

## Extração de Lignina do Bagaço da Cana-de-Açúcar pelo Método Acetosolv Visando ao Uso em Resinas Fenólicas

Renato Carrhá Leitão<sup>1</sup>  
Ana Ribeiro Cassales<sup>2</sup>  
Lílian Chayn Alexandre<sup>3</sup>  
Francisca Gleyciara Cavalcante Pinheiro<sup>4</sup>  
Amanda Kelly Lima Soares<sup>5</sup>  
Maria Zilmara Rodrigues de Brito<sup>6</sup>  
Maria do Socorro Vale<sup>7</sup>  
Men de Sá Moreira de Souza Filho<sup>8</sup>  
Sandra Tédde Santaella<sup>9</sup>  
Morsyleide de Freitas Rosa<sup>10</sup>

### Introdução

O bagaço de cana-de-açúcar é parcialmente utilizado nas indústrias para obtenção de energia. No entanto, esse resíduo da agroindústria pode ser usado para obtenção de produtos de maior valor agregado, como, por exemplo, a lignina, vastamente utilizada na indústria química. A safra brasileira de cana-de-açúcar em 2015/2016 será de 663,1 x 106 t (CONAB, 2015), sendo destinada para produção de, principalmente, açúcar e etanol.

Essa produção de cana gerou aproximadamente 167,96 x 106 t de bagaço, que contém cerca de 43,2 x 106 t de lignina (SANTOS et al., 2012; COSTA et al., 2014).

Além de ser um excelente combustível para caldeiras, a lignina extraída pode ser utilizada em formulações cosméticas, para produção de vanilina, como adsorvente e como substituinte do fenol em resinas fenol-formaldeído (JIN et al., 2010; SILVEIRA et al., 2010), entre outras

<sup>1</sup>Engenheiro civil, doutor em Ciências Ambientais, pesquisador da Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE, [renato.leitao@embrapa.br](mailto:renato.leitao@embrapa.br)

<sup>2</sup>Química industrial, mestre em Ciências e Tecnologia dos Alimentos, analista da Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE, [ana.cassales@embrapa.br](mailto:ana.cassales@embrapa.br)

<sup>3</sup>Engenheira química, técnica da Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE, [lilian.alexandre@embrapa.br](mailto:lilian.alexandre@embrapa.br)

<sup>4</sup>Tecnóloga em Processos Químicos, mestre em Química, doutoranda em Química na Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, [gleyciaracavalcante@gmail.com](mailto:gleyciaracavalcante@gmail.com)

<sup>5</sup>Graduanda em Química na Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, CE, [kelle\\_soares@hotmail.com](mailto:kelle_soares@hotmail.com)

<sup>6</sup>Graduanda em Processos Químicos no Instituto Federal do Ceará, Fortaleza, CE, [zilmara0406@gmail.com](mailto:zilmara0406@gmail.com)

<sup>7</sup>Química industrial, doutora em Engenharia Civil com ênfase em Saneamento Ambiental, pós-doutoranda na Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, [svaleufc@gmail.com](mailto:svaleufc@gmail.com)

<sup>8</sup>Engenheiro químico, doutor em Engenharia de Produção, pesquisador da Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE, [men.souza@embrapa.br](mailto:men.souza@embrapa.br)

<sup>9</sup>Química, doutora em Hidráulica e Saneamento, professora associada da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, [sandra@ufc.br](mailto:sandra@ufc.br)

<sup>10</sup>Engenheira química, doutora em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, pesquisadora da Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE, [morsyleide.rosa@embrapa.br](mailto:morsyleide.rosa@embrapa.br)

aplicações. Segundo Ghaffar e Fan (2014), a utilização da lignina como ligante/adetivo em placas de fibra de madeira de média densidade MDF (*Medium Density Fiberboard*), madeira compensada, painéis de partículas orientadas, painéis de palha e resinas fenólicas, ajuda a reduzir a energia consumida no processo, as substâncias tóxicas presentes no produto final, os custos da produção e a emissão de formaldeído oriundo dos adesivos à base de petróleo.

Porém, para que a lignina seja utilizada como matéria-prima desses processos, precisa ser extraída da biomassa lignocelulósica de forma que não haja perda de seus componentes e que o processo apresente elevada seletividade e rendimento. Para tanto, deve-se estudar a metodologia mais adequada de separação da lignina, que venha a suprir esses pré-requisitos, como, por exemplo, o processo organosolv.

