



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de São José do Rio Preto

Cristiane Quinelato

**“MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DA LIGNINA DO BAGAÇO DA
CANA-DE-AÇÚCAR DA REGIÃO NOROESTE DO ESTADO DE
SÃO PAULO”**

**Dissertação de Mestrado
2016**

Cristiane Quinelato

“Métodos de Extração da Lignina do Bagaço da Cana-de-Açúcar
do Noroeste do Estado de São Paulo”

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Luis Fertonani

São José do Rio Preto
2016

Quinelato, Cristiane.

Métodos de extração da lignina do bagaço da cana-de-açúcar do noroeste do estado de São Paulo / Cristiane Quinelato. -- São José do Rio Preto, 2016

95 f. : il., tabs.

Orientador: Fernando Luis Fertoni

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Química da biomassa. 2. Cana-de-açúcar. 3. Extração (Química) 4. Lignina. I. Fertoni, Fernando Luis. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 577.15.03

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

Cristiane Quinelato

“Métodos de Extração da Lignina do Bagaço da Cana-de-Açúcar
do Noroeste do Estado de São Paulo”

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Fernando Luis Fertoni
UNESP – São José do Rio Preto
Orientador

Prof. Dr. Hernane da Silva Barud
Uniará – Araraquara

Prof^a. Dr^a. Vera Aparecida de Oliveira
UNESP – São José do Rio Preto

São José do Rio Preto
21 de março de 2016

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família e amigos pelo amor e apoio incondicionais, pela paciência, companheirismo e amizade durante toda minha caminhada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ter me capacitado e me dado forças em momentos muito difíceis em toda minha vida e, principalmente durante o andamento do projeto.

Aos meus pais Antonio Luiz Quinelato e Rosangela Aparecida Gobato, aos meus irmãos Fabiana Quinelato, Daniela Quinelato e Luiz Gustavo Quinelato e toda a minha família, por terem me apoiado com amor durante todos os dias da minha vida; em especial à minha mãe e minha avó Ana Cecília Gobato que tornaram possível a realização dos meus sonhos, sempre me apoiando e me dando o suporte necessário.

Aos meus primos Danilo Alves Pereira e Elisabete de Paula Silva Pereira que me acolheram e cuidaram de mim com muito amor nos momentos mais turbulentos que enfrentei enquanto estive em Araçatuba nos últimos dez anos.

Aos amigos mais chegados que irmãos Kelen Zurdo, Natália Alves Pereira, Aline Leal, Nayara Rodrigues, Agnaldo Morais Rodrigues, Marcela Maia, André Rodrigues, Fernanda Galvão Rodrigues, Roberto Outa, Seung Oh, por todo amor, apoio, companheirismo, lealdade, paciência, por estarem presentes em minha vida tornando-a mais leve e prazerosa.

Aos meus pastores Alfredo e Thelma Nogueira por todo amor, paciência, incentivo e discipulado.

Ao Airton J. Damaceno, que foi um companheiro durante a realização de todo projeto, me ajudando não apenas no desenvolvimento de todo o trabalho, mas também esteve ao meu lado como um amigo verdadeiro.

Aos meus professores Drs. Fernando L. Fertoni, Ossamu Hojo e Ieda A. P. Fertoni, pelo apoio, atenção e todos os ensinamentos.

Muito obrigada por fazerem parte da construção da minha vida, dos meus conhecimentos e do meu caráter!

RESUMO

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, e com isso é também o maior gerador de biomassa residual – bagaço e palha. Uma grande parte dessa biomassa é utilizada na co-geração de energia, sendo queimada nas caldeiras das usinas, porém ainda há um enorme excedente, gerando problemas ambientais e sociais. Por isso, é necessário desenvolver projetos para utilização desse material, com valor agregado. Uma das maneiras é a utilização dos compostos que compõem a fibra do bagaço: celulose, hemicelulose e lignina. Para viabilizar a utilização desses compostos são necessárias técnicas pouco nocivas e com custo reduzido. Além disso, é importante que durante o processo de extração, haja pouca alteração estrutural dos compostos, ou que as alterações sofridas sejam benéficas para sua utilização posterior. O presente trabalho visou desenvolver métodos diferentes de extração de uma das frações dessa fibra, a lignina, avaliando as alterações sofridas durante os processos de extração para um posterior uso dessas ligninas de acordo com suas características. Os três métodos foram Organossolv utilizando uma mistura de dioxano e ácido clorídrico, Organossolv utilizando etanol e o Álcali. A caracterização das ligninas extraídas foi realizada através de técnicas de análise térmica (TG-DTG/DTA), microscopia eletrônica de varredura com aplicação de campo (MEV-FEG), espectroscopia de infravermelho (FTIR), e ressonância magnética nuclear (RMN). Através dos resultados obtidos nas análises evidenciou-se uma alteração maior na lignina extraída pelo método Álcali, com maiores rupturas nas ligações aromáticas durante o processo de extração quando comparado com as ligninas obtidas pelos dois métodos Organossolv. As três ligninas contêm estruturas carbônicas diferentes entre si, sendo que a que mais se

aproxima da lignina de origem é a obtida pelo método Organossolv com dioxano.

Palavras-chave: cana-de-açúcar, lignina, extração, Organossolv, Álcali.

ABSTRACT

Brazil is the huge producer of sugarcane worldwide, and it is also the largest residual biomass generator - bagasse and straw. A large part of this biomass is used for energy co-generation, being burnt in the boilers of the plants, but there is still a huge surplus, generating environmental and social problems. So it is necessary to develop projects to use this material with aggregate value. One way is the use of compounds that make up the fiber of bagasse: cellulose, hemicellulose and lignin. To enable the use of these compounds are required little harmful techniques and low cost. Moreover, it's important that during the extraction process there is little structural change of the compounds or that suffered changes are beneficial for later use. This study aimed to develop different methods of extracting a fraction of this fiber, the lignin, evaluating the changes done by the extraction processes for later use these lignins according to their characteristics. The three methods were Organosolv using a mixture of dioxane and hydrochloric acid, Organosolv using ethanol and Alkali. The characterization of the extracted lignins was performed by thermal analysis techniques (TG-DTG / DTA), scanning electron microscopy with field application (SEM-FEG), infrared spectroscopy (FTIR) and nuclear magnetic resonance (NMR). The results obtained in the analysis revealed a greater change in the lignin extracted by the alkali method with larger breaks in aromatic bonds during the extraction process compared with the lignins obtained by the two methods Organosolv. The three lignins contain carbonic structures different from each other, and that is closest to the origin of lignin is obtained by Organosolv method with dioxane.

Keywords: sugar cane, lignin, extraction, Organosolv, Alkali.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principais regiões produtoras de cana-de-açúcar do Brasil.....	22
Figura 2. (a) constituição morfológica da cana-de-açúcar; (b) localização do parênquima no colmo; (c) cana-de-açúcar.....	23
Figura 3. Bagaço armazenado no pátio de usina.....	24
Figura 4. Opções na utilização das frações do bagaço.....	25
Figura 5. (A) Estrutura morfológica da parede celular vegetal; (B) Representação esquemática da disposição da celulose, hemicelulose e lignina na parede celular.....	26
Figura 6. Composição média da biomassa lignocelulósica.....	27
Figura 7. Celulose cristalina, firmemente ligada por ligações inter e intramoleculares	27
Figura 8. Açúcares componentes das poliooses.....	28
Figura 9. Tipos de monolignóis mais comumente encontrados como precursores da lignina. (1) álcool <i>p</i> -coumarílico, (2) álcool coniferílico e (3) álcool sinapílico.....	30
Figura 10. Estrutura de um tipo de lignina.....	31
Figura 11. Fluxograma genérico dos componentes químicos principais da biomassa da cana-de-açúcar.....	32
Figura 12. Alterações estruturais do complexo celulose-hemicelulose-lignina determinadas pelo pré-tratamento.....	35
Figura 13. Principais subestruturas da lignina.....	38
Figura 14. Principais sítios de reação em unidades de fenilpropano.....	39
Figura 15. Possíveis reações da lignina com etanol.....	43
Figura 16. Hidrólise alcalina da lignina.....	44
Figura 17. Clivagem dos grupos metoxílicos da lignina pelos íons hidróxidos (OH ⁻) durante o processo Álcali.....	44
Figura 18. Componentes extraídos das ligninas.....	45

Figura 19. Digestor de bagaço de cana-de-açúcar.....	54
Figura 20. Reator desenvolvido para extração da lignina.....	55
Figura 21. Curvas TG/DTG da amostra Lig Organos analisada em atmosfera de ar sintético, com vazão de 50 mL min ⁻¹ e rampa de 20 °C min ⁻¹ no intervalo de 30 a 1000 °C.....	61
Figura 22. Curvas TG/DTG da amostra Lig EtOH analisada em atmosfera de ar sintético, com vazão de 50 mL min ⁻¹ e rampa de 20 °C min ⁻¹ no intervalo de 30 a 1000 °C.....	61
Figura 23. Curvas TG/DTG da amostra Lig NaOH analisada em atmosfera de ar sintético, com vazão de 50 mL min ⁻¹ e rampa de 20 °C min ⁻¹ no intervalo de 30 a 1000 °C.....	62
Figura 24. Curvas DTG para as três amostras de lignina extraídas por métodos diferentes.....	62
Figura 25. Curvas de DTA para as três amostras de lignina analisadas em atmosfera de ar sintético, com vazão de 50 mL min ⁻¹ e rampa de 20 °C min ⁻¹ no intervalo de 30 a 1000 °C.....	64
Figura 26. Análise de FTIR para as três amostras de lignina analisadas na região de 4000 cm ⁻¹ a 400 cm ⁻¹	65
Figura 27. Análises de RMN com núcleo de ¹³ C de amostras de lignina solubilizadas em DMSO-d ₆	71
Figura 28. Análises de RMN com núcleo de ¹³ C de amostra de Lig Organos solubilizada em DMSO-d ₆	72
Figura 29. Análises de RMN com núcleo de ¹³ C de amostra de Lig EtOH solubilizada em DMSO-d ₆	73
Figura 30. Análises de RMN com núcleo de ¹³ C de amostra de Lig NaOH solubilizada em DMSO-d ₆	74
Figura 31. Análises de RMN com núcleo de ¹ H de amostras de lignina solubilizadas em DMSO-d ₆	77

