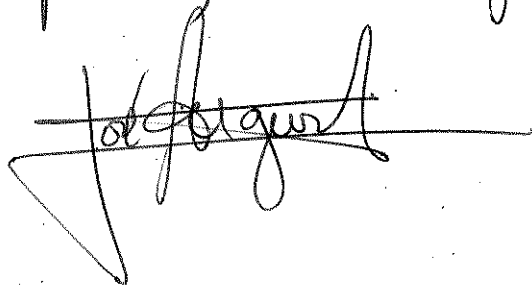


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde à redação
final da tese defendida por
Maria de Fátima Brito Sousa e
aprovada pela Comissão julgadora
Campinas, 16 de Agosto de 1984



SEPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS CONSTITUINTES
DO BAGAÇO DE CANA E SUA CONVERSÃO EM INSUMOS
QUÍMICOS PELO PROCESSO "ORGANOSOLV"

MARIA DE FÁTIMA BRITO SOUSA

TESE DE MESTRADO

Orientador: Prof. Dr. José Augusto Rosário Rodrigues

CAMPINAS

1984

So85s

5815/BC

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

A minha mãe,
por seu amor e dedicação.

AGRADECIMENTOS

Quero expressar minha gratidão a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

- À Direção do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), pelas facilidades proporcionadas permitindo o desenvolvimento da pesquisa.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa concedida.
- À Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), pelo suporte financeiro.
- Aos funcionários, e em particular ao Lau e à Angélica, pela atenção dispensada.
- Ao Prof. Dr. Irving S. Goldstein, pelas valiosas informações prestadas.
- À Profa. Dra. Anita Marsaioli e ao Prof. Dr. Sebastião Fonseca, pelas sugestões e boa vontade com que me atenderam sempre que foram solicitados.
- Aos colegas de laboratório: Raquel, Lídia, Roni, Dias, Justino, Cida, Luis, Ângela, e em especial à Tânia, pela ajuda e amizade.
- Aos companheiros de grupo (Biomassa): Macedo, Carlos, Humberto, André e Flávio, pelo apoio e colaboração.
- Ao Prof. Dr. Ulf Schuchardt, pela sugestão do tema e orientação.
- E em especial, ao Prof. Dr. José Augusto Rosário Rodrigues, pela orientação e constante apoio no acompanhamento deste trabalho.

Fátima

RESUMO

A obtenção de insumos para a indústria química a partir de materiais lignocelulósicos é um tema que tem merecido atenção nos últimos anos. Os constituintes destes materiais podem ser convertidos em uma gama considerável de importantes intermediários químicos, que atualmente são obtidos do petróleo.

Neste trabalho foram feitos experimentos com o bagaço de cana. Este foi primeiro analisado quanto a sua composição química. Foi encontrado um teor de lignina de 22% e um teor de holocelulose (celulose + hemiceluloses) de 78%. A holocelulose foi analisada quanto aos carboidratos que a constituem.

Foram também realizados experimentos visando a separação dos três principais constituintes do bagaço (celulose, hemiceluloses e lignina), através de um processo envolvendo dois estágios: uma pré-hidrólise com água destilada a 170°C, para remoção das hemiceluloses; e uma etapa de deslignificação do bagaço pré-hidrolisado, por meio do sistema etanol/água/sulfato férrico, a 170°C. Através deste esquema de separação, foi verificado que podem ser recuperados, em relação às suas quantidades originais, aproximadamente 76% de xilana (principal componente da hemicelulose do bagaço), 90% de celulose e 72% de lignina.

A lignina extraída parece ser de baixo peso molecular, pois se mostrou solúvel em água cerca de 13% em peso. A fração insolúvel em água apresentou solubilidade acima de 75% na maioria dos solventes orgânicos testados, com exceção de éter (24%) e clorofórmio (52%). Esta fração (ou seus derivados) foi analisada por espectroscopia IV, UV e RMN-¹H.

ABSTRACT

To obtain feedstocks for the chemical industry from lignocellulosic materials, has been a major challenge of the last years. The components of these materials can be converted into a large number of important chemical intermediates which are presently obtained from petroleum.

In this work sugarcane bagasse was used, and it was first analyzed with respect to its chemical composition. A lignin and holocellulose (cellulose + hemicellulose) content of 22% and 78%, respectively, were found. The holocellulose was analyzed for its carbohydrates. Further experiments were carried out to separate the three principal bagasse components (cellulose, hemicelluloses and lignin) using a two-stage process: a prehydrolysis with distilled water at 170°C, to remove the hemicelluloses, and a delignification of the prehydrolyzed bagasse by an ethanol/water/ferric sulfate system, at 170°C. By using this separation scheme, it was determined that aproximately 76% of xylan (the major component of bagasse hemicelluloses), 90% of cellulose and 72% of lignin can be recovered with respect to the original quantities present.

The extracted lignin seems to be of low molecular weight; 13% by weight was shown to be soluble in water. The insoluble fraction had a solubility of over 75% in the majority of the tested organic solvents, except for ether (24%) and chloroform (52%), and was analyzed by IR, UV and ¹H-NMR spectroscopy.

ÍNDICE

	página
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
I. INTRODUÇÃO	1
I.1. Composição Básica da Biomassa	1
I.2. Principais Componentes da Biomassa	2
2.1. Celulose	2
2.2. Hemiceluloses	3
2.3. Lignina	6
I.3. Conversão de Biomassas em Produtos Químicos	10
3.1. Conversão da Biomassa Integral	10
3.2. Conversão Seletiva da Biomassa	11
2.1. Métodos de Separação dos Componentes de Biomassas	12
1. Hidrólise Ácida	12
2. Hidrólise Enzimática	19
II. REVISÃO DA LITERATURA	21
II.1. Sistemas Solvente Orgânico/Água	21
II.2. Sistemas Álcool/Água	24
II.3. Reações de Lignina e Carboidratos em Sistemas Solvente Orgânico/Água na Presença de Catali sadores Ácidos	28
3.1. Reações de Hidrólise e Condensação de Lignina Catalisadas por Ácido	28
3.2. Hidrólise de Carboidratos Catalisada por Ácidos	34
III. OBJETIVOS	39

LISTA DE TABELAS

	página
I.1. Os Componentes mais Importantes de Hemiceluloses ...	4
II.1. Projeções de Newman Comparadas com as Velocidades Relativas de Hidrólise de Glicosídeos Metílicos de Vários Açúcares	37
IV.1. Fatores Relativos de Calibração K, para os Monossacarídeos Constituintes dos Polissacarídeos da Holo <u>ce</u> lulose do Bagaço	49
V.1. Composição Química do Bagaço de Cana	59
V.2. Teores de Carboidratos do Bagaço, na Forma de Polissacarídeos	60
V.3. Condições Experimentais e Resultados das Pré-hidrólises	67
V.4. Resultados da Pré-hidrólise (45 minutos à temperatura)	70
V.5. Condições Experimentais e Resultados das Deslignificações	75
V.6. Resultados da Remoção de Lignina com Etanol/Água/Sulfato Férrico (50 minutos à temperatura)	78
V.7. Atribuição das Principais Bandas de Absorção IV da Fração IIb da Lignina Extraída pelo Processo Organosolv	88
V.8. Hidroxilas Fenólicas na Lignina (fração IIb), Determinados por Espectrometria Ultravioleta	93
V.9. Deslocamentos Químicos para os Prótons da Lignina IIb Acetilada	93
V.10. Solubilidade da Fração IIb da Lignina	95
VIII.1. Determinação do Teor de Unidades OCH_3 /Unidade C_9 por Espectroscopia no Infravermelho	105

II.7.	Mecanismo da hidrólise do composto modelo glicopirassídeo (β -D-metílico via o íon carbônio acíclico	36
II.8.	Protonação distribuída	36
II.9.	Produtos da conversão de açúcares em meio ácido ...	38
V.1.	Reação de descarboxilação de uma unidade de ácido urônico presente em um polissacarídeo	59
V.2.	Fenômeno da mutarrotação	61
V.3.	Redução de aldoses com boroidreto de sódio	61
V.4.	Acetilação de alditóis com anidrido acético em meio ácido	61
V.5.	Cromatograma dos açúcares presentes no hidrolisado do bagaço livre de extrativos	63
V.6.	Esquema da separação em dois estágios, dos principais componentes do bagaço (celulose, hemiceluloses e lignina)	65
V.7.	Efeito do tempo à temperatura sobre a remoção de carboidratos e lignina na etapa da pré-hidrólise (PH) .	68
V.8.	Balanço material da Pré-hidrólise	71
V.9.	Esquema da conversão de xilanas a furfural	72
V.10.	Efeito do tempo à temperatura sobre a remoção de lignina e carboidratos na etapa de deslignificação com o sistema Etanol/Água/Sulfato Férrico (DL)	76
V.11.	Distribuição dos componentes do Bagaço no esquema de separação em dois estágios	79
V.12.	Esquema do fracionamento do licor negro	80
V.13.	Espectro de absorção no Infravermelho da "MWL" do bagaço	83
V.14.	Espectro de absorção no Infravermelho da lignina extraída pelo processo organosolv (fração IIb)	84
V.15.	Espectro de absorção no Infravermelho da fração IIb reduzida com boroidreto de sódio alcalino	85
V.16.	Espectro de absorção no Infravermelho da fração IIb acetilada	86

V.17.	Ilustração de dois possíveis modos de vibração ("respiração") em derivados guaiacila e siringila	89
V.18.	Curvas de absorção no Ultravioleta da lignina fração IIb	92
V.19.	Curva de absorção no Ultravioleta obtida pela subtração da absorção da amostra de lignina IIb reduzida com boroidreto alcalino daquela da solução alcalina da amostra original	92
V.20.	Espectro de Ressonância Magnética Nuclear Protônica da lignina IIb acetilada	94
VIII.1.	Cromatograma dos açúcares presentes no hidrolisado do bagaço pré-hidrolisado	106
VIII.2.	Cromatograma dos açúcares presentes no hidrolisado dos sólidos recuperados por liofilização do hidrolisado (licor + água de lavagem da pré-hidrólise)	107
VIII.3.	Cromatograma dos açúcares presentes no hidrolisado do resíduo sólido da deslignificação	108
VIII.4.	Cromatograma dos açúcares presentes no hidrolisado dos sólidos recuperados por liofilização do licor negro	109

I. INTRODUÇÃO

A partir de 1973, quando eclodiu a crise do petróleo e seus preços se elevaram assustadoramente⁽¹⁾, o mundo ocidental intensificou seus esforços em busca de recursos alternativos, que pudessem substituir o líquido fóssil, de natureza finita⁽²⁾, tanto como fonte de energia como na condição de insumo industrial. Assim, outros recursos ainda não aproveitados ou pouco usados, em geral de caráter renovável, passaram a ser pesquisados, e novas tecnologias passaram a ser desenvolvidas, para garantir no futuro o suprimento de energia, e de um imenso número de produtos químicos hoje derivados de petróleo e de gás natural.

Neste sentido vários estudos e pesquisas foram realizadas com biomassas, visando o aproveitamento de culturas vegetais, resíduos e detritos (vegetais e animais), para a obtenção de combustíveis⁽³⁻⁵⁾, fertilizantes⁽⁶⁾, ou matéria-prima para a indústria⁽⁷⁻¹⁷⁾. E ficou patente, que biomassas podem não apenas contribuir parcialmente para suprir a demanda futura de energia, mas principalmente ser a mais importante fonte de matéria-prima de produtos químicos orgânicos⁽¹⁸⁾. Isso não surpreende, uma vez que o petróleo, assim como o gás natural e o carvão mineral derivaram de biomassas.

O termo "biomassa" se refere à matéria orgânica recente produzida por organismos vivos, animais e vegetais. No contexto deste trabalho, entretanto, esta palavra será usada para designar apenas matéria orgânica recente de origem vegetal.

I.1 Composição Básica da Biomassa

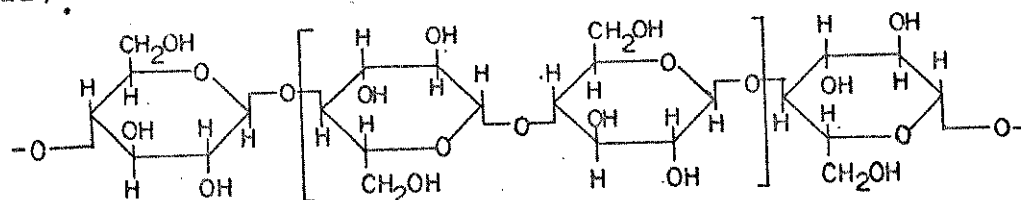
A composição da biomassa não é tão variada quanto a sua morfologia⁽¹⁹⁾, o que é de grande importância, considerando-se

o propósito de convertê-la em produtos químicos. Na verdade, os componentes que provocam as diferenças morfológicas, os extrativos, que incluem terpenos, óleos essenciais, resinas, taninos, graxas, corantes, etc, estão presentes em pequenas quantidades; em casos excepcionais chegam a 15%, mas em geral não passam de 5% da matéria seca⁽¹⁶⁾. O restante são polissacarídeos (celulose e hemiceluloses) e, nos vegetais "lenhosos", lignina⁽¹⁹⁾. Isso significa, que no total, as características em comum, superam de longe as diferenças, e a maioria dos produtos químicos possíveis de serem obtidos a partir de biomassas, derivarão de um pequeno número de precursores.

I.2 Principais Componentes da Biomassa

I.2.1 Celulose

A celulose é o material orgânico mais abundante na natureza⁽¹⁹⁾, compreendendo aproximadamente 50% de toda biomassa⁽²⁰⁾. Sua função na natureza é estrutural, sendo o principal constituinte da parede celular dos vegetais. É um homopolissacarídeo linear, formado de unidades de β -D-glicopiranoose unidas através de ligações glicosídicas 1-4' (Fig. I.1) resultando em um polímero de alto peso molecular -300.000 a 500.000-⁽²¹⁾. Apresenta grande tendência em formar pontes de hidrogênio intra e intermoleculares, de modo que as cadeias se unem formando feixes que apresentam regiões nitidamente cristalinas. Essas regiões cristalinas são intercaladas por regiões desordenadas (amorfosas)⁽²²⁾.



Celobiose: unidade
que se repete

FIGURA I.1 - Representação da estrutura de uma molécula de celulose.

I.2.2 Hemiceluloses

As hemiceluloses são também polissacarídeos estruturais. Possuem pesos moleculares mais baixos que a celulose, e apresentam numerosas ramificações. O grau de polimerização destes carboidratos raramente excede a 200⁽²³⁾. São uma mistura de: (a) polissacarídeos não modificados, alguns compostos de unidades de pentoses (xilose; arabinose) e outros de unidades de hexoses (manose; galactose; glicose); e de (b) polissacarídeos modificados (poliuronidas), os quais contêm uma ou mais unidades de ácido urônico⁽²⁴⁾. Algumas hemiceluloses apresentam também uma quantidade significativa de grupos acetila. A composição das hemiceluloses varia muito de uma espécie vegetal à outra. Em geral, plantas anuais e madeiras duras* são ricas em pentosanas, principalmente xilanas, enquanto nas madeiras moles** predominam as hexosanas, principalmente galactoglucomanas^(21,25).

Na Tabela I.1 são dadas as principais características estruturais das hemiceluloses mais importantes, encontradas nas madeiras moles e madeiras duras. (Vide pag. 4)

* Madeiras duras - ou folhudas, é o termo genérico aplicado às madeiras extraídas de certo tipo de árvores da classe angiosperma. Suas folhas são largas e geralmente caem no inverno nas zonas temperadas. A celulose obtida desta classe de madeira é de fibras curtas. Como exemplo de madeira dura pode ser citada a madeira do eucalipto⁽²⁶⁾.

** Madeiras moles - ou madeira de coníferas, é o termo genérico usado para designar as madeiras extraídas de certo tipo de árvores da classe gimnosperma. Suas folhas não caem durante o inverno e têm formato afilado. A celulose obtida desta classe de madeira é de fibras longas. Em nosso país a madeira de conífera mais usada na fabricação de celulose é a do pinheiro do Paraná⁽²⁶⁾.

TABELA I.1 - Os Componentes mais Importantes de Hemiceluloses (27)

Tipo de Hemicelulose	Ocorrência	Quantidade (% da madeira)	Unidades	Composição	
				Razão Molar	Ligação
Galactoglucomanana (Fig. I.2)	Mad. mole	5-8	β-D-Manp	3	1→4
			β-D-Glcp	1	1→4
			α-D-Galp	1	1→6
			Acetila	1	
(Galactoglucomanana	Mad. mole	10-15	β-D-Manp	4	1→4
			β-D-Glcp	1	1→4
			α-D-Galp	0,1	1→6
			Acetila	1	
Arabinoglucoronoxilana (Fig. I.3)	Mad. mole	7-10	β-D-Xilp	10	1→4
			4-O-Me-α-D-GlcpA	2	1→2
			α-L-Araf	1,3	1→3
			β-D-Galp	6	1→3
Arabinogalactana (Fig. I.4)		5-35	β-L-Arap	1/3	1→3
			α-L-Araf	2/3	1→6
			β-D-GlcpA	pequena	1→6
Glucoronoxilana (Fig. I.5)	Mad. dura	15-30	β-D-Xilp	10	1→4
			4-O-Me-α-D-GlcpA	1	1→2
			Acetila	7	
Glucomanana (Fig. I.6)	Mad. dura	2-5	β-D-Manp	1-2	1→4
			β-D-Glcp	1	1→4

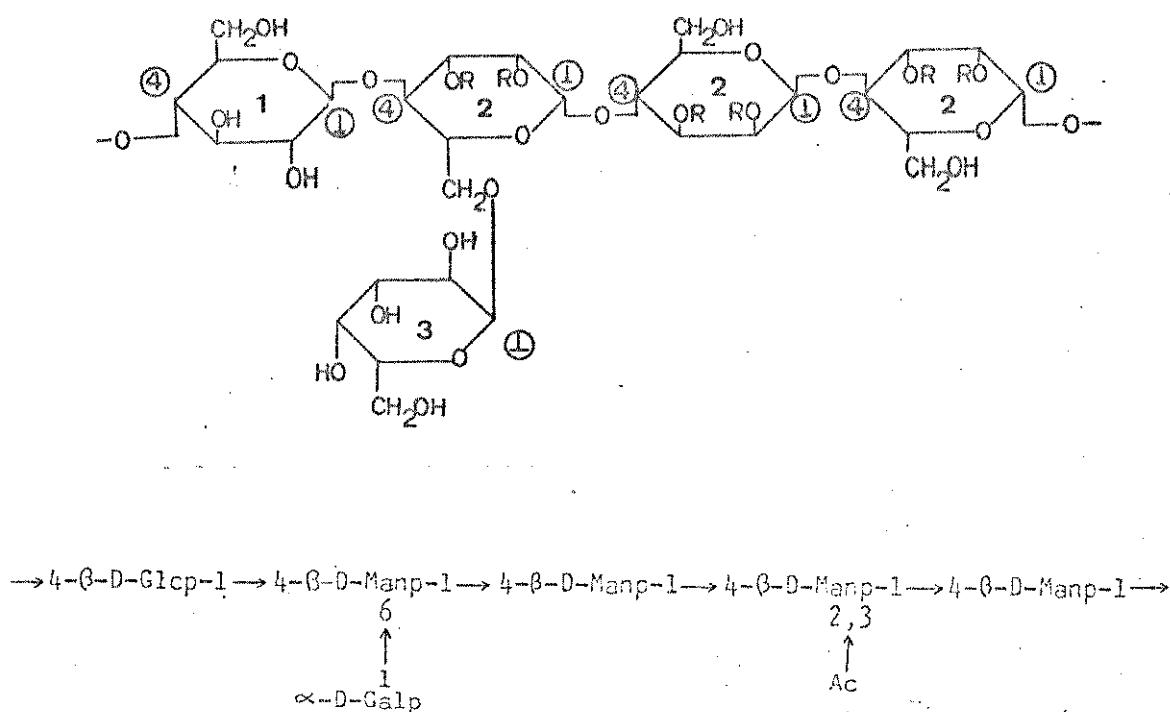


FIGURA I.2 - A estrutura de uma galactoglucomanana. Unidades de açúcares: 1, β -D-glicopirranose (Glc); 2, β -D-manopirranose (Man); 3, α -D-galactopirranose (Galp). R é CH_3CO ou H. Abaixo a fórmula abreviada (27).

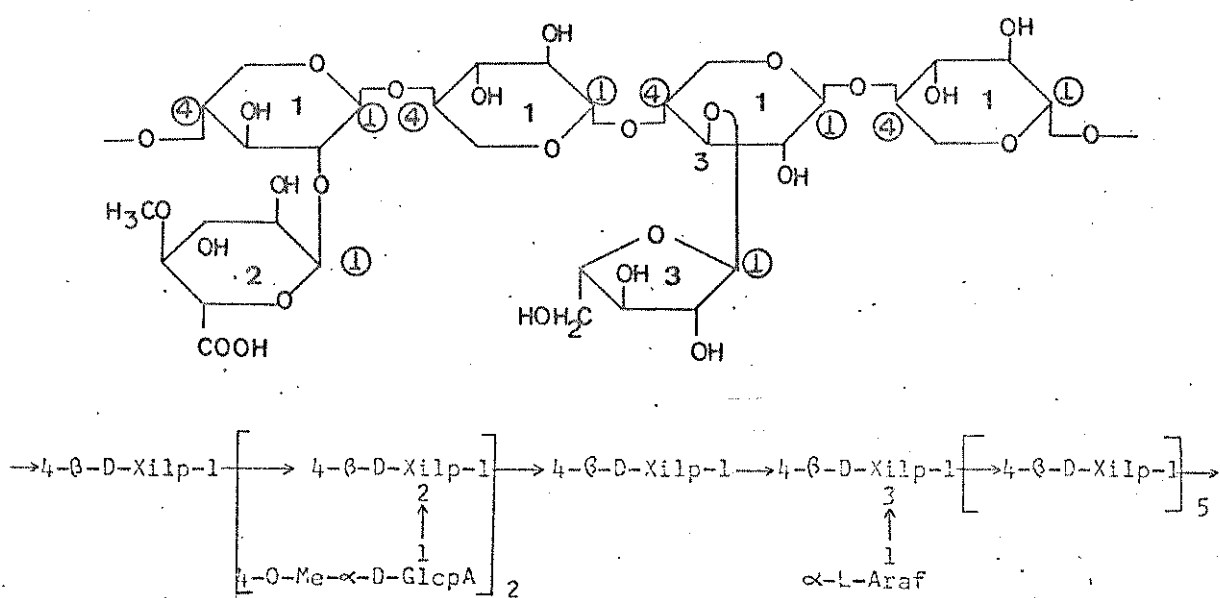


FIGURA I.3 - A estrutura de uma arabinoglucuronoxilana. Unidades de açúcares: 1, β -D-xilopirranose (Xilp); 2, ácido 4-O-metil- α -D-glucopiranosilurônico (GlcA); 3, α -L-arabinofuranose (Araf);. A baixo a fórmula abreviada mostrando as proporções das unidades (27).

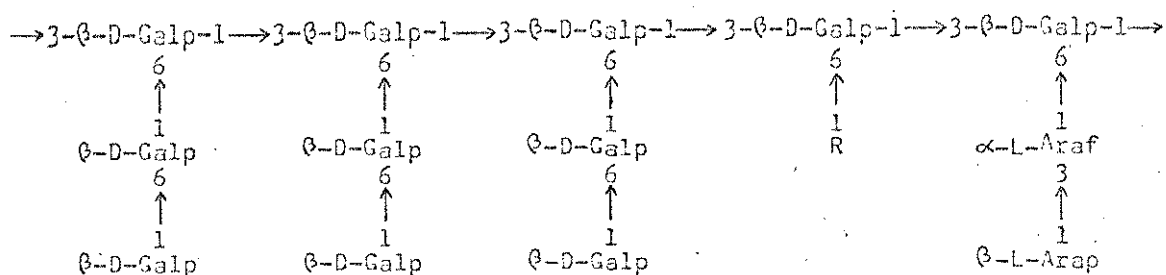


FIGURA I.4 - Fórmula abreviada de uma arabinogalactana. Unidades de açúcares: β -D-galactopiranosose (Galp), β -L-arabinopiranosose (Arap), α -L-arabinofuranose (Araf) e R é β -D-galactopiranosose ou, menos frequentemente, α -L-arabinofuranose ou um resíduo de ácido β -D-glicopiranosilurônico (27).

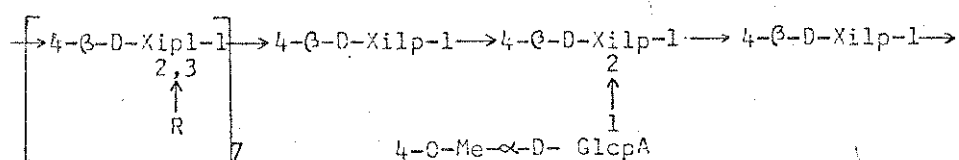


FIGURA I.5 - Fórmula abreviada de uma glucuronoxilana. Unidades de açúcares: β -D-xilopiranosose (Xilp) e ácido 4-O-metil- α -D-glucopiranosilurônico (GlcpA). R é um grupo acetila (27).

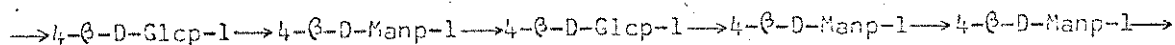


FIGURA I.6 Fórmula abreviada de uma glucomanana. Unidades de açúcares: β -D-glicopiranosose (Glcp) e β -D-manopiranosose (Manp). (27).

I.2.3 Lignina

As ligninas são polímeros tridimensionais, existentes nos vegetais lenhosos, cuja função é "cimentar" as fibras, agindo como um agente de endurecimento e uma barreira à degradação enzimática da parede celular. São formadas a partir de precursores C_6C_3 α,β -insaturados (Fig. I.7) via uma reação inicial de desidrogenação enzimática. De acordo com Freudenberg e colaboradores (28,29), essa reação é iniciada por uma transferência de elétrons, que resulta na formação de radicais fenóxi, estabiliza

dos por ressonância (Fig. I.8). Esses radicais se unem de várias maneiras de modo que a molécula resultante é muito complexa. Nessas moléculas, mais que dois terços das unidades de fenilpropano estão unidas por ligações etéricas (C-O-C), o restante por ligações C-C⁽³⁰⁾.

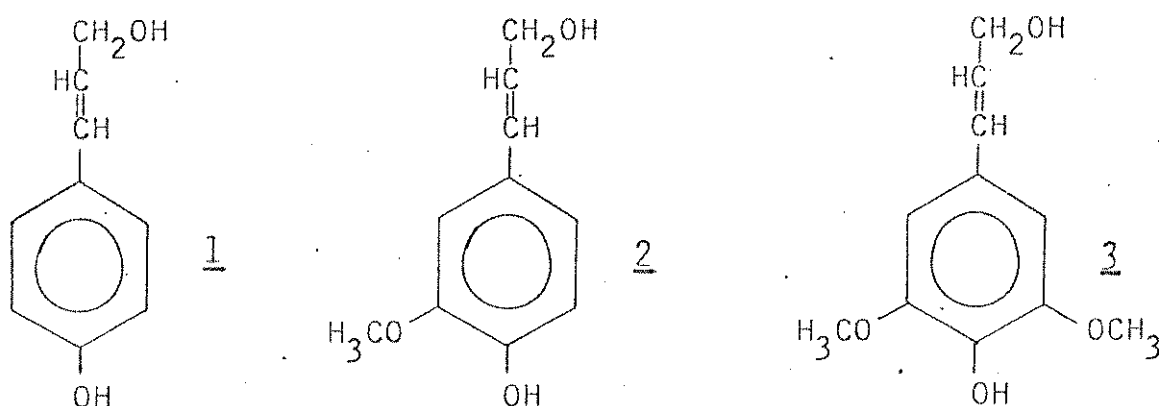


FIGURA I.7 - Precursores da Lignina: 1, álcool p-cumarílico; 2, álcool coniferílico; 3, álcool sinapílico.

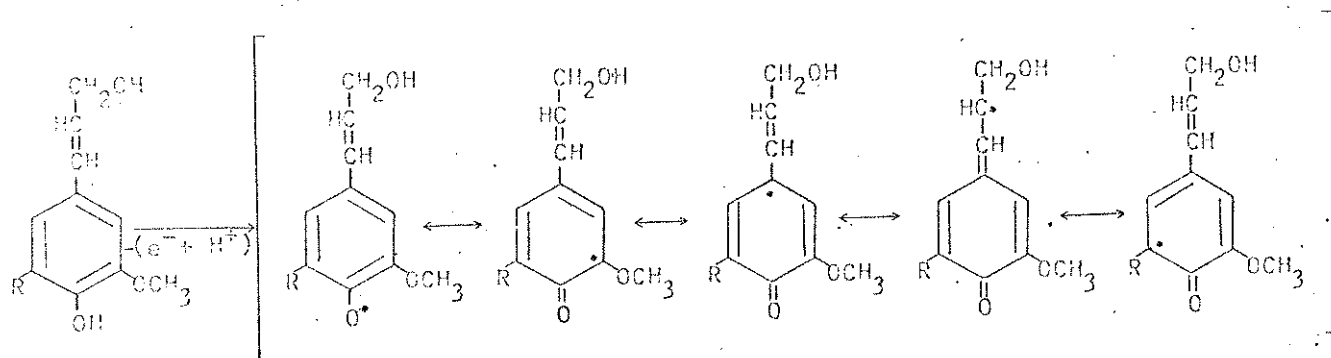
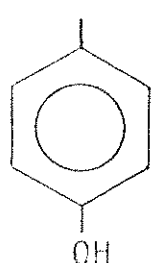


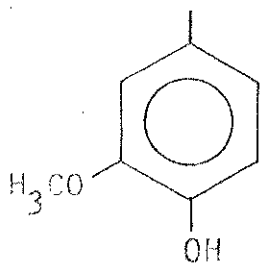
FIGURA I.8 - Formação de radicais mesoméricos a partir de uma reação de desidrogenação enzimática dos álcoois coniferílico ($R=H$) e sinapílico ($R=OCH_3$).

As ligninas diferem, na composição, de uma espécie vegetal para outra, dependendo se os núcleos aromáticos presentes são só do tipo guaiacila (5) ou de ambos os tipos, guaiacila e siringila (6). Algumas ligninas também apresentam núcleos aromáticos do tipo para-hidroxifenila (4). No entanto, todos os tipos de lignina conhecidos podem ser agrupados em duas classes prin

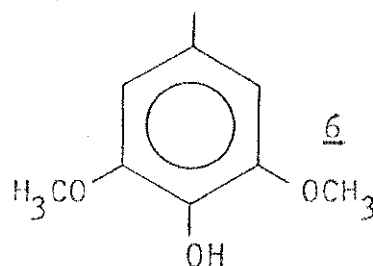
cipais: "ligninas guaiacila" e "ligninas guaiacila-siringila". No primeiro grupo está incluída a maioria das ligninas de gimnospermas ou madeiras moles, enquanto que todas as ligninas de angiospermas ou madeiras duras, e também de gramas, pertencem ao segundo grupo ⁽³¹⁾.



4

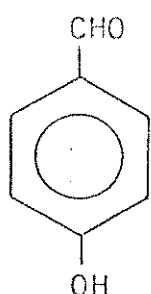


5

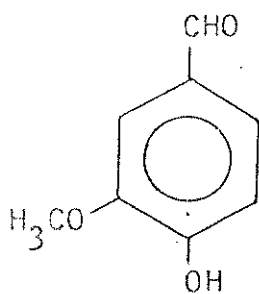


6

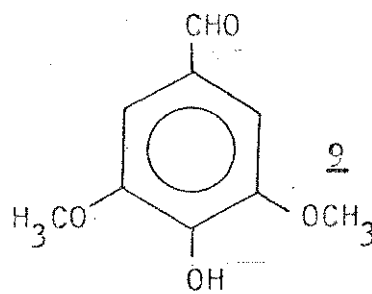
As ligninas guaiacila-siringila podem ser reconhecidas pelos rendimentos significativos de siringaldeído (9) quando submetidas à oxidação com nitrobenzeno. Em contraste, as ligninas guaiacila, produzem sob esta mesma reação, principalmente vanilina (8) e são formados apenas traços de siringaldeído ⁽³¹⁾. Ligninas que contêm unidades de para-hidroxifenilpropano produzem também para-hidroxibenzaldeído (7).