O processo organosolv se caracteriza por utilizar solventes orgânicos para clivagem das ligações éter da lignina. Ácido acético, ou etanol, diluído em água são comumente usados, sendo ocasionalmente adicionado um catalisador, podendo ser ácido clorídrico (HCl) ou ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) em baixas concentrações (WANG et al., 2011; HUIJEN et al., 2012). Quando se utiliza ácido acético, o processo é conhecido como acetosolv (NIMZ et al., 1986). A lignina pode ser separada do licor negro pré-concentrado por precipitação ácida, possuindo maior pureza, menor massa molar e mais hidrofobicidade do que as ligninas obtidas dos processos Kraft ou sulfito (LORA; GLASSER, 2002).

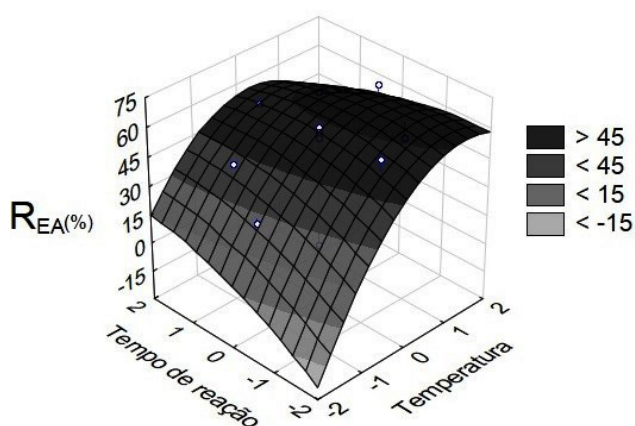
Este trabalho apresenta resultados de pesquisa e recomendações para extração da lignina do bagaço da cana-de-açúcar, adequada para aplicação em resinas fenol-formaldeído.

## Extração da Lignina

Para a extração da lignina do bagaço de cana-de-açúcar, pode-se empregar o processo acetosolv, que consiste na remoção da lignina presente no material lignocelulósico por meio da utilização de solução de ácido acético adicionado de um catalisador (HCl 0,1% m/m) em um reator operando em temperatura elevada durante um determinado tempo de reação.

Experimentos de extração acetosolv da lignina do bagaço da cana-de-açúcar foram realizados na Embrapa Agroindústria Tropical. Os testes visaram analisar o efeito da concentração da solução acetosolv (25% a 95% m/m em água), tempo de reação (15 min a 105 min) e temperatura (85 °C a 205 °C) sobre o rendimento do processo de extração da lignina. O processo em escala de laboratório foi realizado em minirreatores de alta pressão marca Berghof, modelo Highpreactor BR-300, com 500 mL de volume total.

De acordo com os resultados obtidos, o rendimento de lignina aumentou com a concentração da solução de ácido acético. Isso provavelmente ocorre devido à maior clivagem das ligações  $\alpha$ -O-4 e  $\beta$ -O-4 (NOVO et al., 2011), o que leva à formação de maior número de hidroxilas fenólicas do que hidroxilas ligadas a hidrocarbonetos alifáticos (PAN et al., 2006). Dessa forma, deve-se utilizar a maior concentração de ácido acético (95%). Em geral, o aumento da temperatura provoca um aumento no rendimento de extração de lignina. No entanto, foi observado um ponto de rendimento máximo com posterior decréscimo de extração de lignina (Figura 1). A diminuição do rendimento em temperaturas elevadas pode estar associada à despolimerização, que prejudica a recuperação da lignina devido à maior clivagem das ligações éter e, conseqüentemente, maior dissolução dos fragmentos de lignina (PAN et al., 2006). Outro efeito é o aumento do conteúdo de hidroxilas fenólicas (EL MANSOURI; SALVADÓ, 2006). Assim, para extrair lignina do bagaço da cana-de-açúcar, verificou-se que a temperatura



**Figura 1.** Gráfico de superfície de resposta com o rendimento teórico de extração da lignina relacionado à temperatura e ao tempo.

que maximiza o rendimento é 187 °C. O tempo de reação dentro da faixa de 15 min a 105 min não afetou significativamente o rendimento de extração. Assim, pode-se utilizar o menor tempo (15 min), minimizando gastos com energia.

O rendimento de extração acetosolv usando as condições citadas anteriormente foi de 63%, obtendo-se lignina com pureza de aproximadamente 88%, determinada pelo método Klason, de acordo com a norma TAPPI T 222 om-02 (TAPPI, 2002), o que é muito superior àquelas encontradas em ligninas Kraft comercial, com aproximadamente 64% de pureza. As mesmas condições que maximizaram o rendimento de extração (citadas anteriormente), também produziram uma lignina com característica estrutural adequada para aplicação em resinas fenol-formaldeído, ou seja, maior teor de hidroxilas fenólicas e alifáticas, e menor teor de metoxilas (EL MANSOUR; SALVADÓ, 2006), além de maior estabilidade térmica do que a da lignina Kraft comercial.