Figura 32. Análises de RMN com núcleo de ^1H de amostra de Lig Organos solubilizada em DMSO-d_6	78
Figura 33. Análises de RMN com núcleo de ^1H de amostra de Lig EtOH solubilizada em DMSO-d_6	79
Figura 34. Análises de RMN com núcleo de ^1H de amostra de Lig NaOH solubilizada em DMSO-d_6	80
Figura 35. FEG-MEV da amostra Lig Organos ampliada: (a) 100.000 vezes e (b) 15.000 vezes.....	81
Figura 36. FEG-MEV da amostra Lig EtOH ampliada: (a) 100.000 vezes e (b) 15.000 vezes.....	82
Figura 37. FEG-MEV da amostra Lig NaOH ampliada: (a) 100.000 vezes e (b) 15.000 vezes.....	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de lignina no bagaço da cana-de-açúcar.....	41
Tabela 2. Dados referentes às massas de bagaço e lignina.....	59
Tabela 3. Atribuições das bandas do espectro de absorção no infravermelho, características de material lignocelulósico.....	66
Tabela 4. Valores de picos de ^{13}C atribuídos à lignina de bagaço de cana.....	69
Tabela 5. Valores de picos de ^1H atribuídos à lignina de bagaço de cana.....	75

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Principais métodos de pré-tratamento de materiais lignocelulósicos.....	33
Quadro 2. Vantagens e desvantagens dos pré-tratamentos nas matrizes lignocelulósicas.....	36
Quadro 3. Métodos de isolamento de lignina e os preparos resultantes.....	40

SIGLAS E ABREVIACOES

CTC: CENTRO DE TECNOLOGIA CANAVIEIRA

Lig Organos: Lignina extraída pelo método Organossolv

Lig NaOH: Lignina extraída pelo método Álcali

Lig EtOH: Lignina extraída com Etanol

TG: Termogravimetria

DTA: Análise Térmica Diferencial

DSC: Calorimetria Exploratória Diferencial

FTIR: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

MEV-FEG: Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo

RMN de ¹H: Ressonância Magnética Nuclear com núcleo ¹H

RMN de ¹³C: Ressonância Magnética Nuclear com núcleo ¹³C

S: Siringila

G: Guaiacila

H: p-hidroxifenila

AC: Ácido p-cumarílico

Ar: Aromático

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1. Cana-de-açúcar.....	21
2.1.1. Cana-de-açúcar no Brasil e no mundo.....	21
2.1.2. Morfologia da cana-de-açúcar.....	22
2.1.3. Composição do bagaço da cana-de-açúcar.....	23
2.1.3.1. Pré-tratamento dos materiais lignocelulósicos.....	32
2.1.4. Isolamento da Lignina.....	37
2.1.4.1. Método Organossolv utilizando dioxano e ácido clorídrico-Método Pepper..	41
2.1.4.2. Método Organossolv com Etanol.....	42
2.1.4.3. Método Álcali.....	43
2.1.5. Principais aplicações da lignina.....	45
2.2. Métodos de caracterização.....	47
2.2.1. Análise Térmica.....	47
2.2.2. Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	47
2.2.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	48
2.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (MEV-FEG).....	49
3. OBJETIVO.....	51
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
4.1. Material de trabalho.....	51
4.2. Coleta de amostras.....	51
4.3. Método de Extração da Lignina Pepper (Organossolv com dioxano e HCl) – Lig Organos.....	52
4.4. Extração da Lignina pelo Método Organossolv com Etanol - Lig EtOH.....	53
4.5. Extração da Lignina pelo Método Álcali – Lig NaOH.....	56

4.6. Análise Térmica.....	56
4.7. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	57
4.8. Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	57
4.9. Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (MEV-FEG).....	58
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	58
5.1. Análise Térmica (TG/DTG/DTA).....	59
5.2. Espectroscopia do Infravermelho.....	64
5.3. Ressonância Magnética Nuclear.....	69
5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (MEV-FEG).....	81
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	82
REFERÊNCIAS.....	84

1. INTRODUÇÃO

A produção de cana-de-açúcar no Brasil vem crescendo notoriamente ao longo dos anos. O país é atualmente o maior produtor mundial. A cana-de-açúcar é utilizada, principalmente, na produção de açúcares, etanol, biodiesel e co-geração de energia (NOVA CANA, 2016).

O Brasil é o maior produtor mundial de açúcar, sendo responsável por mais de 50 % do açúcar comercializado no mundo. Estima-se que até 2018/19, alcançará uma produção de cerca de 47,3 milhões de toneladas do produto, que representa um aumento de 3,25 % na produção, comparando com o período 2007/08. Considerando o volume para exportação, deve chegar até 32,6 milhões de toneladas até 2019 (BRASIL, 2016).

Com a mecanização da colheita da cana-de-açúcar, houve um aumento na formação e acúmulo de biomassa nas usinas. Além do bagaço, a palha que antes era queimada durante a colheita, passou a fazer parte de maneira considerável dessa biomassa. Atualmente, o principal uso dessa biomassa é co-geração de energia (MARABEZI, 2009).

Estudos mostram que para cada tonelada de cana, são gerados cerca de 270 a 290 Kg de bagaço. Aproximadamente 10 a 40% é utilizado como co-geração de energia, nas caldeiras das próprias usinas. Mesmo que uma parte ainda seja vendida como energia para terceiros, ainda resta um excedente que fica estocado a céu aberto, gerando muitos problemas ambientais e sociais (SOUZA, 2006), além de riscos de incêndio, e com o aumento da produção de açúcar, ocorre conjuntamente o aumento da quantidade dessa biomassa gerada.

Em decorrência do aumento dos problemas ambientais causados por esse acúmulo de biomassa, muitos assuntos relacionados à “química verde”, que visa trabalhos para minimizar a poluição ambiental como geração de resíduos por exemplo, vêm sendo abordados, com foco no desenvolvimento de produtos gerados

através de processos químicos, que promovem um ambiente mais saudável, limpo e sustentável (PARTAIN et al., 2000).

O bagaço da cana-de-açúcar pode ter um aproveitamento com elevado ganho tecnológico, principalmente quando trabalha-se com as partes isoladas dos componentes que compõem essa biomassa, como a celulose, hemicelulose e lignina (MACRELLI et al., 2012).

Atualmente, a biomassa de origem vegetal ou lignocelulósica, é considerada uma das melhores fontes de energia renovável, podendo substituir diversos combustíveis fósseis, já que é abundante na natureza e possui características físico-químicas adequadas (JOHNSON; KEITH, 2004). Estima-se que ela represente 14% do consumo mundial de energia primária, sendo que em países em desenvolvimento, pode representar até 34% e chegar até 60% na África (ANEEL, 2015). Há uma previsão de aumento do uso da biomassa nos próximos anos devido ao crescimento populacional, urbanização e melhoria do padrão de vida da população.

Embora o uso das matrizes lignocelulósicas como fonte energética seja bastante viável, estão sendo desenvolvidos outros materiais e compostos utilizando essa biomassa. Pode-se exemplificar o uso em materiais poliméricos, adesivos, acústica, dentre outros (BOERIU et al., 2004).

Alguns trabalhos relacionam a quantidade de lignina presente na madeira e o poder calorífico e comprovam que quanto maior o teor de lignina encontrado, maior o poder calorífico (THOMAZ et al., 2007). Sugere-se então o uso da lignina na geração de energia (HAYKIRI-ACMA et al., 2010). Além disso, ela possui uma função estrutural, o que lhe permite ser misturada com diversos materiais como polímeros, fibras, resinas, etc, visando a melhoria das propriedades desses materiais (BOERIU et al., 2004).

A lignina não possui uma estrutura química totalmente conhecida. Isso se deve principalmente às alterações que sofre durante as práticas de seu isolamento, que normalmente alteram sua estrutura original (NADA et al., 1998).

Por isso é importante avaliar as alterações estruturais das ligninas extraídas por diferentes métodos, para poder destiná-las às melhores aplicações.

O presente trabalho prevê a extração da lignina por três métodos diferentes, e a avaliação das alterações sofridas nas estruturas de cada lignina, em comparação com dados encontrados na literatura, para posterior aplicação delas em áreas com ganhos tecnológicos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Cana-de-açúcar

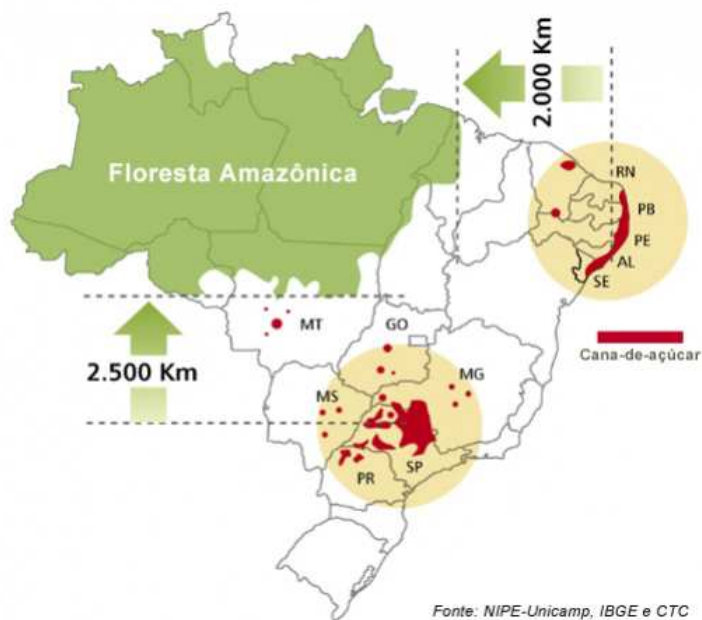
2.1.1. Cana-de-açúcar no Brasil e no mundo

Supõe-se que a cana-de-açúcar originou-se na Nova Guiné, pois lá se encontra a maior quantidade produzida do gênero *Saccharum*, que é o gênero da planta em questão. Atualmente é cultivada em mais de 100 países e o Brasil é o principal produtor (OLIVEIRA, 2006).

A monocultura no Brasil se iniciou na colonização em 1550, porém, o cultivo voltado à bioenergia se intensificou em 1970, com o desenvolvimento do Proálcool, onde passou-se a ter produção e álcool combustível em larga escala. Atualmente, além de abastecer o mercado interno, o Brasil exporta o combustível para países como Estados Unidos, Japão, Holanda, Coreia do Sul, entre outros (NORONHA et al., 2006).

A produção no Brasil na última safra (2014/2015) atingiu, aproximadamente, 632 milhões de toneladas. A **Figura 1** abaixo, apresenta as principais regiões produtoras do Brasil (UNICA, 2015).