7



8



9

As características estruturais das ligninas se mantêm em todas as espécies, portanto a estrutura esquemática da lignina de uma conífera (Fig. I.9), evidencia os pontos importantes que devem ser considerados quando se tem em propósito a conversão de ligninas em produtos químicos.

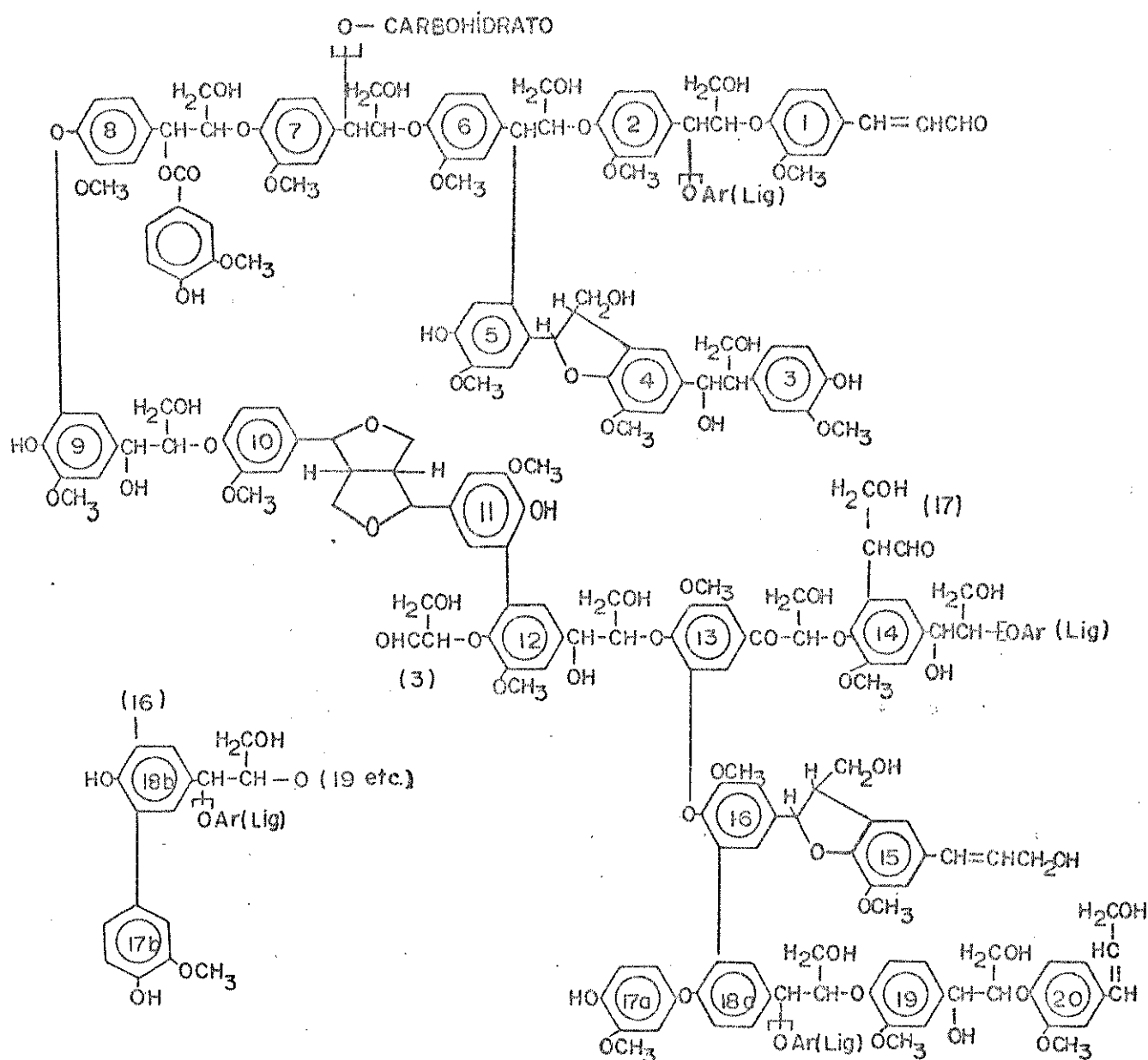


FIGURA I.9 - Estrutura esquemática reduzida da lignina de uma conífera (lignina guaiacila) (29).

Alguns pesquisadores^(32,33) são de opinião que devem existir ligações covalentes entre a lignina e os polissacarídeos da parede celular. Com base na separação e análise de complexos lignina-carboidratos, foi sugerido que os componentes da hemicelulose estão ligados à lignina, principalmente através de unidades de arabinose, xilose e galactose (Fig. I.10)⁽³⁴⁾.

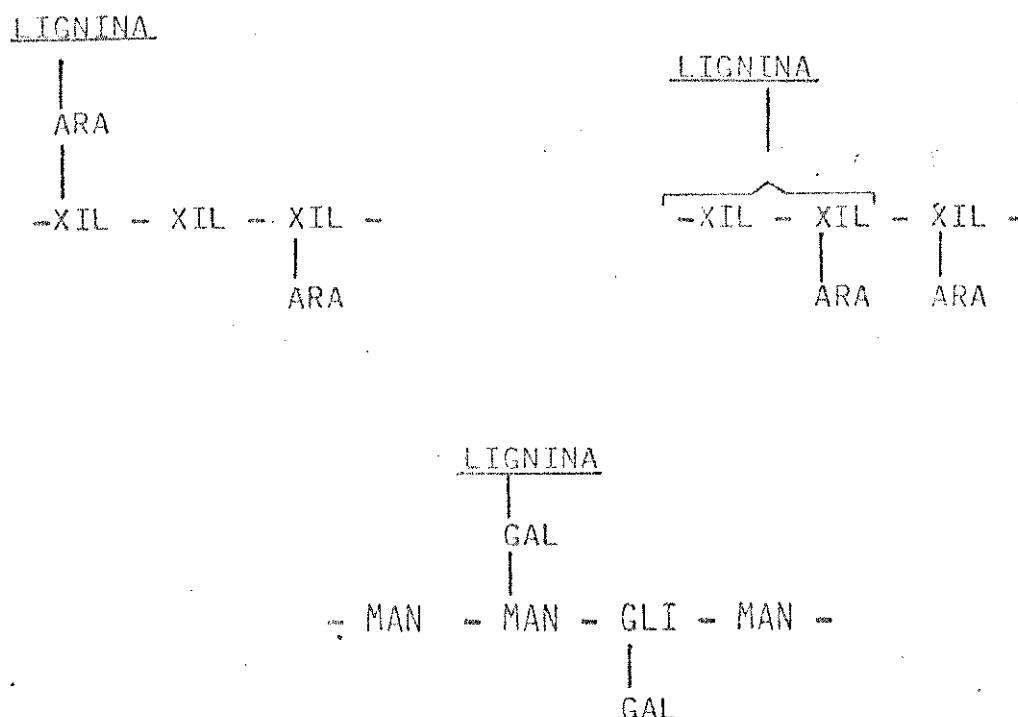


FIGURA I.10 - Exemplos de ligações entre lignina e hemiceluloses⁽³³⁾. As unidades de ácido urônico nas xilanas não foram representadas.

I.3 Conversão de Biomassa em Produtos Químicos

I.3.1 Conversão da Biomassa Integral

A gaseificação e a pirólise são os processos utilizados para converter em insumos químicos os polímeros da parede celular de biomassas, no seu estado natural, isto é, agregados, sem prévia separação. Esses processos são inerentemente não seletivos, pois provocam conversão simultânea de todos os componentes da biomassa. São processos de degradação térmica. A gaseificação é realizada normalmente a temperaturas mais altas que a pirólise, e com a presença de um agente oxidante; usualmente oxigênio, água ou dióxido de carbono, ou ainda uma mistura destes⁽¹⁶⁾.

A temperaturas por volta de 1.000°C, a gaseificação de biomassas produz gás de síntese (monóxido de carbono e hidrogênio).

nio⁽³⁵⁾. Esse gás pode ser usado na síntese de produtos químicos tais como amônia, metanol, metano, ou convertido cataliticamente a uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos pelo processo de Fischer-Tropsch⁽¹⁶⁾.

Através da pirólise (degradação térmica incompleta) de materiais lignocelulósicos são produzidas quatro classes de compostos: gases não condensáveis (monóxido de carbono, hidrogênio e metano); produtos pirolignosos condensáveis, contendo além de outros compostos, metanol e ácido acético; alcatrão condensável, que é uma fonte de compostos fenólicos, derivados da lignina; e semi-coque⁽³⁶⁾. Os rendimentos relativos de cada produto são dependentes das condições da reação de pirólise, tais como velocidade de aquecimento, tempo de residência do gás, temperatura e pressão⁽³⁶⁾.

Ao contrário da gaseificação, na qual ocorre perda total da identidade estrutural, na formação de moléculas simples, a pirólise propicia altos rendimentos de produtos líquidos, que retêm mais a integridade das unidades monoméricas presentes nos polímeros originais.

Outro processo de degradação térmica de biomassas é a liquefação. Esta difere da pirólise, porque exige a presença de catalisadores⁽³⁶⁾: álcali, hidrogênio, monóxido de carbono, etc. Neste processo, é dada mais ênfase ao valor combustível do líquido obtido que a sua utilização como fonte de produtos químicos. No entanto ele é aqui mencionado como um caminho alternativo para obtenção de altos rendimentos de líquidos através de degradação térmica.

I.3.2 Conversão Seletiva da Biomassa

O processamento seletivo dos componentes individuais da

biomassa, em contraste aos drásticos processos termoquímicos aplicados à biomassa integral, pode reter mais ligações carbono-carbono e dar rendimentos substanciais de uma grande variedade de importantes intermediários para a indústria química (Figuras I.11, I.12 e I.13). Isso pode ser feito através de reações seletivas, que convertam um, sem afetar os demais componentes (por exemplo pela utilização de enzimas), ou pela prévia separação desses componentes.

I.3.2.1 Métodos de Separação dos Componentes de Biomassas

Os métodos mais utilizados para separar as hemiceluloses e a celulose da lignina em biomassas, são notadamente a hidrólise ácida e a hidrólise enzimática.

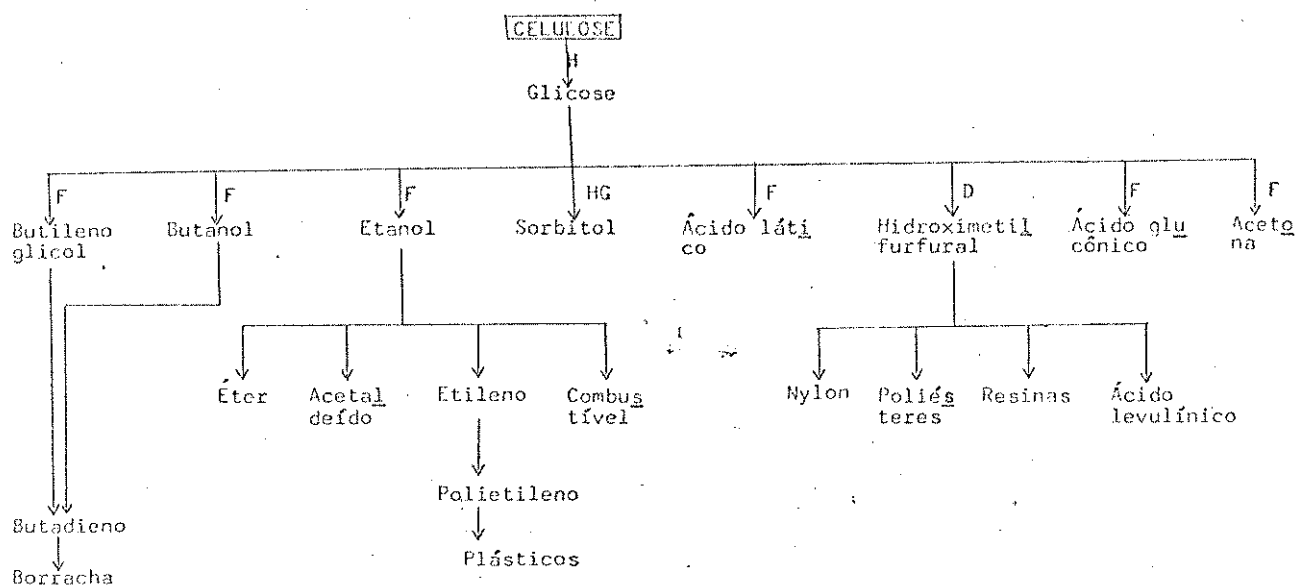
1 Hidrólise Ácida

A hidrólise ácida de materiais celulósicos tem se desenvolvido ao longo de dois caminhos: hidrólise em ácido diluído a temperaturas elevadas e hidrólise em ácido concentrado a temperaturas mais baixas. Ambos sistemas foram praticados no passado, e ainda o são no presente.

1.1 Ácido Diluído

Os processos de hidrólise ácida começaram a ser desenvolvidos em 1819, quando Braconnt⁽³⁸⁾ submeteu os carboidratos da madeira primeiro à ação de ácido sulfúrico concentrado a frio, e em seguida ao aquecimento com ácido diluído, obtendo rendimento de cerca de 5% de açúcares. Estudos posteriores visaram principalmente melhorar os rendimentos de açúcares otimizando as condições de operação.

Scholler⁽³⁹⁾, foi o idealizador do primeiro processo, tecnicamente viável, de hidrólise de madeira com ácido diluído. A primeira fábrica que usou o processo Scholler foi construída



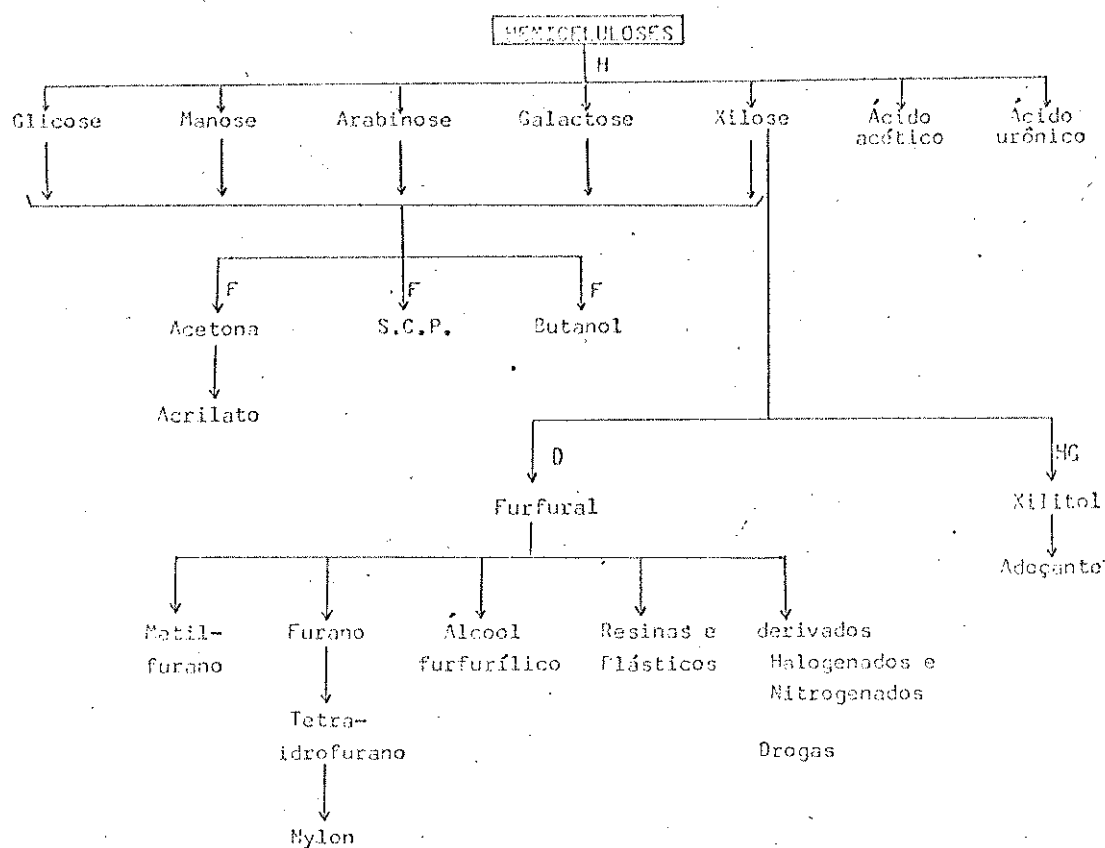
H: Hidrólise

HG: Hidrogenação

F: Fermentação

D: Desidratação

FIGURA I.11 - Alguns produtos obtidos a partir da celulose. A conversão de celulose à glicose através de uma hidrólise é a primeira etapa na escala de utilização desse polissacarídeo para a obtenção de produtos químicos. A glicose pode ser fermentada a etanol, para ser usado como combustível ou como material de partida de outros produtos químicos (etileno; acetaldeído; éter etílico; etc.) que por sua vez serão intermediários de novos compostos(11). A fermentação da glicose pode alternativamente ser dirigida a outros produtos tais como ácido láctico, do qual ácido acrílico pode ser obtido, acetona, butanol, ácido acético, glicerina ou isopropanol(16). A glicose pode também ser convertida em produtos que atualmente não têm importância industrial, mas que podem vir a tê-la sob condições econômicas apropriadas. Um desses produtos é o hidroximetilfurfural, precursor do ácido levulínico, que é obtido pela ação de ácidos minerais a quente sobre a glicose(16). Pela hidrogenação da glicose, pode ser obtido sorbitol e sob temperaturas mais altas, 1,2-propanodiol, e tilenoglicol e glicerina.



H: Hidrólise

HG: Hidrogenação

F: Fermentação

D: Desidratação

FIGURA I.12 - Produtos da conversão de hemiceluloses. As hemiceluloses são convertidas a açúcares simples sob condições brandas de hidrólise, que não afetam a celulose, pois são mais facilmente hidrolisadas(25). Os principais açúcares obtidos são: xilose a partir de madeiras duras e manose a partir de coníferas. Também são encontradas em quantidades menores, galactose, glicose e arabinose. A manose pode ser fermentada a etanol junto com a glicose. A xilose, juntamente com outras pentoses presentes nas madeiras duras, pode ser convertida a furfural sob condições ácidas a quente, ou reduzida a xilitol. O furfural por sua vez pode ser usado para produção de álcool furfurílico, anidrido maleico ou poliamidas (nylon). A xilose também é fermentada a etanol.

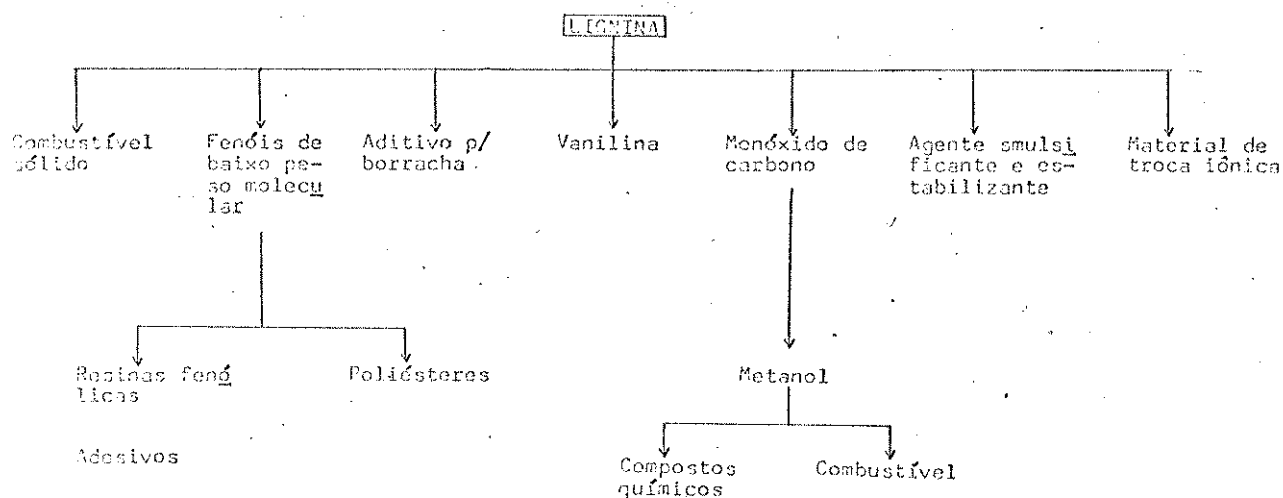


FIGURA I.13 - Produtos obtidos a partir de ligninas. A partir da lignina podem ser obtidos vários produtos fenólicos(17). Sendo a hidrogenólise o processo mais promissor para converter ligninas a fenóis de baixo peso molecular(40). Através de reações de hidrodealquilação é possível remover os grupos alquilas da mistura de fenóis alquilados, obtida da hidrogenação de ligninas. A mistura é assim convertida a fenol e benzeno. Por meio de tratamento alcalino de ligninas obtêm-se vanilina. Ácidos orgânicos, tais como acético, láctico, oxálico, etc. são obtidos pela ação de agentes oxidantes fortes sobre resíduos de lignina (17).

em Tornesch, Alemanha, em 1931⁽⁴¹⁾. Neste processo, com rendimentos de 45-55%, as condições de operação eram: concentração de H_2SO_4 (0,5 a 0,8%); razão licor/madeira (1,25/1 a 4/1); 170°C; 120psi; e 16 a 20 horas. O aumento apreciável do rendimento de açúcar, resultou de recargas intermitentes do licor e remoção do hidrolisado ácido. Esse modo de operação foi essencialmente baseado na observação de que a hidrólise de materiais celulósicos e a decomposição dos açúcares formados eram duas reações independentes e consecutivas, sendo a última mais rápida, e portanto se fazia necessário remover os açúcares e resfria-los tão rapidamente quanto possível, após eles serem formados.

Em 1943, o Forest Products Laboratory, reexaminou o processo Scholler e algumas modificações foram introduzidas, resultando no processo Madison, no qual o ácido diluído percola continuamente através da carga de madeira. Neste processo, o tempo de reação foi reduzido para apenas cerca de 3 a 4 horas, porque os açúcares produzidos eram removidos mais rapidamente⁽⁴²⁾ resultando também numa menor degradação.

A mais recente modificação do processo Scholler divide cada ciclo em duas fases: uma etapa de reação e uma etapa de lavagem. Durante a etapa de reação, os carboidratos são hidrolisados a açúcares sob condições severas (drásticas), enquanto na etapa de lavagem os açúcares formados são separados da madeira por dissolução, sob condições mais brandas. Com este esquema é possível obter soluções de açúcares de 9 a 10% de concentração. Estas soluções, podem ser, mais ou menos nitidamente, separadas em uma fração de xilose e uma fração de glicose baseado na composição diferente do licor de lavagem, com o progresso da hidrólise. Uma fração mista é assim quase que completamente evitada⁽³⁷⁾.

1.2 Ácido Concentrado

O uso de ácidos concentrados como agentes hidrolíticos foi investigado depois que Fleschsig⁽⁴³⁾ mostrou que algodão poderia ser convertido quase quantitativamente a glicose, sob a ação de ácido sulfúrico concentrado, e Willstater e Zechmeister⁽⁴⁴⁾ terem demonstrado que ácido clorídrico concentrado a baixas temperaturas poderia dissolver celulose.

A primeira experiência industrial de hidrólise de madeira com ácido sulfúrico concentrado, foi realizada na Itália, durante a segunda guerra mundial, por Giordane e Leone⁽⁴⁵⁾, que obtiveram rendimentos quase quantitativos de açúcares. O processo envolvia uma pré-hidrólise com H_2SO_4 diluído, a 135-150°C por um curto período de tempo, para remoção de parte das hemiceluloses antes do tratamento com H_2SO_4 concentrado.

O processo Prodor, desenvolvido em 1920⁽⁴⁶⁾, utilizava cloreto de hidrogênio gasoso como agente hidrolítico e resíduos de madeira como substrato para produzir etanol e uma mistura de furfural, metanol e acetona. Bergius⁽⁴⁷⁾ modificou o processo Prodor, e em 1932 foi construída uma usina industrial em Rheinau, Alemanha onde se concretizaram essas modificações. Novas alterações no processo desenvolvido por Bergius, principalmente a inclusão de uma pré-hidrólise para separar inicialmente as hemiceluloses, deram origem ao Processo Rheinau. Uma modificação deste, o processo Udic-Rheinau, produzia xilose e glicose cristalizadas, além de uma solução de poliálcoois (xilitol, manitol e sorbitol) e vários subprodutos da lignina⁽⁴⁷⁾. Este método, presentemente está merecendo atenção como uma maneira de converter resíduos de madeira em insumos químicos.

Um número de processos foram subsequentemente desenvolvidos, usando cloreto de hidrogênio gasoso, devido a sua maior

facilidade de recuperação. Entre outros pode-se citar os processos Hereng⁽⁴⁸⁾ e Chalov⁽⁴⁹⁾. Outros ácidos, tais como ácido fluorídrico 100 % ⁽⁵⁰⁾ e ácido fórmico⁽⁵¹⁾ também foram investigados.

Embora nos processos que utilizam ácidos concentrados a baixas temperaturas haja uma redução na degradação dos açúcares formados, com obtenção de rendimentos quase quantitativos, esses processos exigem entretanto, altos investimentos para a aquisição de equipamentos resistentes à corrosão e altos custos operacionais associados com a reciclagem e perda do ácido. Já os processos de hidrólise com ácidos diluídos, apresentam além da desvantagem de baixos rendimentos, que em geral não ultrapassam 50% do teor original de celulose no substrato, o problema de utilização da lignina como subproduto. As ligninas obtidas nesses processos apresentam solubilidade limitada e baixa reatividade. Chudakov⁽⁵²⁾, sugeriu que quando lignina-dioxano é submetida a ação de ácidos diluídos a altas temperaturas, sofre autocondensação, envolvendo os grupos funcionais das cadeias laterais, assim como hidroxilas fenólicas e átomos de carbono reativos dos anéis aromáticos, resultando em um produto inativo, do tipo obtido por hidrólise ácida de materiais lignocelulósicos sob as mesmas condições. Na hidrólise com ácido clorídrico concentrado a baixas temperaturas, devido às condições brandas, a lignina quase não sofre alterações e permanece em uma forma reativa⁽⁸⁾ e sua utilização como matéria prima para a produção de compostos orgânicos tem sido investigada^(53,54). Entretanto parece que a maioria dos métodos de conversão dá origem a muitos produtos diferentes, em rendimentos baixos, e requer altos custos de operação devido às condições severas⁽⁵⁵⁾.

2 Hidrólise Enzimática

A hidrólise enzimática é o processo mais seletivo de conversão de biomassas pelo fato das enzimas serem catalisadores altamente específicos e atuarem sobre determinado componente deixando os demais inalterados. A maioria das enzimas e complexos enzimáticos isolados são celulasas; enzimas que hidrolisam a celulose. O trabalho pioneiro do U. S. Army Natick Research Laboratory⁽⁵⁵⁾ elucidou o mecanismo da hidrólise enzimática e desenvolveu espécies de fungos de alta atividade celulolítica. O *Trichoderma viride* é no presente, a melhor fonte de celulase ativa para degradar celulose cristalina a açúcares, tais como glicose e celobiose⁽⁵⁶⁾. Takagi e colaboradores⁽⁵⁷⁾ examinaram um sistema de produção direta de etanol a partir de substratos celulósicos, através de um processo simultâneo de sacarificação-fermentação com celulasas do *T. viride* e levedura do *S. carlsbergensis*. Isso tem por objetivo minimizar o problema de inibição das celulasas por produtos formados durante a sacarificação (glicose e celobiose). Recentemente Swinska e Galas⁽⁵⁸⁾ mostraram que xilana, o principal componente das hemiceluloses de madeiras duras, poderia ser hidrolisada à xilose e xilooligosacarídeos pela ação de duas xilanases isoladas do *T. roseum* e *T. viride*.

Embora a completa hidrólise de celulose à glicose por enzimas seja um processo, teórica e experimentalmente realizável, muitos obstáculos ainda impedem a sua prática em uma escala comercial. A cristalinidade da celulose e a sua associação com a lignina são fatores que influenciam a velocidade e extensão da hidrólise da celulose⁽²³⁾. A presença da lignina pode inibir completamente a hidrólise, por restringir o acesso das enzimas à celulose. Por sua vez, o grau de cristalinidade reduz a

velocidade de reação. Assim torna-se necessário submeter a biomassa a pré-tratamentos físicos ou químicos para reduzir a sua cristalinidade e, se não a deslignificar total, pelo menos parcialmente⁽⁵⁹⁾. Isso torna o processo biológico economicamente inviável.

3 Processos Organosolv

Assim, devido às desvantagens inerentes aos processos de hidrólise ácida e hidrólise enzimática, tem sido recomendado como uma terceira opção de separação dos componentes da biomassa, a utilização dos processos "organosolv". Neste método de hidrólise, é utilizado um solvente orgânico associado com água. A vantagem primária é a contribuição para o aumento da solubilidade da fração de lignina. Isto pode resultar em uma lignina mais ativa e mais fácil de ser convertida a compostos orgânicos tais como fenóis.

Os processos "organosolv" promovem a deslignificação da biomassa, e é recomendada uma pré-hidrólise branda para remoção das hemiceluloses. Esta pré-hidrólise possibilita um melhor aproveitamento posterior das hemiceluloses, pois evita que estas sofram uma ampla degradação durante a deslignificação.

No capítulo seguinte é apresentada uma revisão de trabalhos em que biomassas foram submetidas a sistemas solvente orgânico/água.

II. REVISÃO DA LITERATURA

A literatura disponível sobre o comportamento de biom^{as} sas, especificamente madeira, em meio solvente orgânico/água, tra^{ta} ta quase que exclusivamente, ou de tentativas de encontrar mé^{to} dos alternativos de polpeamento, em substituição aos processos convencionais, Kraft e sulfito; ou do isolamento da lignina pa^{ra} ra estudos de caracterização, antes que da separação dos seus constituintes para produção de matéria prima para a indústria química.

Neste capítulo é feita uma breve revisão de alguns estu^{dos} dos importantes sobre o uso de sistemas "organosolv" na sepa^{ra} ção da fração de lignina em biom^{as} sas.

II.1 Sistemas Solvente Orgânico/Água

Gruss⁽⁶⁰⁾ em 1920 registrou a observação que a lignina poderia ser isolada da madeira pelo aquecimento desta última com álcool e ácido clorídrico. Esta reação foi aplicada por Friedrich e Diwald⁽⁶¹⁾, que trataram madeira de pinho finamente moída com etanol e ácido clorídrico (1 volume de HCl, $d=1,17$, e um volume de água), sob refluxo. O material assim preparado mostrou-se solúvel em álcool/acetona, ácido acético, acetato de etila e solução de hidróxido de sódio. Quando aquecido com áci^{do} do iodídrico, como na determinação de Zeizel de grupos alcoxi^{las} las, produziu iodeto de etila e iodeto de metila. O iodeto de e^{tila} tila foi originado do álcool etílico usado no isolamento desta lignina.

