identificados só foi significativa a 165°C, 30 e 60 min e em pré-tratamentos mais drásticos do que aquele efetuado a 190°C, 5 min. Em condições mais severas (210°C; 10, 15 ou 30 min) a decomposição da celulose foi bastante acentuada o que conseqüentemente torna o processo pouco atrativo para os propósitos deste trabalho.

A distribuição dos derivados de celulose nos hidrolisados produzidos nas diferentes condições de reação é mostrada na figura 21. Os resultados mostraram que glicose livre só foi observada em quantidades significativas a 190°C, 30 min. Entretanto, em condições mais amenas o hidroximetilfurfural já era observado, juntamente com quantidades apreciáveis de oligômeros de glicose, indicando que a reação de desidratação da celulose para hidroximetilfurfural (equação 23) é mais rápida do que a hidrólise dos oligômeros a glicose. Podemos ainda verificar que, a 210°C, a glicose é menos

estável do que o hidroximetilfurfural ou que esse último é produzido pela desidratação direta das unidades de açúcar terminais dos oligômeros de glicose.

A comparação dos resultados apresentados nas figuras 20 e 21 mostra que o aumento das concentrações de hidroximetilfurfural e das glucanas perdidas para compostos não identificados apresenta o mesmo perfil.

As porcentagens de xilana no bagaço pré-tratado, dos derivados das polioses no hidrolisado e da fração decomposta para compostos não identificados são apresentadas na figura 22, em função das diferentes temperaturas e tempos de reação.

A 165°C observamos que a quantidade de xilana no bagaço pré-tratado diminuiu pouco quando o tempo de reação foi aumentado de 5 para 30 min. Somente com 60 min uma quantidade significativa das polioses foi solubilizada. A partir de 190°C a quantidade de xilana no bagaço pré-tratado diminuiu continuamente até atingir o valor de 0,40% a 210°C, 30 min. A 190°C, 15 min, a quantidade de xilana solubilizada para compostos conhecidos atingiu o valor máximo (16,2%), enquanto a quantidade de derivados das polioses transformadas em compostos desconhecidos foi de apenas 2%. Por este motivo, dentre as condições estudadas, consideramos esta a melhor condição de pré-tratamento para o bagaço de cana. Em condições mais drásticas, a quantidade de material perdido para compostos não identificados cresceu substancialmente, tornando o processo inviável do ponto de vista da recuperação das polioses como compostos de interesse industrial como o furfural, a xilose e seus oligômeros.

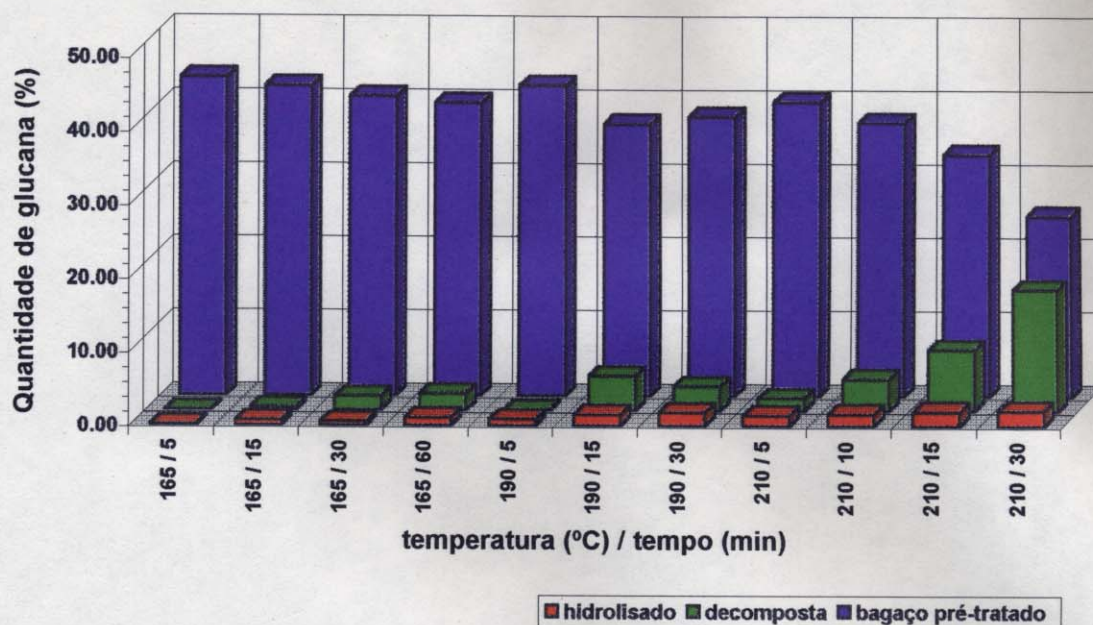


Figura 20. Balanço de massa das glucanas em função das condições de pré-tratamento.

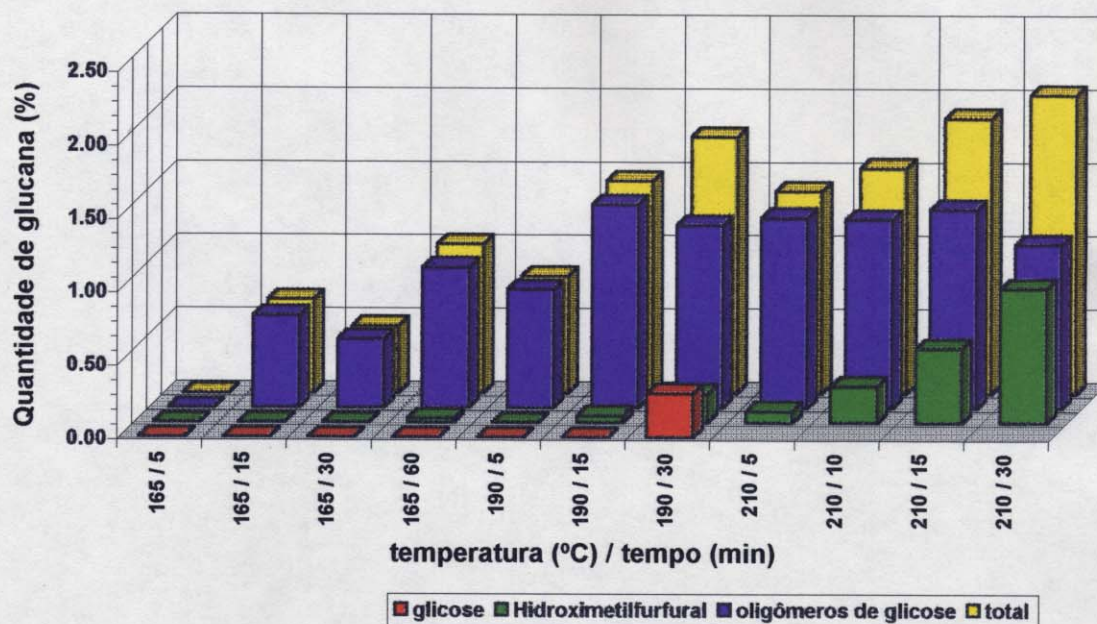


Figura 21. Balanço de massa dos derivados de glucana no hidrolisado em função das condições de pré-tratamento.

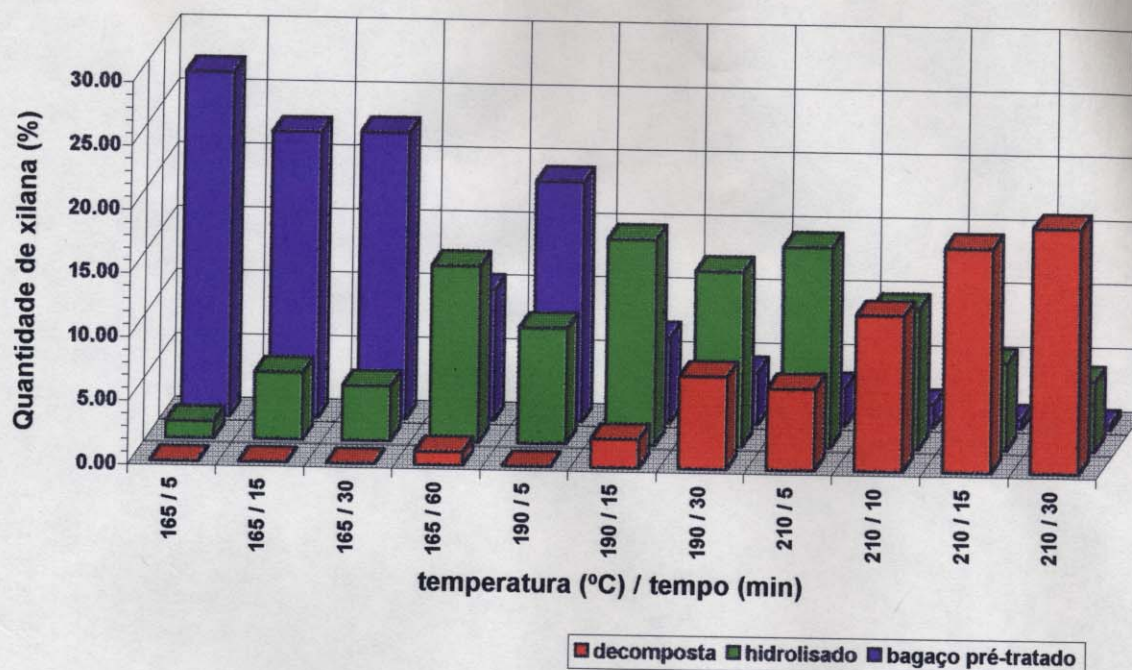


Figura 22. Balanço de massa das xilanas em função das condições de pré-tratamento.

A distribuição dos derivados das poliooses determinados no hidrolisado é apresentada na figura 23 em função das diferentes condições de pré-tratamento.

A análise dos compostos identificados no hidrolisado mostra que até 210°C, 10 min, os oligômeros de xilose foram os principais compostos presentes e em condições mais drásticas passou a prevalecer o furfural. Os dados apresentados neste gráfico reforçam a nossa hipótese de que 190°C, 15 min é a melhor condição de pré-tratamento para o bagaço de cana, porém a 210°C, 5 min são também formados produtos de interesse em alta porcentagem. A diminuição da quantidade total dos derivados de xilana a 210°C, provocada pelo aumento do tempo de reação pode ser explicada pela condensação desses derivados com a lignina. Isso justifica a maior quantidade de lignina determinada no bagaço pré-tratado do que no bagaço bruto (tabelas 9, 10 e 11).

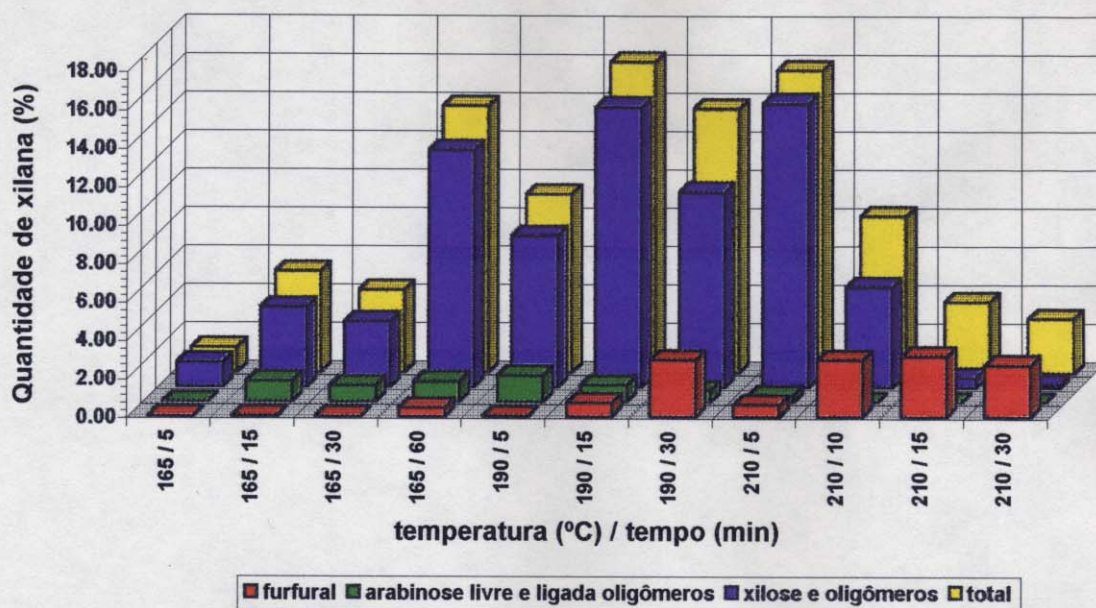


Figura 23. Balanço de massa dos derivados de xilana no hidrolisado em função das condições de pré-tratamento.

As porcentagens de grupos acetil no bagaço pré-tratado, no hidrolisado e perdidos como compostos não identificados são mostradas na figura 24, em função das diferentes condições de reação. Os resultados mostram que a partir de 190°C, 30 min todos os grupos acetil do bagaço foram hidrolisados e que a partir de 210°C passam a ser consumidos em reações secundárias do processo, possivelmente nas reações de condensação da lignina com os compostos presentes no meio reacional.

Outro aspecto interessante do ponto de vista dos grupos acetil é a evolução do ácido acético livre nos hidrolisados (figura 25). Pode ser observado nos tratamentos a 190°C, que a concentração deste ácido aumentou acentuadamente com o tempo de reação. Vale lembrar que o ácido acético catalisa as reações de hidrólise dos polissacarídeos e pode também desempenhar papel importante nas reações de condensação da lignina, uma vez que estas reações foram observadas principalmente depois que este composto passou a ser detectado na forma livre. A 210°C o ácido acético foi rapidamente consumido na formação de oligômeros acetilados.