## Recomendações

Para extração acetosolv em minirreatores de alta pressão (500 mL), deve-se utilizar 10 g de bagaço de cana-de-açúcar imerso em 200 mL da solução de ácido acético a 95% (razão massa de fibra/volume de solução de 1:20 m/v). O reator deve ser ajustado para operar com temperatura de 187 °C, com tempo de reação de 15 min. A contagem do tempo de reação deve ser iniciada após a temperatura atingir 95% do valor previamente definido (178 °C). Após os 15 min de reação, o reator deve ser resfriado em

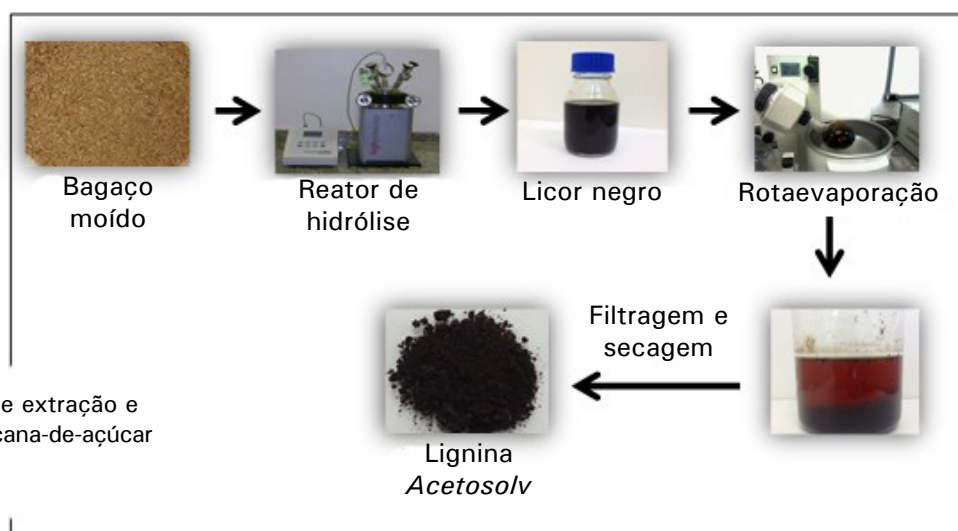
banho de gelo para interrupção da reação. O material hidrolisado deve ser filtrado para separação do licor negro (rico em lignina) da fibra e armazenado a 4 °C.

O licor negro deve ser pré-concentrado em rotaevaporador a 80 °C. O isolamento da lignina presente no licor negro concentrado deve ocorrer por precipitação em água à temperatura de 80 °C com uma razão de volume de licor concentrado por volume de água de 1:10. Após 24 horas em repouso, deve-se filtrar o licor para separação da fração de lignina precipitada do líquido contendo açúcares. Para isso, utiliza-se papel filtro de porosidade 8 µm. Após a filtração, o papel filtro contendo lignina deve ser levado à estufa por 24 horas a 60 °C e pesado em seguida. A diferença entre a massa do papel de filtro e a massa total do papel com a lignina filtrada após a secagem resultará na massa de lignina final obtida no processo de extração ( $m_{LigFinal}$ ). A Figura 2 mostra o fluxograma do processo.

O rendimento do processo de extração acetosolv pode ser calculado a partir da Equação 1.

$$\eta_{EA} = \frac{m_{LigFinal}}{m_{LigFibra}} \times 100 \quad (1)$$

Em que:  $\eta_{EA}$  é o rendimento da extração acetosolv, em porcentagem;  $m_{LigFinal}$  é a massa de lignina obtida na extração em gramas;  $m_{LigFibra}$  é a massa de lignina presente na fibra bruta em gramas, que deve ser previamente caracterizada de acordo com as normas TAPPI T 222 om-02 (TAPPI, 2002).



**Figura 2.** Fluxograma do processo de extração e isolamento da lignina do bagaço da cana-de-açúcar (Pinheiro, 2014).

## Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da Embrapa, Edital 11/2012 – Macroprograma 3 e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Edital Universal - MCTI/CNPq Nº 14/2014.