O uso de sistemas dioxano/água, como meio deslignifican^{te} te, em estudos de caracterização de ligninas tem sido investiga^{do} do por vários pesquisadores⁽⁶²⁻⁶⁶⁾. Pepper e colaboradores⁽⁶²⁾ es

tudaram as propriedades de ligninas obtidas pela acidólise (de gradação catalizada por ácido) de madeiras de abeto e de faia em dioxano/água(HCl 0,2N) sob refluxo, 94°C. Concluíram que este tipo de lignina é apenas levemente modificada durante a extração e portanto é apropriada para subseqüentes investigações químicas. Kosikova e Polcin⁽⁶⁵⁾, observaram que a lignina dessa forma isolada pode conter acima de 30% de carboidratos. Lundquist⁽⁶⁶⁾ submeteu lignina "Bjorkman" de abeto a refluxo em dioxano/água/HCl, e isso resultou em degradação da lignina com liberação de fenóis de baixo peso molecular.

Os estudos de deslignificação da madeira com dioxano/ água, apresentados na literatura, foram realizados a baixas temperaturas, ~ 100°C, ou a temperaturas mais elevadas, por exemplo 175°C⁽⁶⁷⁾. Sakakibara e Nakayama⁽⁶⁷⁾, observaram que uma solução de dioxano/água, podia dissolver acima de 60% da lignina original de madeira de bétula após cerca de 2 horas. Embora a natureza desta lignina não tenha sido examinada, foi anteriormente postulado⁽⁶⁸⁾ que a extração de ligninas com solução de dioxano a temperaturas mais altas e menor tempo, diminui a extensão da repolimerização da lignina dissolvida.

Com relação à produção de polpas, outros sistemas solvente orgânico/água têm sido considerados como métodos de deslignificação preferenciais ao processo Kraft. As principais razões do crescente interesse na procura de métodos de polpeamento alternativos ao já estabelecido processo Kraft são: o seu sistema de recuperação de reagentes, o qual gasta muita energia, e os altos custos da redução da poluição ambiental provocada pelos compostos voláteis de enxôfre reduzido. Alguns pesquisadores^(69,70) concordam que o polpeamento com solventes orgânicos

além de apresentar uma demanda menor de energia nas operações de recuperação, podem resultar em rendimentos mais altos, devido a maior seletividade e mais altas velocidades de deslignificação exibidas por estes sistemas.

Recentemente DeHaas e Lang⁽⁷⁰⁾ registraram o desenvolvimento de um processo de polpeamento não oxidativo, para produzir celulose em alto rendimento, usando misturas de cetona/ amônia/água. As cetonas usadas neste processo foram: metil-etil-cetona, ciclohexanona e acetona. O processo apresentou a desvantagem de operar a temperaturas altas, 210°C , fato que o impede de ser adaptado com facilidade ao equipamento atual. Foi demonstrado que a um mesmo grau de deslignificação, o rendimento da polpa ficou na faixa de 55% a 68% comparado a 53% do processo Kraft.

Com relação à separação dos componentes da biomassa para utilização como matéria-prima de produtos químicos, recentemente os Laboratórios Battelle-Geneva⁽⁷¹⁾, desenvolveram a 1ª fase de um novo processo de fracionamento de materiais lignocelulósicos. O processo usa fenol associado com água. A deslignificação é realizada a 100°C e pressão atmosférica. Sob estas condições, os fenóis são totalmente miscíveis com a fase aquosa, formando uma fase líquida homogênea, na qual a lignina é dissolvida, com hidrólise simultânea das hemiceluloses. A fração remanescente de celulose é separada por filtração e a fase líquida resfriada. Durante o resfriamento a porção fenólica com a lignina dissolvida se separa espontaneamente da fase aquosa contendo as pentoses.

Além destes, vários outros solventes orgânicos tais como DMSO⁽⁷²⁾, glicerol e glicol⁽⁷³⁾, dimetil formamida⁽⁷⁴⁾, acetato de etila⁽⁷⁵⁾, etilenodiamina⁽⁷⁶⁾, etc., têm sido também

explorados por sua eficiência como agentes deslignificantes. Mas de todos os sistemas estudados, as misturas álcool/água, incluindo metanol/água, etanol/água, propanol/água, etc. foram os que despertaram maior interesse.

II.2 Sistemas Álcool/Água

Kleinert e Tayenthal⁽⁷⁷⁾ estudaram a ação de etanol a quoso sobre vários tipos de madeiras a diferentes temperaturas, concentração de etanol e tempos de reação. Obtiveram a 190°C e com um tempo de reação de 3 horas, um alto rendimento de celulose com baixo teor de lignina e de pentoses. A concentração ótima de etanol, observada neste sistema, estava entre 45% e 50% em peso. Kleinert continuou as pesquisas no sentido de desenvolver um processo de polpeamento usando o sistema etanol/água, e seus resultados têm sido extensivamente publicados⁽⁷⁸⁻⁸⁰⁾. Estudos cinéticos da ação deste sistema sobre várias madeiras moles e madeiras duras⁽⁷⁹⁾ mostraram que o "grosso" da deslignificação e xibe duas fases distintas de reações de aproximadamente pseudo-primeira ordem (Fig. II.1).

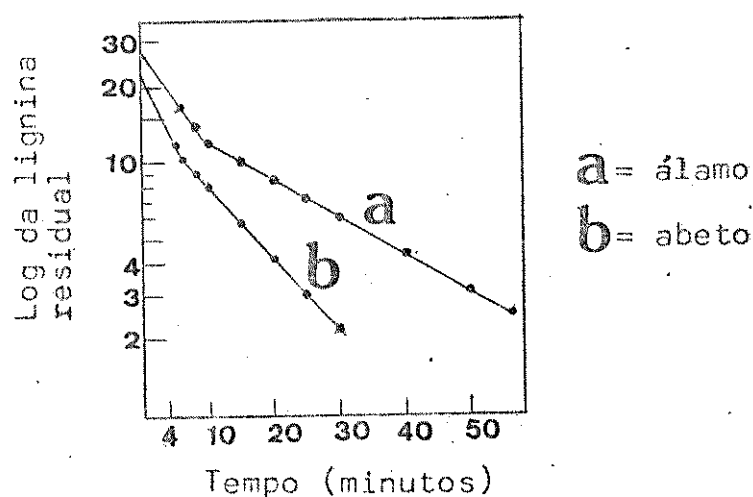


FIGURA II.1 - O "grosso" da deslignificação de madeiras de abeto e de álamo⁽⁷⁹⁾.

No início a deslignificação é rápida, mas após certas porções da lignina terem sido removidas, o restante do "grosso" da deslignificação procede a uma velocidade menor. Foi observado que a perda de carboidratos ocorre principalmente durante a segunda fase da deslignificação. Kleinert também ressaltou que o etanol do licor pode ser quase quantitativamente recuperado.

Gomide⁽⁸¹⁾ também fez recentemente estudos com o sistema etanol/água, com a finalidade de produzir polpa de madeira de eucalipto. Na lignina isolada não foi encontrada quantidade apreciável de grupos carbonila. Foi então formulada a hipótese de que estruturas do tipo cetonas de Hibbert⁽⁸²⁾ não se formaram sob as condições do cozimento, ou, foram posteriormente degradadas a estruturas não carbonílicas.

Aronovsky e Gortner⁽⁸³⁾ investigaram a ação de diferentes sistemas álcool/água, 50/50 em volume, sobre serragem de faveira. Constataram que os álcoois normais primários são melhores agentes deslignificantes que os álcoois secundários e terciários. Dentre os álcoois normais primários, etanol e metanol apresentaram maior seletividade para a deslignificação, enquanto que butanol foi o que produziu um resíduo com mais baixo teor de lignina (Fig. II.2).

Segundo esses autores, os álcoois reduzem os efeitos destrutivos da água sobre todos os constituintes da madeira, com exceção da lignina (Fig. II.3). As diferenças observadas na capacidade de deslignificação exibidas pelos sistemas álcool/água estudados, levaram os autores a concluir que a estrutura molecular do álcool afeta profundamente sua habilidade em polpear a madeira.

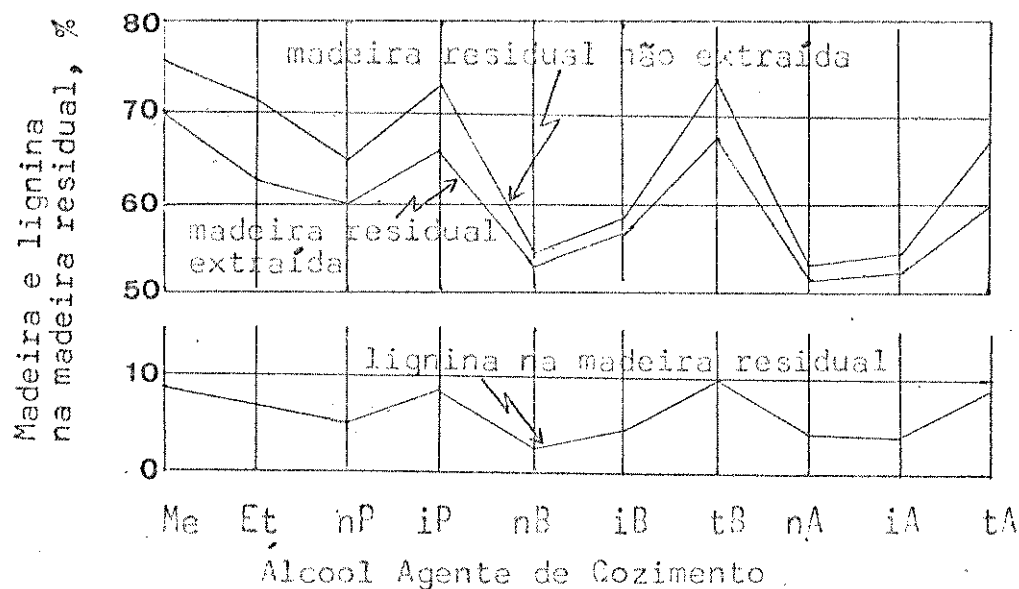


FIGURA II.2 - Efeito de álcoois alifáticos (Me = metílico; Et = etílico; nP = n-propílico; iP = iso-propílico; nB = n-butílico; iB = iso-butílico; tB = terc-butílico; nA = n-amílico; iA = iso-amílico; tA = terc-amílico) sobre a deslignificação de madeira de faia(83).

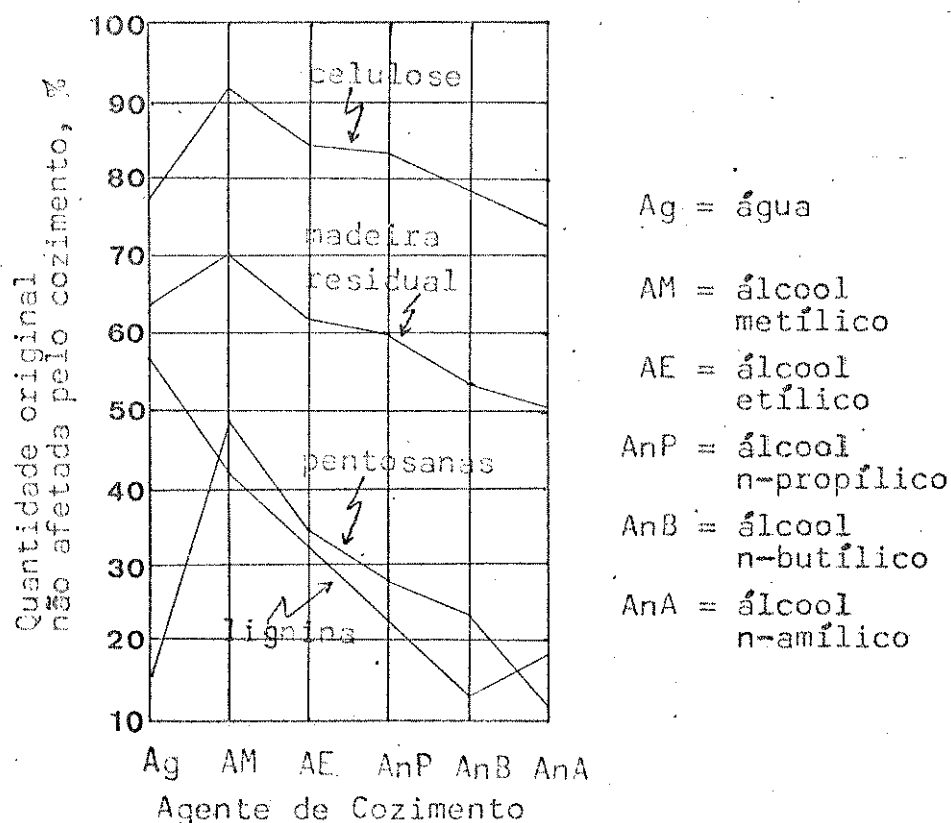


FIGURA II.3 - Efeito de álcoois normais alifáticos sobre a ma deira de faia e seus principais constituintes (83).

O uso de metanol alcalino como agente deslignificante, foi estudado por Nakano e colaboradores^(84,85), na tentativa de obterem um método de polpeamento livre de poluição. Os autores recomendam o cozimento das lascas de madeira por 30-60 minutos a 160°C em um licor consistindo de 40g de NaOH e 400g de metanol por litro de licor. Eles notificaram que este método de polpeamento resulta em uma deslignificação mais rápida e 4% a 5% mais alta que o processo Kraft. A desvantagem é o uso de grande quantidade de NaOH, ~ 200kg/ton de madeira.

Bowers e April⁽⁸⁶⁾ utilizaram n-butanol aquoso numa proporção 50/50 (em volume) para deslignificação de pinho amarelo do sul. Registraram que esta solução é um agente deslignificante efetivo. Serragem com um teor de lignina de 30,2% foi deslignificada a 16,1% a 205°C, 320 psi e um tempo de residência de 12 horas. A tempos de residência menores, 4 e 8 horas, e temperatura mais baixa, 174°C, o grau de deslignificação foi menor. Este estudo se concentrou mais sobre o mecanismo da deslignificação. Foi proposto um modelo matemático para representar a cinética da deslignificação de pinho amarelo do sul em butanol aquoso. Neste modelo, a temperatura, o grau de agitação, e o tamanho da partícula são as variáveis mais importantes.

Recentemente, Nguyen⁽⁸⁷⁾ investigou vários sistemas solvente orgânico/água/catalisador(AlCl_3), a 170°C, a respeito de suas capacidades de remover lignina e preservar os carboidratos da madeira de "sweetgum". Os solventes orgânicos usados foram : acetona, acetato de etila, metil-etil-cetona, metanol e etanol. Dentre os sistemas estudados, o sistema etanol/água/ AlCl_3 , foi o que se destacou como meio mais promissor, no qual cerca de 90% da quantidade original de lignina foi removida, com uma velocidade apreciável e uma dissolução de carboidratos relativa

mente pequena.

Este pesquisador também fez uma comparação da eficiência da seletividade de vários catalisadores ácidos: sais metálicos (ácidos de Lewis) e ácidos orgânicos, no sistema etanol / água. Chegou a conclusão que embora os ácidos orgânicos preservem mais os carboidratos, não são tão eficientes quanto os sais metálicos, (AlCl_3 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), na remoção da lignina. Dentre os sais metálicos, o sulfato férrico, foi o que apresentou maior seletividade, isto é, foi capaz de remover cerca de 90% da lignina da madeira pré-hidrolisada, degradando apenas uma pequena quantidade de carboidratos.

O autor realizou também estudos cinéticos das reações de deslignificação no sistema etanol/água/ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, além de fazer uma avaliação econômica de plantas químicas para produção de furfural, etanol, lignina e ácido acético a partir de madeira, através de dois métodos alternativos: o processo organosol catalisado por ácido e o processo de hidrólise com ácido clorídrico concentrado.

II.3 Reações de Lignina e Carboidratos em Sistemas Solvente Orgânico/Água na Presença de Catalisadores Ácidos

II.3.1 Reações de Hidrólise e Condensação de Lignina Catalisadas por Ácido

As reações de degradação da lignina em meio solvente orgânico/água/catalisador ácido, devem ser em certo grau similares às reações solvolíticas observadas na etanólise e na hidrólise catalisadas por ácido.

De acordo com Holmberg⁽⁸⁸⁾, álcoois(1, $\text{R}''=\text{H}$) e éteres (1) benzílicos são as principais estruturas na molécula de lignina

sensíveis às condições solvolíticas. Na Figura II.4 estão ilustradas as reações destes grupos para os derivados de guaiacila e 3,4-dimetoxifenila. Sob condições ácidas, pode ocorrer substituição nucleofílica na posição benzílica de (1) através do intermediário (3) para dar (4) via um mecanismo SN_2 ⁽⁸⁹⁾. Quando o meio é fortemente ácido, as reações de solvólise são acompanhadas em uma grande extensão por reações de condensação envolvendo o ion carbônio(2) e núcleos aromáticos.

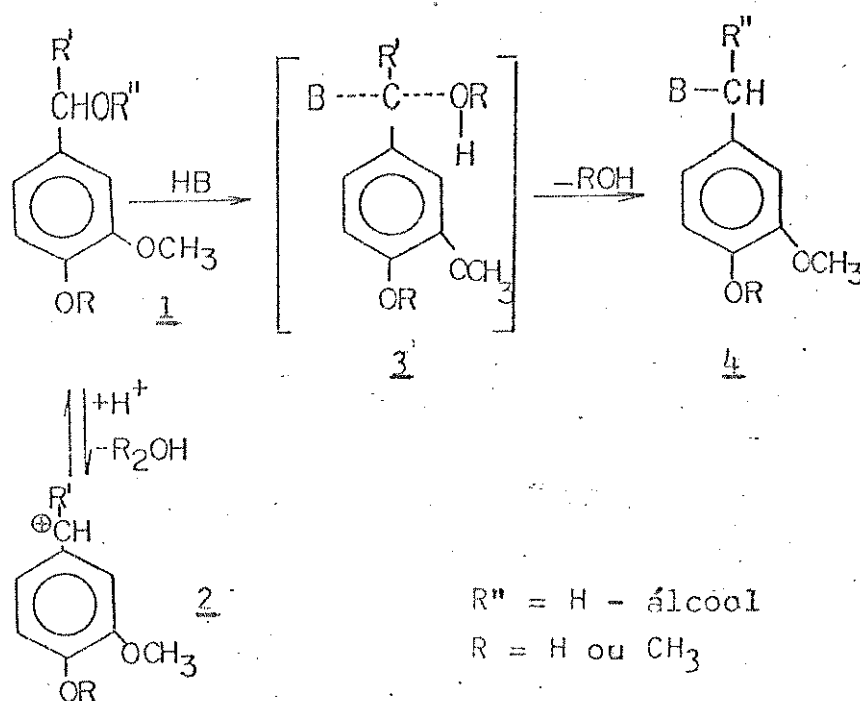
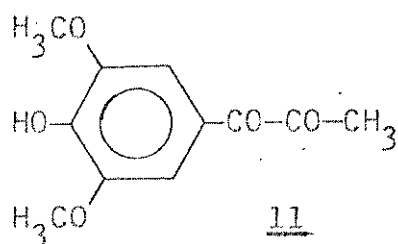
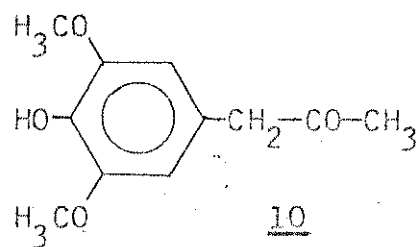
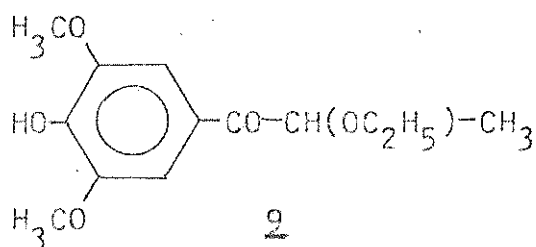
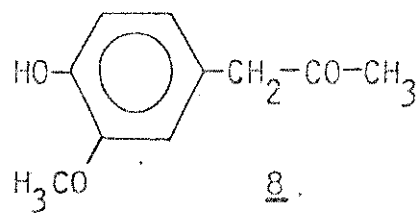
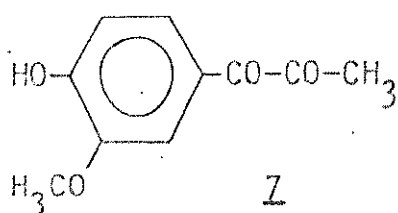
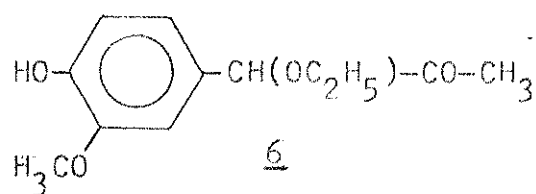
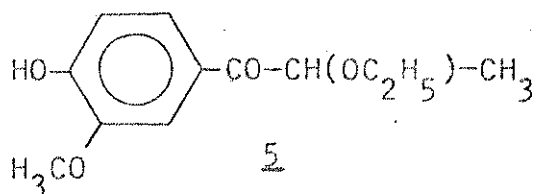


FIGURA II.4 - Reações solvolíticas de grupos benzílicos alcoólicos e grupos benzílicos etéricos.

Pelo tratamento de madeiras de bordo e de abeto com etanol na presença de quantidades catalíticas de ácido clorídrico, Hibbert e colaboradores^(82,90) obtiveram compostos monoméricos, atualmente conhecidos como "cetonas de Hibbert": 2-etóxi-1-(4-hidróxi-3-metoxifenila)-1-propanona(5), 1-etóxi-1-(4-hidróxi-3-metoxifenila)-2-propanona(6), 1-(4-hidróxi-3-metoxifenila)-1,2-propanodiona(7), 1-(4-hidróxi-3-metoxifenila)-2-propanona(8), 2-etóxi-1-(hidróxi-3,5-dimetoxifenila)-1-propanona(9), 1-(4-hi

dróxi-3,5-dimetoxifenila)-2-propanona(10), 1-(4-hidróxi-3,5-di
metoxifenila)-1,2-propanodiona(11).



Os autores propuseram que estes compostos derivaram do álcool β -hidroxiconiferílico(12a) ou sua forma ceto (13a), através de uma série de interconversões (Fig. II.5). Esta suposição foi ampliada por Adler⁽⁹¹⁾, o qual demonstrou que os éteres α -arilglicerol- β -arílicos(X), produzem sob etanólise os mesmos compostos monoméricos que ligninas. As ligações em (X) representam uma grande proporção das ligações na lignina. O mecanismo de formação de cetonas monoméricas a partir de (X) está ilus

trado na figura II.5.

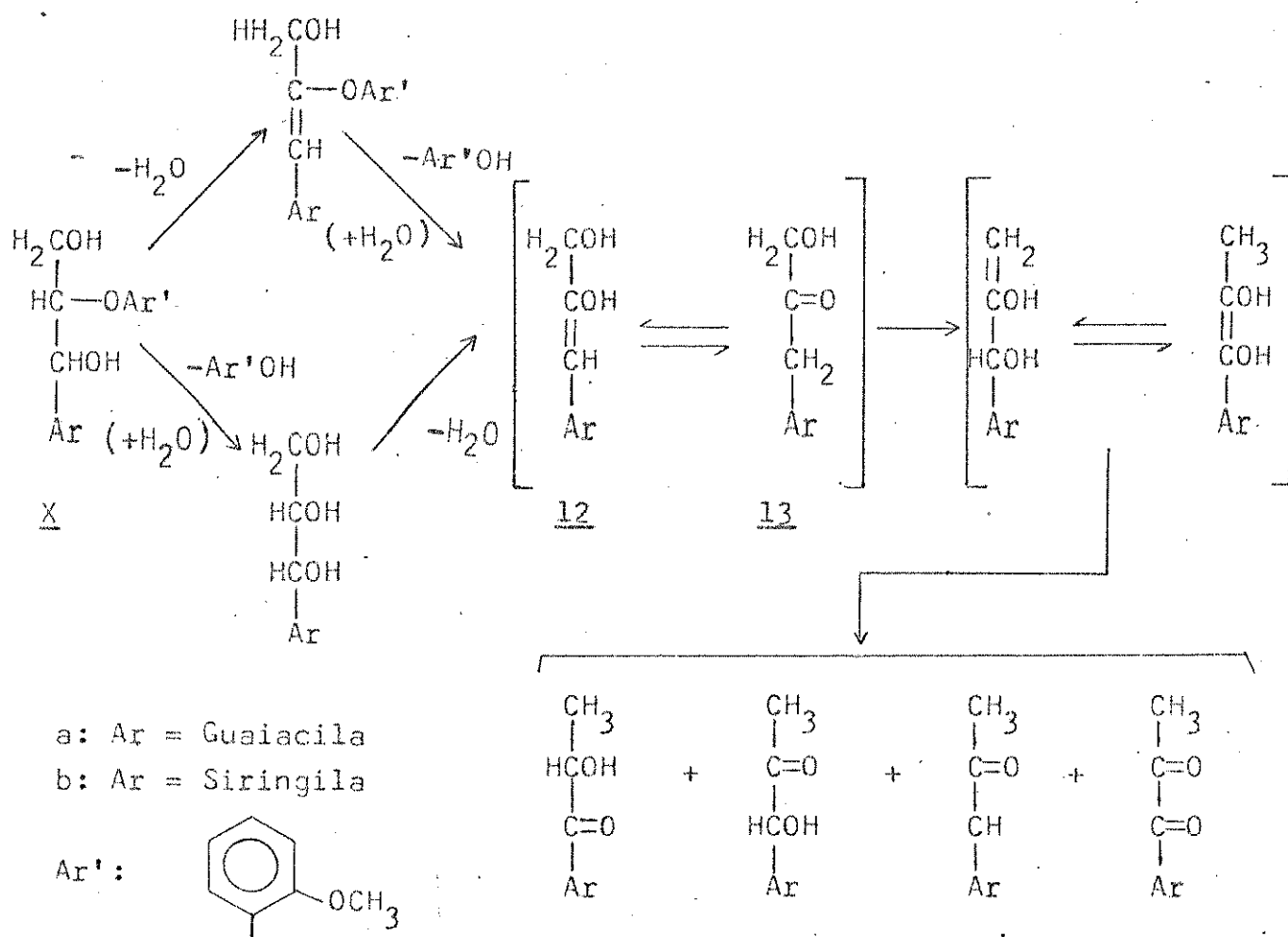
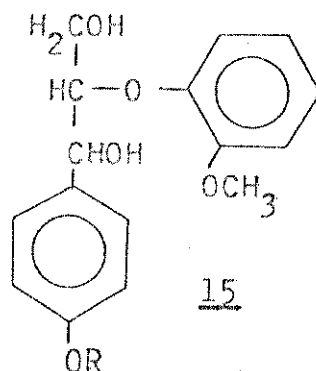
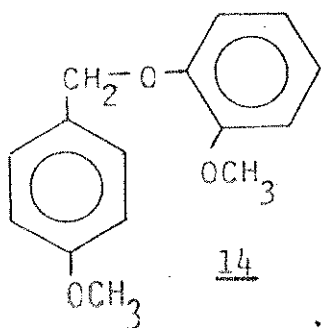


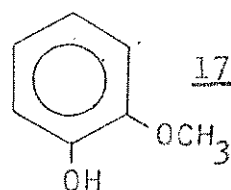
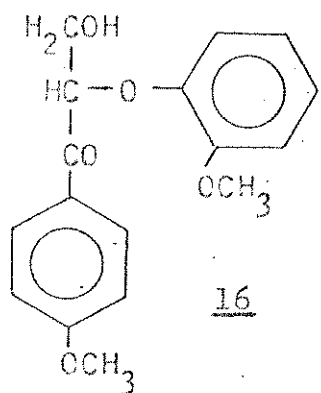
FIGURA II.5 - Hidrólise de éteres α -arilglicerol- β -arílicos para formar cetonas de Hibbert(88).

As principais reações de lignina com água são as clivagens solvolíticas de ligações etéricas α e β (88). Para verificar as velocidades relativas de quebra dessas ligações Sakakibara e colaboradores (92) submeteram compostos modelos (14-16) a um tratamento com dioxano/água (1:1) à 180°C por 30 minutos, e verificaram que o rendimento de guaiacol (17) diminui de 80% em (14) para 3% em (16), na seguinte ordem: $14 \gg 15a > 15b \approx 16$. Conclui

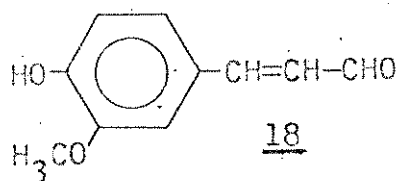
ram portanto que as ligações etéricas α -arílicas são clivadas mais rapidamente que as ligações etéricas β -arílicas, e que produtos de ambos os processos podem ser esperados do tratamento aquoso de lignina a alta temperatura.



a) R=H
b) R=OCH₃



Pelo tratamento de (15a) com etanol aquoso a pH 5 por 1 hora a 175°C, Kratzl e colaboradores⁽⁸⁸⁾ identificaram além de guaiacol, vanilina, coniferaldeído(18) e guaiacilcetona(8).



Durante a etanólise inicialmente ocorrem reações de etoxilação e estas são seguidas por reações de degradação solvolítica. Assim no decorrer da etanólise, enquanto o teor de etoxila diminui levemente, o teor de hidroxila fenólico aumenta e gru

pos metilas terminais são formados. Isso indica que ligações fenil-éter são clivadas durante a reação. Segundo Sarkanen e Schuerch⁽⁹³⁾ a diminuição do teor de oxigênio verificada durante a etanolise é atribuída à perda de água através de reações de condensação de C_{α} com C_5 ou C_6 .

Em resumo, as reações de compostos modelos, éteres α -arilglicerol- β -arílicos, indicam que as principais características de solvólise catalisada por ácido destas entidades estruturais na lignina são; a liberação de grupos γ -metílicos e grupos α - e β -carbonílicos. Quando a solvólise ocorre em meio alcoólico, há também formação de grupos alcóxilas. Além disso, reações de condensação formando novas ligações carbono-carbono também são de importância, pois a diminuição de solubilidade, o decréscimo na reatividade ou o aumento no peso molecular de ligninas obtidas por tratamento ácido são atribuídos às reações de condensação. Estas, como já foi mencionado podem ser vistas como reações entre um íon carbônio (eletrófilo) e um anel aromático ou uma cadeia lateral insaturada (nucleófilos). Isto foi observado por Nimz⁽⁹⁴⁾ em seus estudos com compostos modelos. A extensão das reações de condensação é dependente da acidez do meio⁽⁸⁸⁾ e também da temperatura; com o aumento da temperatura as reações levando a formação de ligações entre átomos de carbono benzílicos e núcleos aromáticos tornam-se mais proeminentes⁽⁸⁸⁾. Foi também mencionado na literatura⁽⁹⁵⁾, que produtos de degradação de carboidratos, tais como furfural⁽²⁷⁾ e hidroximetilfurfural⁽²⁸⁾, obtidos quando materiais lignocelulósicos são submetidos a tratamento ácido, podem participar de reações de condensação com fragmentos de lignina, devido à presença de ligações $C=C$ e grupos aldeídos nestes compostos.

II.3.2 Hidrólise de Carboidratos Catalisada por Ácidos

A celulose e as hemiceluloses são convertidas em açúcares simples (monossacarídeos), através da clivagem, catalisada por ácido, de suas ligações glicosídicas. Estes açúcares, por sua vez, sob contínua exposição ao ácido diluído quente, sofrem decomposição. Com relação à reação de hidrólise, a diferença entre a celulose e as hemiceluloses, reside no fato de que a fração celulósica, devido principalmente a sua cristalinidade, apresenta uma velocidade de reação muito menor⁽²⁵⁾.