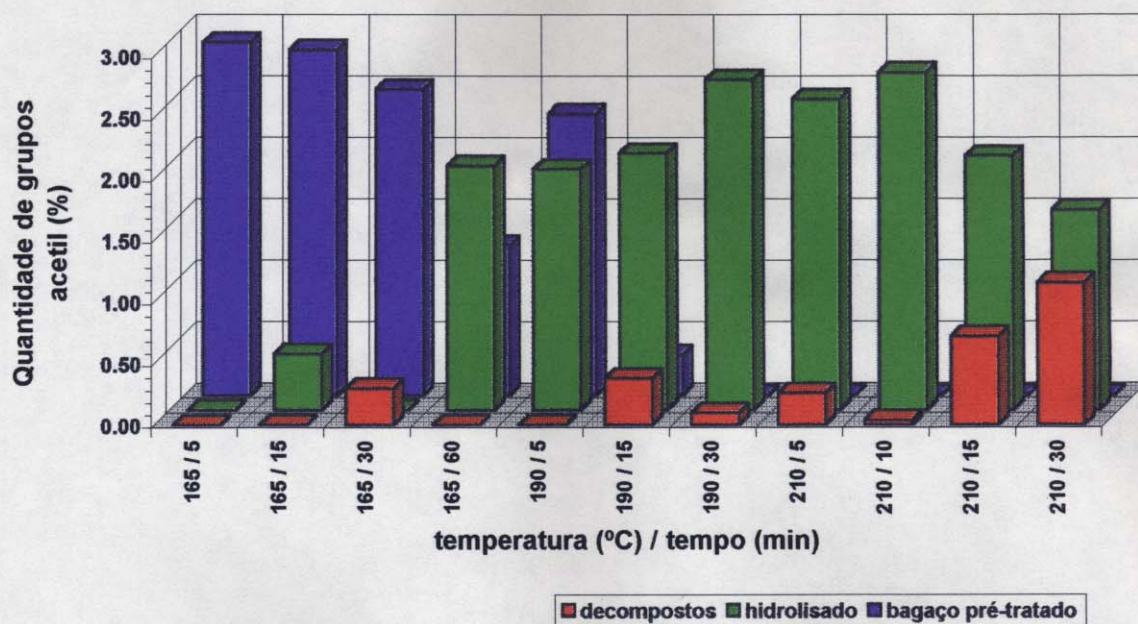


Figura 24. Balanço de massa dos grupos acetil em função das condições de pré-tratamento.

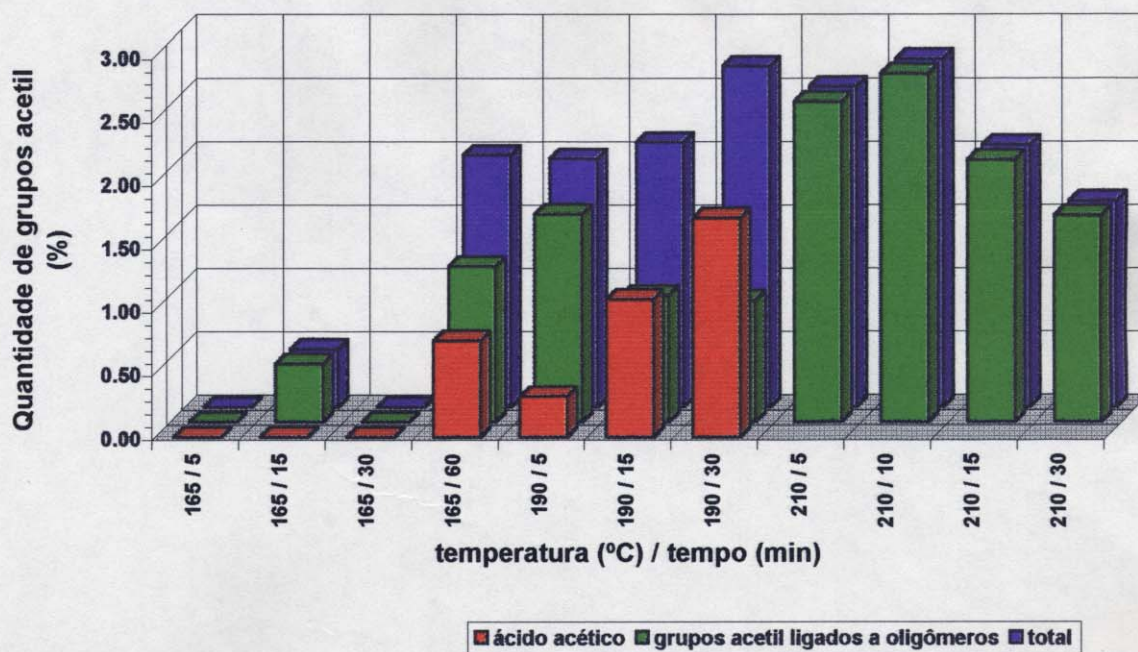


Figura 25. Balanço de massa dos grupos acetil presentes no hidrolizado em função das condições de pré-tratamento.

As porcentagens de lignina solubilizada e de lignina Klason no bagaço pré-tratado e no bagaço bruto são apresentadas na figura 26. Os resultados mostram que a 165°C a quantidade de lignina solubilizada aumentou com o tempo de reação, por prevalecer a clivagem das ligações α -O-4 e β -O-4 da lignina (McDonough, 1993). A mesma tendência foi observada nos pré-tratamentos a 190°C por 5 e 15 min. Entretanto, a 190°C, 30 min a quantidade de lignina solúvel diminuiu e a quantidade de lignina Klason no bagaço pré-tratado aumentou, indicando a ocorrência de reações de condensação, como observado também por outros autores (Lora e Wayman, 1978; Lomax *et al.*, 1994; Hishiyama e Sudo, 1991; Robert *et al.*, 1988; Marchessault *et al.*, 1982; Sawada *et al.*, 1991). A comparação dos resultados dos pré-tratamentos a 190°C, 15 min e 210°C, 5 min mostra que nesse último houve um ligeiro aumento nas quantidades de lignina solubilizada e Klason do bagaço pré-tratado e que a soma dessas duas superou a lignina no bagaço bruto. Aparentemente, a partir dessa condição as reações de condensação entre a lignina e os produtos de decomposição da celulose e das polioses são iniciadas e se intensificam em função do tempo de reação, como visto por Lomax *et al.* (1994), Bouchard *et al.* (1991), Heitz *et al.* (1991) e Overend e Chonet (1987).

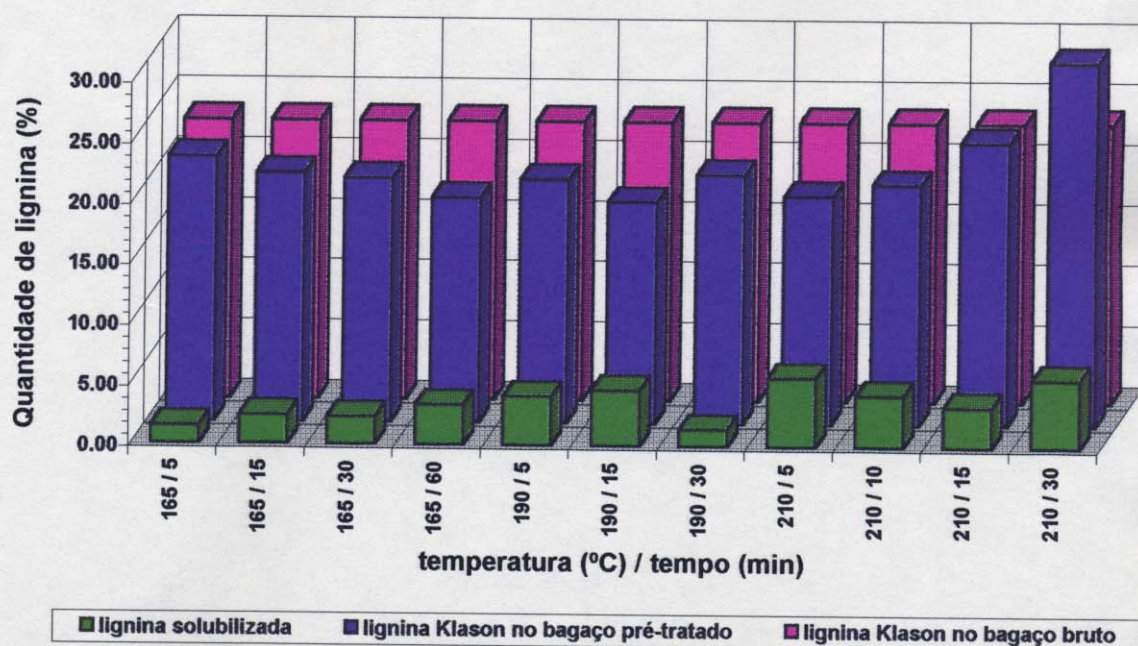


Figura 26. Balanço de massa da lignina em função das condições de pré-tratamento.

4.1.2. ESCALA PILOTO.

O estudo em escala de bancada mostrou que 190°C, 15 min, eram as melhores condições experimentais a serem empregadas no reator piloto com capacidade para processar 20 kg, base seca, de bagaço de cana.

Os resultados obtidos no pré-tratamento do bagaço de cana em escala piloto a 190°C, 15 min (tabela 16), reproduziram os resultados de bancada (tabela 6). Entretanto, a quantidade de glucana no bagaço pré-tratado em escala piloto foi superior à encontrada no experimento de bancada. As quantidades de xilana e de grupos acetil, recuperados como compostos conhecidos, foram menores em escala piloto, mostrando que as polioses sofreram maior decomposição nessas condições. Por outro lado, a composição dos hidrolisados continuou muito semelhante nas duas escalas (tabela 17).

A concentração dos componentes do bagaço de cana presentes na primeira e segunda fração do hidrolisado do pré-tratamento em escala piloto, isoladas após a centrifugação do bagaço pré-tratado (item 3.3.2.), é mostrada na tabela 18.

TABELA 16. BALANÇO DE MASSA DO PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DE CANA EM PLANTA PILOTO. QUANTIDADES EXPRESSAS EM RELAÇÃO A 100 G DE BAGAÇO SECO.

COMPONENTE	BAGAÇO BRUTO (%)	BAGAÇO PRÉ- TRATADO (%)	MATERIAL SOLUBILIZADO (%)	TOTAL RECUPERADO (%)
GLUCANA	43 ± 1	41,5 ± 0,7	1,2 ± 0,3	42,7 ± 0,8
XILANA	25 ± 1	4,89 ± 0,08	14,4 ± 0,6	19,2 ± 0,7
GRUPOS ACETIL	2,8 ± 0,8	n.d.	2,0 ± 0,7	2,0 ± 0,7
LIGNINA TOTAL	23 ± 2	20,1 ± 0,3	2,7 ± 0,3	22,8 ± 0,6
EXTRAÍVEIS	3,53 ± 0,01	n.a.	n.a.	n.a.
CINZAS	1,5 ± 0,4	1,01 ± 0,02	n.a.	1,01 ± 0,02
TOTAL	99 ± 2	67 ± 1	21 ± 2	88 ± 3

n.a. = não analisado

n.d. = não detectado

TABELA 17. DISTRIBUIÇÃO DOS COMPOSTOS IDENTIFICADOS NO HIDROLISADO DOS PRÉ-TRATAMENTOS POR EXPLOSÃO A VAPOR A 190°C, 15 MIN. QUANTIDADES EXPRESSAS EM RELAÇÃO A 100 G DE BAGAÇO SECO.

COMPONENTE	BANCADA (%)	PILOTO (%)
OLIGÔMEROS DE GLICOSE	1,4 ± 0,2	1,2 ± 0,2
HIDROXIMETILFURFURAL	0,05 ± 0,01	0,06 ± 0,01
XILOSE	1,86 ± 0,06	3,6 ± 0,6
OLIGÔMEROS DE XILOSE	12,8 ± 0,6	11 ± 2
ARABINOSE	0,63 ± 0,08	n.d.
ARABINOSE LIGADA A OLIGÔMEROS	≤ 0,3	0,6 ± 0,2
FURFURAL	0,71 ± 0,01	0,51 ± 0,09
ÁCIDO ACÉTICO	1,1 ± 0,2	1,0 ± 0,4
GRUPOS ACETIL LIGADOS À OLIGÔMEROS	1,0 ± 0,7	0,9 ± 0,3
LIGNINA SOLÚVEL NO HIDROLISADO ANTES DA PÓS-HIDRÓLISE	4,6 ± 0,2	2,4 ± 0,4
LIGNINA SOLÚVEL NO HIDROLISADO DEPOIS DA PÓS-HIDRÓLISE	1,7 ± 0,1	2,0 ± 0,5
LIGNINA INSOLÚVEL NO HIDROLISADO DEPOIS DA PÓS-HIDRÓLISE	3,0 ± 0,1	0,42 ± 0,09

n.d. = não detectado

TABELA 18. CONCENTRAÇÃO DA PRIMEIRA E SEGUNDA FRAÇÃO DO HIDROLISADO OBTIDO EM ESCALA PILOTO, NO PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DE CANA POR EXPLOSÃO A VAPOR A 190°C, 15 MIN.

COMPONENTE	PRIMEIRA FRAÇÃO % (MASSA/VOLUME)	SEGUNDA FRAÇÃO % (MASSA/VOLUME)
XILOSE*	4,7	1,4
GLICOSE*	2,9	0,1
ÁCIDO ACÉTICO*	4,3	0,2
LIGNINA SOLÚVEL	0,5	0,05
FURFURAL	0,1	0,05
HIDROXIMETILFURFURAL	0,01	0,004

* depois da pós-hidrólise (item 3.2.2.)

4.2. DESLIGNIFICAÇÃO DO BAGAÇO PRÉ-TRATADO POR EXPLOSÃO A VAPOR.

4.2.1. ESCALA DE LABORATÓRIO.

A composição do bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor em escala piloto, usado nas reações de deslignificação, é mostrada na tabela 19.

TABELA 19. COMPOSIÇÃO DO BAGAÇO DE CANA PRÉ-TRATADO EM ESCALA PILOTO A 190°C POR 15 MIN.

COMPONENTE	MASSA (%)
GLUCANA	$62,0 \pm 0,6$
XILANA	$7,3 \pm 0,1$
GRUPOS ACETIL	n.d.
LIGNINA SOLÚVEL	$1,19 \pm 0,06$
LIGNINA INSOLÚVEL	$28,8 \pm 0,2$
LIGNINA TOTAL	$30,0 \pm 0,2$
EXTRAÍVEIS	n.a.
CINZAS	$1,51 \pm 0,01$
TOTAL	$100,8 \pm 0,9$

n.a. = não analisado

n.d. = não detectado

A influência da relação sólido/líquido nas reações de deslignificação do bagaço pré-tratado, efetuadas a 25°C, com 30 e 120 min, usando-se diferentes concentrações de NaOH, é mostrada nas figuras 27 e 28, respectivamente.