Figura 1. Principais regiões produtoras de cana-de-açúcar do Brasil



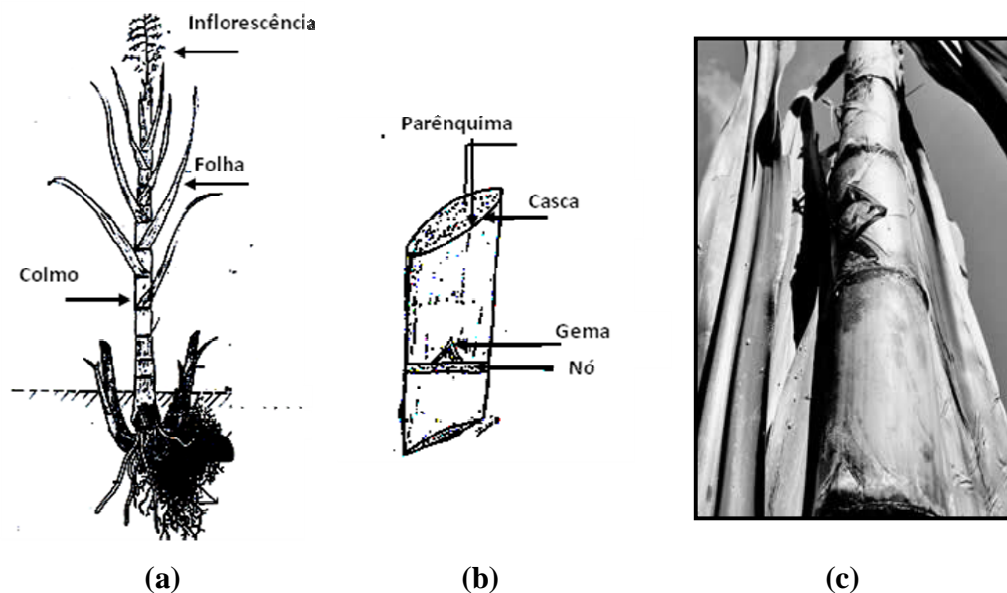
Fonte: UNICA, 2015.

2.1.2. Morfologia da cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar pertence ao gênero *Saccharum spp*, da família das Poáceas. É composta basicamente de duas partes: uma subcutânea, onde observa-se os rizomas e as raízes e, outra aérea, onde observa-se o colmo, as folhas e as flores, como pode ser ilustrado na **Figura 2 (a)**.

Sob o ponto de vista industrial, o colmo, segundo OLIVEIRA (2006), é o componente mais importante. É constituído pelos gomos, nós e gemas. O tecido que contém as células responsáveis por armazenar o suco açucarado da planta é o parênquima ou tecido de suporte, conforme mostrado na **Figura 2 (b)**. A **Figura 2 (c)** ilustra a cana-de-açúcar e os colmos.

Figura 2. (a) constituição morfológica da cana-de-açúcar; (b) localização do parênquima no colmo; (c) cana-de-açúcar



Fonte: adaptado - OLIVEIRA, 2006.

2.1.3. Composição do bagaço da cana-de-açúcar

O bagaço da cana-de-açúcar é um material composto por fibras lignocelulósicas, e é uma biomassa obtida após a moagem da cana nas usinas. Uma parte dessa biomassa é utilizada nas caldeiras das usinas visando geração de energia (de 10 a 40%). Uma parte, pode ser vendida para terceiros, mas mesmo com esse aproveitamento energético, uma parte ainda fica estocado a céu aberto (SOUZA, 2006), como exemplificado na **Figura 3**.

Figura 3. Bagaço armazenado no pátio de usina

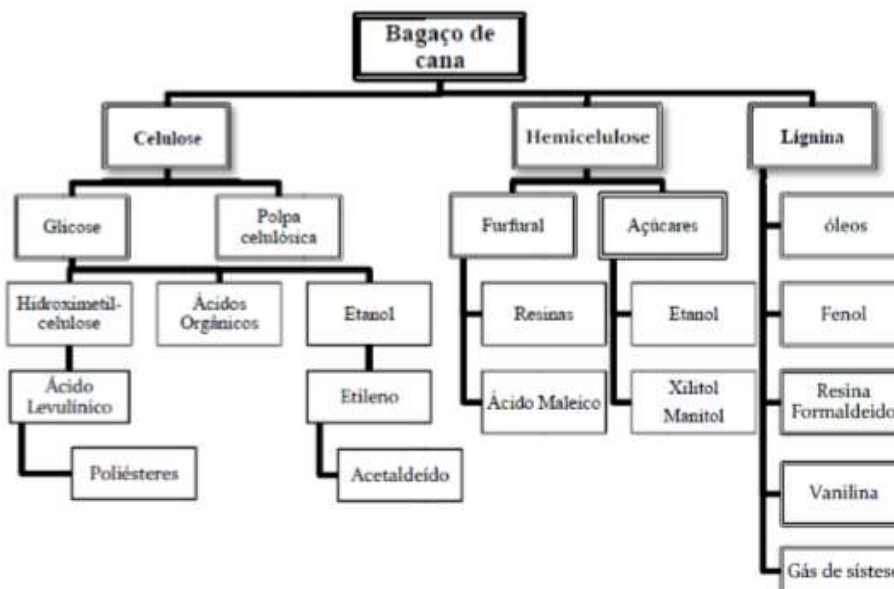


Créditos: Eduardo Cesar

Fonte: Souza, 2006.

Quando essa biomassa é aplicada em processos tecnológicos, pode gerar uma variedade de produtos com valor agregado, como por exemplo aplicações em materiais cimentícios e painéis acústicos (STOKKE et al., 2014), além de poder ser utilizada também como substrato de elevado potencial energético, como etanol de segunda geração (BALAT, 2011; SARROUH et al., 2009). Na **Figura 4** estão apresentadas algumas diferentes possibilidades de utilização do excedente de bagaço.

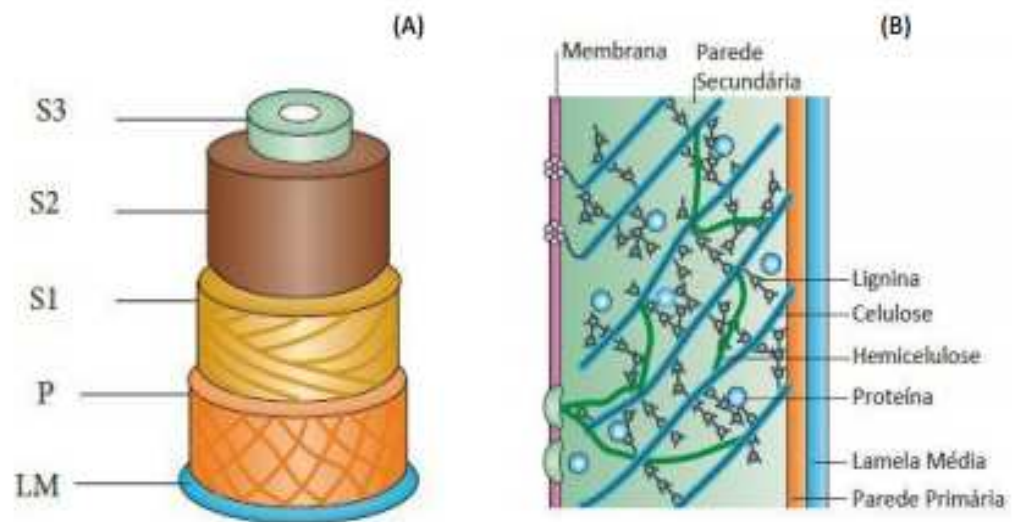
Figura 4. Opções na utilização das frações do bagaço



Fonte: SCHUCHARDT et al., 2001.

Esse material lignocelulósico, possui celulose, hemicelulose e lignina como os principais componentes químicos-estruturais (BALAT, 2011), que conjuntamente, são responsáveis pela resistência mecânica vegetal e proteção contra intempéries e agentes biológicos, como fungos e bactérias (GARCIA et al., 2007). Na parede celular, estes três componentes organizam-se formando diferentes camadas: parede primária (P), secundária (S1, S2 e S3), e as diferentes células encontram-se separadas pela lamela média (LM), uma camada fina responsável pela integridade estrutural dos tecidos das plantas, conforme ilustrado na **Figura 5** (FENGEL; WEGENER, 1984).

Figura 5. (A) Estrutura morfológica da parede celular vegetal; (B) Representação esquemática da disposição da celulose, hemicelulose e lignina na parede celular

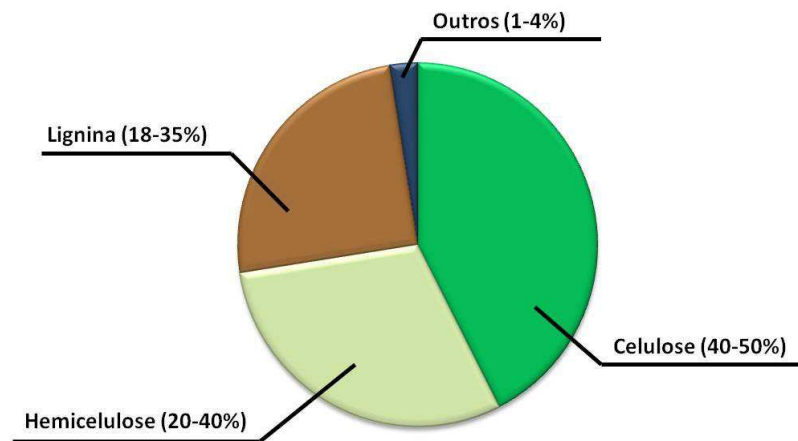


Fonte: Adaptado: STICKLEN, 2008.

As celulosas, na forma de microfibrilas, encontram-se na parede celular secundária, separadas umas das outras por camadas de polioses, que são envolvidas em uma matriz de lignina (FENGEL; WEGENER, 1984).

A composição percentual média de cada um dos componentes que formam a fibra vegetal, em variedades de cana-de-açúcar é de 40-50% de celulose, 20-40% de hemicelulose, 18-35% de lignina (SUN et al., 2011), conforme **Figura 6**.

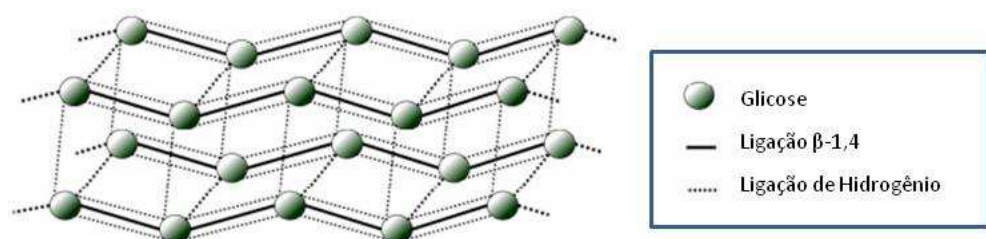
Figura 6. Composição média da biomassa lignocelulósica



Fonte: SUN et al., 2011.

A celulose é um polissacarídeo de cadeia linear. É composta de moléculas de glicose ligadas através de interações intermoleculares (ligações de hidrogênio) (BRODEUR et. al., 2011; HENDRIKS; ZEEMAN, 2009), que lhe conferem uma estrutura majoritariamente cristalina e resistência à ação de produtos químicos. Sua estrutura está demonstrada na **Figura 7**. Apesar disso, é propensa à hidrólise, tanto química como enzimática (SOARES, 2012).