Segundo Saeman⁽⁹⁶⁾, que estudou a cinética da sacarificação da madeira em ácido diluído a quente, as reações consecutivas, celulose $\longrightarrow$ açúcar redutor $\longrightarrow$ produtos de decomposição, são ambas de primeira ordem e apresentam velocidades de magnitudes semelhantes. Assim, no decorrer das reações, a quantidade de celulose sempre decresce, a quantidade de produtos de decomposição aumenta constantemente e a concentração de açúcar passa por um máximo. Este máximo é função do tempo, da temperatura, da concentração de ácido, e do substrato usado.

Edward⁽⁹⁷⁾ foi quem primeiro propôs o mecanismo, ora aceito, da clivagem de ligações glicosídicas. Este mecanismo, aplicado para o composto modelo glicopiranosídeo (β -D-metilico⁽¹⁹⁾) (Fig. II.6), envolve a protonação do átomo de oxigênio glicosídico para formar o ácido conjugado⁽²⁰⁾, seguida pela perda de metanol originando o íon carbônio-oxônio⁽²¹⁾, o qual reagindo com água forma o açúcar redutor⁽²³⁾. A formação de ⁽²¹⁾ é a etapa determinante da velocidade do processo de hidrólise. Este íon provavelmente existe na conformação de meia cadeira⁽²⁴⁾ e sua formação envolve uma rotação no sentido anti-horário so

bre as ligações C₂-C₃ e C₄-C₅. Portanto existe uma relação direta entre a velocidade de hidrólise de um dado glicosídeo e a liberdade de rotação sobre essas ligações. Quando os substituintes equatoriais destes átomos de carbono ficam eclipsados após a rotação, a velocidade de hidrólise do glicosídeo em questão diminui devido a interações estéricas⁽⁹⁸⁾. Obviamente quanto maior for o número de substituintes nesta situação, menor será a velocidade de hidrólise. Este efeito é ilustrado na Tabela II.1 para vários piranosídeos⁽⁹⁹⁾.

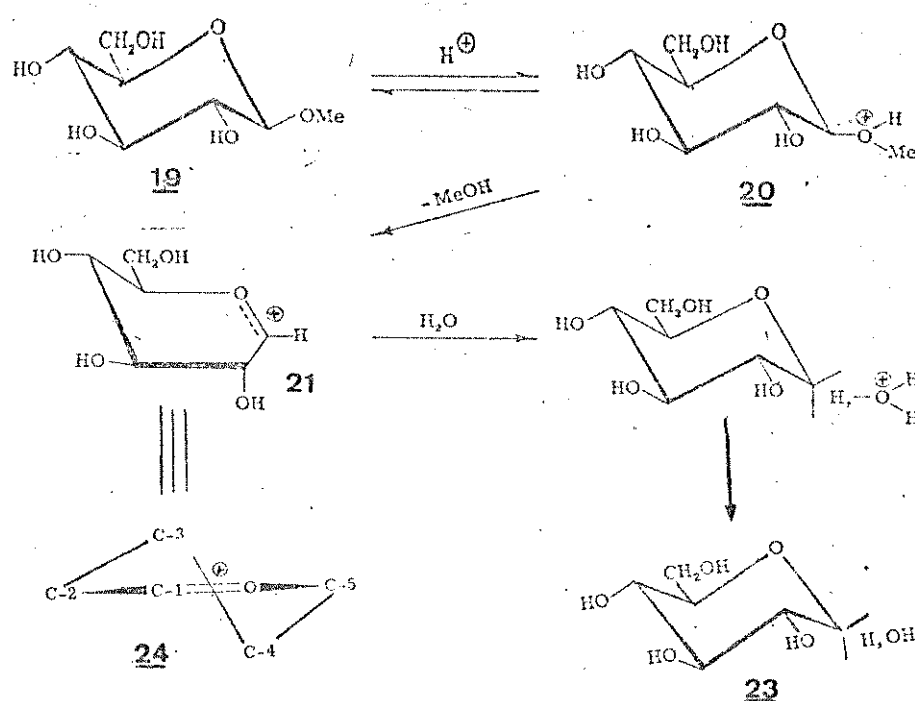


FIGURA II.6 - Mecanismo da hidrólise do composto modelo glicopiranosídeo (β -D-metílico) via o íon carbônio-oxônio cíclico⁽⁹⁸⁾.

Outro mecanismo também consistente com dados experimentais foi proposto por Bunton e colaboradores⁽¹⁰⁰⁾ (Fig. II.7). Estes pesquisadores sugeriram que a protonação ocorre sobre o oxigênio do anel, o que resulta na formação de um íon carbônio acíclico (25).

Harris⁽¹⁰¹⁾, propôs que devido ao ângulo de ligação do íon hidroxônio, os dois átomos de oxigênio podem ser ligados si

multaneamente, e que a posição da clivagem vai depender da distribuição de densidade eletrônica neste complexo (Fig. II.8).

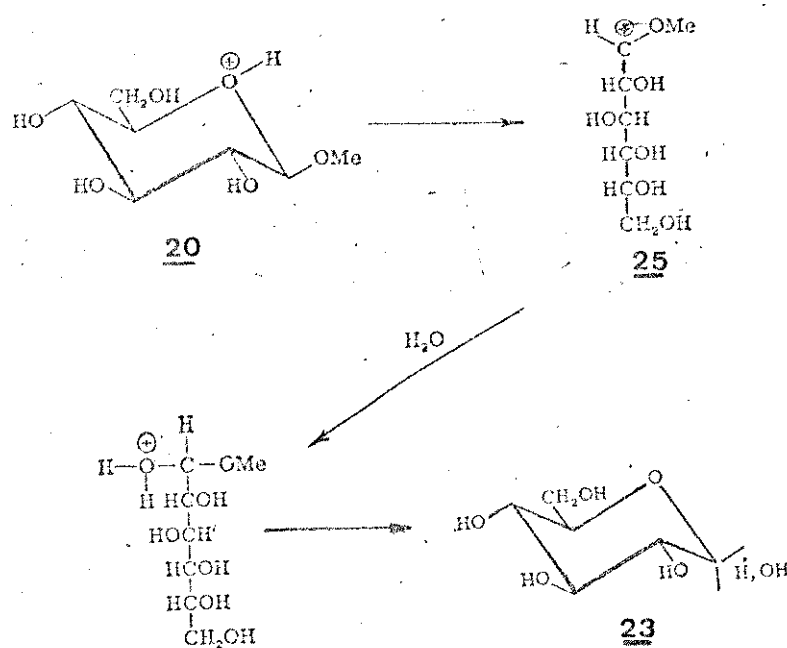


FIGURA II.7 - Mecanismo da hidrólise do composto modelo glicopiranosídeo (β-D-metilico via o íon carbônio acíclico (98).

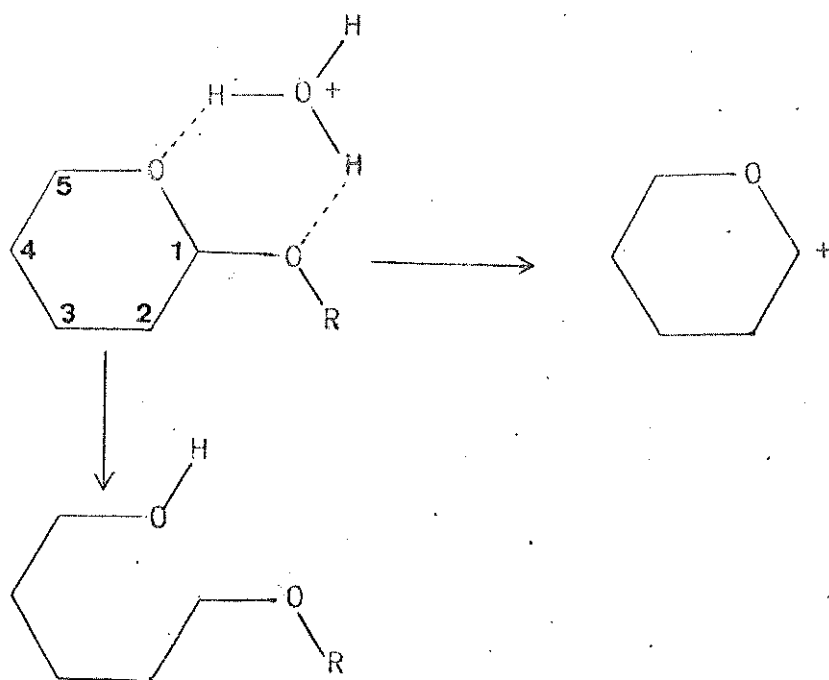


FIGURA II.8 - Protonação distribuída (10)

TABELA II.1 - Projeções de Newman Comparadas com as Velocidades Relativas de Hidólise de Glicosídeos Metílicos de Vários Açúcares (99)

Piranosídeo Metílico de	C ₂ -C ₃	C ₅ -C ₄	Velocidade Relativa
β-D-xilose			9,1
β-D-ribose			12,3
β-D-glicose			1,9
β-D-manose			5,7
2-deoxi-β-D-glicose			5125
Ácido β-D-glucurônico			0,62
β-D-galactose			9,2

Os monossacarídeos liberados de suas formas poliméricas, uma vez em solução e sob condições ácidas, podem sofrer reações de desidratação e ciclização. Através destas reações são formados: furfural(27) a partir de pentoses, por exemplo xilose; e hidroxi metilfurfural(28) a partir de hexoses, por exemplo glicose, como ilustrado na Figura II.9. Este último (28), pode se decompor formando ácido levulínico(29) e ácido fórmico(30).

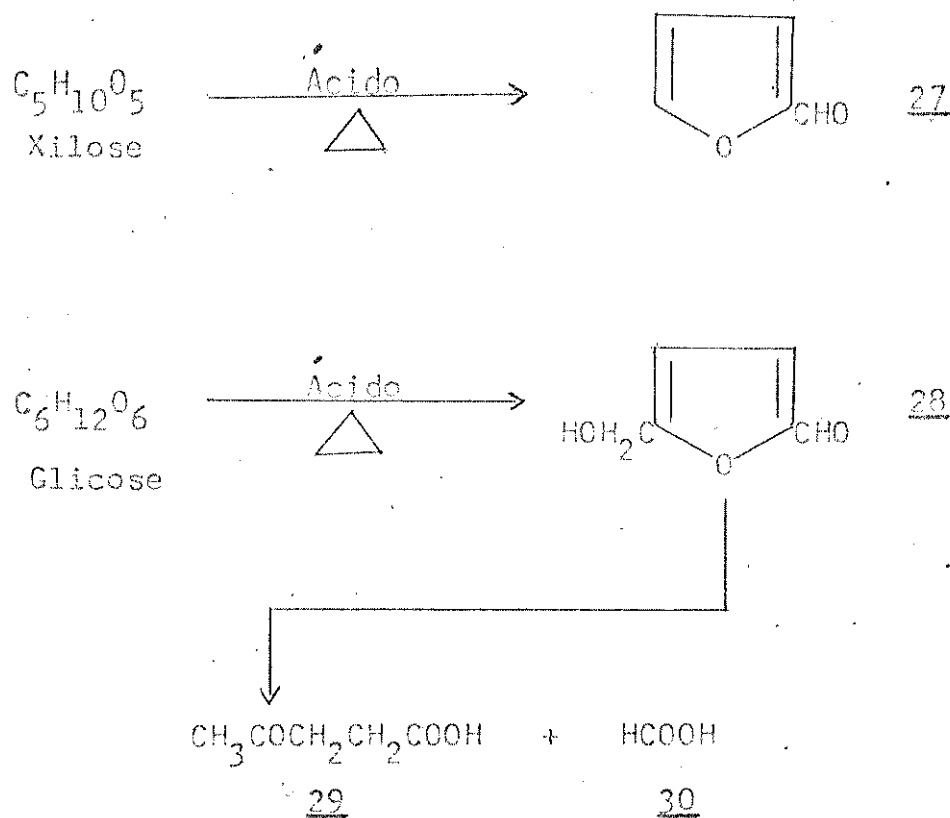


FIGURA II.9 - Produtos da conversão de açúcares em meio ácido.

III. OBJETIVOS

Atualmente* no Brasil, são processados mais de 130 milhões de toneladas de cana-de-açúcar (Saccharum officinarum) por ano, para produção de açúcar e álcool, gerando mais de 37 milhões de toneladas de bagaço⁽¹⁰²⁾. Desse bagaço cerca de 75% é usado como combustível nas próprias usinas⁽¹⁰³⁾. Isso significa que os 25% restantes podem ser destinados à obtenção de matéria-prima para a indústria química.

Diante do quadro atual da crise econômica por que passa o país, e em face da existência de um parque industrial que depende do petróleo para a produção de um número considerável de produtos, notadamente no setor químico, pensou-se que seria oportuno iniciar uma série de estudos com o bagaço de cana, visando sua utilização na substituição parcial do petróleo importado. A isso se aliou a consciência de que é preciso, cada vez mais, se utilizar recursos renováveis, dentro de uma política de preservação ecológica.

Em vista de que a conversão seletiva de biomassas oferece possibilidades mais amplas de sua utilização como fontes de matérias-primas de produtos químicos, o objetivo geral desta pesquisa é encontrar condições ótimas para separar o mais quantitativamente possível, os principais constituintes do bagaço de cana: celulose, hemiceluloses e lignina. Para isso, devido às suas vantagens inerentes, optou-se por um processo organosolv catalisado por ácido, mais especificamente, o sistema etanol/ água /sulfato férrico. Como o objetivo é separar as três frações, o bagaço deverá ser submetido a uma pré-hidrólise, sob condições tais, que apenas, quase que exclusivamente, as hemicelulo

* Dados de 1981

ses sejam hidrolisadas. Isso evitará que estas sejam amplamente afetadas durante a deslignificação.

Em linhas gerais a pesquisa consiste dos seguintes itens:

1- Análise do bagaço através de métodos modernos e padronizados:

- determinação do teor de lignina pelo método do ácido sulfúrico 72%⁽⁸⁷⁾.

- determinação do teor de holocelulose (celulose+hemiceluloses) pelo método do clorito⁽⁹⁵⁾.

- determinação do teor de carboidratos: a holocelulose será hidrolisada e os açúcares componentes, após a derivação adequada, serão analisados qualitativa e quantitativamente por cromatografia gasosa⁽¹⁰⁴⁾.

2- Separação dos três principais constituintes do bagaço:

- estudos sobre a influência do tempo de reação na remoção das hemiceluloses em uma pré-hidrólise branda, com água destilada.

- estudos sobre a influência do tempo de reação na deslignificação do bagaço pré-hidrolisado, utilizando-se o sistema etanol/água, 50/50 em volume, catalisado por sulfato férrico (ácido de Bronsted).

3- Caracterização da lignina extraída:

- através de espectroscopia IV, UV/visível e RMN-¹H.

- pela determinação de sua solubilidade em vários solventes orgânicos.

- pela sua análise elementar.

Este trabalho está inserido em uma pesquisa mais ampla com o bagaço de cana, que está sendo realizada neste instituto:

a) aproveitamento do bagaço em um processo de liquefação direta com formiato/gás inerte, visando a utilização do líquido obtido como combustível ou também como matéria-prima de reagentes empregados nas sínteses orgânicas; b) hidrólise do bagaço com ácido clorídrico super-concentrado, visando a sacarificação dos carboidratos e obtenção de lignina em uma forma reativa para posteriores conversões.

IV. PARTE EXPERIMENTAL

IV.1 Material

IV.1.1 Bagaço de Cana

O bagaço de cana utilizado neste trabalho, foi cedido pela usina Copersucar, localizada em Piracicaba, SP.

IV.1.2 Reagentes

Nas análises foram usados reagentes PA das marcas Merck, Baker, Carlo Erba e Qeel. Os açúcares utilizados como padrões cromatográficos, foram secos em um dessecador a vácuo a 50°C , para perda total de umidade, antes de serem submetidos à derivação apropriada. O etanol usado na extração do bagaço era da marca Zulu, e tinha um grau alcoólico de $\pm 95^{\circ}\text{GL}$, enquanto na etapa de deslignificação foi usado etanol absoluto, com grau alcoólico de $99,5^{\circ}\text{GL}$ (Merck).

IV.1.1 Aparelhos

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo a gás Varian Aerograph Série 1800, equipado com um detector de ionização de chama.

As curvas de absorção na região do Ultravioleta (UV), foram determinadas em um espectrofotômetro Zeiss Modelo DMR-21. Foram utilizadas celas de quartzo de 1 cm.

Na região do Infravermelho (IV), os espectros foram registrados em um espectrofotômetro JASCO Modelo A-202, utilizando-se pastilhas de KBr.

O espectro de Ressonância Magnética Nuclear Protônica ($\text{RMN-}^1\text{H}$), foi feito em um espectrômetro Varian Modelo XL-100.

Os experimentos com o bagaço foram realizados em uma autoclave de aço inox 316, de 180 ml de capacidade, aquecida por uma resistência externa de 1000 W.

IV.2 Preparação do Bagaço de Cana

O bagaço, como recebido da usina, em pequenos pedaços com dimensões médias de $5,0 \times 2,5 \times 1,0$ cm, foi extraído em uma mistura etanol/benzeno 1:2(V/V), em um extrator Soxhlet, para remoção dos extrativos. A extração transcorreu até que a mistura de solventes ficasse incolor: cerca de 10 sifonações. Após secagem ao ar, o bagaço foi novamente extraído, com água a 60°C , para remoção da sacarose residual e de outros carboidratos de baixo peso molecular, de novo seco ao ar, pesado e estocado em sacos plásticos.

IV.3 Análise Quantitativa do Bagaço de Cana

IV.3.1 Determinação do Teor de Umidade

Em um pesa filtro previamente tarado, foi colocada uma amostra de bagaço ($\pm 1\text{g}$), sendo este colocado em uma estufa a $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$, até peso constante.

IV.3.2 Determinação do Teor de Lignina

O bagaço de cana utilizado nesta e nas análises subsequentes foi moído em um moinho Willey, equipado com uma peneira cujas malhas tinham 0,5mm de diâmetro.

1- Lignina Insolúvel em ácido: segundo o método do ácido sulfúrico 72%⁽⁸⁷⁾

Uma amostra (0,3000g) de bagaço moído, extraído e seco a $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$, foi colocada em um tubo de ensaio de 20ml. Foi adicionado ao bagaço ácido sulfúrico 72% (3ml) e o tubo foi colocado em um banho de água de $30,0 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. A mistura reagiu durante 1 hora sob agitação frequente. Transcorrido esse tempo, a mistura rea

cional foi transferida para uma ampola de vidro de 170ml, juntamente com a água destilada (84ml). A ampola foi fechada e colocada numa estufa, onde permaneceu por 1 hora a 120°C. Passado esse tempo, a ampola foi resfriada em água e aberta. O conteúdo foi filtrado em cadinho de vidro sinterizado de porosidade média previamente tarado. O filtrado foi coletado para a determinação da lignina solúvel em ácido e teve seu volume medido. A fração de lignina insolúvel em ácido foi lavada com água a 60°C (100ml) e seca em estufa a 105±3°C até peso constante.

2- Lignina Solúvel em Ácido

Uma alíquota (2ml) do filtrado coletado na etapa anterior foi diluída com água destilada a 25ml em um balão volumétrico. O espectro UV desta solução foi registrado entre 200 e 300nm. Como referência, foi utilizada uma solução de ácido sulfúrico 0,024M.

A concentração de lignina em g/l, na solução, foi calculada utilizando-se a seguinte equação⁽¹⁰⁵⁾:

$$C_1 = \frac{4,53 A_{215} - A_{280}}{300}$$

onde,

C_1 - concentração da lignina em g/l, na solução diluída.

A_{215} - valor da absorbância a 215 nm

A_{280} - valor da absorbância a 280 nm

Esta fórmula foi obtida da resolução simultânea de:

$$A_{280} = 0,68 C_d + 18 C_1$$

$$A_{215} = 0,15 C_d + 70 C_1$$

onde,

0,68 e 0,15 - absortividade dos produtos de degradação dos carboidratos respectivamente a 280 e 215 nm.

18 e 70 - absortividade da lignina a 280 nm e 215 nm respectivamente.

C_d - concentração em g/l, dos produtos de degradação dos carboidratos e,

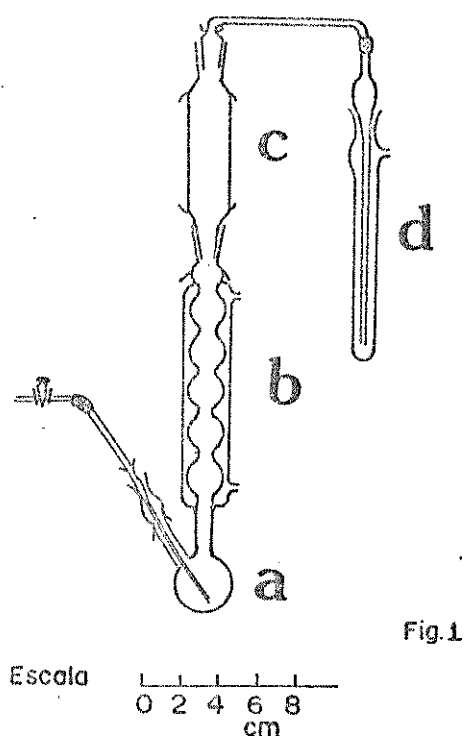
C_l - concentração em g/l, da lignina.

IV.3.3 Determinação do Teor de Holocelulose (95)

Em um erlenmeyer de 250 ml, uma amostra (3,0000g) de bagaço extraído, moído e seco ao ar, foi tratada com água (120 ml) ácido acético glacial (1 ml) e clorito de sódio (2,5 g). O erlenmeyer foi tampado com outro, de 25 ml, (invertido sobre o primeiro) e colocado em um banho de água a 70°C. A mistura reacional foi mantida sob agitação frequente. Ao término de uma hora foi adicionado mais ácido acético (1 ml) e mais clorito de sódio (2,5 g). Este tratamento foi repetido mais uma vez. Ao fim desta etapa, a amostra foi resfriada em um banho de água gelada, e filtrada em um cadinho de vidro sinterizado tarado. A holocelulose (resíduo sólido) foi lavada com água destilada até o filtrado sair incolor. Em seguida, foi lavada 3 vezes com pequenas porções de metanol e seca em estufa a 105±3°C até peso constante.

IV.3.4 Determinação do Teor de Ácidos Urônicos (106)

Nesta análise foi utilizada a aparelhagem esquematizada a seguir:



Uma amostra precisamente pesada (~ 80 mg) de holocelulose secca ao ar, foi colocada em um balão de 2 bocas (25 ml) e ácido clorídrico 19% (4 ml) foi adicionado por meio de uma pipeta. Um fluxo de nitrogênio livre de dióxido de carbono foi passado através do balão (a), do condensador (b) e da coluna de zinco (c) para remover o CO_2 atmosférico, antes do tubo de absorção (d) ser conectado. O tubo de absorção foi também expurgado do CO_2 atmosférico e uma solução padronizada de hidróxido de sódio 0,25N (5 ml), foi colocada em seu interior. Com o tubo já conectado, o fluxo de nitrogênio foi ajustado em uma bolha a cada 2-3 segundos, e um banho de óleo previamente aquecido a 145°C colocado em posição: o nível do óleo foi mantido abaixo do nível do líquido no balão de reação cerca de 0,25 cm. O aquecimento foi mantido por 2 horas. Após a remoção do banho de óleo, o tubo de absorção foi desconectado e seu conteúdo cuidadosamente transfe

rido e lavado com 5X5 ml de água destilada, com o auxílio do fluxo de nitrogênio livre de CO_2 : foi conectada uma mangueira na saída lateral do tubo de absorção e o fluxo de nitrogênio empurrou a solução, que foi coletada na outra extremidade, dentro de um erlenmeyer de 125 ml previamente expurgado do CO_2 atmosférico.

Uma solução 10% de cloreto de bário dihidratado (2 ml) e duas gotas de fenolftaleína foram adicionadas ao frasco de titulação e o excesso de álcali foi titulado com ácido clorídrico padronizado ~ 0,1N. A titulação foi realizada sob atmosfera de nitrogênio livre de CO_2 .

Foi feito um padrão, realizando-se todo o processo descrito sem a presença da amostra de holocelulose.

Os cálculos foram feitos com base na diferença de volume de titulante, entre o padrão e as amostras, considerando-se o ácido urônico na forma de anidrido.

IV.3.5 Determinação do Teor de Carboidratos

Esta análise foi realizada segundo o procedimento descrito por Borchardt e Piper(104), com algumas modificações (107).

Uma amostra de bagaço moído, extraído e seco em estufa a 105°C , precisamente pesada (cerca de 0,3 g) foi hidrolisada com ácido sulfúrico como descrito em (IV.3.2). Após a hidrólise, o conteúdo da ampola foi transferido quantitativamente para um bequer e ao hidrolisado foi adicionado mio-inositol (0,1000 g) como um padrão interno. Esta solução foi neutralizada a pH 5,5 com uma solução saturada de hidróxido de bário. A mistura foi centrifugada e cerca de 25 ml da solução sobrenadante foram transferidos para um balão de fundo redondo de 100 ml. Foi adicionado à solução boroidreto de sódio (0,07-0,08 g) e esta fi

cou reagindo durante 3 horas à temperatura ambiente. O excesso de boroidreto foi decomposto pela adição lenta de ácido acético até cessar a evolução de gás. A solução foi concentrada em um evaporador rotativo a 60°C, até ficar com a consistência de um xarope. Foi adicionado metanol (10 ml), e a mistura foi evaporada até ficar seca. Esta etapa foi repetida para garantir a completa remoção de água. A mistura de alditóis foi acetilada adicionando-se anidrido acético (7,5 ml), ácido sulfúrico (0,5 ml) e deixando a mistura reagir durante 1 hora a 50-60°C. Depois que atingiu a temperatura ambiente, o conteúdo foi lentamente gotejado sobre uma mistura de água e gelo (70 ml), que depois foi transferida para um funil de separação, no qual os alditóis acetilados foram extraídos com cloreto de metileno (25, 15 e 10 ml). O extrato foi concentrado até próximo à secura, sob vácuo a 75°C. Foi adicionada água (1 ml) ao resíduo e este foi evaporado até ficar seco. O produto final, uma mistura de alditóis acetilados, foi dissolvido em 2 ml de cloreto de metileno e cerca de 1 μ l foi injetado em um cromatógrafo a gás para análise.

A coluna utilizada (ECNSS-M 3% sobre gás Chrom Q 100/120 mesh, aço inoxidável, 6 pés $\times$ $\frac{1}{8}$), foi empacotada pela Rhodia. As temperaturas de operação foram as seguintes: 200°C para o injetor, 203°C para o forno da coluna e 235°C para o detector. O fluxo de nitrogênio, o gás de arraste, foi mantido a uma velocidade de 32 ml/min. Os tempos de retenção foram determinados com amostras conhecidas. Foram construídas curvas de calibração para glicose, xilose, arabinose e galactose, que são os açúcares constituintes dos polissacarídeos da holocelulose, para determinar seus fatores relativos de resposta, K (inclinação da curva

de calibração), contra mio-inositol como padrão, nas quais as faixas de concentração para cada componente individual foram as seguintes: glicose 160-250 mg, xilose 14-70 mg, arabinose 6-20 mg e galactose 3-15 mg para um total de 280 ± 6 mg. Essas misturas foram submetidas ao mesmo processo de derivação a que submeteu-se o bagaço, incluindo a hidrólise com ácido sulfúrico diluído (3%). Para determinar o teor de cada carboidrato individual do bagaço, na forma de polissacarídeo (Tab. V.2), foi usada a seguinte equação (107):

$$\% \text{ Polissacarídeo} = \frac{A \times M_p \times F \times 100}{A_p \times M_A \times K}$$

onde,

A = área do pico do monossacarídeo no cromatograma.

A_p = área do pico do padrão interno (mio-inositol), no cromatograma.

M_p = massa de padrão adicionada à amostra

M_A = massa de amostra absolutamente seca

F = fator de conversão de monossacarídeos a polissacarídeos :
0,88 para pentoses e 0,90 para hexoses

K = fator de calibração relativo que reflete perdas durante a hidrólise, eficiência das reações e derivação e fatores cromatográficos de detecção e resposta (Tab. IV.1).

TABELA IV.1 - Fatores Relativos de Calibração K, para os Monossacarídeos Constituintes dos Polissacarídeos da Holocelulose do Bagaço

Monossacarídeo	Fator K
Glicose	0,875
Xilose	0,969
Arabinose	0,983
Galactose	1,26

IV.3.6 Determinação do Teor de Cinzas do Bagaço

Em um cadinho de porcelana previamente tarado, foi colocada uma amostra (1,0 g) de bagaço, e esta foi submetida a aquecimento com a chama de um bico de Bunsen para carbonização da amostra. Terminada a carbonização, o cadinho foi transferido para uma mufla onde se processou a incineração do carvão a 800°C durante 20 minutos. Finalmente o cadinho foi esfriado abaixo do rubro, colocado dentro de um dessecador com o auxílio de uma tenaz e depois de frio pesado. A calcinação foi repetida por mais 15 minutos para se verificar a constância do peso.

IV.4 Separação dos Três Principais Constituintes do Bagaço de Cana

IV.4.1 Remoção de Hemiceluloses - Pré-hidrólise (108)

Uma amostra (13,00 g) de bagaço extraído e seco ao ar foi colocada em uma autoclave de 180 ml juntamente com água destilada (78 ml). A autoclave foi aquecida através de uma manta elétrica, com agitação automática de 1 ciclo/segundo, até a temperatura de 170°C. A temperatura dentro da autoclave foi controlada por um termopar e mantida por 40 minutos. Decorrido esse tempo, a autoclave foi retirada da manta de aquecimento e teve sua válvula lentamente aberta. O licor que saiu pela válvula foi coletado, e o resíduo sólido (bagaço pré-hidrolisado) que permaneceu na autoclave, lavado abundantemente com água morna (~1000 ml), seco ao ar, pesado e estocado.

A água de lavagem e o licor foram combinados formando o hidrolisado.

IV.4.1.1 Análise do Bagaço Pré-hidrolisado

Os teores da lignina, holocelulose, e carboidratos do bagaço pré-hidrolisado foram determinados como no bagaço extraído.

IV.4.1.2 Determinação do Teor de Carboidratos do Hidrolisado

Uma alíquota do hidrolisado (200 ml) foi liofilizada e uma amostra (0,3000 g) do resíduo sólido analisada pelo mesmo processo utilizado para o bagaço extraído, excetuando-se a hidrólise com ácido sulfúrico concentrado (72%).

IV.4.2 Remoção da Lignina - Deslignificação com Etanol/Água/ Sulfato Férrico (87)

Uma amostra (8,0 g) de bagaço pré-hidrolisado seco ao ar, foi colocada na mesma autoclave utilizada nas pré-hidrólises, foi adicionada ao bagaço, uma mistura etanol/água (80 ml) 1:1(V) e sulfato férrico (2,5% em peso do bagaço). A autoclave foi aquecida da mesma forma que na pré-hidrólise, até atingir 170°C, e foi mantida a essa temperatura por 50 minutos. Decorrido esse tempo, a autoclave foi resfriada em água gelada e aberta. O conteúdo foi filtrado e o resíduo sólido lavado abundantemente com uma mistura etanol/acetona, 1:1(V) (~ 800 ml). O resíduo sólido foi seco ao ar e pesado. O licor original e o filtrado da lavagem foram concentrados separadamente, sob vácuo a 40°C e depois liofilizados, pesados, e combinados para posterior caracterização.

IV.4.2.1 Análise do Resíduo Deslignificado

1- Os teores da lignina e de carboidratos do resíduo deslignificado foram determinados como em (IV.3)

2- Determinação do teor de holocelulose.