## Referências

- CONAB. **Acompanhamento de safra brasileira: cana-de-açúcar - segundo levantamento, Safra 2015/16.** v. 2, n. 2, ago. 2015. Disponível em: <[http://conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/15\\_08\\_13\\_15\\_58\\_44\\_boletim\\_cana\\_portugues\\_-\\_2o\\_lev\\_-\\_15-16.pdf](http://conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/15_08_13_15_58_44_boletim_cana_portugues_-_2o_lev_-_15-16.pdf)>. Acesso em: 26 jun. 2015.
- COSTA, A. G.; PINHEIRO, G. C.; PINHEIRO, F. G. C.; SANTOS, A. B. dos; SANTAELLA, S. T.; LEITAO, R. C. The use of thermochemical pretreatments to improve the anaerobic biodegradability and biochemical methane potential of the sugarcane bagasse. **Chemical Engineering Journal**, v. 248, p. 363-372, 2014.
- EL MANSOURI N., SALVADÓ, J. Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins. **Industrial Crops and Products**, v. 24, p. 8-16, 2006.
- GHAFFAR, S. H.; FAN, M. Lignin in straw and its applications as an adhesive. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 48, p. 92-101, 2014.
- HUIJEN, W.J.J.; SMIT, A.T.; DE WILD, P.J.; DEN UIL, H. Fractionation of wheat straw by prehydrolysis, organosolv delignification and enzymatic hydrolysis for production of sugars and lignin. **Bioresource Technology**, v. 114, p. 389-398, 2012.
- JIN, Y.; CHENG, X.; ZHENG, Z. Preparation and characterization of phenol-formaldehyde adhesives modified with enzymatic hydrolysis lignin. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 2046-2048, 2010.
- LORA, J. H.; GLASSER, W. G., Recent industrial applications of lignin: A sustainable alternative to nonrenewable materials. **Journal of Polymers and Environment**, v. 10, p. 39-48, 2002.
- NIMZ, H. H.; GRANZOW, C.; BERG, A. Acetosolv pulping. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 44, n. 9, p. 362, 1986.
- NOVO, L. P.; GURGEL, L. V. A.; MARABEZI, K.; CURVELO A. S. Delignification of sugarcane bagasse using glycerol-water mixtures to produce pulps for saccharification. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 10040-10046, 2011.
- PAN, X.; KADLA, J. F.; EHARA, K.; GILKES, N.; SADDLER, J. N. Organosolv ethanol lignin from hybrid poplar as a radical scavenger: Relationship between lignin structure, extraction, conditions and antioxidant activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 5806-5813, 2006.
- PINHEIRO, F. G. C. **Produção de lignossulfonatos a partir da lignina extraída do bagaço da cana-de-açúcar.** 2014. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal do Ceará - Departamento de Química, Fortaleza.
- SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, p. 1004-1010, 2012.
- SILVEIRA, J. V. W. da; BITTENCOURT, E.; ÁGUILA, Z. J. Utilização de lignina como substituinte da resina fenol-formaldeído em pastilhas de freio automotiva. In: AMAZONIC GREEN MATERIALS MEETING, 3., 2010, Manaus. [Proceedings...] Manaus: UFAM, 2010. Disponível em: <<http://docplayer.com.br/1957222-Utilizacao-de-lignina-como-substituente-da-resina-fenol-formaldeido-em-pastilhas-de-freio-automotiva.html>>. Acesso em: 04 fev. 2014.
- TAPPI. **Acid-insoluble lignin in wood and pulp** (Reaffirmation of T222om-2). Atlanta: Tappi Press, 2002. Disponível em: <<http://www.tappi.org/content/SARG/T222.pdf>>. Acesso em: 05 jan. 2014.
- WANG, H.; NI, Y.; JAHAN, M. S.; LIU, Z.; SCHAFFER T. Stability of cross-linked acetic acid lignin-containing polyurethane. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 103, p. 293-302, 2011.

### Comunicado Técnico, 225



Unidade responsável pelo conteúdo e edição:  
**Embrapa Agroindústria Tropical**  
 Endereço: Rua Dra. Sara Mesquita 2270, Pici  
 CEP 60511-110 Fortaleza, CE  
 Fone: (85) 3391-7100  
 Fax: (85) 3391-7109 / 3391-7141  
 E-mail: [www.embrapa.br/fale-conosco](http://www.embrapa.br/fale-conosco)

1ª edição (2016): disponibilizada on-line no formato PDF

### Comitê de Publicações

**Presidente:** Gustavo Adolfo Saavedra Pinto  
**Secretária-executiva:** Celli Rodrigues Muniz  
**Secretária-administrativa:** Eveline de Castro Menezes  
**Membros:** Janice Ribeiro Lima, Marlos Alves Bezerra, Luiz Augusto Lopes Serrano, Marlon Vagner Valentim Martins, Guilherme Julião Zocolo, Rita de Cássia Costa Cid, Eliana Sousa Ximendes

### Expediente

**Supervisão editorial:** Sérgio César de França Fuck Júnior  
**Revisão de texto:** Marcos Antônio Nakayama  
**Normalização bibliográfica:** Rita de Cássia Costa Cid  
**Editoração eletrônica:** Arilo Nobre de Oliveira