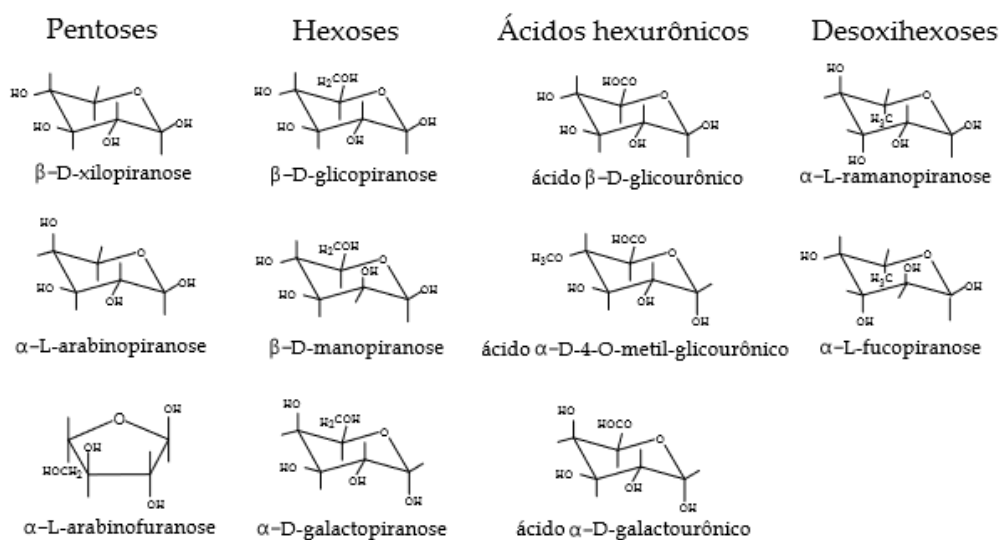
Figura 7. Celulose cristalina, firmemente ligada por ligações inter e intramoleculares



Fonte: PHILIPPINI, 2012

A hemicelulose, também denominada poliose, é formada por vários tipos de açúcares, sendo considerada um heteropolímero curto e ramificado. É constituída por pentoses (β -D-xilose e α -L-arabinose), hexoses (β -D-manose, β -D-glicose e α -D-galactose) e ácido glucurônico e manurônico (SARKAR et. al., 2012; OGEDA et. al. 2010; BRODEUR et. al., 2011). Confere às fibras rigidez, pois atua realizando ligações entre a lignina e as fibras de celulose. As estruturas dos principais açúcares estão mostradas na **Figura 8**.

Figura 8. Açúcares componentes das poliozes



Fonte: MARABEZI, 2009.

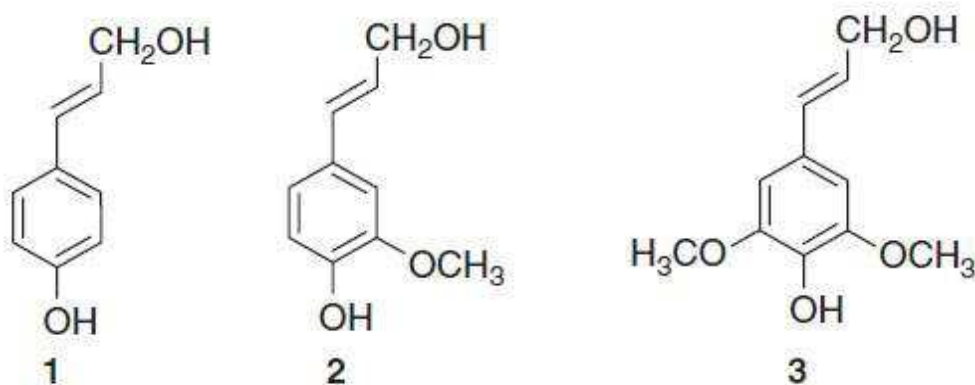
A lignina é um biopolímero amorfo, formada por uma estrutura complexa com redes tridimensionais, conferindo às plantas maior resistência mecânica. Possui natureza hidrofóbica (BRODEUR et. al., 2011; SARKAR et. al., 2012; OGEDA et. al. 2010; HENDRIKS; ZEEMAN, 2009). É muito resistente à degradação química e enzimática, e por isso, devido à estrutura da rede da fibra lignocelulósica, representa um problema durante a obtenção de etanol de segunda geração, pois impede a quebra

dos açúcares por processos hidrolíticos. Sendo assim, precisa ser removida da fibra antes do processo de obtenção do biocombustível em questão (SOARES, 2012). A lignina não se apresenta distribuída de forma uniforme na parede celular, sendo ausente na parede celular primária e em grande concentração na lamela média e na parede celular secundária (GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2008). Dentre os derivados das fibras vegetais, é a que possui maior valor agregado. É um material amorfo e normalmente se encontra associada com polissacarídeos e hemicelulose presentes nas paredes celulares das plantas (XIAO et al., 2001).

A lignina veda o sistema de condução de água, impedindo na queda da pressão durante o transporte a partir do solo. Ajuda o solo como um agente complexante de minerais e auxilia na retenção de umidade (GLASSER et al., 1999). Além disso, a lignina confere aos tecidos vegetais impermeabilidade, rigidez e resistência contra microrganismos e mecânica (GRABBER, 2005).

Sua estrutura é formada pela polimerização de álcoois cinamílicos (monolignóis) podendo sofrer variação, dependendo do tipo de vegetal. Por exemplo, em coníferas (*softwood*), a maior composição é de álcool coniferílico e pequenas quantidades de álcool p-coumarílico. Já em árvores folhosas (*hardwoods*), a composição é de álcool coniferílico e sinapílico. Nas monocotiledôneas, como a cana-de-açúcar, os três álcoois citados fazem parte da estrutura da lignina (FENGEL; WEGENER, 1984; SJÖSTRÖM, 1991; SAKAKIBARA; SANO, 2001). Na **Figura 9**, estão representadas as estruturas destes três principais monolignóis que estão presentes na composição de diversas plantas.

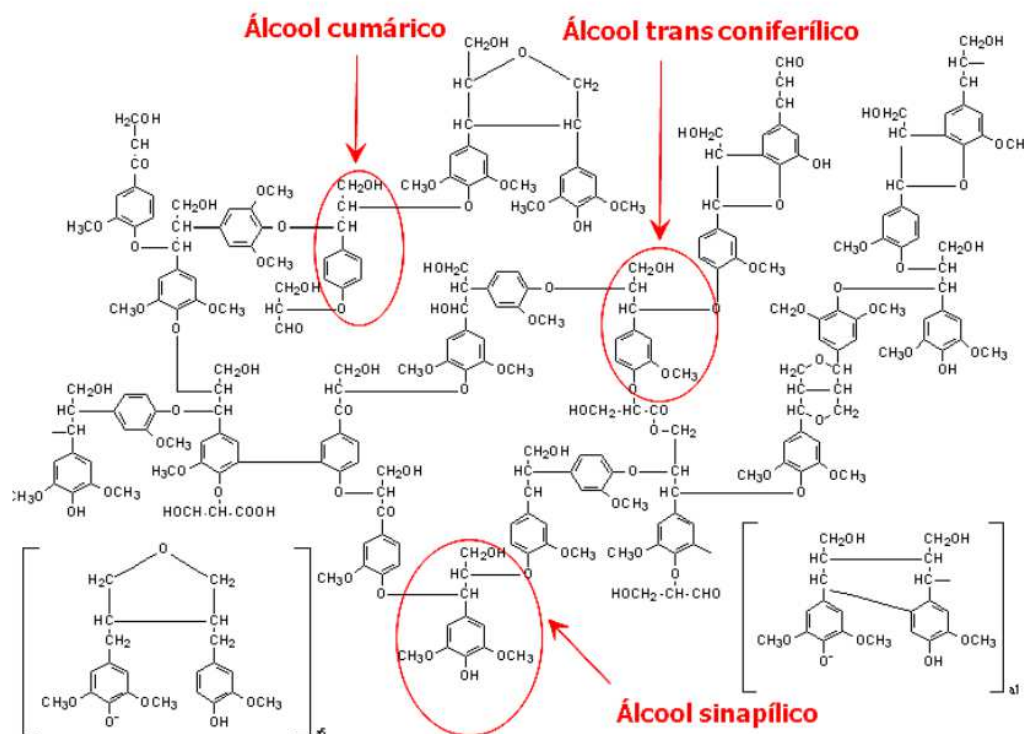
Figura 9. Tipos de monolignóis mais comumente encontrados como precursores da lignina. (1) álcool *p*-coumarílico, (2) álcool coniferílico e (3) álcool sinapílico



Fonte: Adaptado - GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2008.

A lignina é composta pela ligação de vários destes monolignóis, formando um polímero bastante complexo. Na **Figura 10** ilustra-se um exemplo de uma determinada lignina e suas ligações. As ligações destas unidades são de dois tipos: ligação éter através do oxigênio do grupo hidroxila do anel fenólico e ligações diretas C-C de condensação, sendo que as ligações do tipo éter são as que predominam (β -O-4 e α -O-4) (BOERJAN et al., 2003). Estas ligações permitem à lignina ter uma estrutura mais “aberta”, ao passo que as ligações C-C tornam a lignina mais condensada, já que aproximam mais os monômeros entre si. O número dessas ligações presentes na estrutura da lignina e o arranjo molecular, afetam a sua reatividade (OLIVEIRA, 2015).

Figura 10. Estrutura de um tipo de lignina

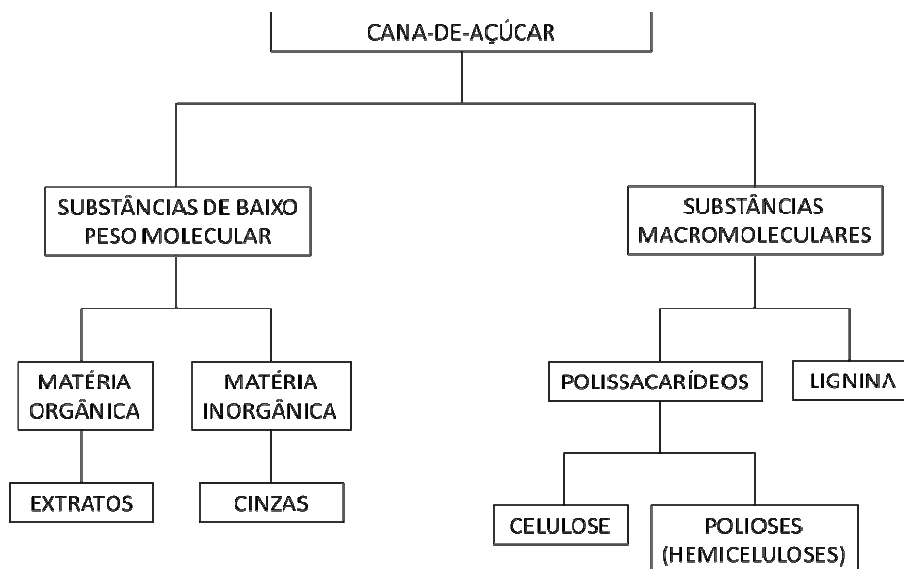


Fonte: AGUIAR, 2010.