O procedimento usado foi recomendado por Cundy e Beck⁽⁸¹⁾. Uma amostra (equivalente a 3,0 g sem umidade) da polpa obtida foi colocada em um bequer de 400 ml contendo água (100 ml). Após a suspensão obtida ter sido agitada vigorosamente, o pH da mistura foi checado e ácido acético glacial adicionado (~ 0,5 ml) para dar um pH entre 4 e 5. Clorito de sódio (1 g) foi adicionado, o bequer tampado com um vidro de relógio e a mistura foi aquecida em banho de água por 30 minutos a 70-80°C, com agitação frequente. A mistura foi resfriada e filtrada em um cadinho de vidro sinterizado previamente tarado.

A holocelulose foi lavada abundantemente com água e em seguida com metanol, e finalmente seca em estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ até peso constante.

IV.5 Caracterização da Lignina

IV.5.1 Fracionamento do Sólido Recuperado do Licor Negro

O licor negro se constituía do licor original recuperado e da solução de lavagem. O esquema de fracionamento usado está ilustrado na Figura V.12 (pag. 80).

A amostra sólida recuperada do licor negro (2,160 g) foi colocada em um tubo de centrífuga e foi adicionado água necessária para se obter uma mistura 10%. Sob centrifugação a fração insolúvel em água (lignina), foi separada da fração solúvel, constituída principalmente de carboidratos, sendo esta removida com o auxílio de uma pipeta. Esta etapa foi repetida mais duas vezes, usando-se cerca de um quarto da quantidade de água usada na 1ª etapa. A fase aquosa recuperada, foi concentrada sob vácuo a 40°C, liofilizada e pesada. Este resíduo foi designado co

na fração IIa. O resíduo sólido remanescente das etapas de centrifugação foi liofilizado e pesado. Este resíduo insolúvel foi designado como fração IIb.

Ambas as frações foram guardadas sobre pentóxido de fósforo em um dessecador.

IV.5.2 Análise Elementar da Lignina (fração IIb)

Os teores de carbono e hidrogênio foram determinados pelo método normal de combustão⁽¹³³⁾. O teor de oxigênio foi obtido subtraindo-se de 100 a soma dos teores de carbono e hidrogênio.

IV.5.3 Determinação do Teor de Hidroxilas Fenólicas por Espectroscopia UV

O procedimento seguido foi o recomendado por Goldschmid⁽¹⁰⁹⁾, usando-se soluções tampão* de pH 12 e pH 6. Foi preparada uma mistura contendo 100 mg de lignina por 50 ml de solução tampão pH 12. Tão logo a amostra foi completamente dissolvida uma alíquota desta solução (1,0 ml) foi diluída a 25,0 ml com solução tampão de pH 12 (solução alcalina). Outra alíquota (1,0 ml) foi neutralizada com uma solução de ácido sulfúrico 0,1N (1,0 ml) e diluída a 25,0 ml com uma solução tampão de pH 6 (solução neutra). Ambas as soluções, neutra (pH 6) e alcalina (pH 12), tiveram seus espectros UV registrados entre 280 e 400 nm. Cada espectro foi determinado contra uma solução de referência apropriada. O espectro "diferença" foi calculado subtraindo-se o espectro da solução neutra do espectro da solução alcalina.

O teor de hidroxilas fenólicas foi estimado: a) através da equação proposta por Goldschmid⁽¹⁰⁹⁾; e b) através da equação

equação proposta por Wexler⁽¹¹⁰⁾.

$$a) \% \text{ hidroxila fenólica} = a_{295} \times 17/41$$

$$b) \% \text{ hidroxila fenólica} = a_{250} \times 0,192 \quad "a" = \text{absortividade}$$

* Preparo das soluções tampão:

i- Solução Tampão de pH 12 - ácido bórico (12,4 g) foi dissolvido com uma solução de hidróxido de sódio 0,1N, até completar 2 litros.

ii- Solução Tampão de pH 6 - a 495 ml de uma solução 0,2N de fosfato de potássio monobásico, foi adicionada uma solução (113 ml) de hidróxido de sódio 0,1 N. A mistura foi diluída a 2 litros com água destilada.

IV.5.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros IV foram obtidos de pastilhas de brometo de potássio, contendo 1 mg da amostra de lignina (ou derivado) e 100 mg de KBr. A amostra foi triturada por 15-20 minutos.

IV.5.4.1 Determinação do Teor de Unidades OCH_3 /Unidade C_6C_3 por Espectroscopia Infravermelho

Para esta análise foi seguido o procedimento descrito por Sarkanen, Chang e Allen⁽¹¹¹⁾. Foi utilizado o espectro da lignina reduzida com NaBH_4 . As linhas de base foram traçadas arbitrariamente através dos mínimos de cada lado das bandas de absorção, como mostram as linhas pontilhadas na Figura V.15.

Os valores de absorbância foram computados como mostrado abaixo:

$$A_i = \log \frac{I_0}{I}$$

onde, i = banda de absorção a dada frequência

A_i = absorbância de i

I = valor da transmissão do ponto máximo

I_0 = valor correspondente da transmissão de i até linha de base

O valor da absorbância de cada banda foi dividido pela absorbância a 1.520 cm^{-1} . O valor desta razão foi então usado para obter o valor correspondente da razão OCH_3/C_9 , usando-se curvas de calibração apropriadas⁽¹¹¹⁾ nas quais as absorvidades relativas foram registradas em um gráfico contra razões conhecidas de OCH_3/C_9 . A Tabela VII.1 do apêndice ilustra os cálculos realizados. (pag. 105)

IV.5.5 Redução da Lignina com Boroidreto de Sódio

Uma amostra de lignina (200 mg) foi colocada em um tubo de centrífuga e dissolvida com uma solução de hidróxido de sódio 0,1N (5 ml). A essa solução foi adicionado NaBH_4 (30 mg), e a mistura foi agitada e deixada em repouso por uma noite. Após acidificação a pH 1-3 com solução de ácido sulfúrico 0,1N, a mistura foi centrifugada. O resíduo de lignina reduzida foi lavado 3-4 vezes com pequenas quantidades de água destilada, liofilizado e guardado em dessecador sobre pentóxido de fósforo.

IV.5.6 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton ($\text{RMN-}^1\text{H}$)

Devido a sua maior solubilidade em clorofórmio deuteroado, foi utilizada uma amostra de lignina acetilada, para obtenção do espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$. Tetrametilsilano (TMS) foi usado como padrão interno.

IV.5.7 Acetilação da Lignina (112)

Uma amostra de Lignina (50 mg) foi dissolvida em uma mistura de piridina e anidrido acético (2 ml cada). Essa solução permaneceu em repouso por 24 horas e então foi gotejada em 100 ml de água para precipitar a lignina. A lignina acetilada foi recuperada por filtração, lavada com ácido clorídrico diluído para neutralizar o excesso de piridina, lavada com água, liofilizada e guardada em dessecador sobre pentóxido de fósforo.

IV.5.8 Solubilidade da Lignina

Amostras de lignina precisamente pesadas (50 mg), foram colocadas em erlenmeyers de 10 ml. O respectivo solvente (5 ml) foi adicionado a cada amostra. As misturas foram mantidas sob agitação magnética por 2 horas e transcorrido esse tempo foram filtradas em cadinhos de porosidade fina, previamente tarados. Os resíduos foram secos em estufa a $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$ até peso constante.

V. RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.1 Análise Química do Bagaço

A composição química do bagaço de cana livre de extrativos (ceras, graxas, resinas, sacarose residual, carboidratos de baixo peso molecular, etc.) foi determinada de acordo com métodos padronizados, os quais estão descritos na seção experimental. Os resultados dessas análises estão indicados nas Tabelas V.1 (pag. 59) e V.2 (pag. 60). Para se obter uma amostra livre de extrativos, o bagaço foi submetido primeiro a uma extração em benzeno/etanol (2/1 em volume), e depois, a uma extração em água quente (60°C). A remoção dos extrativos, principalmente os de natureza hidrofóbica, não apenas os elimina como fontes de impurezas, como também abre os tecidos para a penetração de solventes hidrolíticos⁽¹¹³⁾. A percentagem de material solúvel em benzeno/etanol foi de 5,4%. Esse valor está dentro da faixa encontrada na literatura⁽¹¹⁴⁻¹¹⁷⁾ que é de 1% a 10%. A extração com água quente removeu 10,2% do bagaço extraído com benzeno/etanol. Neste valor estão incluídas a sacarose residual, a fração de cinzas solúvel em água e polissacarídeos de baixo peso molecular (pectina).

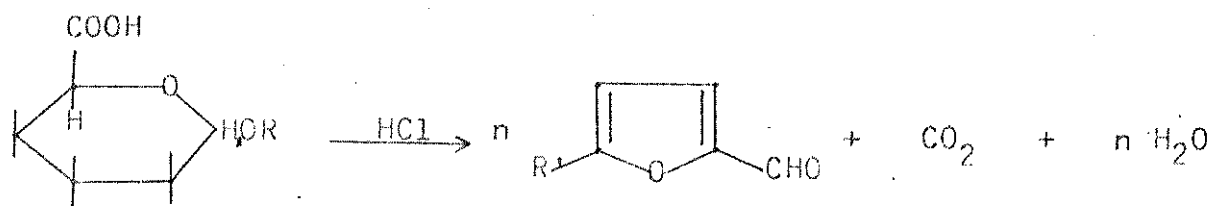
O teor de holocelulose foi determinado pela deslignificação, com clorito de sódio, do bagaço moído e extraído. Em meio ácido o clorito de sódio libera dióxido de cloro, e este promove a oxidação da lignina a produtos solúveis em água⁽¹¹⁸⁻¹¹⁹⁾. O valor encontrado, 77,8% é compatível com dados da literatura⁽¹¹⁴⁻¹¹⁶⁾ que apresenta valores na faixa de 60% a 82%. Este teor de holocelulose é notadamente mais alto que o valor médio encontrado para madeiras moles e igual ou um pouco superior aos

valores encontrados para madeiras duras⁽¹²⁰⁻¹²¹⁾.

Para se determinar o teor de lignina, o bagaço moído e extraído foi submetido a uma hidrólise em ácido sulfúrico concentrado (72%) seguida por uma hidrólise em ácido diluído (3%), para remoção dos carboidratos. O resíduo insolúvel representou 20,4% do bagaço extraído livre de umidade. A este valor foi somado 1,4% referente à porção de lignina solúvel em ácido, determinado por espectroscopia ultra-violeta de acordo com Goldschmid⁽¹⁰⁵⁾, obtendo-se um total de 21,8%. Na literatura⁽¹¹⁴⁻¹¹⁷⁾ são encontrados valores entre 18% e 25%.

O teor de cinzas encontrado no bagaço integral, 3,3%, é sem dúvida alto em se tratando de biomassas⁽¹²¹⁾, sem no entanto estar fora da faixa dos valores apresentados na literatura^(114 - 117, 122) que vai de 0,5% a 6%. As cinzas presentes no bagaço refletem além da presença de constituintes inorgânicos necessários ao desenvolvimento da planta, também a presença de detritos (terra, adubo etc.) que se aderem à cana durante a colheita, assim como durante sua estocagem após a moagem.

Através de uma reação de descarboxilação com ácido clorídrico 19% sob refluxo⁽¹⁰⁶⁾, foi determinado o teor de ácido urônico do bagaço de cana extraído. O dióxido de carbono formado, proveniente do grupo carboxila das unidades de ácido urônico (galacturônico ou glucurônico) presentes na hemicelulose do bagaço, foi absorvido por uma solução padronizada de hidróxido de sódio. Esta foi retro-titulada com uma solução padronizada de ácido clorídrico. A partir do volume de titulante e de relações de estequiometria, foi obtido o teor de ácido urônico (na forma de anidrido). O valor encontrado 4,2%, é aproximadamente igual ao apresentado na literatura por Davis⁽¹²²⁾ que é de 4,1%.



R: Cadeia do polissacarídeo

R': H ou CH₂OH

FIGURA V.1 - Reação de descarboxilação de uma unidade de ácido urônico presente em um polissacarídeo.

TABELA V.1 - Composição Química do Bagaço de Cana

Componente do Bagaço	%
Holocelulose	77,8
Lignina insolúvel em ácido	20,4
Lignina solúvel em ácido	1,4
Solúveis em etanol/benzeno (b)	5,4
Solúveis em água quente (c)	10,2
Cinzas (a)	3,3
Ácido urônico (como anidrido)	4,2

(a) Em relação ao bagaço não extraído, livre de umidade.

(b) Em relação ao bagaço não extraído e não corrigido para cinzas, livre de umidade.

(c) Em relação ao bagaço extraído em etanol/benzeno, livre de umidade.

Os demais valores são baseados no bagaço extraído em etanol/benzeno e em água quente, livre de umidade e não corrigido para cinzas.

TABELA V.2 . Teores de Carboidratos do Bagaço, na Forma de Polissacarídeos

Polissacarídeo	de	% ^a	% ^b
Glicose		42,9	60,8
Xilose		23,1	32,8
Arabinose		3,3	4,7
Galactose		1,2	1,7
Total		70,5(A)	100,0

(a) Com no bagaço moído extraído, livre de umidade e não corrigido para cinzas.

(b) Em relação a "A".

Os teores de carboidratos foram determinados através de cromatografia gás-liquido (CGL). Os polissacarídeos do bagaço foram hidrolisados a açúcares simples (monossacarídeos) e estes submetidos consecutivamente a reações de redução (Fig. V.3) e a cetilação (Fig. V.4) a fim de se obter derivados mais voláteis e termicamente mais estáveis, que pudessem ser analisados por cromatografia gasosa.

A reação de redução (Fig. V.3) teve por finalidade eliminar o fenômeno da mutarrotação, (que ocorre em solução), o qual provoca o aparecimento, segundo o equilíbrio representado pela Fig. V.2, de vários isômeros, coexistindo em solução, para cada açúcar, o que resultaria em uma multiplicidade de picos no cromatograma. Através desta reação, cada açúcar foi convertido ao poliálcool (alditol) correspondente.

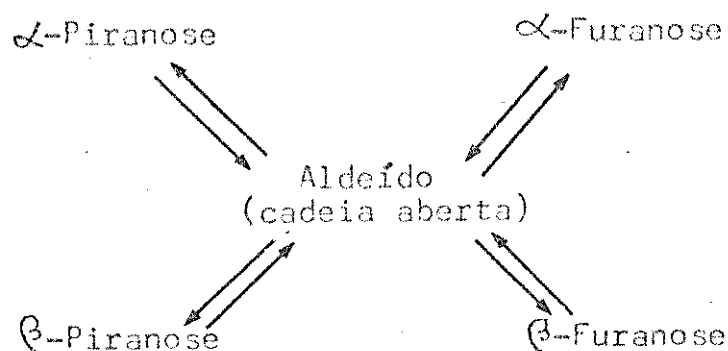


FIGURA V.2 - Fenômeno da mutarotação. A proporção das cinco possíveis formas no equilíbrio varia bastante de açúcar para açúcar, dependendo da estabilidade termodinâmica de cada forma

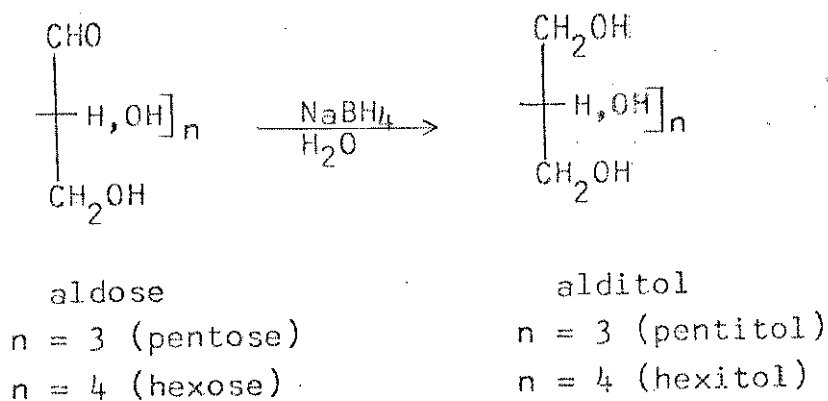


FIGURA V.3 - Redução de aldoses com boroidreto de sódio.

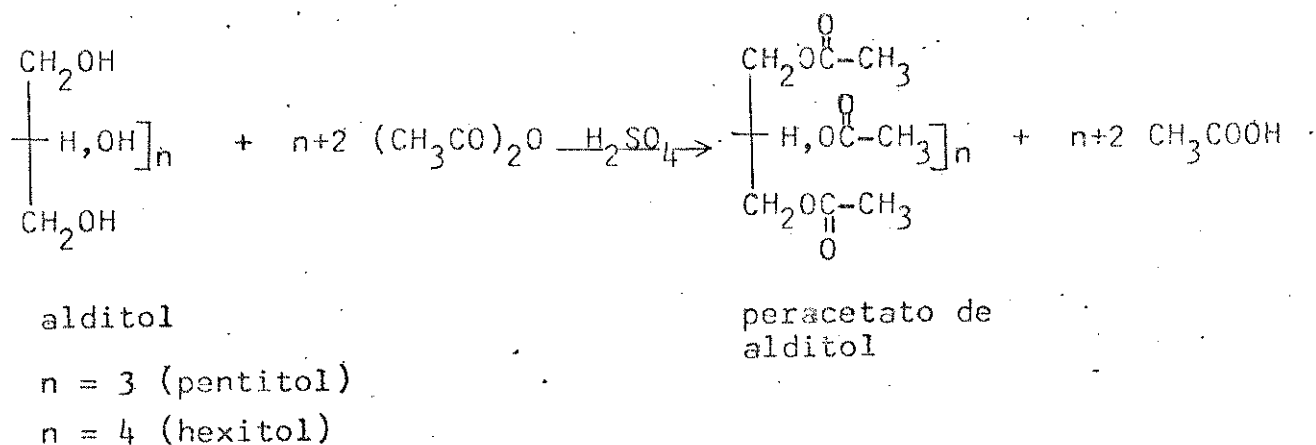


FIGURA V.4 - Acetilação de alditóis com anidrido acético em meio ácido.

Foi utilizado na análise cromatográfica, o método da calibração indireta, ou relativa, que consiste na adição de um padrão interno, à amostra a ser analisada. O padrão interno utilizado foi mio-inositol. Primeiramente foram construídas curvas de calibração para todos os monossacarídeos constituintes dos carboidratos do bagaço (glicose, xilose, arabinose e galactose). Essas curvas foram obtidas a partir de razões de quantidades conhecidas destes monossacarídeos, em relação a quantidades conhecidas do padrão interno, versus razões das áreas de cada um deles pela área do padrão nos cromatogramas. Depois uma quantidade conhecida do padrão interno foi adicionada à amostra a ser analisada (ver Cap. IV, pag. 47), e esta mistura foi cromatografada (Fig. V.5). As razões das áreas foram calculadas e a partir das curvas de calibração e da quantidade de padrão adicionada foram determinadas as quantidades dos açúcares presentes na amostra. As vantagens deste método de calibração são que as quantidades injetadas não necessitam ser medidas exatamente e a resposta do detector não precisa ser conhecida ou permanecer constante, desde que qualquer mudança na resposta não alterará a razão das áreas⁽¹²³⁾. As áreas dos picos nos cromatogramas foram obtidas multiplicando-se a altura do pico pela largura a meia altura. Em termos de precisão, este método é melhor que triangulação ou planimetria, pois os desvios na base do pico, ocasionados por adsorção ou "cauda" são eliminados dos cálculos.

Pela análise da Tabela V.2, nota-se que os principais constituintes são polissacarídeos de glicose (glicanas), como é o caso da celulose, e polissacarídeos de xilose (xilanas). Não se pode afirmar que toda a glicose presente no hidrolisado seja proveniente unicamente da celulose, pois alguns pesquisado

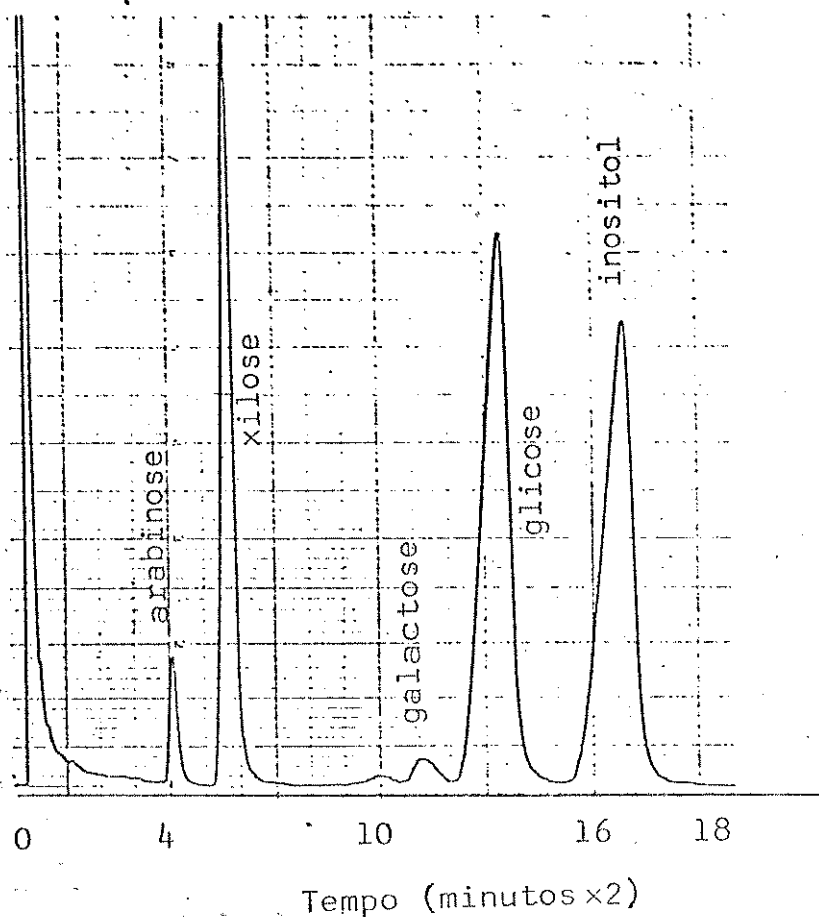


FIGURA V.5 - Cromatograma dos açúcares presentes no hidrolisado do bagaço livre de extrativos.

res⁽¹²⁴⁻¹²⁵⁾ encontraram unidades de glicose também nas hemiceluloses do bagaço de cana. Na literatura⁽¹¹⁵⁾ são encontrados valores referentes ao teor de celulose no bagaço, entre 42% e 55%, para diferentes variedades de cana-de-açúcar. O teor de pentosanas (xilanas + arabinanas), 26,4%, é concordante com os dados da literatura⁽¹¹⁴⁻¹¹⁷⁾, onde são apresentados valores entre 25% e 33%.

É necessário ser mencionado que a soma dos teores dos carboidratos do bagaço, 70,5% apresentada na Tabela V.2, é inferior ao teor de holocelulose, 77,8%. Esta discrepância é em parte atribuída à presença das unidades de ácido urônico, que como

já foi visto representam 4,2% do bagaço livre de extrativos e estão incluídas na holocelulose; em parte a matéria inorgânica presente na holocelulose, cujo valor não foi corrigido para cinzas; e em parte, provavelmente à presença de grupos acetila nos polissacarídeos da hemicelulose.

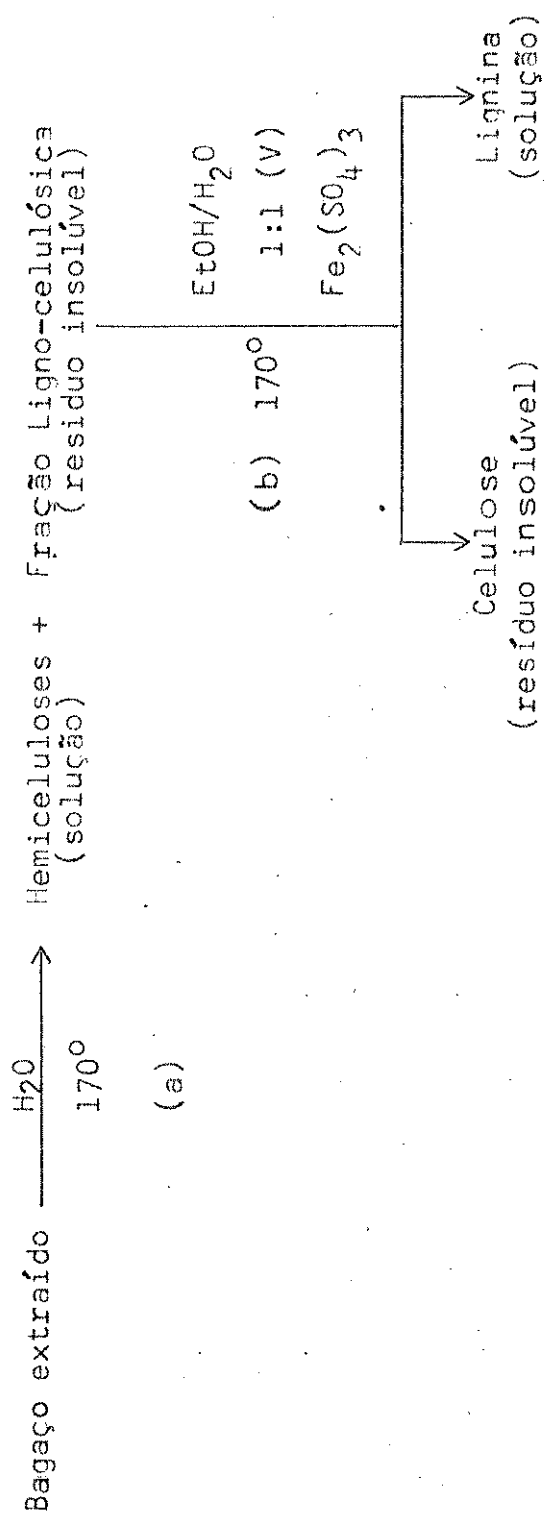
Em composição química, o bagaço se assemelha mais às madeiras duras que às madeiras moles.

V.2 Separação dos Três Principais Componentes do Bagaço (Celulose, Hemiceluloses e Lignina)

A separação dessas três frações do bagaço foi feita segundo o esquema apresentado na Figura V.6 (pag. 65).

V.2.1 Remoção das Hemiceluloses do Bagaço através de uma Pré-hidrólise

As hemiceluloses, devido à sua estrutura não cristalina, são hidrolisadas muito mais facilmente que a celulose⁽²⁵⁾. Assim é possível, sob condições apropriadas hidrolisá-las seletivamente. Em água, a alta temperatura (170°C), ocorre a hidrólise das hemiceluloses, auto-catalisada pelo ácido acético liberado através de clivagens hidrolíticas de grupos acetilas presentes nas mesmas⁽¹²⁶⁾. Portanto, em uma autoclave de aço inoxidável 316, de 200 ml de capacidade, foram realizados experimentos visando a determinação do tempo necessário para ser atingida a máxima remoção das hemiceluloses afetando o mínimo possível as frações de lignina e celulose. Os resultados, assim como as condições experimentais são dadas na Tabela V.3 (pag. 67). Outros parâmetros tais como razão água/bagaço e temperatura foram os recomendados por Lin⁽¹⁰⁸⁾ em sua tese de doutoramento.

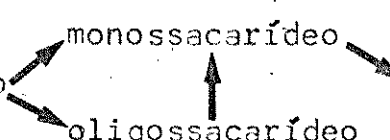


- a) Hidrólise branda para remoção das hemiceluloses (Pré-hidrólise)
- b) Deslignificação através do sistema $EtOH/H_2O/Fe_2(SO_4)_3$ (Processo "organosolv")

FIGURA V.6 - Esquema da separação em dois estágios, dos principais componentes do bagaço (celulose, hemiceluloses e lignina).

Os resultados da Tabela V.3 esquematizado Na Figura V.7 (pag. 68), indicam que o tempo de residência à temperatura de 170°C , necessário para a operação de remoção das hemiceluloses, foi 45 minutos. Sob estas condições 31,6% do bagaço se dissolveu, sendo que desse valor 93% (29,4%) corresponde à fração de holocelulose e 7% (2,2%) à fração de lignina. Quando o tempo total de reação foi de 60 minutos (30 minutos à temperatura), apenas 25,8% do bagaço foi dissolvido. Considerando-se que neste valor estão incluídas também as frações de lignina e de celulose solubilizadas, conclui-se que a remoção da hemicelulose não foi satisfatória, uma vez que esta sozinha perfaz cerca de 30% do bagaço extraído. Já quando o tempo total de reação foi 90 minutos (60 minutos a 170°C) as frações de celulose e lignina foram muito afetadas, sem contar, que provavelmente tenha ocorrido uma maior degradação da hemicelulose dissolvida.

A Tabela V.4 (pag. 70) apresenta a composição química do bagaço pré-hidrolisado e dos sólidos recuperados do hidrolisado (solução) quando o tempo total de reação foi de 75 minutos (45 minutos a 170°C). O resíduo pré-hidrolisado contém principalmente celulose e lignina, respectivamente 56,8% e 28,7%. O teor de xilana encontrado no bagaço pré-hidrolisado, 5,6%, indica que aproximadamente 83% deste carboidrato foi removido durante a pré-hidrólise. Nos sólidos recuperados por liofilização do hidrolisado, foi encontrado cerca de 61% de xilana, valor esse que corresponde a 92% do total dissolvido desse polissacarídeo. Isso significa que a degradação, subsequente à formação da xilose livre - polissacarídeo



```

graph TD
    A[xilose livre - polissacarídeo] --> B[monossacarídeo]
    A --> C[produtos de degradação]
    A --> D[oligossacarídeo]
    D --> B
  
```

dação - não foi muito significativa. Já com relação às unidades

TABELA V.3 - Condições Experimentais e Resultados das Pré-hidrólises.

Condições	I	II	III
Bagaço extraído (AS)*, (g)	15,7	15,7	15,7
Razão água/bagaço	6	6	6
Temperatura, °C (± 5)	170	170	170
Tempo p/ atingir a temperatura, (min)	30	30	30
Tempo à temperatura, (min)	30	45	60
Resultados, (%)			
Bagaço dissolvido durante a pré-hidrólise	25,8	31,6	36,7
Lignina total no bagaço pré-hidrolisado	27,6	28,7	30,5
Holocelulose no bagaço pré-hidrolisado**	72,4	71,3	69,5
Holocelulose dissolvida durante a pré-hidrólise	31,2	37,5	43,4
Lignina dissolvida durante a pré-hidrólise	6,1	9,9	11,2

* Absolutamente seco (esse valor, foi obtido descontando-se o teor de umidade).