As curvas da figura 27 mostram que a deslignificação com NaOH não foi influenciada pela razão sólido/líquido, quando soluções de NaOH com concentrações maiores que 5% foram usadas. No entanto, para soluções com concentrações de NaOH menores (1 e 2%), a recuperação de lignina aumentou com a diminuição da relação sólido/líquido.

Com o aumento do tempo de reação de 30 para 120 minutos (figura 28), observou-se que soluções de NaOH com concentrações de até 2%, não afetaram a quantidade de lignina recuperada. Entretanto, concentrações mais altas de NaOH (5%) permitiram uma maior recuperação de lignina (65%) empregando-se uma razão sólido/líquido de 1:20 (m/v). Com a diminuição da relação sólido/líquido houve uma queda na quantidade de lignina recuperada, que pode ser atribuída a efeitos de diluição e a reações de hidrólise da lignina. Para relações sólido/líquido superiores a 1:20 (m/v) houve uma menor

recuperação de lignina, devido à dificuldade de homogeneização do meio reacional, o que dificulta o acesso dos reagentes às fibras do bagaço pré-tratado. Foi, portanto, escolhida a razão sólido/líquido 1:20 (m/v) para estudar o efeito de outras variáveis experimentais nas reações de deslignificação.

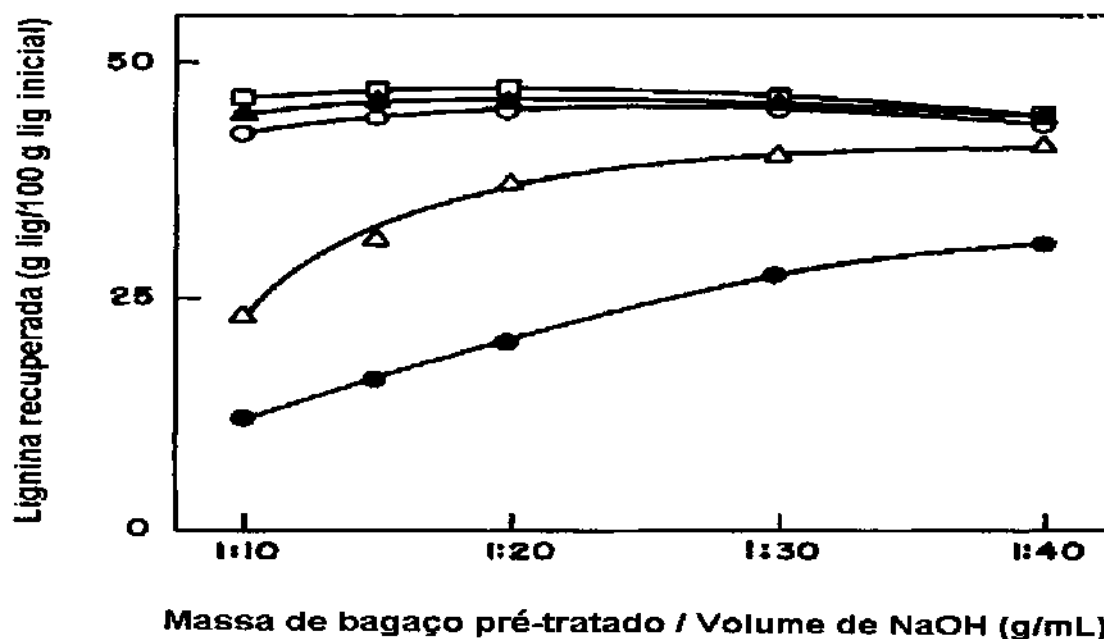


Figura 27. Lignina insolúvel recuperada do licor negro produzido nas deslignificações do bagaço pré-tratado com NaOH a 25°C, 30 min, depois de precipitada com HCl em pH 2, em função da razão sólido/líquido para diferentes concentrações de álcali. (● - NaOH 1%; Δ - NaOH 2%; ○ - NaOH 5%; ▲ - NaOH 7%; □ - NaOH 10%).

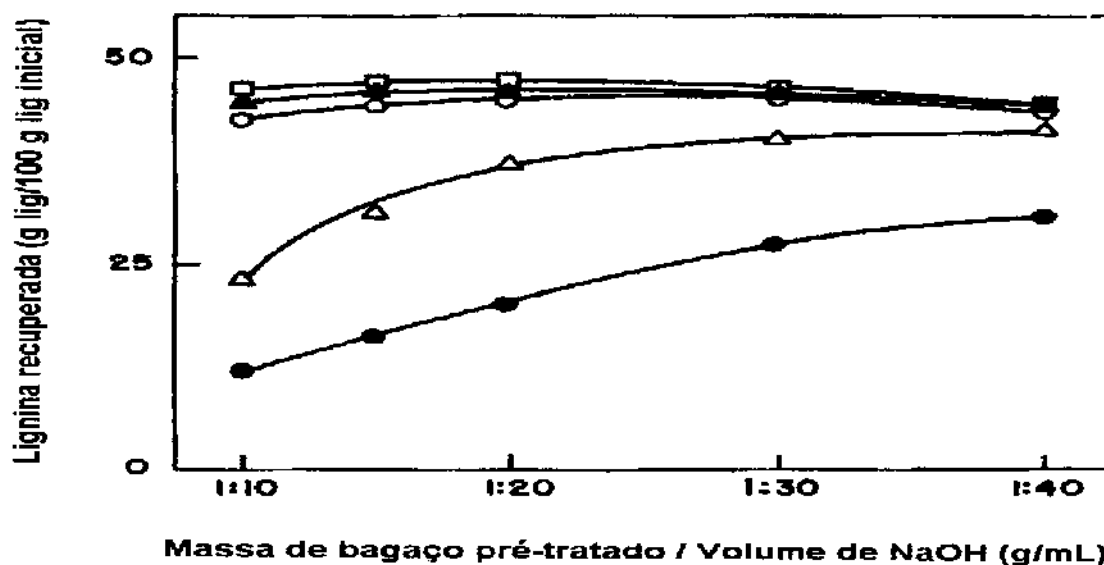


Figura 28. Lignina insolúvel recuperada do licor negro produzido nas deslignificações do bagaço pré-tratado com NaOH a 25°C, 120 min, depois de precipitada com HCl em pH 2, em função da razão sólido/líquido para diferentes concentrações de álcali. (● - NaOH 1%; Δ - NaOH 2%; ○ - NaOH 5%).

A influência do tempo sobre as reações de deslignificação a 25°C do bagaço pré-tratado e seco é mostrada na figura 29.

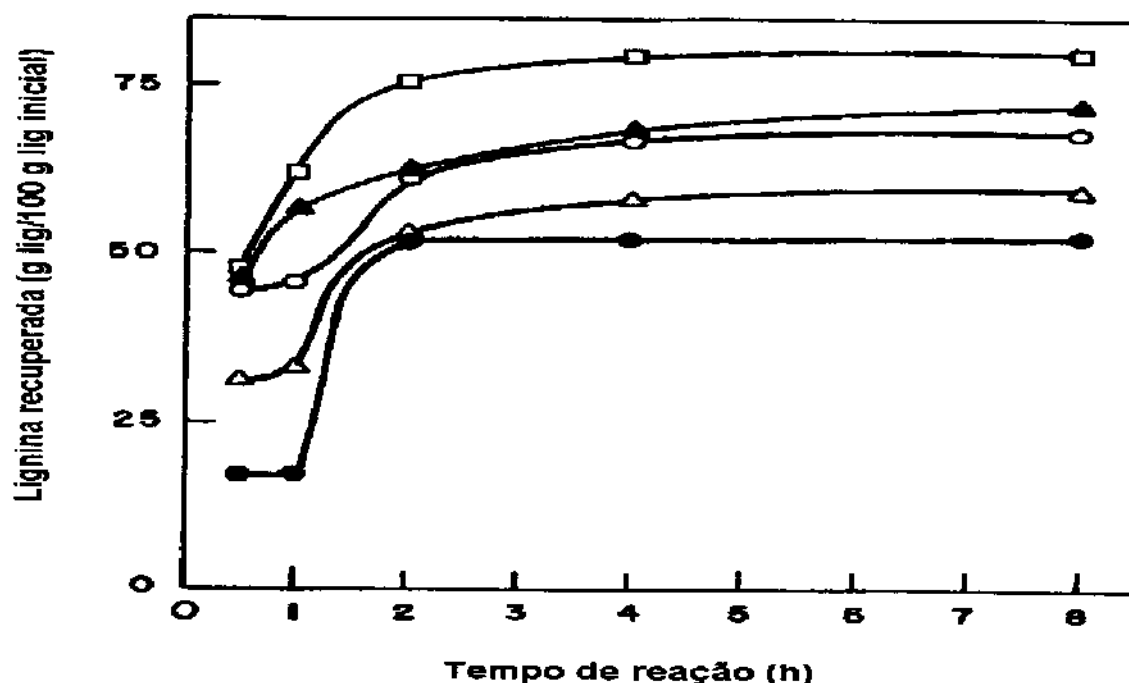


Figura 29. Lignina insolúvel recuperada do licor negro produzido nas deslignificações do bagaço pré-tratado com NaOH a 25°C, por precipitação com HCl em pH 2, em função do tempo de reação para diferentes concentrações de álcali. (● - NaOH 1%; △ - NaOH 2%; ○ - NaOH 5%; ▲ - NaOH 7%; □ - NaOH 10%). Razão sólido/líquido de 1:20 (m/v).

As curvas mostram que as reações são praticamente concluídas após 2 h, independentemente da concentração de NaOH. O processo é controlado cineticamente apenas no início. A deslignificação do bagaço pré-tratado foi bastante lenta durante a primeira hora de reação, quando se usou soluções de NaOH com concentrações iguais ou inferiores a 5%. Entretanto, o processo foi bastante acelerado com o aumento da concentração de NaOH. Esses fatos podem ser interpretados em função do entumescimento das fibras de celulose do bagaço pré-tratado. Com soluções alcalinas mais concentradas, a velocidade de entumescimento foi acelerada, facilitando a difusão dos íons hidroxila nas fibras do bagaço pré-tratado. Consequentemente, houve o aumento de velocidade de deslignificação. Resultados semelhantes também foram observados recentemente por Sabatier *et al.* (1993) na polpação de bagaço de cana. A importância do entumescimento das fibras de madeira tem

ainda sido descrita na polpação semi-química de madeiras duras por soda, a frio (Fengel e Wegener, 1989).

A influência da temperatura sobre as deslignificações do bagaço pré-tratado foi estudada com soluções de NaOH 1%, por se considerar que após 2 h, o rendimento de deslignificação com soluções 1% de NaOH foi muito próximo de 50 % e que um aumento de rendimento significativo só foi possível com concentrações de NaOH 5 vezes maiores. Os resultados desse estudo são mostrados na figura 30.

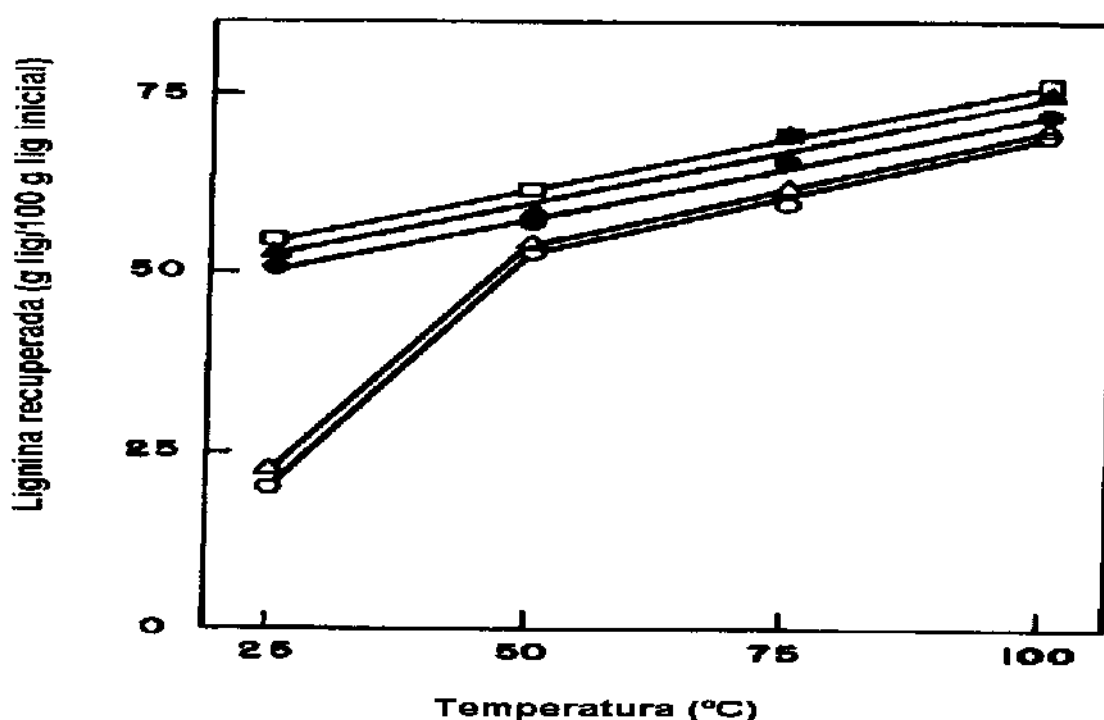


Figura 30. Lignina insolúvel recuperada do licor negro produzido nas deslignificações do bagaço pré-tratado com NaOH 1%, por precipitação com HCl em pH 2, em função da temperatura para diferentes tempos de reação. (○ - 0,5 h; △ - 1 h; ● - 2 h; ▲ - 4 h; □ - 8 h). Razão sólido/líquido de 1:20 (m/v).

As curvas mostram que a quantidade de lignina recuperada foi diretamente proporcional ao aumento de temperatura. No intervalo de 25 e 50°C a influência da temperatura foi muito mais acentuada para as reações efetuadas com 0,5 e 1 h. Acima de 50°C a influência da temperatura é a mesma para todos os tempos de reação, já que a inclinação das retas apresentaram o mesmo coeficiente angular. Isso também mostra que o processo é controlado termodinamicamente.