Além dessa composição principal, outros compostos também podem ser extraídos do bagaço, como ácidos graxos, hidrocarbonetos, flavonoides, esteroides, etc (SOARES 2012).

Algumas substâncias podem se agregar à matriz lignocelulósica, e dificultar os processos analíticos de caracterização da composição química dessa biomassa (MARABEZI, 2009). A **Figura 11** mostra um fluxograma que representa as diversas substâncias que se agregam à matriz lignocelulósica.

Figura 11. Fluxograma genérico dos componentes químicos principais da biomassa da cana-de-açúcar



Fonte: adaptado - MOHAN et al., 2006.

2.1.3.1. Pré-tratamento dos materiais lignocelulósicos

Os materiais lignocelulósicos, devido à sua estrutura recalcitante, possuem uma grande barreira para o fracionamento (separação) dos componentes dessa biomassa (celulose, hemicelulose e lignina). O processo de hidrólise pode ser limitado devido à vários fatores como o grau de polimerização, umidade da biomassa, porosidade, cristalinidade da celulose, dentre outros (KIM et al., 2001).

Podem ser utilizados tratamentos químicos, físicos e/ou mecânicos para este pré-tratamento, a fim de separar ou remover componentes, alterando características estruturais, aumentando, assim, o acesso dos agentes de hidrólise à matriz lignocelulósica (ALVIRA et al., 2010).

De acordo com o material utilizado e a finalidade de utilização, existem diferentes tipos que pré-tratamentos que podem ser utilizados. No **Quadro 1** estão listados vários tipos de pré-tratamento.

Quadro 1: Principais métodos de pré-tratamento de materiais lignocelulósicos

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

Fonte: Adaptado – SADDLER et al., 1993; SÀNCHEZ; CARDONA, 2008.

Cada um dos pré-tratamentos apresenta um comportamento específico sobre o material lignocelulósico, podendo ou não ser eficaz sobre uma determinada fração (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009).

Os pré-tratamentos físicos que utilizam moinhos de bola ou martelo, visam a redução do tamanho de partícula, facilitando a ação de agentes hidrolíticos, pois

aumenta a área de contato superficial e em alguns casos, a redução pode ser tão eficiente causando a redução do grau de polimerização e cristalinidade da celulose (OGEDA; PETRI, 2010).

Os pré-tratamentos químicos podem utilizar ácidos, bases ou solventes orgânicos, além de mecanismos específicos para que seja possível ocorrer modificação estrutural química na parede celular (BRODEUR et al., 2011).

No caso dos pré-tratamentos com ácidos, encontra-se na literatura uma diversidade de ácidos que podem ser utilizados. O ácido sulfúrico (H_2SO_4) é o mais comumente encontrado nos trabalhos, porém, também podem ser utilizados o ácido clorídrico (HCl), ácido fosfórico (H_3PO_4) e ácido nítrico (HNO_3) (ADEL et al., 2010; GÁMEZ et al., 2006). De acordo com a biomassa utilizada, alguns fatores podem mudar a partir dos pré-estabelecidos, como concentração do ácido, temperatura, tempo de tratamento (HOWARD et al., 2003). O objetivo deste tipo de tratamento é o rompimento da estrutura lignocelulósica através da solubilização da hemicelulose (RABELO, 2010).

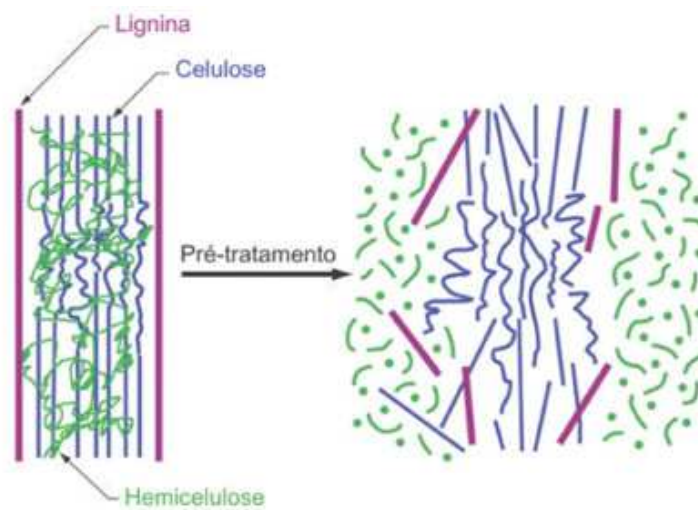
O pré-tratamento alcalino utiliza bases, como hidróxidos de sódio (NaOH), potássio (KOH), cálcio ($Ca(OH)_2$) e amônio (NH_4OH). Este tipo de tratamento provoca a degradação do éster e das cadeias glicosídicas, resultando na alteração da estrutura da lignina, descristalização da celulose e parcial da hemicelulose (BRODEUR et al., 2011).

Nos pré-tratamentos que utiliza solventes orgânicos, ocorre a deslignificação do material lignocelulósico, e a lignina e parte da hemicelulose são solubilizadas. Os solventes mais utilizados são metanol, etanol, propanol e acetona (SARKAR et al., 2012).

Existem muitos trabalhos atualmente voltados para pré-tratamentos utilizando métodos combinados (físico-químicos) como explosão à vapor, explosão com CO_2 e tratamento hidrotérmico, por exemplo (BRODEUR et al., 2011; PITARELO et al., 2012).

A **Figura 12** ilustra o efeito do pré-tratamento na quebra da estrutura da matéria lignocelulósica (BALAT, 2011).

Figura 12. Alterações estruturais do complexo celulose-hemicelulose-lignina determinadas pelo pré-tratamento



Fonte: (BALAT, 2011).

Existem vantagens e desvantagens em cada pré-tratamento, que devem ser levadas em consideração de acordo com a matriz lignocelulósica. No **Quadro 2** destacam-se as vantagens e desvantagens dos pré-tratamentos.

Quadro 2. Vantagens e desvantagens dos pré-tratamentos nas matrizes lignocelulósicas

Pré-tratamento	Vantagens	Desvantagens
Alcalino	Eficiente remoção da lignina	Alto custo de catalisadores alcalinos
	Baixa formação de inibidores	Alteração na estrutura da lignina
Ácido	Rendimento elevado no teor de glicose	Alto custo dos ácidos e precisa ser recuperado
	Solubiliza hemiceluloses	Alto custo de equipamentos resistentes à corrosão Formação de inibidores
Solventes Orgânicos	Hidrólise da lignina e hemicelulose	Alto custo dos solventes
	Habilidade para dissolver cargas elevadas de diferentes biomassas Condições suaves de processo (baixa temperatura)	Necessita de recuperação e reciclagem do solvente
Vapor	Custo efetivo	Degradação parcial da hemicelulose
	Transformação da lignina e solubilização da hemicelulose	Necessária catálise ácida para que o processo seja eficiente em biomassa rica em lignina
	Rendimento elevado no teor de glicose e hemicelulose em duas etapas do processo	Geração de produtos tóxicos
Hidrotérmico	Separação de hemicelulose quase pura da matéria-prima	Alta energia/entrada de água
	Não precisa de catalisador Hidrólise da hemicelulose	Resíduo sólido necessita ser tratado (celulose/lignina)
AFEX	Mais efetivo em biomassa com baixo teor de lignina	Necessário reciclagem da amônia
	Celulose fica mais acessível	Diminui a eficiência com o aumento do teor de lignina
	Causa inatividade entre lignina e enzimas Baixa formação de inibidores	Altera a estrutura da lignina Alto custo da amônia
Amônia aquosa	Remove a maior parte da lignina	Alto custo de energia e carga líquida
	Alta concentração de celulose após pré-tratamento Materias herbáceas são bastante afetados	
Fluido Supercrítico	Baixa degradação de açúcares	Requer pressão elevada
	Custo efetivo Aumento da área de acesso da celulose	Linina e hemicelulose não são afetadas

Fonte: Adaptado: BRODEUR, 2011.

2.1.4. Isolamento da Lignina

Embora existam diferentes maneiras de obtenção da lignina, o isolamento dela pode ser dificultado, principalmente devido a algumas reações de condensação e oxidação que normalmente ocorrem durante o processo (PILÓ-VELOSO et al., 1993). Devido a essas reações, pode-se afirmar que todos os processos de extração da lignina vegetal sofrem alguma modificação estrutural, que afeta suas propriedades físicas (PASQUINI et al., 2002). Atualmente, não existe um método bem estabelecido que consiga isolar a lignina em sua forma nativa, o que dificulta a determinação de sua estrutura (JOHN; THOMAS, 2008; CHAKAR; RAGAUSKAS, 2004).

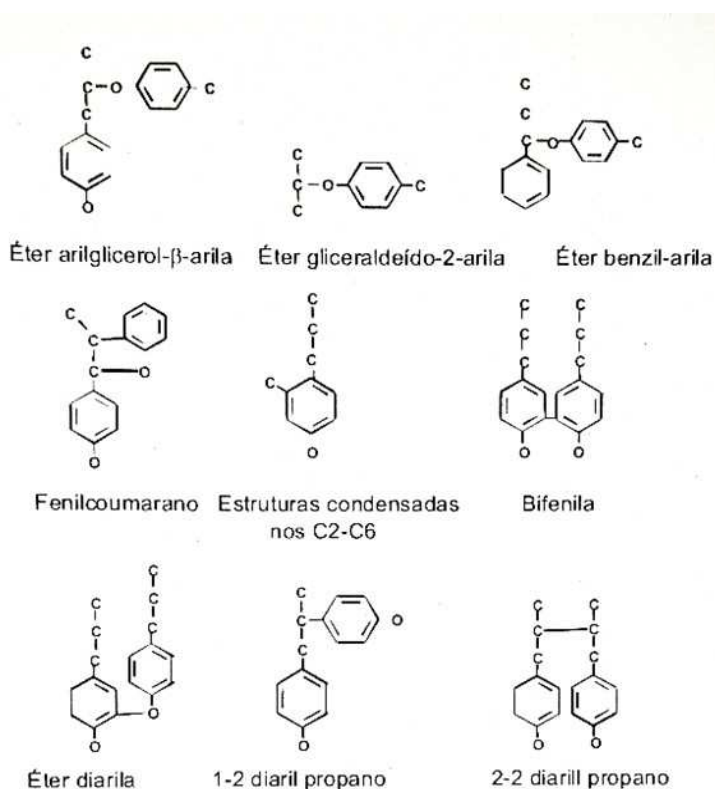
Existem vários métodos para obter a lignina. O tipo mais utilizado de obtenção da lignina com poucas modificações é o isolamento, que consiste em três métodos básicos: lignina como resíduo, como derivado ou como extrativo (SALIBA et al., 2001).