** Obtido subtraindo-se de 100 o teor de lignina do bagaço pré-hidrolisado.

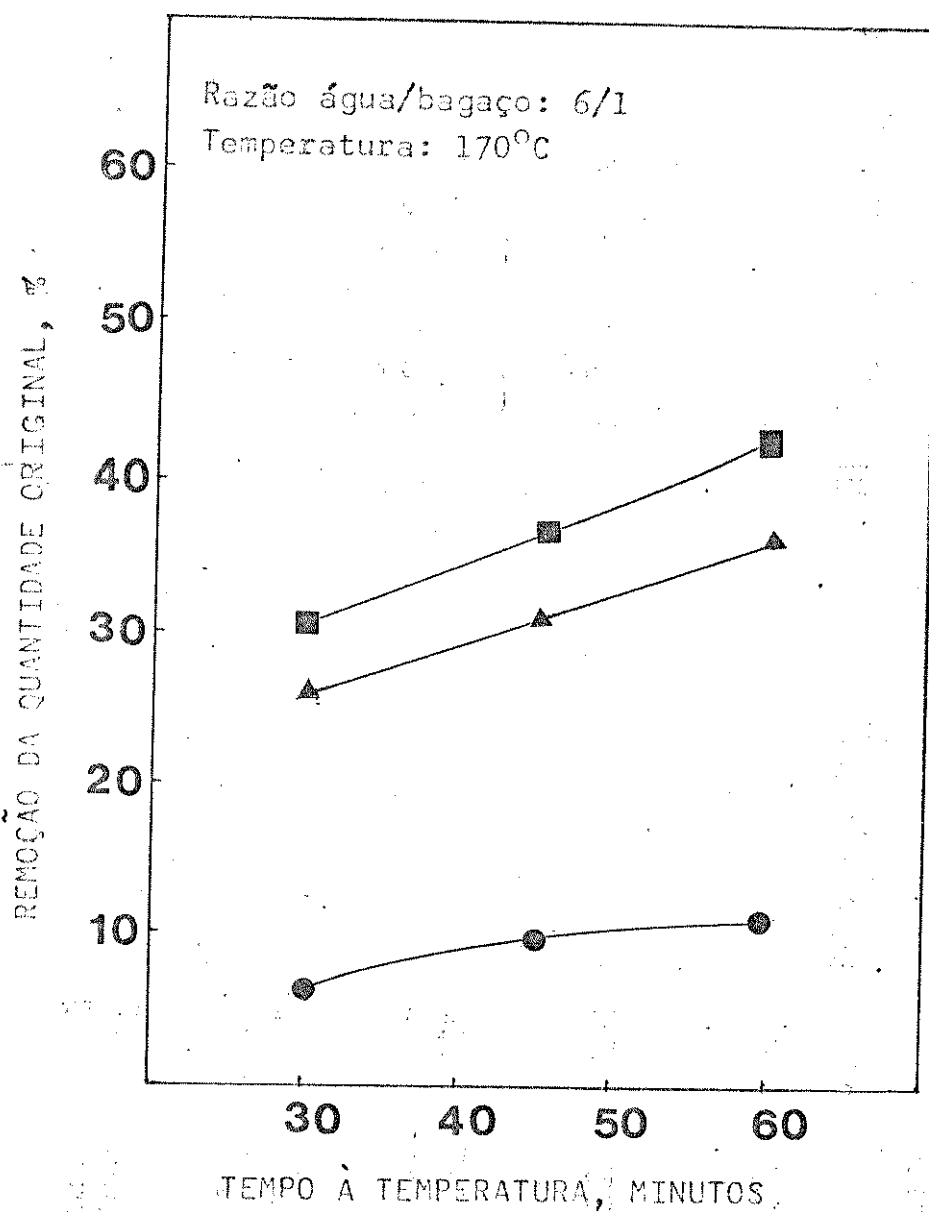


FIGURA V.7 - Efeito do tempo à temperatura sobre a remoção de carboidratos e lignina na etapa da pré-hidrólise (PH).

- Lignina dissolvida durante a PH
- Holocelulose dissolvida durante a PH
- Bagaço dissolvido durante a PH

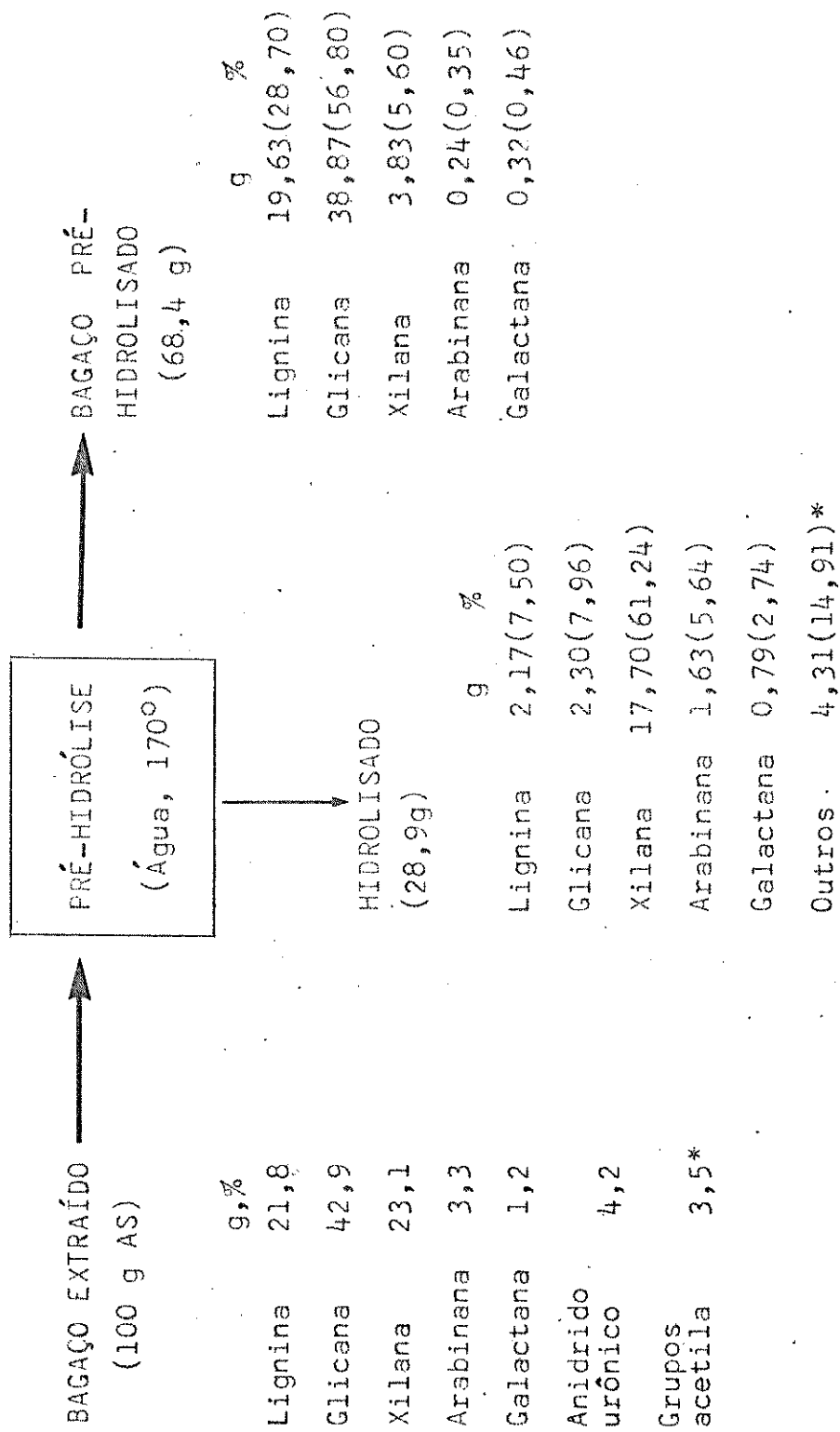
des de arabinose, que foram quase que quantitativamente removidas nesta etapa, aproximadamente 93%, conclui-se pelos dados da Tabela V.4 e pela Figura V.8 (pag. 71), que cerca de 46% do total dissolvido sofreu degradação durante a reação. Davidson⁽¹²⁷⁾, baseado em considerações energéticas, com relação à velocidade de clivagem de ligações glicosídicas, sugere que há uma relação direta entre a velocidade de hidrólise de um dado glicosídeo e a tensão do anel presente no derivado sob consideração. O fato é que furanosídeos são hidrolisados mais rapidamente que piranosídeos⁽¹²⁷⁾. Acontece que as unidades de arabinose em polissacarídeos ocorrem quase que exclusivamente na forma furanosídica e são portanto facilmente removidas por hidrólise, enquanto que as unidades de xilose em seus derivados (xilanas) estão quase que exclusivamente na forma piranosídica, e são de longe mais resistentes à hidrólise⁽¹²⁷⁾. Portanto, é de se esperar que no hidrolisado estejam presentes muito mais oligossacarídeos de xilose do que xilose livre, enquanto que a arabinose deva estar presente unicamente na forma de açúcar livre. Assim, embora a constante de velocidade de decomposição da xilose em meio ácido diluído seja maior que da arabinose^(96,128), existe um compromisso entre a formação do monossacarídeo através da hidrólise das ligações glicosídicas e a consecutiva degradação do açúcar formado. Por isso, foi observada uma degradação maior de arabinose que de xilose. Tanto a arabinose como a xilose (pentoses) em meio ácido, a quente, são convertidas em furfural, enquanto, por um processo análogo, desidratação e ciclização, as hexoses (glicose e galactose) produzem hidroximetilfurfural, o qual sob aquecimento da origem a ácido levulínico e ácido fórmico. Além disso, todos os açúcares produzem substâncias húmicas de compo

TABELA V.4 - Resultados da Pré-hidrólise (45 minutos à temperatura)

1. Rendimento do resíduo, (%)	68,4
2. pH do hidrolisado	3,6
3. Composição do bagaço pré-hidrolisado, (%)	
Lignina insolúvel em ácido	27,5
Lignina solúvel em ácido	1,2
Holocelulose	68,6* (71,3)**
Carboidratos na forma de polissacarídeos de:	
Glicose	56,83
Xilose	5,60
Arabinose	0,35
Galactose	0,46
4. Sólidos totais recuperados por liofilização do hidrolisado, (%) (A) (Baseado na carga de bagaço AS)	28,9
5. Composição do liofilizado em carboidratos (Em relação a A)	
Carboidratos na forma de polissacarídeos de:	
Glicose	7,96
Xilose	61,24
Arabinose	5,64
Galactose	2,74

* Valor encontrado experimentalmente.

** Valor calculado por diferença.



* Calculado por diferença

FIGURA V.8 - Balanço material da Pré-hidrólise.

sição indefinida⁽⁹⁶⁾.

Com respeito à celulose (glicana) pode-se dizer que esta foi pouco afetada pelas condições da pré-hidrólise, uma vez que apenas 9% desse carboidrato se dissolveu.

O teor de lignina no hidrolisado foi relativamente baixo, 7,5%.

Na Figura V.8, no ítem "outros", estão incluídos os produtos de degradação e os resíduos de anidrido urônico que foram hidrolisados. E por falar em anidrido urônico, o bagaço pré-hidrolisado, embora não tenha sido determinado, deve ter um certo teor desse constituinte. Bernardin⁽¹²⁹⁾, em estudos da natureza da hidrólise de polissacarídeos em madeira de gomeiro-negro, tratada com água destilada a 160°C, verificou que após 120 minutos a essa temperatura, restava ainda na madeira pré-hidrolisada cerca de 30% do teor original de anidrido urônico.

De tudo isso, pode-se concluir que uma fração significativa das hemiceluloses dissolvidas, especificamente as constituídas por unidades de xilose, pode ser retida no pré-hidrolisado, e que este componente fica desse modo disponível para ser subsequentemente transformado nos produtos químicos convenientes, como por exemplo furfural. Este produto pode ser obtido em alto rendimento (Fig. V.9)⁽¹⁴⁾.

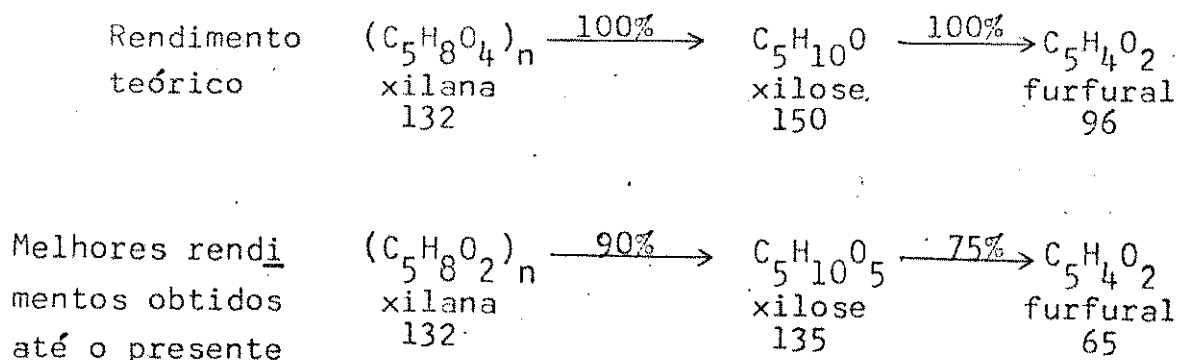


FIGURA V.9 - Esquema da conversão de xilanas a furfural.

V.2.2 Deslignificação com Etanol/Água/Sulfato Férnico

Kleinert e Tayenthal⁽⁷⁷⁾ em seus estudos com misturas de etanol/água, concluíram que etanol aquoso, em uma razão 45/55 em massa ou, 50/50 em volume, a temperaturas elevadas e sob pressão, é um eficiente agente deslignificante. Mais recentemente, Nguyen⁽⁸⁷⁾ em sua tese de doutoramento, comparando vários sistemas solvente orgânico/água, com relação às suas capacidades de remover lignina e preservar carboidratos, demonstrou que o sistema etanol/água é o meio mais promissor. Diante disso, e aliado ao fato de que etanol é, um produto relativamente abundante e barato, esse sistema foi escolhido para completar o esquema de separação em dois estágios, dos principais componentes do bagaço de cana.

A inclusão de pequenas quantidades de ácidos orgânicos ou inorgânicos em sistemas organosolv de deslignificação aumenta consideravelmente as velocidades deste processo. Segundo Nguyen⁽⁸⁷⁾, que comparou a eficiência de vários catalisadores ácidos associados ao sistema etanol/água, 50/50 em volume, sulfato férrico (ácido de Bronsted) foi o que se mostrou mais seletivo. Em vista disso, esse sal metálico foi associado ao etanol aquoso em nossos experimentos.

A Tabela V.5 (pag. 75) traz os dados referentes às condições e resultados destes experimentos. A temperatura de operação e a razão licor/bagaço foram também as sugeridas por Nguyen. Portanto, nosso trabalho se limitou à otimização desse processo de deslignificação, para o bagaço pré-hidrolisado (BPH), pelo exame dos efeitos do tempo de residência à temperatura (170°C) sobre a fração de lignina e a fração de carboidratos.

A carga de catalisador utilizada, foi de 2,5% da massa de BPH absolutamente seco. Esse valor foi escolhido com base a inda nos estudos de Nguyen⁽⁸⁷⁾ e em experimentos preliminares. Nestes foi verificado que uma carga um pouco maior (3%) resultava em um pH muito baixo ao final do cozimento (2,1) o que, pode ria com a continuidade dos experimentos danificar as paredes da autoclave, sem contar que a retenção dos carboidratos é forte mente dependente do pH do licor de cozimento.

Foram realizados em duplicata, na mesma autoclave usada nas pré-hidrólises, quatro experimentos com o BPH a tempos diferentes: 30, 40, 50 e 60 minutos à temperatura de 170°C.

Pela análise dos resultados na Tabela V.5 (pag. 75) re presentados graficamente na Figura V.10, pode ser notado que com o aumento do tempo de residência a 170°C de 30 para 50 minutos, a remoção de lignina aumentou acentuadamente, ficando a seguir quase invariável. O mesmo não ocorreu com relação à remoção de carboidratos, que quase não apresentou variação com o aumento do tempo de residência à temperatura. Isso pode ser visto como uma clara indicação da seletividade do sistema etanol/água/ sul fato férrico.

Ainda pela análise da Figura V.10, pode ser verificado que o "grosso" da deslignificação exhibe, como proposto por Klein ert⁽⁷⁹⁾, duas fases distintas, uma mais rápida e outra mais len ta. A deslignificação com etanol aquoso é um fenômeno composto de degradação, solvatação e solubilização⁽⁷⁹⁾, envolvendo a que bra das moléculas de lignina assim como a solubilização de seus fragmentos. A formação de radicais livres, observada em todos processos térmicos de polpeamento aparentemente indica que a de gradação da lignina é parcialmente de natureza homolítica⁽⁸⁰⁾.

TABELA V.5 - Condições Experimentais e Resultados das Deslignificações.

Condições	I	II	III	IV
Bagaço pré-hidrolisado (AS), (g) (BPH)	7,5	7,5	7,5	7,5
Catalisador, $(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3)^*$ (g)	0,18	0,18	0,18	0,18
Razão licor/bagaço, (V/V)	10	10	10	10
Razão etanol/água, (V/V)	1	1	1	1
Temperatura, ($\pm 5^\circ\text{C}$)	170	170	170	170
Tempo p/ atingir a temperatura, (min)	25	25	25	25
Tempo à temperatura, (min)	30	40	50	60
Resultados (%)				
BPH dissolvido durante a deslignificação	25,0	30,0	32,0	38,8
Lignina total no resíduo deslignificado	16,8	10,9	8,3	8,4
Holocelulose no resíduo deslignificado *	83,2	89,1	91,7	91,6
Lignina dissolvida durante a deslignificação	56,2	73,5	80,35	80,5
Holocelulose dissolvida durante a deslignificação	12,4	12,5	12,6	13,6

* Anidro

* Obtido subtraindo-se de 100 o teor de lignina do resíduo deslignificado

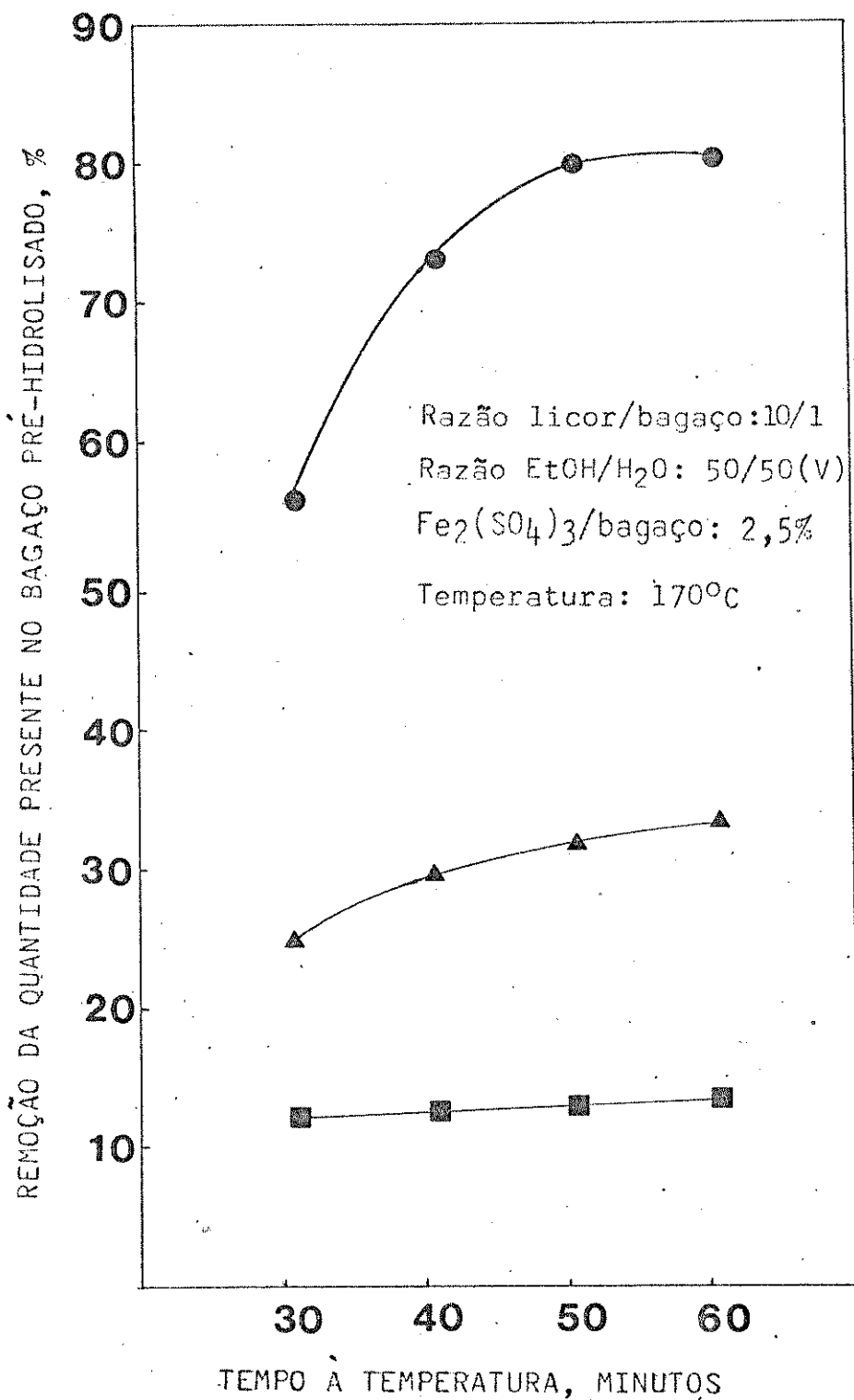


FIGURA V.10 - Efeito do tempo à temperatura sobre a remoção de lignina e carboidratos na etapa de deslignificação com o sistema Etanol/Água/Sulfato Férrico (DL).

- Lignina dissolvida durante a DL (em relação à quantidade existente no bagaço pré-hidrolisado)
- Holocelulose dissolvida durante a DL (em relação à quantidade existente no bagaço pré-hidrolisado)
- ▲ Bagaço pré-hidrolisado dissolvido durante a DL

Parece que o etanol na presença de água atua como um "scavenger" para os radicais livres formados, desta forma reduzindo reações secundárias de condensação.

Na Tabela V.6 (pag. 78) estão registrados os resultados da deslignificação, em termos de rendimento e composição do resíduo e do licor, quando o tempo à temperatura foi 50 minutos. Pode ser notado que 32% do bagaço pré-hidrolisado se dissolveu neste estágio. Neste valor estão incluídos aproximadamente 80% da lignina presente no bagaço pré-hidrolisado. O resíduo apresentou aproximadamente 91% de carboidratos, sendo que dos quais 92% era celulose.

Deve ser observado que apenas 0,05% da lignina que permaneceu no resíduo se solubilizou no meio ácido da determinação da lignina de Klason*. Isso pode ser uma indicação de que a lignina residual é composta de estruturas mais condensadas, e portanto mais resistente ao ataque ácido.

O balanço material total, assim como as condições ótimas de separação dos constituintes do bagaço em dois estágios, são apresentadas na Figura V.11 (pag. 79). Pode ser verificado que partindo-se de 100 gramas de bagaço extraído, livre de umidade, aproximadamente 17,7 g de xilana podem ser obtidos do pré-hidrolisado (cerca de 76% da quantidade original destes carboidratos). No segundo estágio, cerca de 15,8 g ou 80% da lignina presente no BPH, foram recuperados do licor. Esse valor corresponde a 72% da quantidade de lignina no bagaço extraído (BEX). O rendimento de celulose (glicana) no resíduo final é equivalente a 90% do teor original deste carboidrato no BEX. É importante ressaltar que os carboidratos dissolvidos neste estágio, ao contrário do que ocorreu durante a pré-hidrólise, parecem não ter

* Lignina isolada pelo método do ácido sulfúrico 72%(134)

TABELA V.6 - Resultados da Remoção de Lignina com Etanol/Água/
Sulfato Férnico (50 minutos à temperatura).

1. Rendimento do resíduo, (%)	68,0	
2. pH do licor negro	3,3	
3. Licor original coletado, (ml)	52,0	
4. Solução de lavagem Acetona/etanol (ml)	800	
5. Composição do resíduo, (%)		
Lignina insolúvel em ácido	8,25	
Lignina solúvel em ácido	0,05	
Holocelulose	90,8*	91,7**
Carboidratos na forma de polissacarídeos de:		
Glicose	83,5	
Xilose	4,2	
Arabinose	0,2	
Galactose	0,5	
6. Composição do licor negro, (%)		
Sólidos dissolvidos, recuperados do licor original (baseado na carga de BPH)	12,70	
Sólidos recuperados da solução de lavagem (baseado na carga de BPH)	19,25	
Total de sólidos recuperados	31,95	
Composição em carboidratos dos sólidos totais recuperados		
Carboidratos na forma de polissacarídeos de:		
Glicose	2,5	
Xilose	9,9	
Arabinose	0,9	
Galactose	0,7	

* Valor encontrado experimentalmente.

** Valor calculado por diferença.

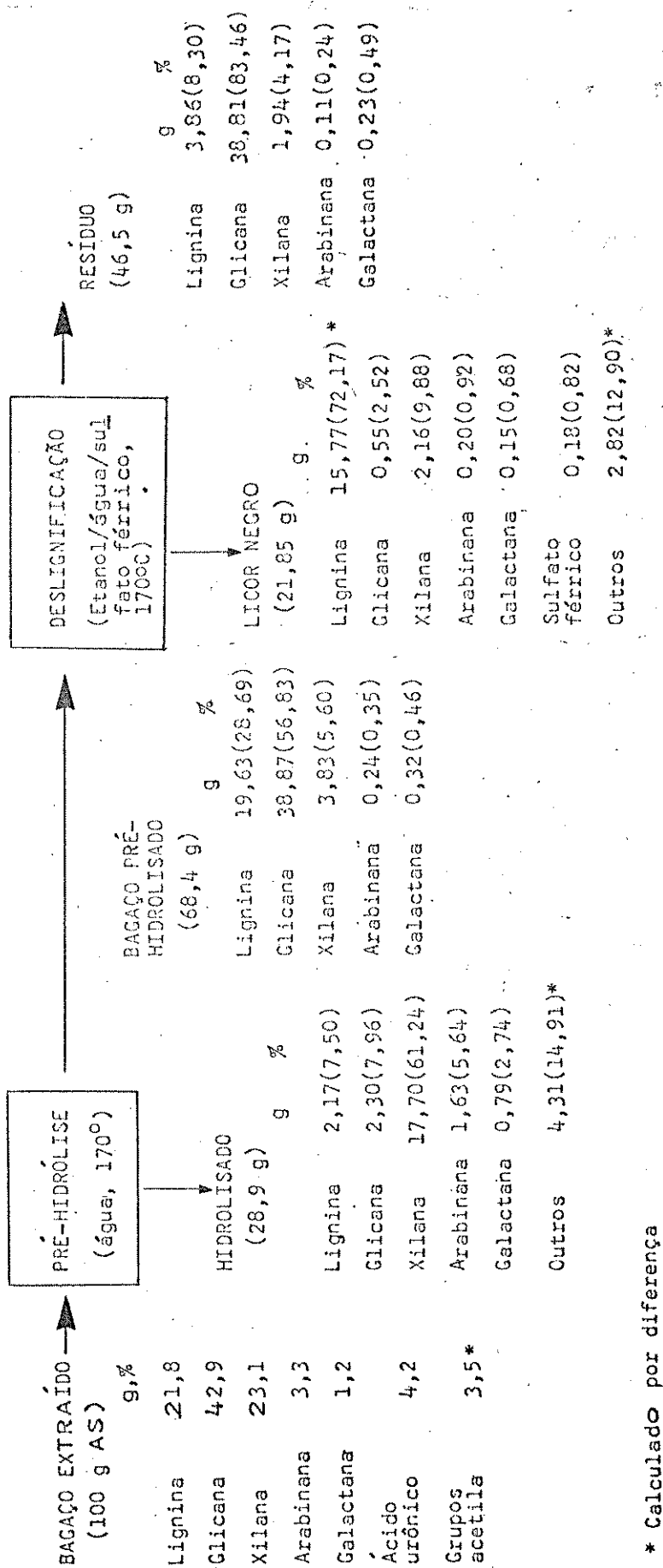


FIGURA V.11 - Distribuição dos componentes do Bagaço no esquema de separação em dois estágios.

sofrido degradação. Isto pode ser atribuído ao efeito brando do sulfato férrico sobre estes constituintes.

V.3 Caracterização da Lignina Extraída

Com a finalidade de examinar as características químicas da lignina extraída através do esquema de separação em dois estágios, esta ou seus derivados foram analisados por meio de espectroscopia Infravermelho, espectroscopia Ultravioleta, espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Proton, solubilidade e análise elementar. Esta lignina foi isolada através do fracionamento do licor negro (Fig. V.12), que também continha dissolvidos, carboidratos e produtos de degradação.

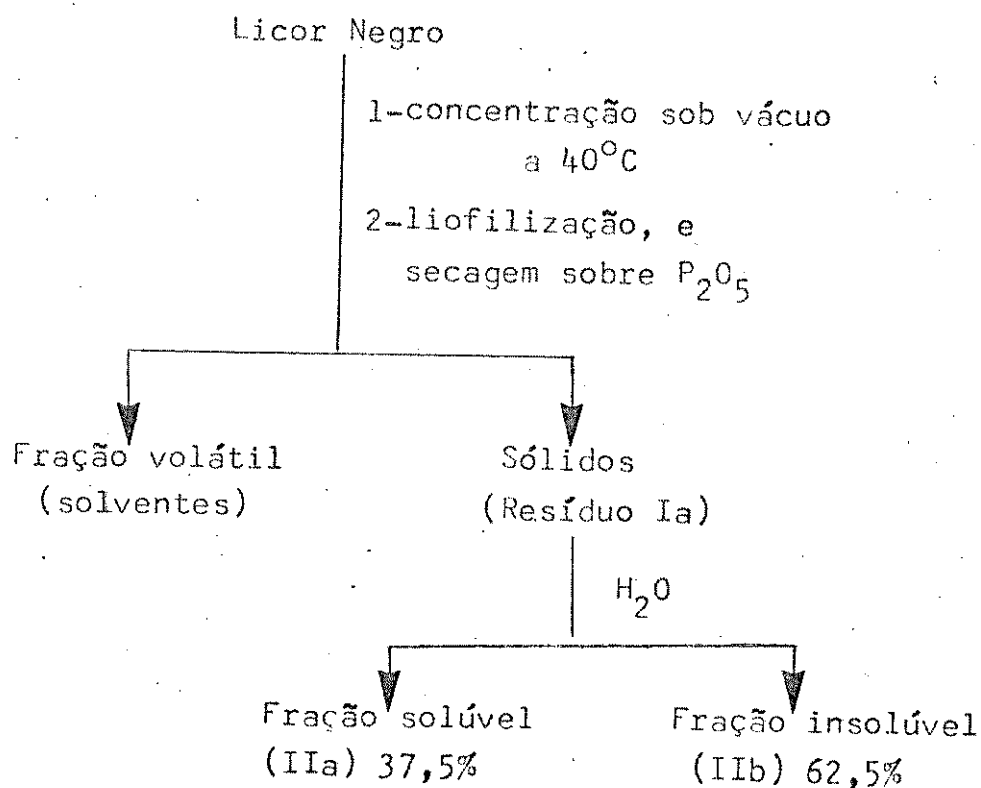


FIGURA V.12 - Esquema do fracionamento do licor negro.

O resíduo sólido Ia foi lavado abundantemente com água destilada para que os carboidratos fossem removidos. Nesta etapa 37,5% de Ia foi dissolvido, significando que parte da lignina extraída, aproximadamente 13% apresentou solubilidade neste solvente. Este fato pode sugerir que esta lignina possui fragmentos de baixo peso molecular.

V.3.1 Espectroscopia no Infravermelho

O espectro infravermelho é uma das propriedades mais características de um composto⁽¹³⁰⁾. As Figuras V.13 e V.14 (pag. 83, pag.84) mostram os espectros IV da "MWL"* do bagaço livre de extrativos, e da fração IIb da lignina recuperada do licor negro. A "MWL", obtida por extração a frio, com dioxano/água, 9:1 do bagaço moído em um moinho de bolas, é a forma de lignina isolada menos degradada. Por essa razão reflete mais de perto as características desse polímero natural, como ele existe em seu estado original, no substrato que o contenha. Uma desvantagem inerente entretanto, é que MWL contém quantidades discretas de hemiceluloses, provavelmente quimicamente ligadas. A presença desses carboidratos contaminantes, provoca o aparecimento de absorções falsas ou adulteradas a $1740-1735\text{ cm}^{-1}$ (grupos acetila e ésteres urônicos) e $1720-1715\text{ cm}^{-1}$ (grupos carboxila de ácidos urônicos).

Pela análise dos dois espectros, pode ser observado que o aspecto geral se manteve. Isso pode ser uma indicação de que a lignina não sofreu modificações muito drásticas quando submetida ao sistema etanol/água/sulfato férrico, a 170°C . No entanto devem ser feitas algumas considerações. Primeiro o fato de que o espectro da MWL apresenta uma forte absorção de carbonila a 1715 cm^{-1} , estando esta absorção ausente no espectro da fração

* Milled Wood Lignin - lignina isolada pelo método de Bjorkman (134).