A figura 31 mostra o efeito do tempo nas diferentes temperaturas de reação. Com excessão da reação a 25°C, esse efeito foi pouco pronunciado em qualquer das condições experimentais. As curvas apresentadas mostram que para cada incremento de 25 °C na temperatura de reação houve um acrescimo de 7 % na quantidade de lignina recuperada.

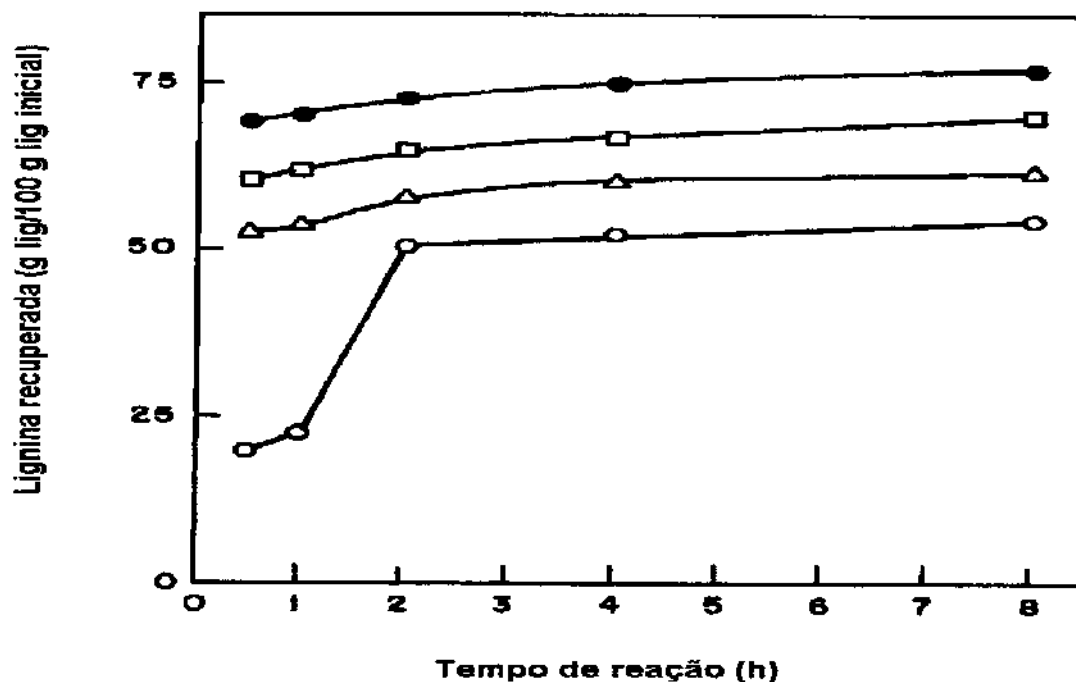


Figura 31. Lignina insolúvel recuperada, a partir do licor negro produzido nas deslignificações do bagaço pré-tratado com NaOH 1%, por precipitação com HCl em pH 2, em função do tempo para diferentes temperaturas de reação. (○ - 25°C; Δ - 50°C; □ - 75°C; ● - 100°C). Razão sólido/líquido de 1:20 (m/v).

Durante o desenvolvimento dos trabalhos foi verificado que a umidade inicial do bagaço de cana pré-tratado tem um efeito importante no rendimento da deslignificação. A figura 32 mostra esse efeito, em função do tempo, nos dois extremos de temperatura estudados: 25 e 100°C.

A porcentagem de lignina recuperada nas reações com NaOH 1% a 25°C situou-se na faixa de 17%, na primeira hora de reação e atingiu 50% após 120 min. Com solução de NaOH 10 vezes mais concentrada houve um acréscimo significativo na quantidade de lignina recuperada, porém pouco significativo em proporção à quantidade de base utilizada. Nessas condições a quantidade de lignina recuperada passou de 47% nos primeiros 30 min para 75% após 120 min.

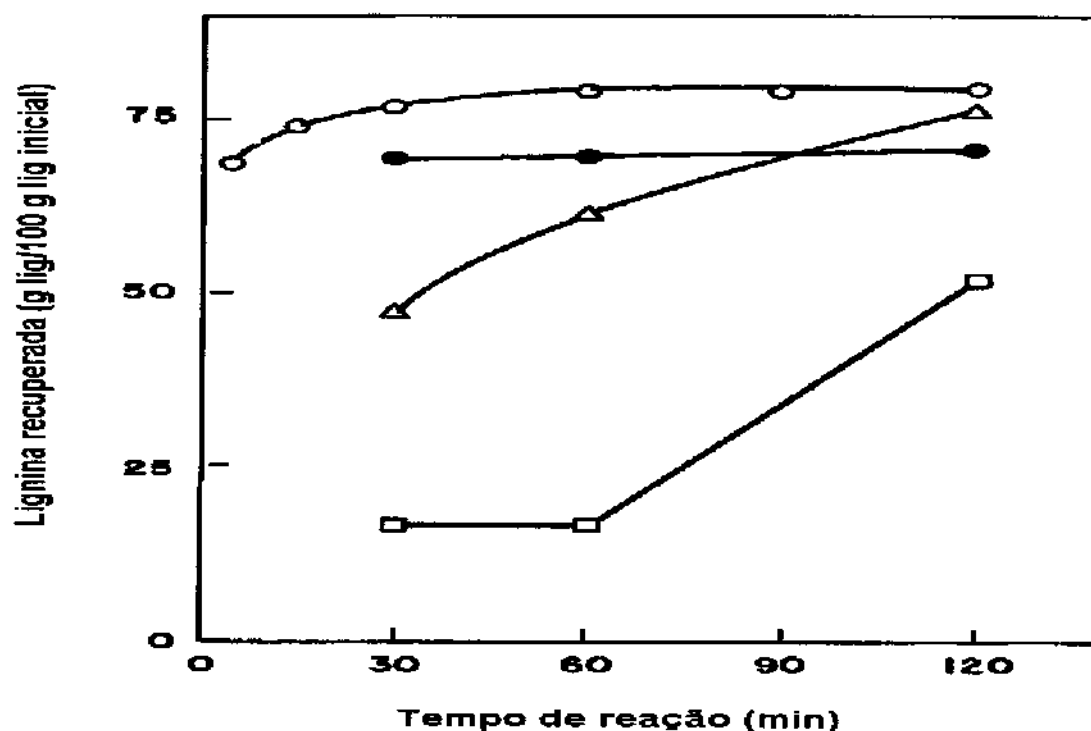


Figura 32. Lignina insolúvel recuperada a partir do licor negro produzido nas deslignificações do bagaço pré-tratado, depois de precipitada com HCl em pH 2, em função do tempo para diferentes concentrações, umidade do bagaço e temperaturas de reação. (□ - NaOH 1% a 25°C com bagaço pré-tratado; ● - NaOH 1% a 100°C com bagaço pré-tratado; Δ - NaOH 10% a 25°C com bagaço pré-tratado; ○ - NaOH 1% a 100°C com bagaço pré-tratado úmido). Razão sólido/líquido de 1:20 (m/v).

A quantidade de lignina recuperada nas reações de deslignificação do bagaço pré-tratado seco com NaOH 1% a 100°C ficou praticamente constante (70%) em todo o intervalo de tempo estudado. Os experimentos com o bagaço pré-tratado úmido mostraram que, após uma hora, a 100°C, a quantidade de lignina recuperada foi cerca de 15% superior à obtida com bagaço seco e que, com apenas cinco minutos de reação, pode-se obter um rendimento semelhante ao obtido com o bagaço pré-tratado seco. Assim, o uso de bagaço pré-tratado, submetido apenas à lavagem após o processo de explosão a vapor, fornece condições ideais para o ataque dos reagentes à lignina, uma vez que as fibras de celulose encontram-se intumescidas. Isso facilita a impregnação e a difusão do licor através das fibras e o ataque dos nucleófilos à lignina, como também foi observado por Sabatier *et al.* (1993) na polpação de bagaço de cana sem pré-tratamento.

A partir destes resultados não só determinamos a lignina recuperada, mas também a lignina solúvel e a lignina retida na polpa. A Figura 33 apresenta a distribuição da lignina após a deslignificação em função do tempo de reação.

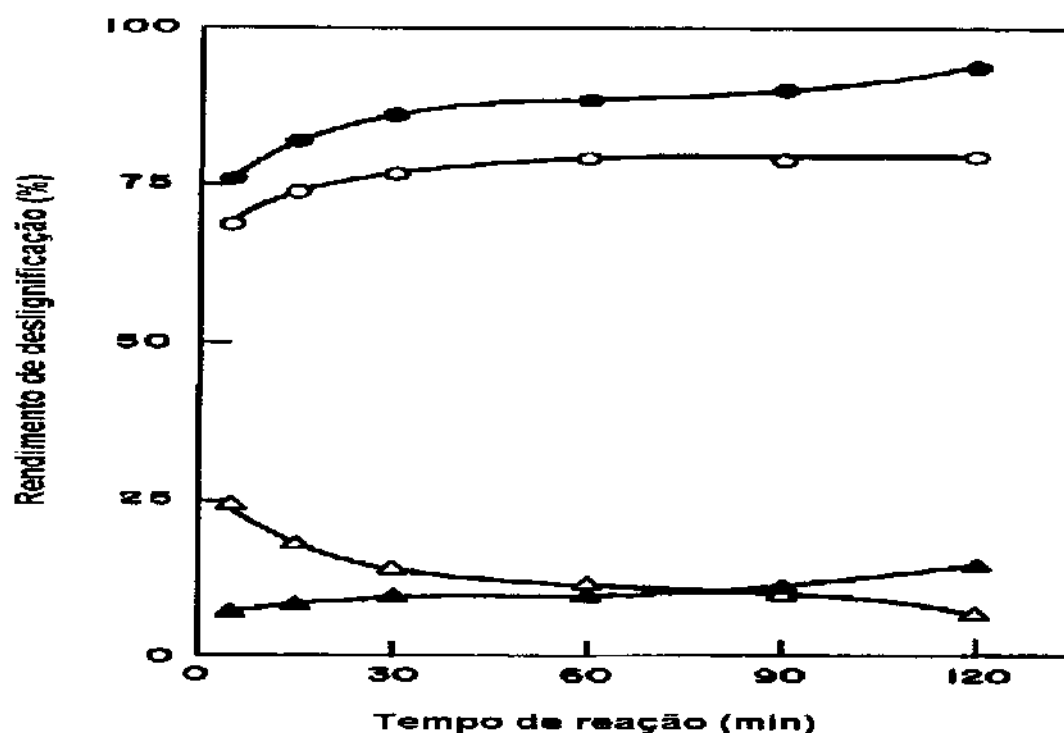


Figura 33. Rendimento da deslignificação em função do tempo nas reações com bagaço pré-tratado úmido. (Δ - lignina retida na polpa; $\blacktriangle$ - lignina solúvel; $\circ$ - lignina recuperada; $\bullet$ - total de lignina extraída). Solução de NaOH 1%, temperatura de reação de 100°C e relação sólido/líquido de 1:20 (m/v).

Nos primeiros 60 minutos de reação, a deslignificação atingiu quase 90%, com aproximadamente 80% de recuperação de lignina. Com 120 minutos de reação, a deslignificação aumentou para 95%. O mesmo não ocorreu com relação à quantidade de lignina recuperada, que permaneceu constante. A maior solubilização da lignina com o aumento do tempo de reação é devida a reações de hidrólise que provocam a fragmentação da lignina para lignina solúvel (Fengel e Wegener, 1989).

O efeito da concentração de NaOH (na faixa de 0,25% a 1%) nas reações de deslignificação do bagaço pré-tratado úmido é mostrado na figura 34, para diferentes tempos de reação.

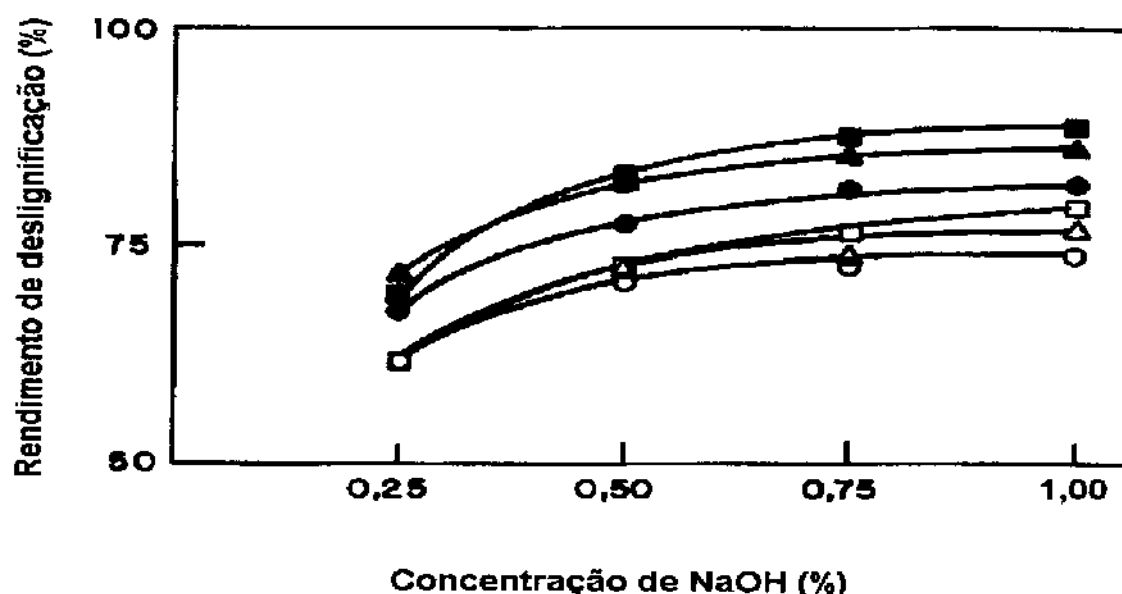


Figura 34. Rendimento de deslignificação do bagaço pré-tratado úmido em função da concentração de NaOH para diferentes tempos de reação. (lignina recuperada: ○ - 15 min; △ - 30 min; □ - 60 min; total de lignina extraída: ● - 15 min; ▲ - 30 min; ■ - 60 min). Temperatura de reação de 100°C e relação sólido/líquido de 1:20 (m/v).