O método Klason (THEANDER; WESTERLUND, 1986) pode ser utilizado para obtenção da lignina pelo isolamento como resíduo, utilizando uma hidrólise ácida, onde os polissacarídeos são removidos e a lignina é liberada como um resíduo. No isolamento como derivado, são liberados produtos solúveis durante o tratamento com determinados reagentes, e estes produtos são separados ao final da reação. Já no processo como extrativo, são utilizados solventes orgânicos para obtenção da lignina que pode ser caracterizada em três classes: lignina nativa, lignina de madeira moída ou a liberada enzimaticamente, sendo que a lignina de madeira moída é uma das mais estudadas, uma vez que a lignina sofre pequenas modificações na sua estrutura molecular, mantendo algumas características da estrutura inicial presente no material. Para este processo, o material vegetal é triturado e é adicionado uma solução dioxano/água (9:1) ou acetona/água (9:1), obtendo a lignina (FENGEL; WEGENER, 1984).

Independente do método utilizado para extrair a lignina dos materiais celulósicos, sempre acontece uma degradação progressiva da estrutura polimérica à fragmentos de menor massa molar. Na indústria de papel os processos químicos mais utilizados são Kraft e sulfito. Ao passo que o processo com soda vem sendo bastante utilizado em resíduos da agroindústria, como o bagaço por exemplo (DOHERTY et al., 2011).

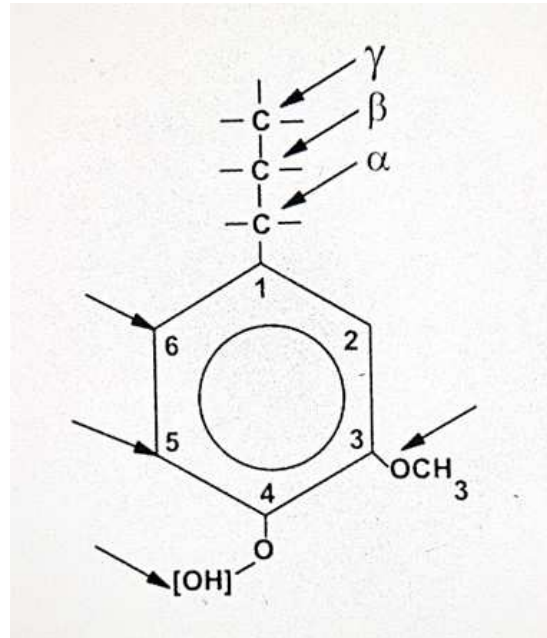
Os resultados de degradação da lignina, geram grupos funcionais, ilustrados na **Figura 13**. Vale ressaltar que mais de dois terços das unidades de fenilpropano da lignina são unidas por ligações éter e o restante por ligações C-C. Os principais sítios ativos de reação das unidades de fenilpropano estão ilustrados na **Figura 14** (QUÍMICA DA MADEIRA, 2016).

Figura 13. Principais subestruturas da lignina



Fonte: QUÍMICA DA MADEIRA, 2016.

Figura 14. Principais sítios de reação em unidades de fenilpropano



Fonte: QUÍMICA DA MADEIRA, 2016.

Os principais métodos existentes na literatura para o isolamento da lignina estão listados no **Quadro 3**. Antes de isolar a lignina, os extrativos devem ser removidos da amostra afim de evitar reações de condensação com a lignina durante o processo.

Quadro 3. Métodos de isolamento de lignina e os preparos resultantes

CONCEITO	TRATAMENTO	PREPARO
Lignina como resíduo		
Hidrólise ácida dos polissacarídeos	H ₂ SO ₄	Lignina Klason
	H ₂ SO ₄ /HBr	Lignina Runkel
	HCl	Lignina Willstatter
	HCl/ H ₂ SO ₄	Lignina Halse
	HF	Lignina de ácido fluorídrico
	CF ₃ COOH	Lignina de ácido trifluoroacético
Oxidação dos polissacarídeos	Na ₂ H ₂ O ₆	Lignina Periodato
Hidrólise/dissolução dos polissacarídeos	NaOH/ H ₂ SO ₄ /Cu(NH ₃) ₄ (OH) ₂	Lignina cuoxam
		Lignina cuproxam
		Lignina cupramoniaca
Lignina por dissolução		
Nenhuma reação entre a lignina e o solvente	Extração por álcool	Lignina Brauns (lignina nativa)
	Moagem em moinho vibratório - extração em dioxano/H ₂ O	Lignina Bjorkman/Lignina de madeira moída (MWL)
	Moagem em moinho de bolas - extração - dissolução em H ₂ O - NaSCNC ₆ H ₅ CH ₂ OH - DMF	Lignina de madeira moída em moinho de bolas (BMWL)
	Tratamento por fungos de podridão marrom	Lignina liberada enzimaticamente (ELL, EIL)
	Moagem, tratamento enzimático - extração em solvente	Lignina de enzimas celulolíticas (CEL)
Lignina Organossolv		
Reação entre a lignina e o solvente	Álcool/HCl	Lignina alcoólica
	Dioxano/HCl	Lignina de acidólise/dioxano
	CH ₃ COOH/MgCl ₂	Lignina de ácido acético
	HSCH ₂ COOH/HCl	Lignina de ácido tioglicólico
	Fenol/HCl	Lignina fenólica
	Hidrogenação suave	Lignina de hidrogenólise
	Hidrogenação hidróprótica	Lignina hidróprótica
Derivados de reagentes inorgânicos		
Geralmente processos de polpação	Sulfito/bissulfito	Lignossulfonados
	NaOH	Lignina alcalina
	Na ₂ S/NaSH	Tiolignina
	NaOH/Na ₂ S	Lignina Kraft/sulfato

Fonte: QUÍMICA DA MADEIRA, 2016.

Os métodos desenvolvidos para extração da lignina foram validados para madeira e quando aplicados em bagaço da cana-de-açúcar, não apresentam os melhores resultados. Na **Tabela 1** estão listados alguns dados da literatura com relação aos teores de ligninas obtidos da cana-de-açúcar.

Tabela 1. Valores de lignina no bagaço da cana-de-açúcar

	FIBRA	MEDULA	BAGAÇO INTEGRAL
LIGNINA (%)	17,7	16,1	-
	-	-	25,3
	-	-	23,8
	-	-	18,1
	-	-	18,6
	20,8	18,9	-
	-	-	24,6
	-	-	18,9
	-	-	24,5
	-	-	18,5
	-	-	13,0

Fonte: Adaptado – MARABEZI, 2009.

2.1.4.1. Método Organossolv utilizando dioxano e ácido clorídrico - Método Pepper

Este método consiste em extrair a lignina utilizando uma solução de dioxano e ácido clorídrico aquoso em sistema de aquecimento com refluxo. Neste método há modificações na estrutura da lignina (PEPPER et al., 1959), porém, atualmente é considerado do método de extração em que a lignina obtida se assemelha mais à lignina de origem (FUKUSHIMA; HATFIELD, 2001).

Devido a utilização de solvente orgânico (dioxano), este método é considerado um método Organossolv.

A utilização de ácido clorídrico favorece a solubilização da lignina.

A estrutura, bem como as reações envolvidas não são bem definidas ainda. O que se encontra na literatura são possíveis hidrólises com formação de grupos fenólicos, metoxílicos, carboxílicos e hidroxílicos (BOERIU et al., 2004).

2.1.4.2. Método Organossolv com Etanol

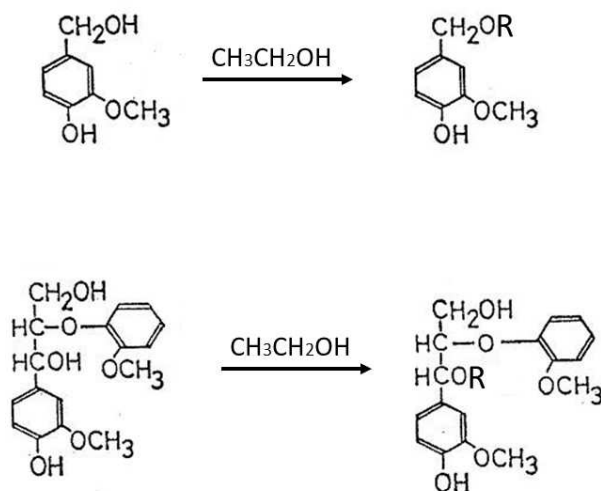
Outro solvente que pode ser utilizado no Método Organossolv é o etanol. A este solvente é atribuída elevada razão de deslignificação, baixo custo de aquisição (KLEINERT, 1974). O conteúdo da lignina residual é facilmente removido através da utilização de bases (SARKANEN, 1990), processo pelo qual a lignina é solubilizada (ZHANG et al., 2007).

No método de extração Organossolv utilizando etanol, o bagaço de cana-de-açúcar é levado a um reator de Paar com etanol a 190°C. A lignina é solubilizada com NaOH e posteriormente precipitada utilizando ácido sulfúrico (MOUSAVIOUN; DOHERTY, 2010).

Neste processo de deslignificação, ocorrem hidrólises de ligações do tipo éter da lignina (McDONOUGH, 1993).

Na **Figura 15** estão representadas possíveis reações que podem acontecer neste processo com etanol.

Figura 15. Possíveis reações da lignina com etanol



Fonte: Adaptado – MAMBRIM, 1989.

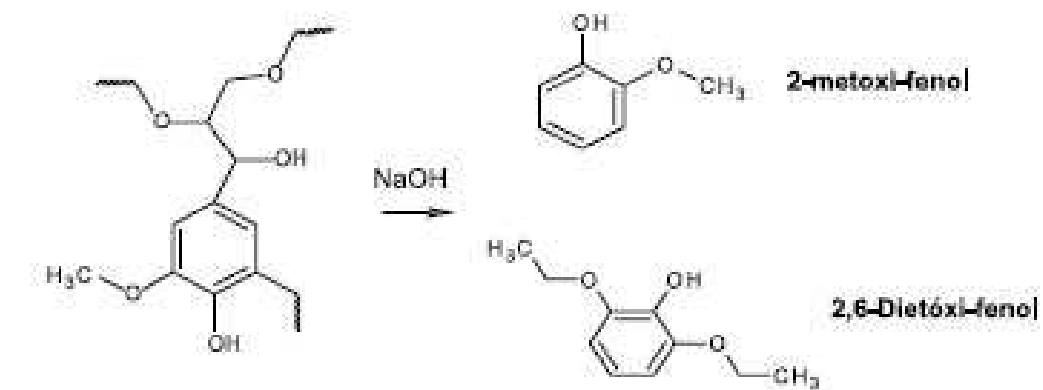
2.1.4.3. Método Alcali

O método de extração Alcali, consiste em extrair a lignina utilizando hidróxido de sódio. Este método é também conhecido e bastante utilizado para polpação nas fábricas de papel e celulose (ZHU; CHAI, 1998).