IIb. Isso pode ser atribuído à existência de uma quantidade considerável de carboidratos contendo ácidos urônicos, na MWL do bagaço. Segundo que a absorção de carbonila da fração IIb não é muito significativa, se for admitido a formação de cetonas de Hibbert neste processo organosolv. Gomide⁽⁸¹⁾ e Nguyen⁽⁸⁷⁾ também encontraram pouca evidência da existência de estruturas desse tipo em suas ligninas extraídas com etanol/água. Eles sugeriram que provavelmente estas estruturas podem ser modificadas a temperaturas elevadas formando compostos não carbonílicos, ou então serem perdidos por vaporização, devido a seus pesos moleculares relativamente baixos.

Com o propósito de serem obtidas informações sobre a natureza dos grupos carbonila responsáveis pela absorção a 1700 cm^{-1} , a fração IIb da lignina extraída foi submetida a redução com NaBH_4 e seu espectro IV foi registrado (Fig. V.15, pag. 85). Como pode ser notado, a redução pouco afetou a absorção naquela região. Isso sugere a presença de grupos carboxílicos alifáticos (dímeros ou ligados em H), ou ésteres arílicos ou --insaturados.

Ainda a partir de dados espectrais da lignina IIb reduzida, foram estimados o teor de metoxila por unidade de fenilpropano da lignina, assim como as quantidades relativas de unidades guaiacila e siringila. Foi utilizado para esse fim o procedimento descrito por Sarkanen e colaboradores⁽¹¹¹⁾. A razão $\text{OCH}_3/\text{C}_6\text{C}_3$ encontrada foi de 1,21, o que é mais uma indicação de que a lignina do bagaço é do tipo guaiacila siringila. Caso seja considerada a ausência, ou existência em quantidade insignificante de unidades de p-hidroxifenilpropano, este valor indica que 79% das unidades C_6C_3 são do tipo guaiacila e 21% do tipo siringila. Entretanto, Nord e Stevens⁽¹³¹⁾ obtiveram pela oxidação

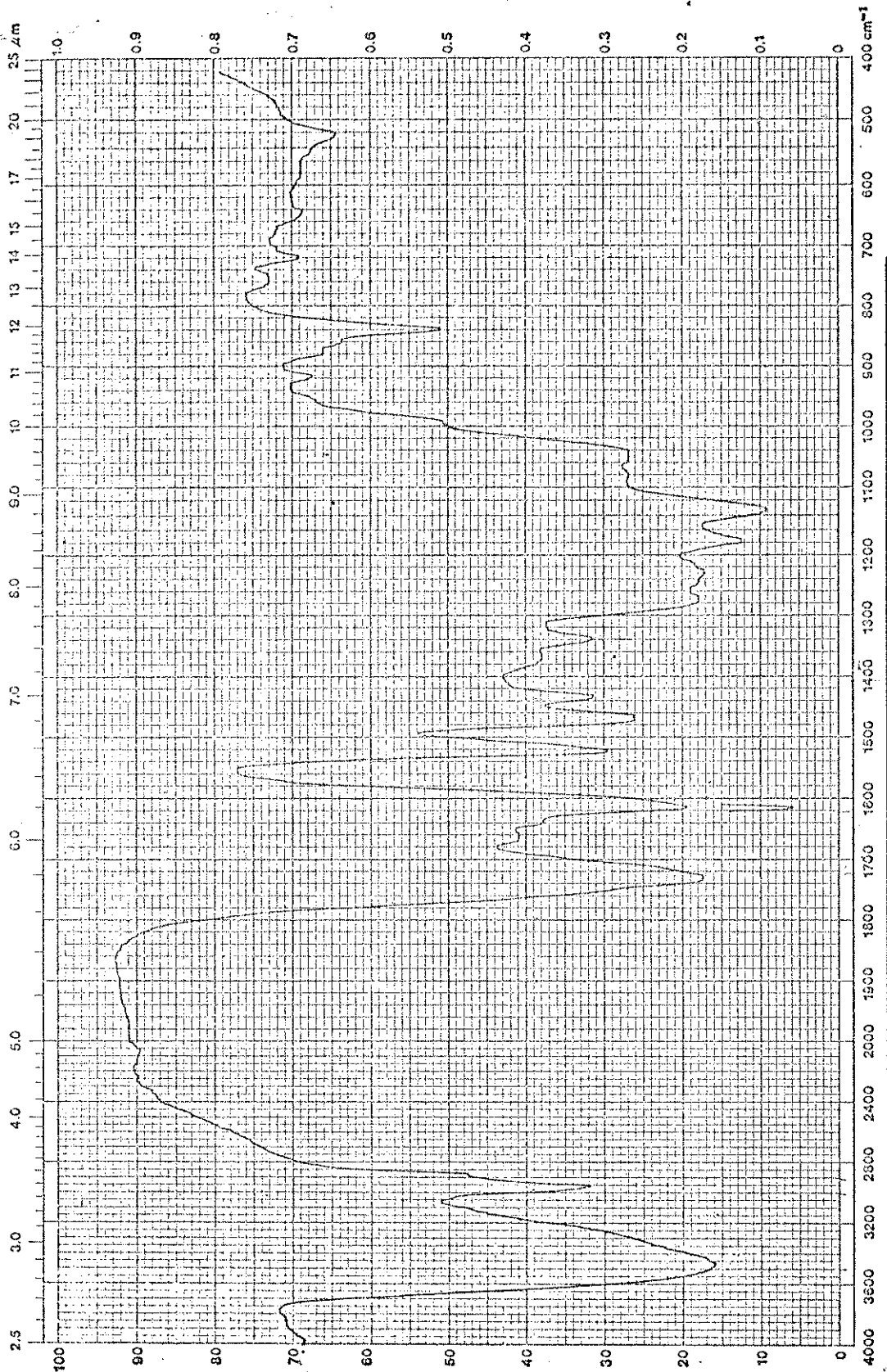


FIGURA V.13 - Espectro de absorção no Infravermelho da "MWL" do bagaço.

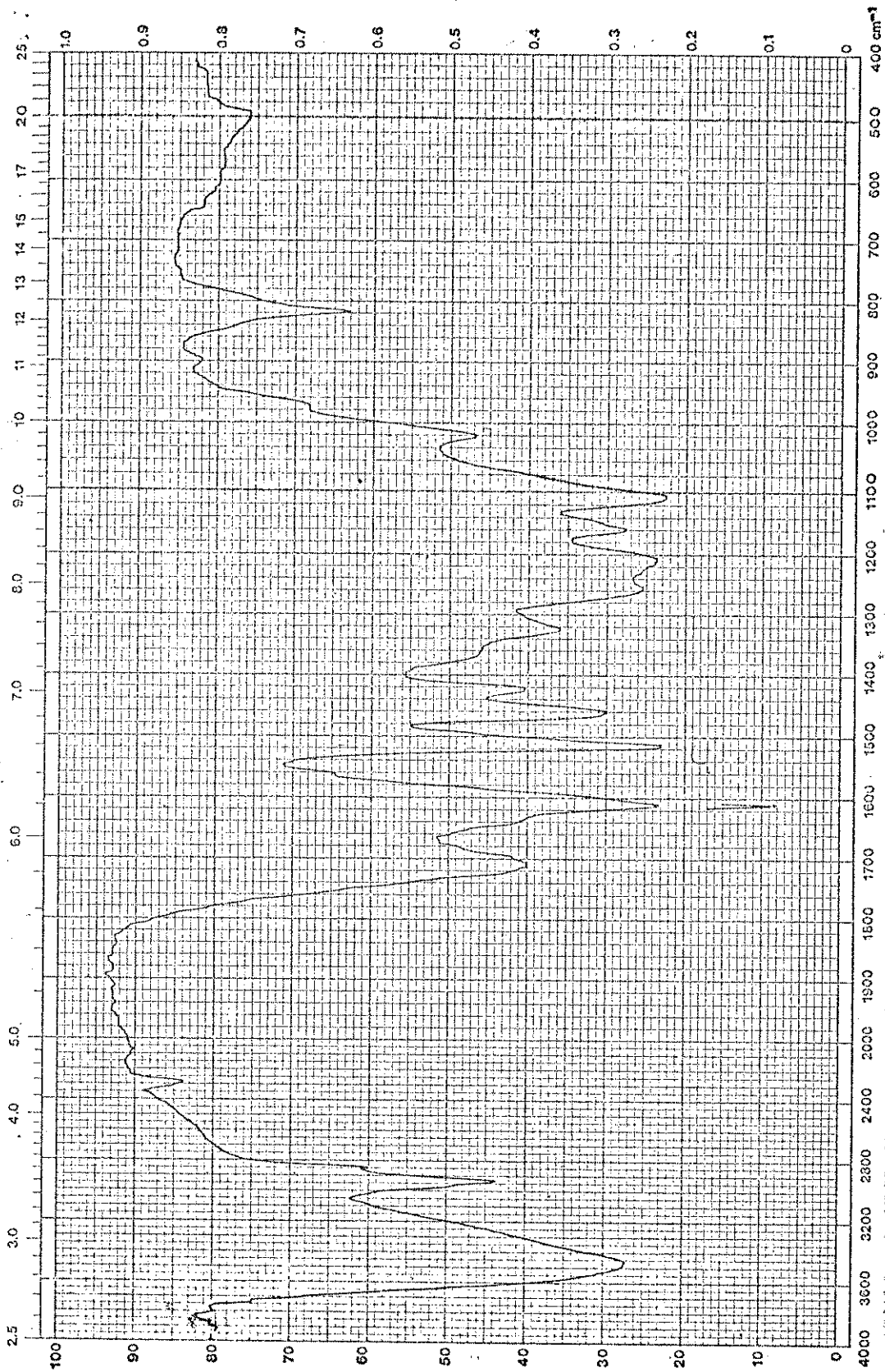


FIGURA V.14 - Espectro de absorção no Infravermelho da lignina extraída pelo processo organosol (fração IIB).

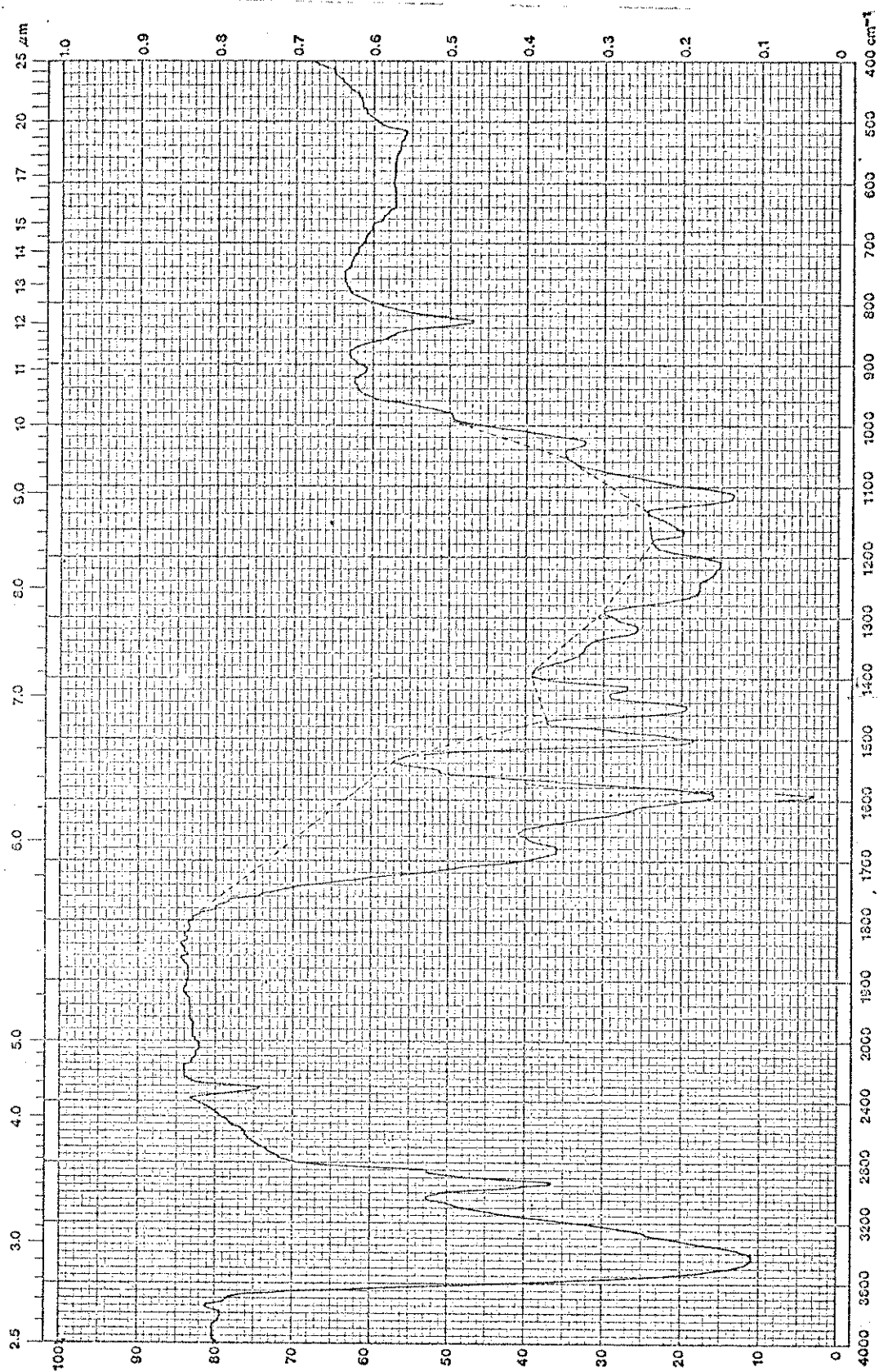


FIGURA V.15 - Espectro de absorção no infravermelho da fração IIB reduzida com boroi-
deto de sódio

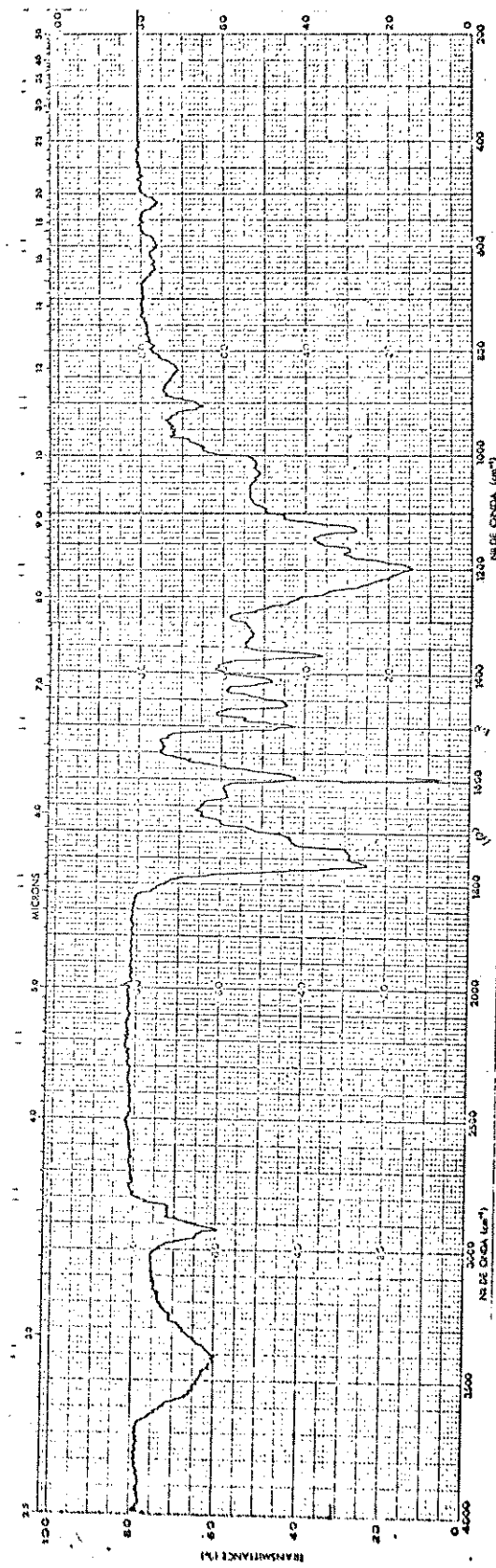


FIGURA V.16 - Espectro de absorção no Infravermelho da fração IIb acetilada.

ção de "lignina nativa"* de bagaço, além de vanilina (43,5%) e siringaldeído (32,5%), uma quantidade considerável de p-hidroxibenzaldeído (23,9%). Diante dessa evidência química em conjunção com dados de espectroscopia UV, esses autores concluíram que a "lignina nativa" presente no bagaço de cana contém núcleos aromáticos livres de metoxila. Sendo assim, na falta de dados sobre que tipos de aldeídos aromáticos (vanilina; siringaldeído; p-hidroxibenzaldeído) e suas respectivas quantidades, seriam produzidos pela oxidação com nitrobenzeno da fração IIb, é impossível concluir sobre a presença ou não de unidades p-hidroxifenila nesta lignina tipo "guaiacila siringila".

No espectro IV da fração IIb acetilada com anidrido acético/piridina (Fig. V.16, pag. 86), a presença de duas bandas de absorção, uma a 1763 e outra a 1743 cm^{-1} devidas à absorção de grupos acetóxi, é indicativa da existência de grupos hidróxila fenólicos e alcoólicos na lignina não acetilada. A absorção de estiramento de carbonila de grupos acetóxi ocorre a frequências diferentes, dependendo se é um acetato de um grupo hidróxila aromático ou alifático. Geralmente a frequência de estiramento do grupo carbonila em acetatos derivados de fenóis ocorre a 1765-1760 cm^{-1} (130).

A seguir, na Tabela V.7, será dada uma possível interpretação do espectro IR referente à lignina extraída (fração IIb).

* Lignina isolada pelo método de Brauns⁽¹³⁴⁾

TABELA V.7 - Atribuição das Principais Bandas de Absorção IV da Fração IIb da Lignina Extraída pelo Processo Organosolv.

Posição da banda (cm^{-1})	Origem da absorção
~ 3420	Estiramento O-H (em ponte de hidrogênio)
~ 2890 ~ 2800	Estiramento C-H em grupo metila e metileno
~ 1700	Estiramento C=O de grupos carboxila alifáticos (dímeros ou em pontes de hidrogênio), ou ainda ésteres arílicos ou insaturados.
~ 1600 ~ 1505 ~ 1415	Vibrações do esqueleto aromático
~ 1450	Deformação angular assimétrica de C-H em grupos metila e metileno
~ 1345	Deformação angular simétrica C-H de grupos metila e metileno
~ 1315 ~ 1215	Respiração do anel siringila, associada com estiramento C-O (Fig. V. 16 pag. 89)
~ 1250	Respiração do anel guaiacila associada com estiramento C-O
~ 1200	Deformação angular de OH, com caráter de estiramento do anel aromático
~ 1150	Deformação angular de C-H aromático na plano p/ derivados de guaiacila
~ 1098	Deformação angular de C-H aromático no plano p/ derivados do tipo siringila
~ 1008	Deformação angular no plano de C-H

aromático do tipo guaiacila, e de formação angular C-O de álcool primário

- ~ 980 Deformação =CH fora do plano (trans)
- ~ 905 Deformação de C-H aromático fora do plano
- ~ 825 ídem ao anterior

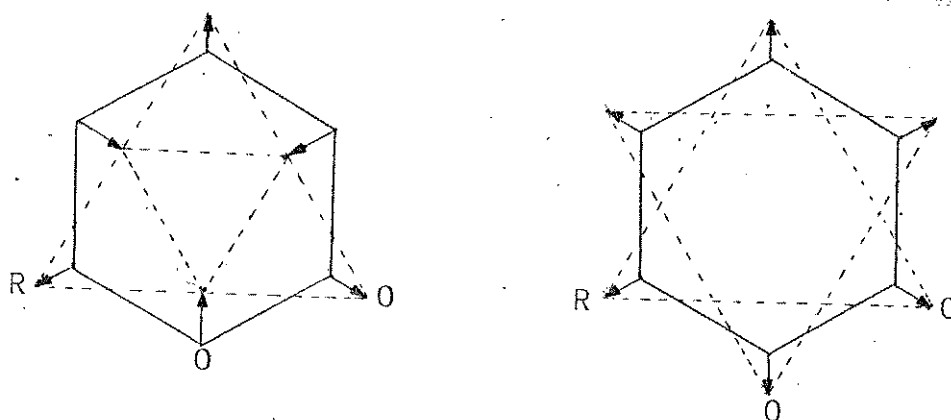


FIGURA V.17⁽¹¹¹⁾ - Ilustração de dois possíveis modos de vibração ("respiração") em derivados guaiacila (R=H) e siringila (R=OCH₃): a) vibrações fora de fase; b) vibrações em fase.

V.3.2 Espectroscopia Ultravioleta

A fração de lignina IIb, recuperada do licor negro, foi analisada por meio de espectroscopia UV/visível através do método proposto por Goldschmid⁽¹⁰⁹⁾. Por este método é registrado o espectro da diferença entre uma solução alcalina (pH 12) e uma

solução neutra (pH 6) da substância em estudo. Dessa forma é possível ser estimado o teor de hidroxilas fenólicas livres. Na solução neutra, o espectro de fenóis livres e eterificados são quase idênticos apresentando ambos absorção máxima próximo a 280 nm. Na solução alcalina, no entanto, a ionização do grupo hidroxila provoca um deslocamento batocrômico das bandas de absorção de compostos com grupos fenólicos livres. No caso de ligninas, devido à existência de uma quantidade relativamente pequena de unidades fenólicas ionizáveis, que contribuem proporcionalmente menos, para o espectro total, que o grande número de unidades eterificadas, não ionizáveis, esse desvio é pequeno. Desde que, a absorção das unidades não ionizáveis não varia quando a solução é tornada alcalina, esta absorção pode ser eliminada subtraindo-se o espectro da solução neutra do espectro da solução alcalina. Assim o espectro da diferença representa essencialmente apenas a absorção das unidades fenólicas ionizáveis. Entretanto a presença, mesmo em pequenas quantidades, de grupos carbonila conjugados com o anel, devido à sua alta absortividade, provoca o aparecimento de um máximo entre 300 e 400 nm. Esses grupos interferem na determinação do teor de hidroxilas aromáticas devido à sua contribuição para a absorção entre 280 - 310 nm no espectro da solução neutra, o que diminui o máximo da curva da diferença nesta região. Estruturas do tipo estilbeno também absorvem na região de 350-400 nm.

O espectro da diferença da fração IIb (Fig. V.18 pag. 92) apresenta um forte máximo a 356 nm, o que indica a presença de grupos α -carbonila e/ou estruturas estilbeno. O fato do máximo a 295 nm ter sido de baixa intensidade pode ser atribuído à presença destes grupos.

Para checar a presença de grupos alfa-carbonila, uma amostra da lignina (fração IIb) foi submetida a um tratamento com

boroidreto de sódio alcalino, para reduzir estas funções a álcoois. Foi seguido o procedimento descrito por Adler e Marton⁽¹³³⁾, no qual é feita a subtração do espectro da amostra reduzida com boroidreto alcalino, daquele da solução alcalina da amostra original. O espectro diferença dessa forma obtido (Fig. V.19 pag.92) comprova a existência destes grupos, uma vez que apresenta um máximo a 356 nm. Isto indica que a quantidade de grupos absorvendo nesta região, na solução da amostra tratada com boroidreto diminuiu.

O teor de hidroxilas fenólicas (Tab. V.8 pag. 93), calculado segundo o método de Goldschimid⁽¹⁰⁹⁾, multiplicando-se a absortividade do máximo a 295 nm no espectro "diferença" (Fig. V.18), por 0,414, foi de 0,42%. Deve ser frisado que este método é limitado à determinação de grupos fenólicos não conjugados com carbonila. Como foi comprovada a existência de grupos alfa-carbonila na fração IIb, grupos esses, que como já foi dito, diminuem a intensidade do máximo a 295 nm, foi concluído que este valor não correspondia ao teor real nem mesmo dos grupos não conjugados.

O máximo próximo a 300 nm, em espectros "diferença", é característico de hidroxilas fenólicas que não apresentam conjugação com grupo carbonila. Enquanto que o máximo próximo a 250 nm é comum a ambos os tipos de hidroxilas fenólicas: com e sem tal conjugação. Portanto foi utilizado também o método descrito por Wexler⁽¹¹⁰⁾, no qual, a absortividade corrigida, do máximo a 249 nm no espectro diferença, (solução alcalina - solução neutra), é multiplicada pelo fator 0,192. A absortividade corrigida é estimada a partir de uma linha base conectando os mínimos a 227 e 278 nm. Por esta técnica foi encontrado o valor de 1,42%

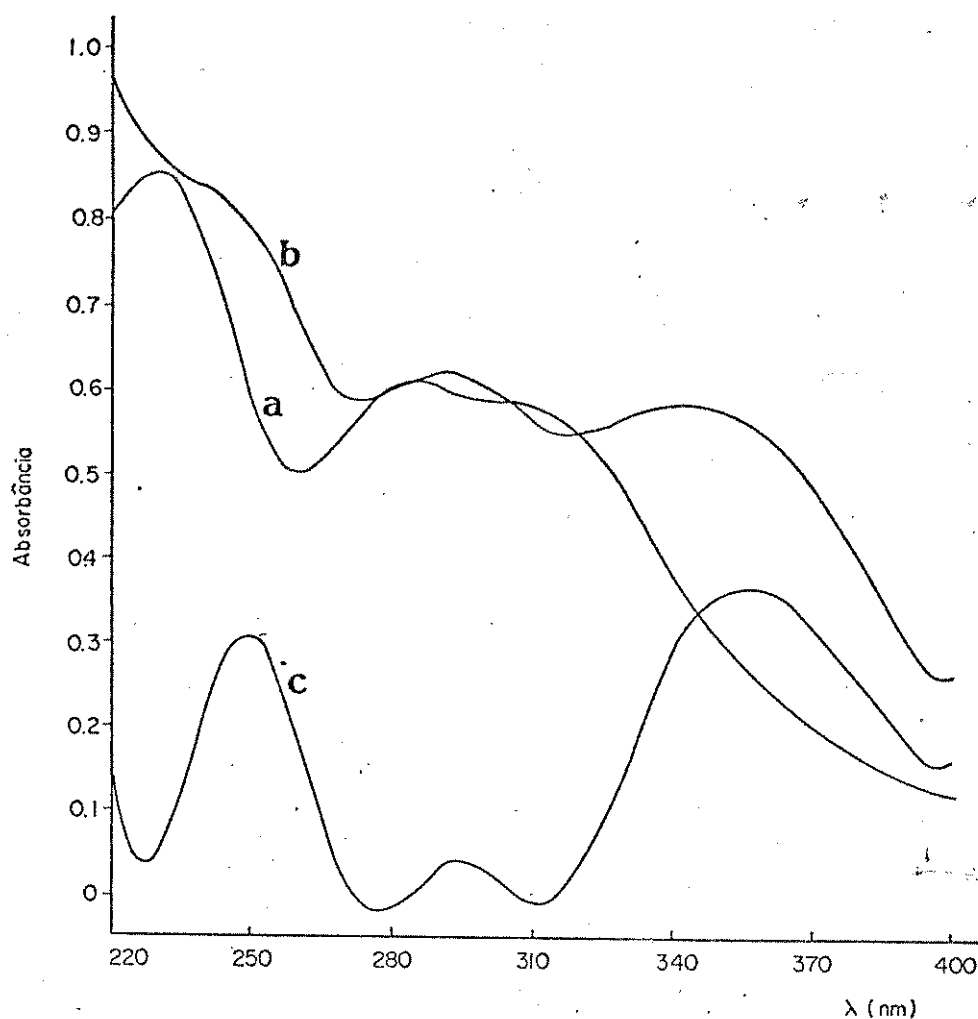


FIGURA V.18 - Curvas de absorção no Ultravioleta da lignina fração IIb: a) espectro da solução neutra; b) espectro da solução alcalina; c) espectro "diferença" (solução alcalina - solução neutra).

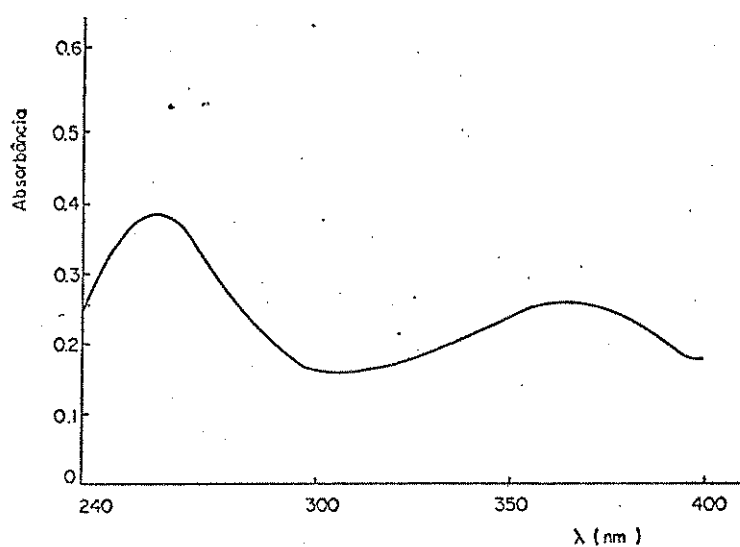


FIGURA V.19 - Curva de absorção no Ultravioleta obtida pela subtração da absorção da amostra de lignina IIb reduzida com boróido alcalino, daquela da solução alcalina da amostra original.

(hidroxilas: conjugados + não conjugados). Entretanto este valor ainda não corresponde totalmente à realidade, uma vez que as carbonilas conjugadas contribuem para um acréscimo da absorção a 249 nm, embora isso seja parcialmente compensado pela correção da linha de base. Segundo Wexler, o teor de hidroxilas fenólicas estimado por este método pode apresentar um erro de até $\pm 15\%$, embora a imprecisão seja de apenas $\pm 2\%$.

TABELA V.8 - Hidroxilas Fenólicas na Lignina (fração IIb) Determinados por Espectrometria Ultravioleta

Sem Conjugação ^(a)			(Com + Sem) Conjugação ^(b)		
λ Max.	Δ -Absortividade	%	λ Max.	Δ -Absortividade	%
295 nm	1,01 l/g.cm	0,42	249 nm	7,41 l/g.cm	1,42

(a) - Segundo Goldschmid(109)

(b) - Segundo Wexler(110)

V.3.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Protônica

A fração IIb acetilada foi analisada por RMN-¹H em solução de CDCl₃. O espectro obtido (Fig. V.20 pag. 94) apresenta sinais para os seguintes tipos de prótons: aromáticos, benzílicos, metoxílicos, acetílicos aromáticos, acetílicos alifáticos e alifáticos altamente blindados (Tab. V.9).

TABELA V.9 - Deslocamentos Químicos para os Prótons da Lignina IIb Acetilada.