As curvas de deslignificação e de lignina recuperada apresentam o mesmo perfil. Os resultados com NaOH 0,75% são bastante próximos aos obtidos com NaOH 1%. Resultados um pouco inferiores são obtidos com NaOH 0,5%. Estes resultados mostram que, através da técnica de explosão a vapor, obteve-se um material lignocelulósico suscetível à deslignificação em condições brandas.

A porcentagem de celulose recuperada após a deslignificação do bagaço pré-tratado úmido e a quantidade de lignina presente na polpa ao final das reações a 100°C são apresentadas na tabela 20.

TABELA 20. QUANTIDADE DA CELULOSE RECUPERADA DO BPTU E PORCENTAGEM DE LIGNINA RESIDUAL NA CELULOSE.

[NaOH]	TEMPO DE REAÇÃO	% CELULOSE RECUPERADA	% LIGNINA NA POLPA
(%)	(min)	($\pm 0,1$)	($\pm 0,1$)
1	5	96,7	9,3
1	15	97,8	7,3
1	30	97,8	5,7
1	60	97,0	5,0
1	90	93,0	4,4
1	120	91,5	2,8
0,75	15	95,2	7,5
0,75	30	97,1	6,2
0,75	60	96,9	5,3
0,50	15	99,4	8,9
0,50	30	101,1	7,1
0,50	60	97,9	7,1
0,25	15	96,8	11,8
0,25	30	101,1	10,3
0,25	60	99,9	11,3

Com NaOH 1% a quantidade de celulose recuperada manteve-se constante (97%) até 60 min de reação. Com um tempo maior de reação, a quantidade caiu para 91%, devido à degradação da celulose (Fengel e Wegener, 1989). A quantidade de lignina presente na polpa caiu drasticamente com o aumento do tempo nas deslignificações com NaOH 1%. Após 120 minutos de cozimento o teor de lignina passou de 9,3% para 2,8%. O resultado obtido com NaOH 0,75% após 60 min foi um pouco inferior ao resultado com 1%. Concentrações menores não são apropriadas porque a quantidade de lignina remanescente nas popas foi muito alta.

4.2.2. ESCALA PILOTO.

O balanço de massa para a deslignificação do bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor, em escala piloto, é mostrado na tabela 21. O rendimento de deslignificação (89,6%) foi o mesmo do obtido em escala de laboratório. Entretanto, a recuperação da lignina após sua precipitação no licor em pH 2 foi 5% menor que a obtida em laboratório e pode ser atribuída a perdas no filtro prensa. A recuperação da celulose (87%) caiu cerca de 10% em relação ao obtido em bancada de laboratório, o que mostra um maior grau de decomposição da polpa em escala piloto. Por outro lado a composição da polpa apresenta o mesmo teor de lignina (5,1%). A composição dessa polpa foi determinada e encontra-se apresentada na tabela 22. O número Kappa foi de

21,1 e a viscosidade da polpa não braqueada foi de 16,6 cp, indicando que esta polpa pode ser potencialmente usada para a fabricação de papel ou papelão.

TABELA 21. BALANÇO DE MASSA DA DESLIGNIFICAÇÃO, EM ESCALA PILOTO, DO BAGAÇO PRÉ-TRATADO POR EXPLOÇÃO A VAPOR. TEMPERATURA DE REACÇÃO DE 100°C, TEMPO DE 60 MIN E CONCENTRAÇÃO DE NaOH 1%. QUANTIDADES EXPRESSAS EM RELAÇÃO A 100 G DE BAGAÇO SECO.

COMPONENTE	BAGAÇO BRUTO (%)	BAGAÇO PRÉ-TRATADO (%)	BAGAÇO DESLIGNIFICADO (%)	MATERIAL RECUPERADO NO LICOR (%)	TOTAL RECUPERADO (%)
GLUCANA	43 ± 1	41,5 ± 0,7	36,2 ± 0,7	n.a.	36,2 ± 0,7
XILANA	25 ± 1	4,89 ± 0,08	1,4 ± 0,1	n.a.	1,4 ± 0,1
GRUPOS ACETIL	2,8 ± 0,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
LIGNINA SOLÚVEL PH 2	-	-	-	4,67 ± 0,04	-
LIGNINA INSOLÚVEL PH 2	-	-	-	15,21 ± 0,05	-
LIGNINA TOTAL	23 ± 2	20,1 ± 0,3	2,1 ± 0,1	19,88 ± 0,09	22,0 ± 0,2
EXTRAÍVEIS	3,53 ± 0,01	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
CINZAS	1,5 ± 0,4	1,01 ± 0,02	0,57 ± 0,01	0,23 ± 0,01	0,80 ± 0,02
TOTAL	99 ± 2	67 ± 1	40,3 ± 0,9	20,1 ± 0,1	60 ± 1

n.a. = não analisado

n.d. = não detectado

TABELA 22. COMPOSIÇÃO DO BAGAÇO DE CANA DESLIGNIFICADO, ESCALA PILOTO, A 100°C, 60 MIN POR NaOH 1%.

COMPONENTE	MASSA (%)
GLUCANA	91 ± 2
XILANA	3,6 ± 0,3
GRUPOS ACETIL	n.d.
LIGNINA SOLÚVEL	≤ 0,2
LIGNINA INSOLÚVEL	5,07 ± 0,09
LIGNINA TOTAL	5,3 ± 0,3
EXTRAÍVEIS	n.a.
CINZAS	1,02 ± 0,06
TOTAL	101 ± 2

n.a. = não analisado

n.d. = não detectado

4.3. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DAS LIGNINAS.

A lignina precipitada no licor com HCl foi caracterizada, quanto à sua composição química, análise elementar, grupos funcionais, distribuição da massa molar média e por métodos espectroscópicos.

A composição química da lignina, expressa como lignina Klason insolúvel e solúvel, carboidratos contaminantes e cinzas, é mostrada na tabela 23. O teor de lignina Klason total foi de 95,9%. A pureza da lignina foi confirmada pelos baixos teores de cinzas (1,9%) e carboidratos contaminantes (0,37%). O teor de ácidos totais foi baixo ($< 0,2\%$), comprovando a eficiência do processo de lavagem da lignina no processo de purificação.

TABELA 23 COMPONENTES PRESENTES NA LIGNINA DE BAGAÇO DE CANA DISSOLVIDA COM NaOH (1%) A 100°C E PRECIPITADA COM HCl.

COMPONENTE	MASSA (%)
LIGNINA KLASON INSOLÚVEL	$92,0 \pm 1,0$
LIGNINA KLASON SOLÚVEL	$3,9 \pm 0,1$
GLUCANA	$0,22 \pm 0,03$
XILANA	$0,15 \pm 0,05$
CINZAS	$1,90 \pm 0,04$
ÁCIDOS TOTAIS	$0,16 \pm 0,01$
TOTAL	$98,2 \pm 1,2$

A distribuição da massa molar da lignina é mostrada na figura 35. Todas as frações de lignina eluíram com valores de K_o superiores ao limite de exclusão do sistema de colunas (valores de $K_o > 0$). Entretanto, foi observado um padrão bimodal para a eluição da lignina.

O massa molar média (M_w), o massa molar em número (M_n) e a dispersidade (D) da lignina, calculados com base na calibração com poliestireno, são mostrados na tabela 24.

Os resultados mostram que essa lignina é uma macromolécula polidispersa com dispersidade média igual a 10. Os valores de M_w , após a correção dos grupos acetil provenientes da acetilação da lignina, apresentam-se próximos de 4.000 g/mol.

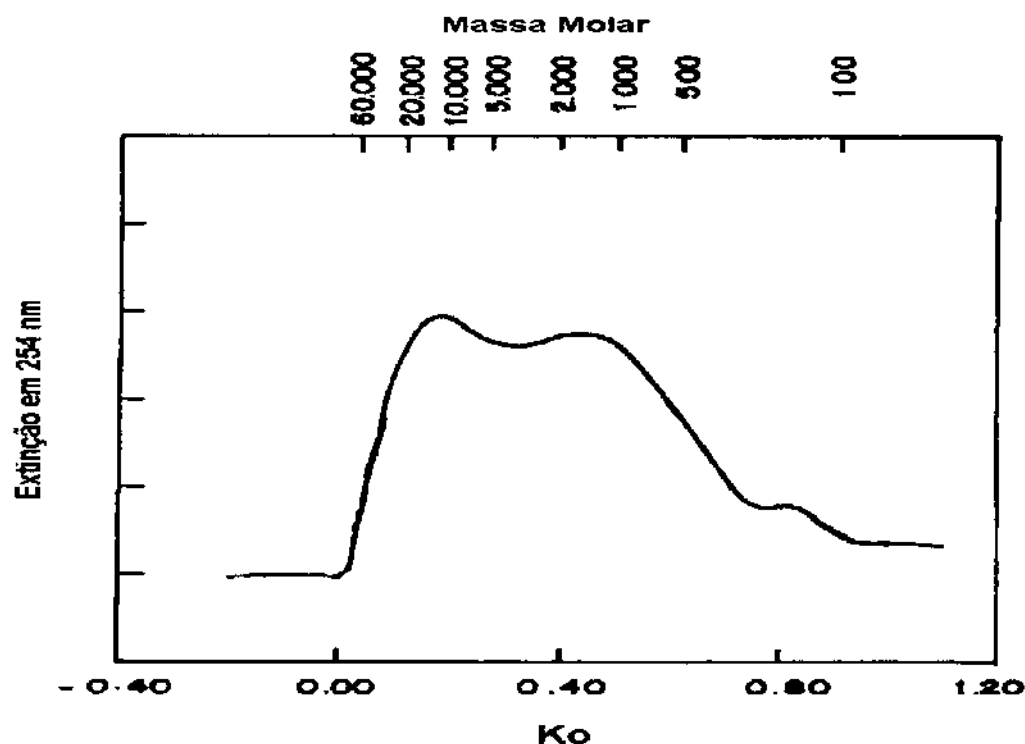


Figura 35. Cromatograma da eluição por exclusão molecular da lignina de bagaço pré-tratado por explosão a vapor.

TABELA 24. VALORES DE MASSA MOLAR MÉDIA (M_w), MASSA MOLAR EM NÚMERO (M_n) E DISPERSIDADE (D) DA LIGNINA ALCALINA ACETILADA, EXTRAÍDA DE BAGAÇO DE CANA PRÉ-TRATADO POR EXPLOSÃO A VAPOR.

AMOSTRA	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w / M_n (g/mol)	M_w APÓS SUBTRAÇÃO DOS GRUPOS ACETIL (g/mol)
LIGNINA PRECIPITADA COM HCl	5.260	565	9,3	4.000

Valores de M_w muito diferentes foram obtidos, por outros autores, para ligninas alcalinas isoladas da deslignificação direta do bagaço de cana. Mansour *et al.* (1984), Van der Klashorst e Strauss (1986) e Quian *et al.* (1992) reportaram valores de M_w de 795 g/mol, 1.100 g/mol e 2.100 g/mol para ligninas isoladas de licores de deslignificações efetuadas a 160°C por 1 h com 20% de NaOH; a 170°C durante 15 min com 15% de álcali efetivo; e a 100°C por 1,5 h com 20 % de NaOH em relação a massa seca de bagaço, respectivamente. Independentemente das técnicas empregadas na determinação da distribuição da massa molar, os valores encontrados para essas ligninas indicam que elas sofreram uma despolimerização mais

acentuada devido a severidade do processo de polpação. Os valores mais altos, observados para a lignina isolada do bagaço pré-tratado por explosão a vapor, podem estar relacionados com a baixa severidade da deslignificação e/ou com as reações de condensação da lignina, que ocorrem durante o pré-tratamento, devido ao ácido acético liberado (Lomax *et al.*, 1994; Wayman e Chua, 1979a; 1979b; Chua e Wayman, 1979a; 1979b). Corrobora com a primeira hipótese o fato de que o tempo de reação (1 h) empregado na deslignificação foi menor que o empregado por Quian *et al.* (1992) (1,5h). Entretanto, não se pode afirmar que esta diferença de tempo seja suficiente para dobrar os valores de M_w , o que pode dar lugar à hipótese de polimerização da lignina durante o pré-tratamento por explosão a vapor. Valores de M_w entre 4.000 - 6.000 g/mol também foram reportados por De Groote *et al.* (1992) para ligninas de bagaço obtidas na deslignificação "organosolv" em meio ácido. Os valores de M_w variaram em função do tempo de polpação com uma dispersidade entre 2 e 3.

Os resultados da análise elementar e os teores de grupos funcionais da lignina são mostrados nas tabelas 25 e 26, respectivamente.

TABELA 25. ANÁLISE ELEMENTAR DA LIGNINA ALCALINA EXTRAÍDA DE BAGAÇO DE CANA PRÉ-TRATADO POR EXPLOSÃO A VAPOR.

AMOSTRA	C (%)	H (%)	S (%)	O (%)*
LIGNINA PRECIPITADA COM HCl	64,2	6,0	0,2	29,6

* calculado por diferença

TABELA 26. TEOR DE GRUPOS FUNCIONAIS E DE ENXOFRE NA LIGNINA ALCALINA EXTRAÍDA DE BAGAÇO DE CANA PRÉ-TRATADO POR EXPLOSÃO A VAPOR.

GRUPOS FUNCIONAIS	LIGNINA PRECIPITADA COM HCl
	MASSA (%)
METOXILAS	14,1 ± 1,1
HIDROXILAS TOTAIS	12,7 ± 1,0
HIDROXILAS AROMÁTICAS	2,9 ± 0,3 ^a
	2,0 ± 0,1 ^b
HIDROXILAS ALIFÁTICAS ^c	9,8 ± 1,3
CARBONILAS	2,4 ± 0,1
ENXOFRE	0,2 ± 0,1

a - método condutométrico

b - método UV diferencial

c - calculadas por diferença

Com base nos dados das tabelas 25 e 26 foi calculada a fórmula C_9 da lignina de bagaço pré-tratado, precipitada com HCl, que encontra-se representada abaixo.