O bagaço com o NaOH é levado a um reator Paar a 170°C. É obtido um licor negro. A lignina é então precipitada com ácido sulfúrico (MOUSAVIOUN; DOHERTY, 2010).

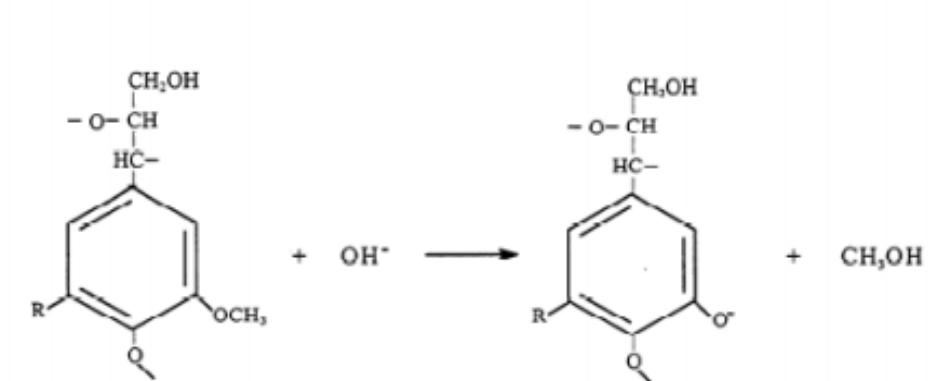
Durante esse processo, pode ocorrer a quebra nas ligações de éter entre as unidades de fenilpropano, formando grupos fenólicos responsáveis por sua solubilização, conforme **Figura 16** (ALBINANTE et al., 2013). A altas temperaturas, pode ocorrer também a desmetilação da lignina, conforme **Figura 17** (ZHU et al., 1999).

Figura 16. Hidrólise alcalina da lignina



Fonte: ALBINANTE et al., 2013.

Figura 17. Clivagem dos grupos metoxílicos da lignina pelos íons hidróxidos (OH⁻) durante o processo Álcali

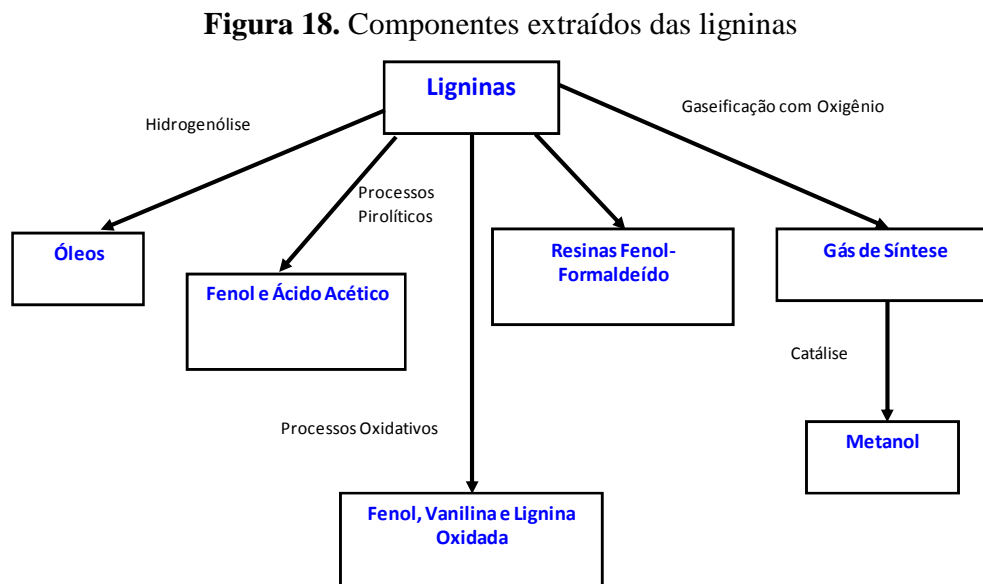


Fonte: ZHU et al., 1999.

2.1.5. Principais aplicações da lignina

Devido à estrutura da lignina ser rica em compostos aromáticos, muitas aplicações podem ser desenvolvidas, uma vez que ela não apenas fornece benzeno (normalmente derivado do petróleo) como também outros derivados que podem ser utilizados como insumos nas indústrias químicas, podendo-se destacar algumas delas, como a produção de fenol, ácido acético e vanilina, obtenção de óleos com características semelhantes ao petróleo, produção de resinas fenol-formaldeído, dispersantes, emulsificantes, sequestrantes de metais, adesivos, aglomerantes, obtenção de gás de síntese utilizado na produção de metanol (SCHUCHARDT et al., 2001).

Na **Figura 18** estão alguns dos principais componentes obtidos a partir das ligninas.



Fonte: Adaptado - SCHUCHARDT et al., 2001.

A lignina possui um elevado teor energético (KLEPPE, 1970) e vem sendo utilizada também nas próprias caldeiras das usinas. Lima (2011) estudou o poder

calorífico das ligninas de algumas variedades de cana-de-açúcar do noroeste do estado de São Paulo e verificou que dependendo da variedade, o poder calorífico pode variar, bem como a quantidade de lignina. Ernesto (2009), estudou o poder calorífico das variedades de cana também no noroeste paulista e evidenciou que as ligninas presentes nos bagaços são as responsáveis pelo maior potencial energético gerado durante a queima nas caldeiras das usinas. Porém, devido à função estrutural e energética da lignina, outros usos vêm sendo pesquisados para que possa haver maior agregação de valor a essa matriz.

Além da produção de vanilina, fenol e outros componentes, existem muitos estudos com a utilização da lignina em misturas com polímeros, visando a melhora das propriedades desses polímeros, tornando-os biodegradáveis, melhorando as propriedades mecânicas, reduzindo o custo (LORA; GLASSER, 2002).

Carvalho e Frollini (1999) substituíram 25 % da massa de fenol por lignina do bagaço da cana-de-açúcar em espumas fenólicas (polímeros divididos em duas fases, uma sólida – plástico, e outra gasosa). Obteve uma espuma formada por lignina-fenol-formaldeído com propriedade estrutural e características de isolamento térmico, constatando também, que a espuma formada pela adição de lignina apresentou propriedades mecânicas superiores em comparação com a espuma fenólica convencional.

No trabalho de Gregorová et al. (2005), foram adicionadas quantidades variadas de lignina em matrizes de PP. Constatou-se que com o aumento da quantidade de lignina adicionada, algumas propriedades como estabilidade térmica e fatores de proteção estrutural melhoraram.

As ligninas vêm sendo também aplicadas para produção de fibra de carbono (BRAUN et al., 2005). Ainda há pouca informação sobre este assunto, principalmente com relação à lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar, e muitas propriedades das fibras de carbono produzidas ainda estão em estudo. Lin et al. (2012) estudou os efeitos dos tratamentos térmicos e da termoestabilização para formação da fibra de

carbono, comparando com as propriedades mecânicas adquiridas pelas fibras e constatou a viabilidade do emprego da lignina na produção de fibra de carbono.

A gama de trabalhos com a utilização da matéria-prima lignina é bastante ampla e a tendência é aumentar, devido à disponibilidade da biomassa gerada nas usinas e a necessidade do aproveitamento desse material.

2.2. Métodos de caracterização

2.2.1. Análise Térmica

Através da análise térmica de um material é possível saber quais são os produtos voláteis e os resíduos gerados. É realizada uma medida de uma determinada propriedade física de uma substância em função do tempo ou da temperatura quando a amostra é submetida a um programa controlado de temperatura (IONASHIRO; GIOLITO, 1980). Com esses conhecimentos, podem-se desenvolver melhorias em processos como moldagem, transporte, conservação.

As técnicas mais utilizadas são Termogravimetria Derivada (TG, DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), entre outras, que permitem conseguir informações referentes à variação de massa, estabilidade térmica, umidade livre e de ligação, pureza, pontos de fusão e ebulição, calores específicos e de transição, diagramas de fase, cinética da reação, estudos de catalisadores, transições vítreas, etc (LIPTAY, 1989).

2.2.2. Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os comprimentos de onda da radiação infravermelho (IV) estão situados entre a região do visível e microondas. Entre 4000 e 400 cm^{-1} encontram-se a porção de maior utilidade para o estudo de moléculas orgânicas (SALIBA et al., 2001). Quando

a radiação IV interagem com a amostra, gera sinais que podem ser observados em um espectro. Determinadas ligações de grupos de átomos dão origem à bandas, que sempre ocorrem em frequências similares, mesmo que em moléculas diferentes. Com isso, é possível prever informações estruturais das moléculas por comparação do espectro com tabelas (SILVERSTEIN; BASSLER, 1994).

É muito comum utilizar a espectroscopia no infravermelho para caracterizar a constituição de uma cadeia polimérica, uma vez que essa análise permite determinar grupos funcionais e ligações (SALIBA et al., 2001; NADA et al., 1998).

Pelo fato da lignina ser um material amorfo e com estrutura química bastante complexa e variável, as atribuições dos picos de absorção IV não devem ser feitas a partir de um simples espectro, mas também deve-se comparar os espectros de alguns de seus derivados e de compostos-modelo (TAI et al., 1990).

2.2.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Na técnica de análise de espectroscopia de RMN as amostras são submetidas a campos magnéticos fortes e são irradiadas por radiofrequências com valores que dependem do núcleo do átomo estudado. O espectro de RMN dá uma ideia das vizinhanças e dos arranjos relativos dos átomos (MARABEZI, 2009).

A análise de RMN tem sido muito utilizada nas caracterizações de ligninas, fornecendo informações estruturais detalhadas destes compostos (HIMMELSBACH et al., 1983).

Para ligninas, os núcleos mais utilizados são de C^{13} e H^1 . As principais diferenças entre os dois espectros são normalmente ocasionadas por alguns motivos: o núcleo C^{13} apresenta um campo de absorção aproximadamente 20 vezes maior do que o núcleo H^1 e isso faz com que o espectro do próton se estenda sobre 10 ppm enquanto o do C^{13} sobre 200 ppm; os núcleos C^{13} apresentam um tempo de relaxação spin-spin maior do que o H^1 , com isso as larguras das linhas são menores para os espectros de C^{13} ; como os átomos de carbono formam o esqueleto da

molécula, e os prótons aparecem na periferia, os sinais de C^{13} dependem mais das vizinhanças e do padrão de substituição do que os sinais de prótons. Por esses motivos, um espectro de C^{13} possui mais sinais com mais informações estruturais do que o de H^1 (HIMMELSBACH et al., 1983).

No espectro de H^1 encontram-se quatro áreas largas de absorção. No campo mais baixo aparece um sinal para os hidrogênios aromáticos e olefínicos. Próximo de 4 ppm, pode haver um segundo sinal para prótons metoxílicos. Em 2,0 e 2,2 ppm, podem ocorrer dois sinais para os prótons acetilas fenólicos e alcoólicos. Já no espectro de C^{13} , pode haver uma divisão de três áreas principais. A primeira de 200 a 165 ppm, cobrindo os átomos de carbono dos grupos carbonila. A segunda, de 165 a 100 ppm, devido à presença de átomos de carbono aromáticos e olefínicos. E a terceira, de 100 a 50 ppm, ocasionada pelos átomos de carbono alifáticos (JUNG, HIMMELSBACH, 1989).