δ , ppm	Tipo de Próton
6,2-8,0	Aromático
4,0-4,6	Benzílico
3,2-4,0	Metoxílico
2,3	Acetílico aromático
2,1	Acetílico alifático
0,9-1,3	Alifático altamente blindado

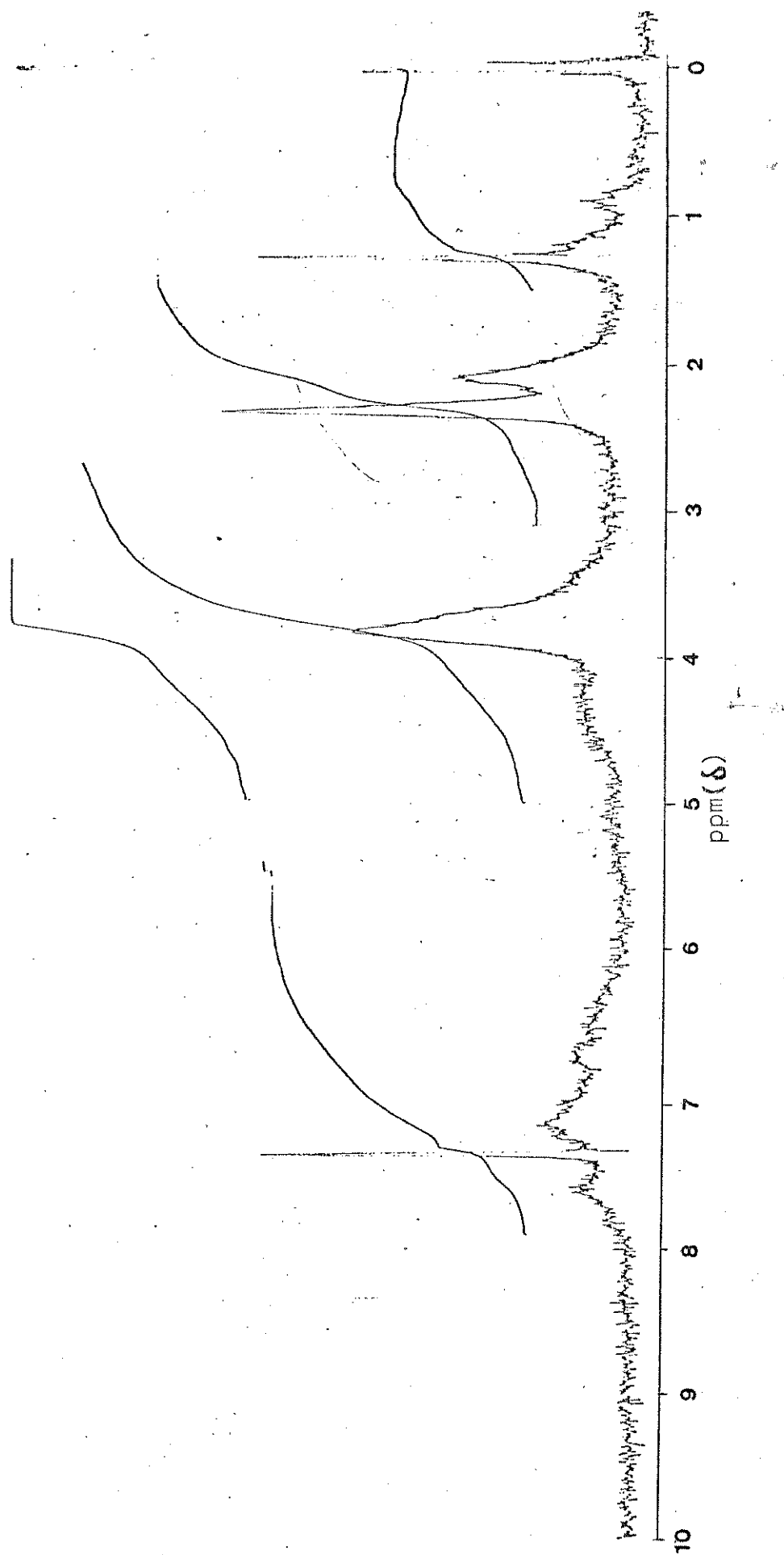


FIGURA V.20 -- Espectro de Ressonância Magnética Nuclear Protônica da lignina IIb acetilada.

A presença de prótons acetílicos aromáticos e acetílicos alifáticos, no espectro RMN- ^1H da fração IIb acetilada, confirma a existência, na fração IIb não acetilada, de grupos hidroxilas fenólicos e alifáticos. Isso já havia sido revelado pelo espectro IV (Fig. V.16 pag. 86).

V.3.4 Análise Elementar

A análise elementar da fração IIb foi realizada pelo método normal de combustão. Os teores de carbono e hidrogênio foram calculados com base nas quantidades formadas de CO_2 e H_2O , respectivamente. O teor de oxigênio foi calculado por diferença.

V.3.5 Solubilidade da Fração IIb

A Tabela V.10 mostra as solubilidades características da lignina em alguns solventes orgânicos. Estes resultados indicam que a lignina obtida apresenta solubilidade acima de 75% na maioria dos solventes testados. O que pode ser visto como uma indicação de que ela é constituída por fragmentos de baixos pesos moleculares.

TABELA V.10 - Solubilidade da Fração IIb da Lignina.

Solvente	Solubilidade*, %
Éter	24,0
Clorofórmio	52,0
Metanol	77,0
Etanol	80,0
Acetona	95,0
Dioxano	100,0
DMSO	100,0

* 50 mg de lignina/5 ml de solvente.

VI. CONCLUSÕES

Através deste esquema de fracionamento em dois estágios, é possível separar, com bons rendimentos, os três principais componentes do bagaço de cana (celulose, xilana e lignina), os quais poderão subseqüentemente ser convertidos em compostos orgânicos mais simples, de interesse industrial.

O licor da pré-hidrólise, contendo principalmente xilana, 61%, valor correspondente a 76% do teor original deste carboidrato no bagaço, pode produzir furfural. Esse produto, na atualidade, parece ser subestimado como intermediário químico, mas diante dos preços do petróleo, podem ser encontradas aplicações para o mesmo, como por exemplo sua conversão em tetraidrofurano.

O resíduo sólido da deslignificação, composto principalmente por celulose (83%), embora não tenha sido totalmente deslignificado, uma vez que ainda continha cerca de 8% de lignina, provavelmente deve ser apropriado para ser submetido inclusive à hidrólise enzimática.

A fração de lignina recuperada do licor negro, que, conforme ficou evidenciado pela sua relativamente alta solubilidade em vários solventes orgânicos, parece não ter sofrido condensação em grande extensão, provavelmente se encontra em uma forma reativa. Isso a torna própria para a produção, por exemplo, de compostos fenólicos.

Deve ser frisado que neste trabalho não foi feita nenhuma consideração econômica.

VII. BIBLIOGRAFIA

- 1- Wilhelm, J., "O Problema Energético Brasileiro", Simpósio I da 28^a Reunião Anual da SBPC, Brasília, julho 1976.
- 2- Joliot, F., *Ciência e Cultura* 11(1), 3((1959)).
- 3- Schuchardt, U. and Matos, F.A.P., *Fuel* 61(2), 106 (1982).
- 4- Lima, L.R., "ÁLCOOL CARBURANTE, Alternativa para a Crise Energética Brasileira", in: *Boletim Técnico-Informativo da Associação Brasileira de Química, Seção Regional de Minas Gerais*, Outubro 1979.
- 5- Helene, M.E.M., Graça, G.M.G. e Vanin, V.R., "Madeira como fonte de energia - Etanol a partir de celulose" - Apostila publicada pelo Instituto de Física da USP São Paulo.
- 6- Edwards, W.H.; *Biotechnol. and Bioeng. Symp.* Nº 5, 321 (1975).
- 7- "Estado-da-arte da produção de etanol a partir de madeira" - Coletânea/Tecnologia da produção de etanol a partir de materiais celulósicos/vol.1, Ministério da Indústria e do Comércio, Secretaria de Tecnologia Industrial, Brasília, 1981.
- 8- Riehm, T., Paper presented at the Symposium of "The manufacturing of Chemical raw material from biomass", Santo Domingo, October 1980.
- 9- Hamada, K., Yoshirara, H. and Suzukamo, G., *Chemistry Letters*, 617 (1982).
- 10- Lipinsky, E.S., *Science* 212(26), 1465 (1981).
- 11- Antunes, A.M.S., e Perlingeiro, C.A.G., *Petro e Química*, setembro/80, pag. 22.
- 12- Goheen, D.W., *J.Chem. Edu.* 58(7), 544 (1981).
- 13- Grethlein, H.E., *Biotechnol. and Bioeng.* 20(4), 7 (1978).
- 14- Goldstein, I.S., *Science* 189, 847 (1975).
- 15- Goldstein, I.S., *Applied Polymer Symposium* Nº 28, 259 (1975).
- 16- Goldstein, I.S., Paper presented at the Am. Chem. Sc. Meeting, San Francisco, August 1980.
- 17- Goheen, D.W., Paper presented at Eight World Forestry Congress, Jakarta, Indonésia, October 1978.

- 18- Goldstein, I.S., "Organic Chemicals from Biomass", edited by Goldstein, I.S., CRC Press, Boca Raton, 1981.
- 19- Whistler, R.L. and Smart, C.L., "Polysaccharide Chemistry", Academic Press, New York 1953, pag. 66.
- 20- Referência 18, pag. 10.
- 21- Referência 7, pag. 11.
- 22- Sjöström, E., "Wood Chemistry", Academic Press, New York, 1981, pag. 52.
- 23- Cowling, E.B., Biotechnol. and Bioeng. Symp. Nº 5, 163 (1975).
- 24- Referência 19, pag. 112.
- 25- Goldstein, I.S., "Composition of Biomass" in "Organic Chemicals from Biomass", edited by Goldstein, I.S., CRC Press, Boca Raton, 1981, pag. 9.
- 26- Halward, A. e Sanchez, C., "Métodos de Ensaio nas Indústrias de Celulose e Papel", Editora Brusco, São Paulo 1975 pag. 366.
- 27- Referência 22, pag. 65.
- 28- Referência 22, pag. 73.
- 29- Sarkanen, K.V. and Ludwig, C.H., "Definition and Nomenclature" in "Lignins" edited by Sarkanen, K.V., and Ludwig, C.H., Wiley-Interscience, New York 1971, pag. 1.
- 30- Referência 22, pag. 77.
- 31- Sarkanen, K.V. and Hergert, H.L., "Classification and Distribution" in "Lignins" edited by Sarkanen, K.V. and Ludwig, C.H., Wiley-Interscience, New York, 1971, pag. 43.
- 32- Kawamura, I., J. Soc. Textile Cellulose Ind. (Japan) 6, 196 (1950), in C.A. 46, 6380a (1952).
- 33- Wise, L.E. and Ratliff, E.K., Anal. Chem. 19, 459 (1947).
- 34- Referência 22, pag. 79.
- 35- Brink, D. L., "Gasification" in "Organic Chemicals from Biomass" edited by Goldstein, I.S., CRC Press, Boca Raton, 1981, pag. 45.
- 36- Soltes, E.J. and Elder, T.J., "Pyrolysis" in "Organic Chemicals from Biomass" edited by Goldstein, I.S. CRC Press, Boca Raton, 1981, pag. 63.

- 37- Goldstein, I.S., "Chemicals from Cellulose" in "Organic Chemicals from Biomass", edited by Goldstein, I.S., CRC Press, Boca Raton, 1981, pag. 101.
- 38- Braconnt, H., Ann. Chem. Phys. 12(2), 172 (1819).
- 39- Schöller, H., US Patent 1,890,304, C.A.27, 1754 (1933).
- 40- Goheen, D.W., "Low Molecular Weight Chemicals" in "Lignins" edited by Sarkanen, K.V. and Ludwig, C.H., Wiley-Interscience, New York, 1971, pag. 797.
- 41- Referência 7, pag. 10.
- 42- Harris, E.E. and Beglinger, E., Ind. Eng. Chem. 38(9), 890 (1946).
- 43- Fleschsig, E., Z. Physik. Chem. 7, 523 (1883).
- 44- Willstatter, R. and Zechmeister, L., Ber. 46, 2401 (1913).
- 45- Referência 7, pag. 44.
- 46- Referência 7, pag. 8.
- 47- Referência 7, pag. 36.
- 48- Desforges, J., Chim. et Ind. 67, 753 (1952).
- 49- Chalov, N.V., USSR Patent 119,491, C.A. 54, 2744a (1960).
- 50- Rogovin, Z.A. and Pogosov, Y.L., Hydro. Chem. Wood 11(1), 4 (1958).
- 51- Schultz, F., Cellulosechimie 18, 76 (1940).
- 52- Chudakov, M.I., Okun', M.G., Samsonova, A.P., Raskin, M.N. and Pilipchuk, Yu. S., Spirt. Prom. 14, 238 (1965), in C.A. 60, 86788k (1967).
- 53- Suida, H. and Prey, V., Chem. Ber. 75B, 1580 (1942).
- 54- Hachihama, Y., J. Soc. Chem. Ind. Japan 43, 280 (1940); 44, 773 (1943).
- 55- Goldstein, I.S., Tappi 63(9), 141 (1980).
- 56- Mandels, M., Biotechnol. and Bioeng. Symp. Nº 5, 81 (1975).
- 57- Takagi, M., Abe, S., Suzuki, S., Emert, G.H. and Yata, N., Proc. Bioconversion Symposium 11T, Dehli, 1977, pag. 551.
- 58- Swinska, K. and Galas, E., Proc. Bio. Symp. 11T, Dehli, 1977, pag. 59.

- 59- Millett, M.A. and Baker, A.J., *Biotechnol. and Bioeng. Symp.* No 5, 193 (1975).
- 60- Phillips, M. , *Chemical Reviews* 14, 103 (1934).
- 61- Friedrich, A. and Diwald, J., *Monatsh. Chem.* 46, 31 (1925).
- 62- Pepper, J.M., Baylis, P.E.T. and Adler, E., *Can. J. Chem.* 37, 1241 (1959).
- 63- Adler, E., *Wood Sci. Tech.* 11, 169 (1977).
- 64- Lundquist, K. and Hedlund, K., *Acta Chem. Scand.* 25, 2199 (1971).
- 65- Kosikova, B. and Polcin, J., *Wood Sci. Tech.* 7, 308 (1937).
- 66- Lundquist, K., *Acta Chem. Scand.*, 24, 889 (1970).
- 67- Sakakibara, A. and Nakayama, N., *J. Japan Wood Res. Soc.* 7(1), 13 (1961).
- 68- Lai, Y.Z. and Sarkanen, K. V., "Isolation and Structural Studies" in "Lignins", edited by Sarkanen, K.V. and Ludwig, C.H., Wiley-Interscience, New York, 1971, pag. 165.
- 69- Kleinert, T.N., *Tappi* 57(8), 99 (1974).
- 70- DeHaas, G.G. and Lang, C.J., *Tappi* 57(5), 127 (1974)
- 71- Krieger, J., *Chem. Eng. News* 31, 38 (1982).
- 72- Fisher, F. and Wienhaus, O., *Holztechnol.* 13(3), 161 (1972).
- 73- Schlapfer, P. and Silvermann, H.C., US Patent 2,959,500 (1961).
- 74- Bjorkman, A. and Person, B., *Svensk. Papperstidn.* 60, 158 (1957).
- 75- Freudenberg, K. and Neish, A.C., "The Constitution and Byo synthesis of Lignin", Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, New York, 1968, pag. 64.
- 76- Enkwst, T. and Moilanen, M., in *C.A.* 44, 7530h (1950).
- 77- Kleinert, T.N. and Tayenthal, K., *Angew. Chem.* 44, 788 (1931).
- 77- Kleinert, T.N., *Holzforschung und Holzverwertung* 19(4), 60 (1967).

- 79- Kleinert, T.N., Tappi 57(8), 99 (1974).
- 80- Kleinert, T.N., Tappi 58(8), 170 (1975).
- 81- Gomide, J.L., PhD Thesis, North Carolina State University, 1979.
- 82- MacGregor, W.S., Evans, T.H. and Hibbert, H., J. Am. Chem. Soc. 66, 41 (1944).
- 83- Aronovsky, S.I. and Gortnei, R.A., Ind. Eng. Chem. 28(11), 1270 (1936).
- 84- Nakamo, J., Takatsuka, C. and Diama, H., Jap. Tappi 30(12), 650 (1976).
- 85- Nakano, J., Takatsuka, C., Diama, H. Kobayashi, M. and Sasaki, N., Jap. Tappi 31(11), 43 (1977).
- 86- Bowers, G.H. and April, G.C., Tappi 60(8), 102 (1977).
- 87- Nguyen, X.N., PhD Thesis, North Carolina State University, 1980.
- 88- Wallis, A.F.A., "Solvolyses by Acids and Bases" in "Lignin", edited by Sarkanen, K.V. and Ludwig, C.H., Wiley-Interscience, New York, 1971, pag. 345.
- 89- Lindgren, B.O., Acta Chem. Scand. 17, 2199 (1963).
- 90- Kulka, M., Hawkins, W.L. and Hibbert, H., J. Am. Chem. Soc., 63, 2371 (1941).
- 91- Adler, E., Pepper, J.M. and Eriksoo, E., Ind. Eng. Chem. 49(9), 1391 (1957).
- 92- Sakakibara, A., Takeyama, H. and Morohoshi, N., Holzforschung 20(4), 45 (1966).
- 93- Sarkanen, K.V. and Schuerch, C., J. Am. Chem. Soc. 79, 4203 (1957).
- 94- Nimz, H.H., Holzforschung 20(4), 105 (1966).
- 95- Browing, B.L., "The Chemistry of Wood", Interscience Publisher, New York, 1963 pg. 574.
- 96- Saeman, J.F., Ind. Eng. Chem. 37(1), 43 (1945).
- 97- Edward, J.T., Chem. Ind. 76, 1102 (1955).

- 98- BeMiller, J.N., Advan. Carbohydrate Chem. 22, 25 (1967).
- 99- Davidson, E.A., "Carbohydrate Chemistry", Holt, Rinehart and Winston, New York 1967, pag. 133.
- 100- Bunton, C.A., Lewis, T.A., Llewellyn, D.R. and Vernon, C.A., J. Chem. Soc. 77, 4419 (1955).
- 101- Harris, J.F., Appl. Pol. Symp. Nº 28, 131 (1975).
- 102- Coronado, J., Química e Derivados, junho 1982, pag. 44.
- 103- Neiva, J.L., Brasil Açucareiro 89(5), 27 (1977).
- 104- Borchardt, L.G. and Piper, C.V., Tappi 53(2), 257 (1970).
- 105- Goldschmid, O. "Ultraviolet Spectra" in "Lignins", edited by Sarkanen, K.V. and Ludwig, C.H., Wiley-Interscience, New York 1971, pag. 241.
- 106- Barker, S.A., Foster, A.B., Siddiqui, I.R. and Stacey, M., Talanta 1, 216 (1958).
- 107- Crowell, E.F. and Burnett, B.B., Anal. Chem. 39(1), 121 (1967).
- 108- Lin, C.K., PhD Thesis, North Carolina State University, 1979.
- 109- Goldschmid, O., Anal. Chem. 26(9), 1421 (1954).
- 110- Wexler, A.S., Anal. Chem. 36(1), 213 (1964).
- 111- Sarkanen, K.V., Chang, H.M. and Allan, G.G., Tappi 50(12), 587 (1967); 50(11), 572 (1967).
- 112- Singh, S.V. Bharati, R., Pant. R. and Gubra, S.R.D., Cellulose Chem. Technol. 16, 421 (1982).
- 113- Referência 19, pag. 114.
- 114- Knapp, S.B., Watt. R.A. and Wethern, J.D., Tappi 40(8), 595 (1957).
- 115- Gonzales, E.B. et al, Cellulose Chem. Technol. 13(6), 763 (1979).
- 116- Nishiyama, M., Matsuo, R. and Kobayashi, Y., Cellulose Chem. Technol. 15(2), 227 (1981).
- 117- Lathrop, E.C. and Aronovs Ky, S.I., Tappi 37(12), 24A (1954).
- 118- Referência 19, pag. 119.

- 119- Chang, H.M. and Allan, G.G., "Oxidatron" in "Lignins", edited by Sarkanen, K.V. and Ludwig, C.H., Wiley-Interscience, New York, 1971, pag. 433.
- 120- Clermont. L.P. and Schwartz, H., Pulp Paper Mag. Canada 52(13), 103 (1951).
- 121- Reise, E.T., "Enzymic Hydrolysis of Cellulose and Related Materials", Pergmon Press, New York 1963, pag. 5.
- 122- Davis. B.L. and Phillips, M., J. Agr. Res. 63(4), 241 (1941).
- 123- McNair, H.M. and Bonelli, E.J., "Basic Gas Chromatography" Consolidated Printers, Berkeley 1969, pag. 137.
- 124- Jia-Siang, C., Jia-Luan, Y., Yi-Wun, S., Zhen-Wel, C., Guo-Xiong, W. and Run-Qun, Y., Cellulose Chem. Technol. 15, 411 (1981).
- 125- Pathak, S.R. and Srinivasan, V.R., Indian J. Chem. 2, 365 (1964).
- 126- Springer, E.L. and Zoch, L.L., Tappi 51(5), 214 (1968).
- 127- Referência 99, pag. 105.
- 128- Saeman. J.F., Moore, W.E., Mitchell, R.L. and Millett, M.A., Tappi 37(8), 336 (1954).
- 129- Bernardin, L.J., Tappi 41(9), 491 (1948).
- 130- Hergert, H.L., "Infrared Spectra" in "Lignins", edited by Sarkanen, K.V. and Ludwig, C.H., Wiley-Intenscience, New York 1971, pag. 267.
- 131- Stevens, G. and Nord, F.F., J.Am. Chem. Sc. 75, 305 (1953).
- 132- Adler, E. and Marton, J. Acta Chem. Scand. 13(1), 75 (1959).
- 133- Matos, F.A.P., Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1984.
- 134- Lai, Y.Z. and Sarkanen, K.V. "Isolation and Structural Studies" in "Lignins", edited by Sarkanen, K.V. and Ludwig, C. H., Wiley-Interscience, New Iork, 1971, pag. 165.

VIII. APÉNDICE

TABELA VIII.1 - Determinação do Teor de Unidades OCH_3 /Unidade C_9 por Espectroscopia no Infravermelho

(cm^{-1})	I_0^a	I^a	A_i^a	$A_i/A_{1500 \text{ cm}^{-1}}$	MeO/C_9
1520	46,5	18,5	0,400	-	-
1610	62,5	15,9	0,594	1,48	1,57
1468	37,6	19,4	0,287	0,72	1,29
1432	38,5	27,0	0,142	0,36	1,04
1338	32,8	25,6	0,108	0,27	1,18
1270	28,0	17,8	0,198	0,49	1,36
1228	25,7	15,0	0,234	0,58	0,95
1130	27,4	13,4	0,310	0,77	1,08
1040	41,0	32,4	0,102	0,25	-
					Média = 1,21

^a

i = Banda de absorção

A_i = Absorbância de i

I = Valor da transmissão máxima de i

I_0 = Valor correspondente da transmissão de i até linha de base

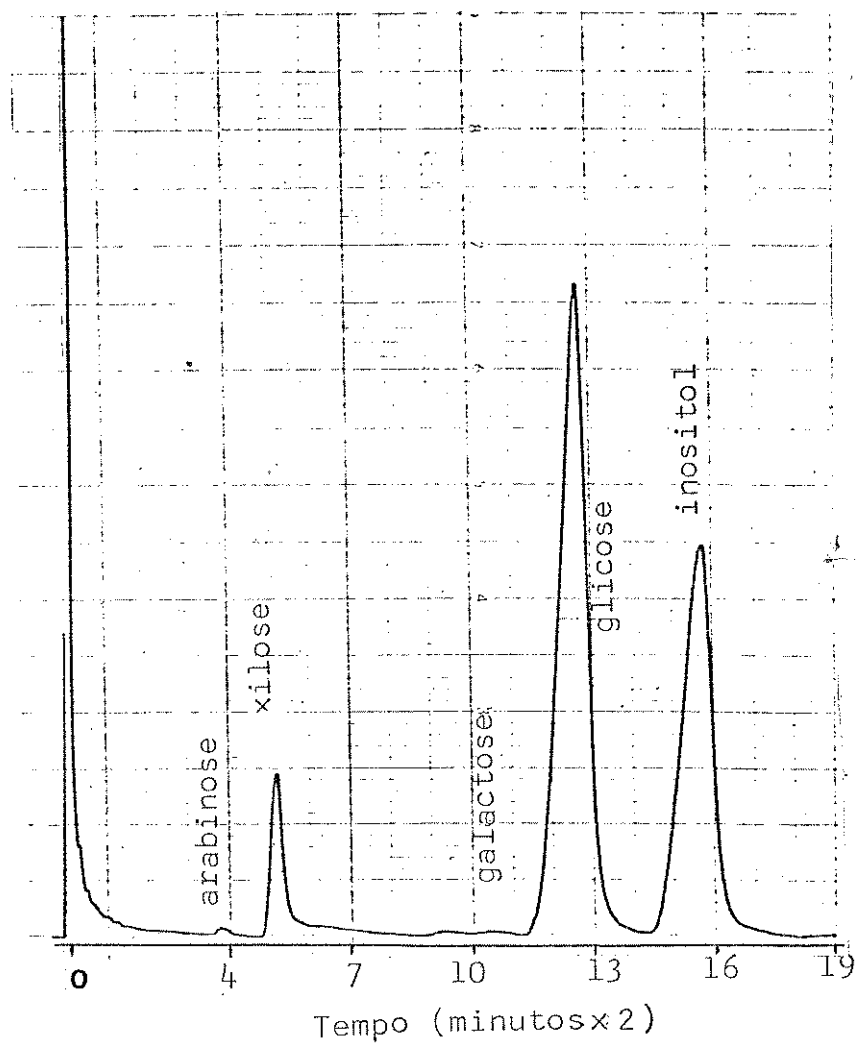


FIGURA VIII.1 - Cromatograma dos açúcares presentes no hidrolisa do do bagaço pré-hidrolisado*.

* 45 minutos a 170°C

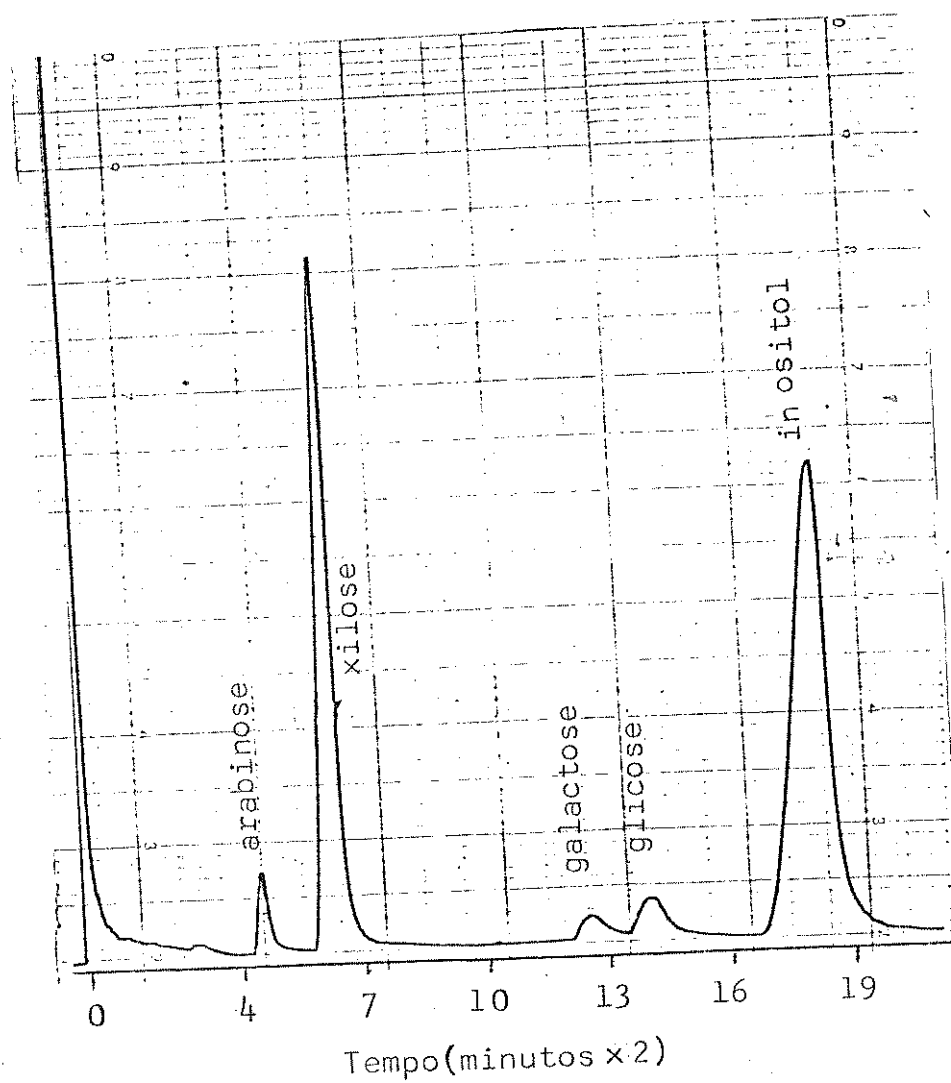


FIGURA VIII.2 - Cromatograma dos açúcares presentes no hidrolisa do dos sólidos recuperados por liofilização do hidrolisado(licor + água de lavagem da pré-hidrólise*).

* 45 minutos a 170°C

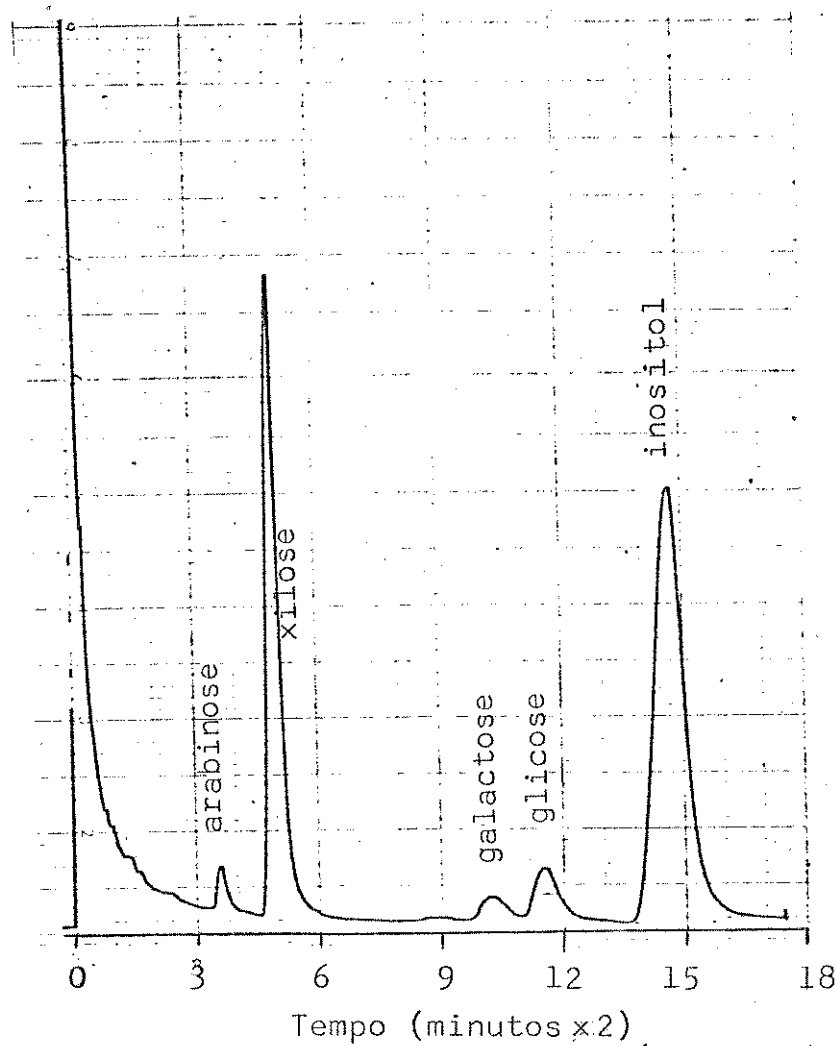


FIGURA VIII.4 - Cromatograma dos açúcares presentes no hidrolisa do dos sólidos recuperados por liofilização do licor negro*.

* 50 minutos a 170°C