A lignina de bagaço moído (LBM) estudada por Fernandes e Suty (1981) apresentou fórmula $C_9H_{7,50}O_{3,31}(OCH_3)_{1,21}$. Com base nessa fórmula pode-se concluir que a lignina de bagaço pré-tratado por explosão a vapor sofreu uma diminuição no conteúdo dos grupos metoxilas. Chua e Wayman (1979a; 1979b) também observaram uma diminuição da quantidade de metoxilas em ligninas de faia, em função do aumento do tempo de pré-tratamento em um processo de autohidrólise. O mesmo fato foi observado por Islam e Sarkanen (1993) quando compararam as fórmulas C_9 de lignina *alcalina* e LBM de juta. Chua e Wayman (1979a; 1979b) concluíram que a diminuição no conteúdo de metoxilas pode ser explicada por reações de desmetoxilação ou pela incorporação de compostos tais como furfural e hidroximetilfurfural durante o processo de autohidrólise. Eles corroboram com a possibilidade das reações de desmetoxilação devido à detecção de metanol no licor produzido na autohidrólise (Heitz *et al.*, 1991). Apesar do metanol não ter sido analisado em nossas amostras, o balanço de massa dos pré-tratamentos efetuados a 190°C, 15 min não indica que houve condensação da lignina com os produtos da desidratação dos açúcares e, portanto, as reações de desmetoxilação parecem mais prováveis.

Quantidades maiores de carbono e menores de oxigênio foram encontradas na lignina de bagaço pré-tratado do que em LBM (Fernandez e Suty, 1981). Resultados similares foram encontrados para lignina de faia isoladas após autohidrólise da madeira (Chua e Wayman, 1979a; 1979b) e para ligninas alcalina de juta (Islam e Sarkanen, 1993). Esses resultados podem estar relacionados ou com reações de condensação, envolvendo eliminação de água, ou com a incorporação de compostos com alta relação C/O à lignina. Islam e Sarkanen determinaram as absorvidades de ligninas de juta isoladas em moinho de bolas (LBM), e por extração alcalina

precipitada em pH 7 e em pH 3 e atribuíram as altas absorvidades encontradas para as ligninas alcalinas aos efeitos das reações de condensação.

O conteúdo de hidroxilas fenólicas e hidroxilas totais encontrados por Faix *et al.* (1992) em gramíneas foram de 1,7-1,9% e 11,9-12,8%, respectivamente. A lignina de bagaço pré-tratado por explosão a vapor apresentou resultados similares para hidroxilas totais. Entretanto, valores mais altos foram obtidos para hidroxilas fenólicas (tabela 26). O alto teor de hidroxilas fenólicas encontrado na nossa lignina pode ser explicado pela clivagem das ligações β -O-aril éter após o tratamento por explosão a vapor, como descrito por vários autores (Chua e Wayman, 1979a; 1979b; Wayman e Chua, 1979a; 1979b; Hemmingson, 1983; Robert *et al.*, 1988). Reações de deslignificação em meio básico também podem aumentar o conteúdo de hidroxilas fenólicas devido às clivagens α -O-4 em α -O-aril éteres (Fengel e Wegener, 1989).

Para essa discussão é importante considerar que o teor de hidroxilas aromáticas determinado pelo método UV diferencial normalmente fornece valores inferiores àqueles obtidos por métodos titulométricos. Este fato tem sido atribuído à presença de hidroxilas aromáticas não ionizáveis em pH 13, as quais não são detectadas pelo método UV diferencial (Goldschmid, 1977). Portanto, deve-se ter cuidado quando considera-se, por exemplo, que o teor de hidroxilas aromáticas observado em lignina de bagaço, obtido pelo método UV diferencial, é similar ao reportado para as ligninas alcalinas de bagaço (1,3 - 2,3 %) descritas por Mansour *et al.* (1984) e para ligninas organosolv de bagaço (1,4%) descritas por Souza *et al.* (1986).

As características espectrais da lignina de bagaço pré-tratado por explosão a vapor foi investigada. As figuras 36, 37 e 38 mostram os espectros UV, FTIR e RMN- ^1H , respectivamente.

Os coeficientes de extinção a 280 nm e 310 nm da lignina de bagaço pré-tratado foram, respectivamente, iguais a 24 L.g $^{-1}$.cm $^{-1}$ e 19,5 L.g $^{-1}$.cm $^{-1}$. Esses valores estão muito próximo aos encontrados, por Islam e Sarkanen

(1993), para lignina alcalina de juta isoladas por precipitação em pH 7 ($26 \text{ Lg}^{-1}\text{cm}^{-1}$) e em pH 3 ($27 \text{ Lg}^{-1}\text{cm}^{-1}$), que foram atribuídas aos efeitos das reações de condensação. O ombro observado a 310 nm foi atribuído a α -carbonilas ou a α - β insaturações presentes no interior da lignina (Goldschmid, 1977), uma vez que os ésteres do ácido p-cumárico podem ser hidrolisados no processo de explosão a vapor ou saponificados pelo tratamento alcalino.

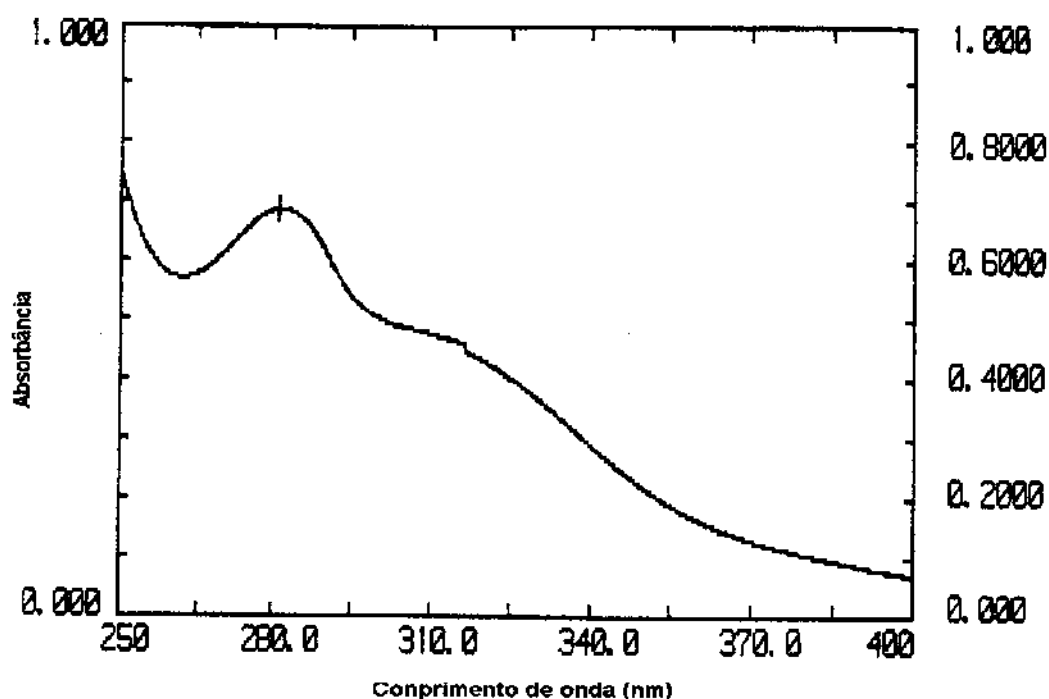


Figura 36. Espectro UV da lignina de bagaço pré-tratado por explosão a vapor. Concentração de 0,40 g/L de lignina em dioxano/H₂O 54,8%.

A análise dos espectros FTIR foi feita de acordo com o trabalho previamente publicado por Faix (1991). As ligninas de bagaço devem ser classificadas como HGS, (hidroxicomaril, guaiacil e siringil) devido a presença da pequena banda localizada aproximadamente em 1167 cm^{-1} que é associada a banda em 1125 cm^{-1} e da banda em 834 cm^{-1} atribuída às vibrações aromáticas C-H fora do plano, característica desse tipo de lignina (Faix, 1991). Esses resultados confirmam aqueles publicados por Fernandez *et al.* (1990), que indicaram a presença de estruturas p-hidroxifenil além de ésteres do ácido p-cumárico, em ligninas de bagaço.

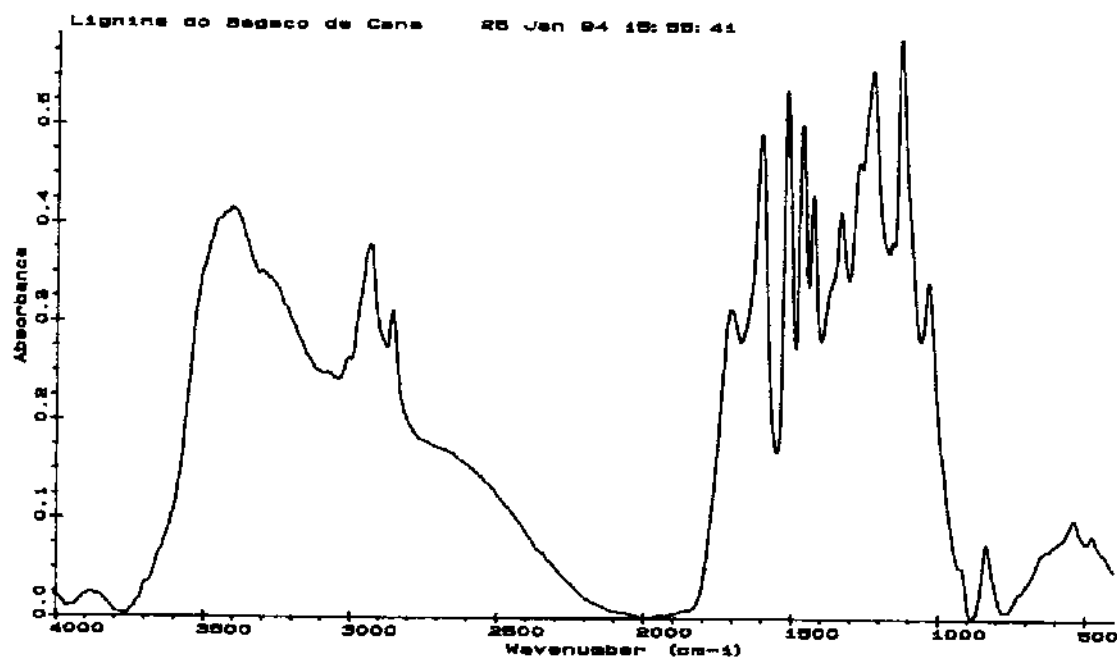


Figura 37. Espectro FTIR da lignina de bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor e extraída com NaOH 1% a 100°C. Espectros tirados de pastilhas de KBr com 0,5% de lignina.

O espectro de RMN-¹H foi registrado nas regiões definidas descritas por Chen and Robert (1988). Os valores da integração entre 2,50-2,20 e 2,20-1,50 ppm (CH₃ em grupos acetato) foram divididos por três, para estimar o número de prótons em hidroxilas por C₉. A somatória dos valores de integração do espectro foram correlacionados com a quantidade total de H por C₉ da análise elementar (C,H,N,S e O). Os resultados da integração do espectro de RMN-¹H para cada região definida são mostrados na tabela 27.

O número de prótons aromáticos e alifáticos dos grupos acetato por C₉ (sinais 2,50-2,20 e 2,20-1,50 no espectro de RMN-¹H) corrobora os dados das análises químicas por via úmida. A lignina precipitada com HCl apresentou cerca de 1,9 prótons aromáticos por C₉, indicando um alto grau de condensação dessa lignina. Esses dados fortalecem a hipótese da ocorrência de reações de condensação durante o pré-tratamento por explosão a vapor. A presença de alguma contaminação por ácidos graxos foi detectado na lignina de bagaço pela presença de sinais em 0,7-1,5 ppm no espectro de RMN¹H.

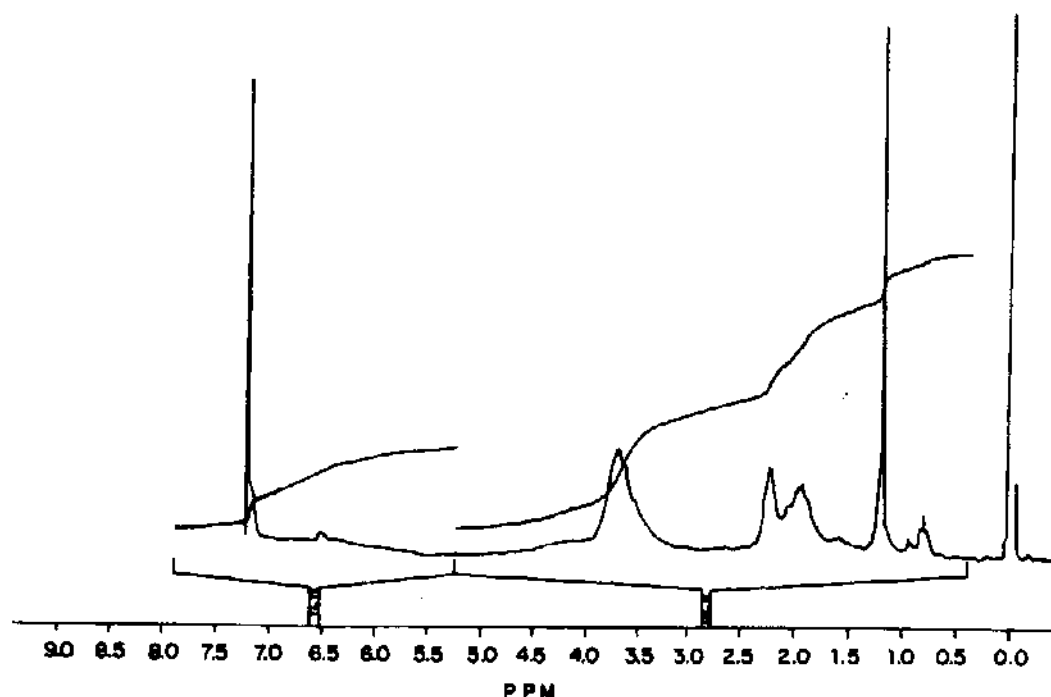


Figura 38. Espectro de RMN-¹H da lignina acetilada de bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor. Espectros feitos a partir de uma solução de 30 mg de lignina em 0,5 mL de CDCl₃, contendo 1% de TMS.

TABELA 27. ATRIBUIÇÃO DOS SINAIS DE RMN-¹H DA LIGNINA DE BAGAÇO DE CANA ACETILADA.

DESLOCAMENTO (ppm)	TIPO DE PRÓTON	LIGNINA HCl H POR UNIDADE Cg
7,90 - 7,25	Ar - em Ar-COR	0,29
7,15 - 6,25	Ar-H em Ar-R / Hα em Ar-CH=CH-COH / Hβ em Ar-CH=CH-COH / Hα em Ar-CH=CH-C ₂ HAc	1,58
6,25 - 5,75	Hα em β-O-4 e β-1 / Hβ em Ar-CH=CH-CH ₂ -OAc	0,44
5,75 - 5,20	Hα em β-5 e α-O-4	0,17
5,20 - 4,50	Hβ em β-O-4 / Hγ em Ar-CH=CH-H ₂ OAc / Hα em β-β	0,44
4,50 - 3,95	Hγ em β-O-4; β-5; β-1 e β-β	0,69
3,95 - 3,55	Ar-O-CH ₃ (principal) Hβ em β-5 e Hγ em β-β	2,33
3,55 - 2,50	Hβ em β-1, β-β e outros	1,73
2,50 - 2,20	H ₃ C em Ar-OAc exceto estruturas 5-5*	0,38
2,20 - 1,50	H ₃ C em alifático-OAc* / Ar-OAc em estruturas 5-5	0,80
1,50 - 1,10	H em CH ₂ de Ac. graxos	1,54
1,10 - 0,75	H em CH ₃ de Ac. graxos	0,60

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

5. CONCLUSÕES.

Os componentes do bagaço de cana podem ser efetivamente separados com alto rendimento, através do pré-tratamento do bagaço por explosão a vapor e da deslignificação do material pré-tratado com soluções de NaOH.

O pré-tratamento se mostrou efetivo para a separação seletiva das polioses, apesar da solubilização parcial da lignina. Em condições controladas a celulose praticamente não é solubilizada, apesar de sofrer hidrólise. Condições drásticas favorecem as reações de decomposição dos carboidratos para compostos não identificados, as reações de condensação da lignina e a polimerização da lignina com os produtos de degradação dos açúcares. Entretanto, o processo pode ser controlado pela escolha adequada da temperatura e do tempo de pré-tratamento, evitando-se essas reações.

O processo de pré-tratamento por explosão a vapor permite que a deslignificação do bagaço de cana ocorra em condições muito brandas. O bagaço pode ser efetivamente deslignificado com elevados rendimentos e boa recuperação da lignina, usando-se baixa concentração de NaOH, temperatura moderada e baixos tempos de reação. O emprego do bagaço pré-tratado úmido é fundamental, pois é necessário o intumescimento das fibras para o início das reações. As reações podem ser conduzidas em reator aberto e sem o uso de pressão.

Os parâmetros estudados para a separação dos componentes do bagaço de cana permitiram o mapeamento das principais reações envolvidas no processo e serviram para a caracterização de todas as frações obtidas, estabelecendo as condições mínimas para se avaliar a potencialidade de aplicação dos produtos gerados.

Praticamente, os mesmos resultados obtidos em laboratório podem ser alcançados em escala piloto.

6. TRABALHOS EM EXECUÇÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS.

A lignina produzida nesse processo vem sendo estudada, por nós, juntamente com ligninas isoladas de licor Kraft, proveniente da polpação de pinho e eucalipto, para a produção de formulações de liberação controlada de pesticidas. Algumas dessas formulações já foram avaliadas em experimentos de campo, cujo desempenho foi superior ao obtido com as formulações convencionais.

A oxidação dessa lignina também está sendo estudada com o objetivo de produzir quelantes para uso em fertilizantes agrícolas (formulações de micronutrientes para plantas com cobre e zinco) e para o tratamento de efluentes industriais contendo metais pesados.

A continuidade desse trabalho está sendo feita através do estudo do pré-tratamento do bagaço de cana na presença de catalisadores e da deslignificação do bagaço pré-tratado em sistema semicontínuo. O intuito desse estudo é aumentar a seletividade das reações de hidrólise para a obtenção de xilose, evitando a degradação dos açúcares. A deslignificação está sendo estudada para diminuir a quantidade de efluentes gerados no processo e aumentar a quantidade de lignina no licor.

Os efluentes gerados no processo estão sendo tratados enzimaticamente afim de reduzir a possível toxicidade dos mesmos e para recuperar a lignina solúvel que atualmente é perdida durante o processo.

As xilanas presentes, na fração hidrolisada no pré-tratamento, podem ser isoladas, purificadas e hidrolisadas a xilose, que pode ser transformada em xilitol por fermentação ou redução com hidrogênio.

A celulose pode ser empregada na fabricação de papel, papelão ou ainda, hidrolisada à glicose por processo químico ou enzimático, que fermentada produz etanol.

Esperamos que os resultados obtidos possam servir para o estabelecimento de um projeto de engenharia visando a ampliação de escala e a transferência do processo para a indústria.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- Ando, S., Kakimoto, T., Itoh, K., Arai, I., Kiyoto, K. e Hanai, S. 1988. Increased digestibility of cedar by pretreatment with peracetic acid and steam explosion. Biotechnol. Bioeng. 31: 802-804.
- Ahmed, A., Kokta, B.V. e Chen, R. 1991. Effects of pretreatment chemicals in explosion pulping of aspen: Sulfite versus methanol. Proc. of 6th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Melbourne, Victoria, Australia, pp. 97-102.
- Aravamuthan, R., Chen., W., Zargarian, K. e April, G. 1989. Chemicals from wood: Prehydrolysis / organosolv methods. Biomass 20: 236-276.
- Assis, P.E.P. 1994. Desarrollo tecnológico brasileno en la producción de azúcar de cana. Stab 13: 10-12.
- ASTM Methods. D 271-48. Standard methods, laboratory sampling and analysis of coal and coke.
- ASTM Methods. D.1106-56. Standard test method for lignin in wood.
- Attack, D., Heitner, C. e Karnis, A. 1980. Ultra-high yield pulping of eastern black spruce. Svensk Papperstidn. 83: 133-137.
- Atsushi, K., Azuma, J. e Koshijima, T. 1984. Lignin-carbohydrate complexes and phenolic acids in bagasse. Holzforschung 38: 141-149.
- Barbe, M.C., Kokta, B.V., Lavallee, H.C. e Taylor, J. 1990. Aspen pulping: A comparison of Stake explosion and conventional chemi-mechanical pulping process. Pulp Paper Can. 91(12): 142-151.
- Bardet, M. e Robert, D.R. 1985. Svensk Papperstidn. 6: R61.
- Barnet, D., Excoffier, G. e Vignon, M. 1989. Valorisation de la biomasse lignocellulosique: Autohydrolyse rapide de copeaux de bois de peuplier. Bull. Soc. Chim. Fr. 6: 836-846.

- Barnett, C., Loferski, K. e Wartman, C. 1982. Experimental procedures routinely applied in the wood chemistry laboratory. Department of Forest Products, Madison, U.S.A.

- Bhandari, N., MacDonald, D.G.e Bakhshi, N.N. 1984. Kinetic studies of corn stover saccharification using sulphuric acid. Biotechnol. Bioeng. 26: 320-327.

- Bobleter, O., Binder, H., Concin, R. e Burtscher, E. 1981. The conversion of biomass to fuel raw materials by hydrothermal treatment. Em: Energy from Biomass. Palz, W.; P. Chartier, e D.O. Hall, (Eds.), Elsevier Applied Science Publishers Ltd. pp. 554-562.

- Bonn, G., Concin, R. e Bobleter, O. 1983. Hydrothermolysis: A new process for the utilization of biomass. Wood Sci. Technol. 17: 195-202.

- Bouchard, J., Nguyen, T.S., Chornet, E. e Overend, R.P. 1991. Analytical methodology for biomass pretreatment. Part 2: Characterization of the filtrates and cumulative product distribution as a function of treatment severity. Bioresour. Technol. 36: 121-131.

- Bouchard, J., Nguyen, T.S., Chornet, E. e Overend, R.P. 1990. Analytical methodology for biomass pretreatment - Part 1: Solid residues. Biomass 23: 243-261.

- Brennan, A.H., Hoagland, W. e Schell, D.J. 1986. High temperature acid hydrolysis of biomass using an engineering-scale plug flow reactor. Results of low solids testing. Biotechnol. Bioeng. Symp. 17: 53.70.

- Brownell, H.H., e Saddler, J.N. 1987. Steam pretreatment of lignocellulosic material for enhanced enzymatic hydrolysis. Biotechnol. Bioeng. 29: 228-235.

- Brownell, H.H., Yu, E.K.C. e Saddler, J.N. 1986. Steam-explosion pretreatment of wood: effect of chip size, acid, moisture content and pressure drop. Biotechnol. Bioeng. 28: 792-801.

- Brownell, H.H., Mes-Hartree, M. e Saddler, J.N. 1984. The use of steam explosion as a pretreatment method for enhancing enzymatic hydrolysis and fermentation of aspenwood. In: 5th Canadian Bioenergy R & D Seminar, Ottawa, S. Hasnain (Ed.). Elsevier Applied Science Publishers, London pp. 222-225.

- Brownell, H.H. e Saddler, J.N. 1984. Steam-explosion pretreatment for enzymatic hydrolysis. Biotechnol. Bioeng. Symp. 14: 55-68.

- Capek-Ménard, E., Jollez, P., Chonet, E., Wayman, M. e Doan, K. 1992. Pretreatment of waste paper for increased ethanol yields. Biotechnol. Lett. 14(10): 985-988.

- Carrasco, F. 1992. Thermo-mechano-chemical pretreatment of wood in a process development unit. Wood Sci. Technol., 26: 413-428.

- Chaudhuri, P.B. 1989. Explosion pulping-exploratory trials. Tappi J. 196-200.

- Chen, C.L. e Robert, D. 1988. Characterization of lignin by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. Methods Enzymol. 161: 137-175.

- Chua, M.G.S. e Wayman, M. 1979a. Characterization of autohydrolysis aspen (P. tremuloides) lignins. Part 1. Composition and molecular weight distribution of extracted autohydrolysis lignin. Can. J. Chem. 57: 1141-1149.

- Chua, M.G.S. e Wayman, M. 1979b. Characterization of autohydrolysis aspen (P. tremuloides) lignins. Part 3. Infrared and ultraviolet studies of extracted autohydrolysis lignin. Can. J. Chem. 57: 2603-2611.

- Chum, H.L., Jonhson, D.K. Tucker, M.P. e Himmel, M.E. 1987. Some aspects of lignin characterization by high performance size exclusion chromatography using styrene divinylbenzene copolymer gels. Holzforschung 41: 97-108.

- Clark, T.A., Mackie, K.L., Dare, P.H. e McDonald, A.G. 1989. Steam explosion of the softwood *Pinus radiata* with sulphur dioxide addition. II. Process characterisation. J. Wood Chem. Technol. 9(2): 135-166.
- Converse, A.O. e Ware, W. 1994. On the reactivity of cellulosic substrates in enzymatic hydrolysis. IEA/BIOFOR Wokshop on Applicatons of Biotechnology in Bioenergy Systems, 18 - 20 de Outubro, Ottawa, Canada.
- De Groote, R.A.M.C., Curvelo, A.A.S., Frangiosa, P.C. e Zambon, M.D. 1992. Some properties of acetosolv sugar cane bagasse lignin. Cell. Chem. Technol. 26: 53-61.
- Dence, C.W. 1992. The determination of lignin. In: Methods in Lignin Chemistry, S.Y.Lin and C.W.Dence (Eds.), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, p. 50-53.
- Dekker, R.F.H. e Wallis, A.F.A. 1983. Enzymic saccharification of sugar cane bagasse pretreated by autohydrolysis-steam explosion. Biotechnol. Bioeng. 25: 3027-3048.
- Eriksson, K.E., Grunewald, A., Nilsson, T. e Vallander. 1980. A scanning electron microscopy study of the growth and attack on wood by three white-rot fungi and their cellulase-less mutants. Holzforschung 34: 207-213.
- Excoffier, G., Toussant, B. e Vignon, M.R. 1991. Saccharification of steam-exploded poplar wood. Biotechnol. Bioeng. 38: 1308-1317.
- Faix, O. 1991. Classification of lignins from different botanical origins by FT-IR spectroscopy. Holzforschung 45: 21-27.
- Faix, O., Grunwald, C. e Beinhoff, O. 1992. Determination of phenolic hydroxyl group content of milled wood lignin (MWLs) from different botanical origins using selective aminolysis, FTIR, ¹H-NMR, and UV spectroscopy. Holzforschung 46: 425-432.
- Fengel, D. e Wegener, G. 1989. Wood - Chemistry, Ultrastruture and Reactions. Walter de Gruyter, Berlin, New York.

- Fernandez, N. e Suty, L. 1981. Studies on bagasse and sugar cane lignins I. Chemical characterization. Papir a Celluloza 36(5): 30-33.
- Fernandez, N., Morck, R. Johnsrud, S.C. e Kringstad, K.P. 1990. Carbon-13 NMR study on lignin from bagasse. Holzforschung 44: 35-38.
- Ferraz, A., Mendonça, R., Cotrim, A.R e Teixeira da Silva, F.1994. The use of white - rot decaying as a pretreatment for organosolv delignification of *Eucalyptus grandis* wood. IEA/BIOFOR Wokshop on Applicatons of Biotechnology in Bioenergy Systems, 18 - 20 de Outubro, Ottawa, Canada.
- Foody, B.E. e Foody, K.J. 1991. Development of an integrated system for producing ethanol from biomass. Energy Biomass Wastes 14: 1225-1243.
- Fox, D.J., Gray, P.P., Dunn, N.W. e Marsden, W.L. 1989. Comparison of alkali and steam (acid) pretreatments of lignocellulosic materials to increase enzymic susceptibility: Evaluation under optimised pretreatment conditions. J. Chem. Tech. Biotechnol. 44: 135-146.
- Freudenberg, K. 1968. The constitution and biosynthesis of lignin. In: Constitution and Biosynthesis of Lignin, Freudenberg, K. and Neish, A.C., (Eds.) Springer-Verlag Berlin. Heidelberg, New York. pp. 47-122.
- Gellerstedt, G. e Gustafson, K. 1987. Reaction of lignin in chemimechanical pulping. Int. Symp. on Wood and Pulping Chem., Paris. TAPPI, Atlanta, GA,. Vol. 1, pp. 15-19.
- Gierer, J. 1980. Chemical aspects of Kraft pulping. Wood Sci. Technol. 14: 241-266.
- Gierer, J. e Lenz, B. 1965. Reaction of lignin during sulphate cooking: Part 6: Formation of 1,2-glycol groups in milled wood lignin treatment with 2 N sodium hydroxide at 170°C. Svensk Papperstid. 68: 334-338.
- Goldshmid, O. 1977. Ultraviolet Spectra In: Lignin-Ocurrence, Formation, Structure and Reaction K.V.Sarkanen e L.H.Ludwid. (Ed.), Wiley/Interscience, New York, p. 241-266.

- Goldstein, I. S. 1981, Organic Chemicals from Biomass. CRC Press, Inc., Boca Raton, FL.
- Goring, D.A.I. 1971. Polymer properties of lignin and lignin derivatives. Em: Lignins - Occurrence, Formation, Structure and Reactions., K.V. Sarkanen e C.H. Ludwig, (Eds.). Wiley-Interscience., New York, London, Sydney, Toronto, p. 713.
- Halward, A. e Sanchez, C. 1975. Métodos de Ensaio nas Industrias de Papel e Celulose. Editora Brusco, São Paulo, p. 127-143.
- Heitner, C., Argyropoulos, D.S., Miles, K. B., Karnis, A. e Kerr, R.B. 1993. Alkaline sulphite ultra-high-yield pulping of aspen chips - A comparison of steam explosion and conventional chemimechanical pulping. J. Pulp Paper Sci. 19(2): J58-J70.
- Heitner, C. e Min, T. 1987. The effect of sulphite treatment on the brightness and bleachability of chemithermomechanical pulp. Int. Symp. on Wood and Pulping Chem., Paris. TAPPI, Athanta, GA, Vol. 1, pp 327-332.
- Heitz, M., Capek-Ménard, E., Koeberle, P.G., Gagné, J., Chornet, E., Overend, R.P., Taylor, J.D. e Yu, E. 1991. Fractionation of *Populus tremuloides* at the pilot plant scale: Optimization of steam pretreatment conditions using the STAKE II technology. Bioresour. Technol. 35: 23.32.
- Hemmingson, J.A. 1983. The structure of lignin from *Pinus radiata* exploded wood. J. Wood Chem. Technol. 3: 289-312.
- Hishiyama, S. e Sudo. K. 1991. Degradation mechanism of lignin by steam-explosion. Proc. of 6th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Melbourne, Victoria, Australia, pp. 405-410.
- Hohlberg, A.I., Aguilera, J.M., Agosin, E. e Martín, R.S. 1989. Catalyzed flash pretreatment improve saccharification of pine (*Pinus radiata*) sawdust. Biomass. 18: 81-93.

- Holton, H.H. e Chapman F.L. 1977. Kraft pulping with anthraquinone: Laboratory and full scale mill trials. TAPPI 60: 121-125.
- Hua, X., Capretti, G., Focher, B., Marzetti, A. Kokta, B.V. e Kaliaguine, S. 1993. Characterization of aspen explosion pulp by CP/MAS ^{13}C NMR. Appl. Spectros. 47(10): 1693-1695.
- Islam, A. e Sarkanen, K.V. 1993. The isolation and characterization of the lignins of jute (*Corchorus capsularis*). Holzforschung 47:123-132.
- Khan, A.W. 1988. Factors affecting the utilization of steam- and explosion-decompressed aspen wood by cellulolytic anaerobes. Biomass 15 269-270.
- Kokta, B.V. 1990. Steam explosion pulping of aspen. Drevársky Výskum 127: 23-39.
- Kokta, B.V. e Ahmed, A. 1992. Feasibility of explosion pulping of bagasse. Cellul. Chem. Technol. 26: 107-123.
- Laluece, C. 1991. Current aspects of fuel ethanol in Brazil. Crit. Rev. Biotechnol. 11: 149-161.
- Lenz, B.L. 1968. Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy to characterization of lignin. TAPPI 51(11): 511-519.
- Ljunggren, S. 1980. The significance of aryl ether cleavage in Kraft delignification of softwood. Svensk Papperstidn. 13: 363-369.
- Lomax, T.D., Mackie, K.L., Meder, R., Croucher, M. e Burton, R.J. 1994. Steam explosion of *Pinus radiata* bark. J. Wood Chem. Technol. 14(4): 539-561.
- Lora, J.H. e Wayman, M. 1978. Delignification of hardwoods by autohydrolysis and extraction. TAPPI 61(6): 47-50.

- Maloney, M.T., Chapman, T.W. e Baker, A.J. 1985. Diluted acid hydrolysis of paper birch. Kinetic studies of xylan and acetyl-group hydrolysis. Biotechnol. Bioeng., 27: 335-361.
- Mansour, O.Y., Nagaty, A. e Nagieb, Z.A. 1984. Structure of alkali lignins fractionated from *Ricinus communis* and bagasse. 1. Chemical constituents. J. Macromolec. Sci. Chem. A 21: 353-364.
- Marchessault, R.H., Coulomb, S., Hanai, T. e Morikawa, H. 1980. Monomers and oligomers from wood. Pulp Paper Mag. Can. Trans. TR52-TR56.
- Marchessault, R.H., Coulombe, S. e Morikawa, H. 1982. Characterization of aspen exploded wood lignin. Can. J. Chem. 60: 2372-2382.
- Martín, R.S. e Aguilera, J.M. 1988. Steam pretreatment and enzymatic production of D-glucose from *Eucalyptus globulus*. Biomass 15: 281-289.
- McDonough, T.J. 1993. The chemistry of organosolv delignification. Tappi J. 76(8): 186-193.
- McDougall, G.J., Morrison, I.M., Stewart, D. Weyers, J.D.B. e Hillman, J.R. 1993. Plant fibres: botany, chemistry and processing for industrial use. J. Sci. Food Agric 62: 1-20.
- Mes-Hartree, M., Dale, B.E. e Craig, W.K. 1988. Comparison of steam and ammonia pretreatment for enzymatic hydrolysis of cellulose. Appl. Microbiol. Biotechnol. 29: 462-468.
- Michalowicz, G., Toussaint, B. e Vignon, M.R. 1991. Ultrastructural changes in poplar cell wall during steam explosion treatment. Holzforschung, 45(3): 175-179.
- Overend, R.P. e Chornet, E. 1987. Fractionation of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 321: 523-536.
- Pascoal Neto, C. e Robert A. 1992a. Délignification du bois d'eucalyptus (*Eucalyptus globulus*) en milieu ethanol-eau en réacteur fermé et

par percolation: Effet de l'addition d'oxygène sous pression. Holzforschung 46(1): 60-76.

- Pascoal Neto, C. e Robert, A. 1992b. Délignification du bois d'eucalyptus (*Eucalyptus globulus*) en milieu acide acétique/eau: Effet de l'addition d'oxygène sous pression. Holzforschung 46(3): 233-240.

- Peng, F. e Simonson, R. 1992. High yield chemimechanical pulping of bagasse: Part 4. Bagasse CMP with sodium hydroxide/ hydrogen peroxide pretreatment. Appita 45(2): 104-108.

- Preston, R.D. 1986. Natural celluloses. Cellulose - Structure, Modification and Hydrolysis, R.A. Young and R.M. Rowell, (Eds.), Jonh Wiley, New York, pp. 3-28.

- Puri, V.P. e Pearce, G.H. 1986. Alkali-explosion pretreatment of straw and bagasse for enzymic hydrolysis. Biotechnol. Bioeng. 28: 480-485.

- Quian, P.; Islam, A. Sarkanen, K.V. e McCarthy, J.L. 1992. Certain characteristics of the dissolved alkali lignins of four angiosperm plant species. Holzforschung 46: 321-324.

- Ramos, L. P. 1992. Steam pretreatment and enzymatic hydrolysis of *Eucalyptus viminalis* chips., Tese de Doutorado, University of Ottawa, Ottawa, Canadá, 1992.

- Ramos, L.P., Breuil, C. e Saddler, J.N. 1992a. Comparison of steam pretreatment of eucalyptus, aspen, and spruce wood chips and their enzymatic hydrolysis. Appl. Biochem. Biotechnol. 34/35: 37-48.

- Ramos, L.P., Breuil, C., Kushner, D.J. e Saddler, J.N. 1992b. Steam pretreatment conditions for effective enzymatic hydrolysis and recovery yields of *Eucalyptus viminalis* wood chips. Holzforschung. 46(2): 149-154.

- Ranganathan, D.G., MacDonald, D.G. e Bakhshi, N.N. 1985. Kinetic studies of wheat straw hydrolysis using sulphuric acid. Can. J. Chem. Eng., 63: 840-844.

- Robert, D., Bardet, M. Lapierre, C. e Gellerstedt, G. 1988. Structural changes in aspen during steam explosion treatment. Cellul. Chem. Technol. 22: 221-230.

- Rocha, G.J.M., Silva, F.T. e Schuchardt, U. 1993. Improvement of a rapid UV spectrophotometric method for determination of lignin in alkaline solutions, The Third Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and Other Wood Components, Belo Horizonte, M.G., Brasil, Setembro 8-10, Programme and Abstracts, p. 73.

- Sabatier, J., Peniche, C. e Fernandez, N. 1993. Soda pulping of bagasse: Delignification phases and kinetics. Holzforschung 47: 313-317.

- Saddler, J.N., Ramos, L.P. e Breuil, C. 1993. Steam pretreatment of lignocellulosic residues. Bioconversion of Forest and Agricultural Plant Residues, J.N. Saddler, (Ed.), C.A.B. International. Chapter 3, pp. 73-92.

- Saddler, J.N., Mes-Hartree, M., Yu, E.G.C. e Brownell, H.H. 1983. Enzymatic hydrolysis of various pretreated lignocellulosic substrates and the fermentation of the liberated sugars to ethanol and butanediol. Biotechnol. Bioeng. Symp. 13: 225-238.

- Saddler, J.N., Brownell, H.H., Clermont, L.P. e Levitin, N. 1982a. Enzymatic hydrolysis of cellulose and various pretreated wood fractions. Biotechnol. Bioeng. 24: 1389-1402.

- Saddler, J.N., Hogan, C., Chan, M.K.H. e Louis-Seize, G. 1982b. Ethanol fermentation of enzymatically hydrolysed pretreated wood fractions using *Trichoderma cellulases*, *Zymomonas mobilis*, and *Saccharomyces cerevisiae*. Can. J. Microbiol. 28: 1311-1319.

- Sarkanen, K. e Schverch, C. 1955. Conductometric determination of phenolic groups in mixtures such as isolated lignins. Anal. Chem. 27: 1245-1250.

- Sawada, T., Nakamura, Y., Mohammed, M., Watanabe, T. e Kuwahara, M. 1991. Steam explosion pretreatment for enzymatic saccharification. Proc. of

6th International Symposium on Wood and Pulp Chemistry, Melbourne, Victoria, Australia, pp. 463-469.

- Schultz, T.P., Templeton, M.C., Biermann, C.J. e McGinnis, G.D. 1984. Steam explosion of mixed hardwood chips, rice hulls, corn stalks, and sugar cane bagasse. J. Agric. Food Chem. 32: 1166-1172.

- Schwald, W., Breuil, C., Brownell, H.H., Chan, M. e Saddler, J.N. 1989. Assessment of pretreatment conditions to obtain fast complete hydrolysis on high substrate concentrations. Appl. Biochem. Biotechnol. 20/21: 29-44.

- Silva, F.T., Rocha, G.J. M. e Moura, R.M.B. 1990. Separation and integral use of sugar cane bagasse. Em: Biomass for Energy and Industry. G. Grassi, G. Gossi e G. dos Santos, (Eds.), Elsevier Applied Science Publishers Ltd. London. Vol. 2 pp. 2.999-2.1004.

- Singh, A., Das, K. e Sharma, D.K. 1984. Integrated process for production of xylose, furfural, and glucose from bagasse by two-step acid hydrolysis. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 23(2): 257-262.

- Sousa, M.F.B., Schuchardt, U. e Rodrigues, J.A.R. 1986. Separação e identificação dos constituintes do bagaço de cana-de-açúcar pelo processo "organosolv". Ciênc. Cult. 38: 181-188.

- Tanahashi, M., Karina, M. 1989. Mokuzai Gakkaishi., 35, 135.

- Tanahashi, M., Karina, M. e Higuchi, T. 1990. Mokuzai Gakkaishi., 36, 380.

- Tomasec, M. e Kokta, B.V. 1991. Steam explosion pulping: Effects of temperature and pressure on paper properties at constant pulp yield and ionic content. Tappi J. 119-125.

- Thring, R.W., Chornet, E. e Overend, R.P. 1993. Fractionation of woodmeal by prehydrolysis and thermal organosolv. Process strategy, recovery of constituents, and solvent fractionation of lignins so produced. Can. J. Chem. Eng. 71: 116-123.

- Van der Klashorst, G.H. e Straus, H.F. 1986. Properties and potential utilization of industrial soda bagasse lignin. Holzforschung 40: 375-382.
- Wayman, M. e Chua, M.G.S. 1979a. Characterization of autohydrolysis aspen (*Populus tremuloides*) lignins. Part 2. Alkaline nitrobenzene oxidation studies of extracted autohydrolysis lignin. Can. J. Chem. 57: 2599-2602.
- Wayman, M. e Chua, M.G.S. 1979b. Characterization of autohydrolysis aspen (*Populus tremuloides*) lignins. Part 4. Residual autohydrolysis lignin. Can. J. Chem. 57: 2612-2616.
- Wexler, A.S. 1964. Characterization of lignosulfonates by ultraviolet spectrometry: Direct and difference spectrograms. Anal. Chem. 36: 213-221.
- Wong, K.K.Y., Deverell, K.F., Keith, L.M., Clark, T.A. e Donaldson, L.A. 1988. The relationship between fiber porosity and cellulose digestibility in steam-exploded *Pinus radiata*. Biotechnol. Bioeng., 31: 447-456.
- Wood, T.M. e Saddler, J.N. 1988. Increasing the availability of cellulose in biomass materials. Methods Enzymol., 160, 3-11.
- Ysbrandy, R.E., Sanderson, R.D. e Gerischer, G.F.R. 1992a. Adhesives from autohydrolysis bagasse lignin, a renewable resource. Part 1. The physical properties of laminates made with phenolate lignin novolacs. Holzforschung 46(3): 249-252.
- Ysbrandy, R.E., Sanderson, R.D. e Gerischer, G.F.R. 1992b. Adhesives from autohydrolysis bagasse lignin, a renewable resource. Part 2. DSC thermal analysis of novolac resins. Holzforschung 46(3): 253-256.