Utilizando padrões e comparações com outras técnicas, é possível identificar os grupos das moléculas de lignina e até mesmo prever sua estrutura.

2.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (MEV - FEG)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) pode fornecer informações sobre a morfologia e as características microestruturais de amostras sólidas, com uma resolução da ordem de 2 a 5 nm para instrumentos comerciais e 1 nm para equipamentos de pesquisa (NAGATANI et al., 1987), como no caso do MEV-FEG.

É uma técnica que utiliza um microscópio que produz imagens através de feixes focalizados de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície de uma amostra. Os elétrons interagem com os elétrons da amostra e transmitem o sinal do detector a uma tela catódica sincronizada com o feixe incidente. A energia dos elétrons emitidos pode ser comunicada a uma nova partícula carregada através de um campo elétrico acelerador, sob uma voltagem alta (de 1 a 50 kV) (DE BROGLIE,

1925). Devido às suas cargas, os elétrons podem então ser focalizados por campos eletromagnéticos, formando as imagens. A profundidade de detecção depende da energia com que as partículas atingem o detector, ou são capturadas pelo mesmo. As amostras podem emitir diferentes sinais, dentro os quais, os mais utilizados para obtenção da imagem são os que se originam dos elétrons secundários e/ou retroespalhados.

Os elétrons secundários são resultantes de uma interação do feixe eletrônico com a amostra e são de baixa energia, formando imagens de alta resolução (GOLDSTEIN et al., 1992).

Já os elétrons retroespalhados, possuem uma maior energia, podendo chegar até o valor da energia do elétron primário, sendo que estes são aqueles que sofreram espalhamento elástico e que formam a maior parte do sinal emitido. Por serem resultantes de uma simples colisão elástica, se somente eles forem captados, haverá pouca informação de profundidade contida nas imagens comparadas com a profundidade de penetração do feixe (NAGATANI et al., 1987).

O FEG (canhão de emissão de campo) proporciona uma corrente entre 100 a 1000 vezes mais intensa para um diâmetro de feixe muito menor e necessita de um vácuo muito grande. O campo atinge valores de 10 V/nm, fazendo com que a barreira potencial abaixe e se estreite, permitindo um tunelamento de elétrons, ou seja, a emissão de campo cria um forte campo elétrico e puxa os elétrons mais distantes nos átomos, melhorando a resolução das imagens geradas (TSCHIPTSCHIN, 2015).

Como o feixe eletrônico deve interagir com a amostra, é necessário que estas sejam condutoras. Caso não sejam, é possível torná-las através de evaporação ou deposição de íons. O recobrimento das amostras pode ainda servir apenas para melhorar o nível de emissão de elétrons, uma vez que emitem mais elétrons que o material da amostra (GOLDSTEIN et al., 1992).

O recobrimento mais utilizado é o feito por deposição de íons metálicos de ouro, liga de ouro-paládio ou platina. No recobrimento por evaporação, normalmente

é utilizado o carbono, que é utilizado quando os átomos de ouro não têm cobertura efetiva (GOLDSTEIN et al., 1992).

3. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi extrair a lignina do bagaço de cana-de-açúcar de várias espécies, de usina do Noroeste do estado de São Paulo através de três métodos diferentes: Método Organossolv (Pepper), Método Álcali (extração com NaOH) e Método de Organossolv utilizando Etanol, e avaliar as principais alterações estruturais, morfológicas e térmicas das ligninas isoladas em cada método, comparando os resultados obtidos com dados da literatura.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Material de trabalho

Bagaço de cana-de-açúcar, fornecido pela Destilaria Vale do Rio Turvo, situada na Rodovia Vicinal Gadbyn Mefle – s/n, em Onda Verde/SP, de variedades misturadas da cana (SP84-2025, RB86-7515, RB85-5536, SP81-3250, SP83-2847 e SP84-1431).

4.2. Coleta de amostras

As amostras de bagaço de cana-de-açúcar foram coletadas originalmente da forma em que fica exposto na usina, com variedades diferentes misturadas (SP84-2025, RB86-7515, RB85-5536, SP81-3250, SP83-2847 e SP84-1431). O bagaço já

havia sido desfibrado, após a extração do caldo na própria destilaria. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos, para posterior utilização.

4.3. Método de Extração da Lignina Pepper (Organossolv com dioxano e HCl) – Lig Organos

Para extração da lignina pelo método Organossolv Pepper, um pré-tratamento foi realizado na fibra, com o objetivo de deixar a fibra aberta para melhor interação com os solventes utilizados na extração, além da remoção de sólidos solúveis (principalmente açúcares) e fração lipídica.

Remoção dos Sólidos Solúveis:

Foram pesados aproximadamente 20 g de bagaço de cana, previamente seco em estufa a 60 °C por 24h. A amostra foi levada a um extrator Soxhlet com 400 mL de água. O sistema foi mantido sob refluxo e no intervalo de 2 em 2 horas, foram realizados testes, através do Método Fehling (LANE; EYNON, 1934) para verificação da presença/ausência de açúcares.

Este método tem como base a titulação do açúcar redutor com um reagente de cobre complexado com tartarato, em meio alcalino e aquecido, onde há formação de óxido cuproso e de ácido do açúcar. O óxido cuproso é insolúvel e possui uma coloração vermelha. Quando ele precipita, indica a presença de açúcares.

Transcorrido o tempo de 10 horas a extração dos sólidos foi então finalizada.

O bagaço residual foi seco em estufa a 60 °C por 24 horas.

Remoção da fração lipídica:

O bagaço residual seco foi levado novamente ao extrator Soxhlet, com uma mistura contendo 200 mL de clorofórmio e 100 mL de metanol, para remoção dos lipídeos. O sistema foi mantido sob refluxo por 4 horas. Após a extração a amostra foi levada a estufa por 6 horas a 60 °C.

Extração da Lignina:

O resíduo sólido livre de sólidos solúveis e lipídeos, foi colocado em um balão de fundo redondo de 250 mL. Foi adicionada uma solução composta por 20 mL de HCl 2 mol L⁻¹ e 180 mL de dioxano. O sistema foi mantido sob refluxo por 40 minutos. Transcorrido este tempo, foi realizada uma filtração em papel de filtro quantitativo. Ao filtrado, adicionou-se aproximadamente 5 g de bicarbonato de sódio para neutralização, e filtrou-se em papel de filtro Whatman 41. A solução foi levada a um evaporador rotativo até que seu volume fosse reduzido a cerca de 10 mL. Ao extrato adicionou-se 400 mL de água desmineralizada e 5 g de sulfato de sódio anidro. Foi realizado um aquecimento a 60 °C até total precipitação da lignina. A lignina foi lavada e centrifugada para separação da fase líquida. Como o sulfato é um interferente na Análise Gravimétrica, foi realizado um teste no sobrenadante com BaCl₂ após as lavagens para constatar a ausência deste íon. Após o isolamento da lignina, a mesma foi seca em estufa a 60 °C, para posterior caracterização.

4.4. Extração da Lignina pelo Método Organossolv com Etanol - Lig EtOH

Foi realizado um pré-tratamento no bagaço para abertura das fibras e remoção dos açúcares, utilizando o método do digestor (CTC, 2005). O bagaço foi levado a um digestor de cana, **Figura 19**. Foram pesados 500 g de bagaço de cana e adicionados 1000 mL de água desmineralizada. O sistema foi acionado por 15 minutos. Transcorrido este tempo, resfriou-se à temperatura ambiente. Foi feita uma filtração utilizando um funil de tela de com malha de 0,5 mm. Os açúcares ficaram no filtrado. O bagaço foi lavado com água para garantir a remoção do açúcar que ainda poderia estar impregnado, e levado a uma estufa a 60°C por 24h.

Figura 19. Digestor de bagaço de cana-de-açúcar



Fonte: Marconi, 2015.

Para extrair a lignina pelo método Organossolv com Etanol, foi utilizado um extrator baseado em um reator de Paar, projetado, desenvolvido e construído pela equipe do laboratório de Eletroquímica e Química Analítica (LSQA) do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, (IBILCE / UNESP) campus São José do Rio Preto – SP, ilustrado na **Figura 20**. Ele é composto por 3 copos de teflon com tampa do mesmo material, que se encaixam dentro de tubos de aço inoxidável com sistema de vedação e fechamento próprios para suportar uma pressão elevada devido à alta temperatura a que foi submetido o processo de extração.

Figura 20. Reator desenvolvido para extração da lignina



Fonte: Elaborada pelo autor.

Em cada copo de teflon foram pesadas massas de aproximadamente 15 g de bagaço previamente digerido e seco em estufa. Foi adicionado em cada copo de teflon 150 mL de etanol 50 %. O reator foi devidamente fechado e levado a uma mufla a 190 °C por 90 minutos. Após resfriamento do sistema à temperatura ambiente, o reator foi aberto e a mistura foi colocada em um béquer. A lignina foi solubilizada com NaOH 0,1 mol L⁻¹. A mistura foi filtrada em sistema de filtração à vácuo. Ao filtrado foi adicionado H₂SO₄ diluído até pH 3,0. A suspensão foi levada a um banho Maria a 65 °C com sistema de agitação por 45 minutos. Decorrido o tempo, a lignina precipitada foi separada da fase líquida e ácida através de centrifugação. A lignina foi lavada algumas vezes e centrifugada até desaparecimento da espuma e seca em estufa a 60 °C, para posteriores análises de caracterização.

4.5. Extração da Lignina pelo Método Álcali – Lig NaOH

Antes da extração da lignina, foi realizado o mesmo pré-tratamento do Método Organossolv com Etanol.

Para o processo de extração, foi utilizado o reator mostrado na **Figura 20**.

Dentro de cada copo de teflon foram pesadas massas de aproximadamente 15 g de bagaço previamente tratado e seco em estufa. Foi adicionado 150 mL de NaOH 1,0 mol L⁻¹. Os copos de teflon foram levados ao reator de inox que foi fechado e colocado em uma mufla a 170 °C por 90 minutos. Após o resfriamento, o reator foi aberto e a mistura (licor negro mais resíduo sólido) foi filtrada em sistema de filtração à vácuo. Ao filtrado foi adicionado H₂SO₄ diluído até pH 5,5 para início da precipitação da lignina. A suspensão foi mantida em agitação por 15 minutos. Foi adicionado H₂SO₄ diluído até pH 3,0. A suspensão foi levada a um banho Maria a 65 °C com sistema de agitação por 45 minutos. Decorrido o tempo, a lignina precipitada foi separada da fase líquida e ácida através de centrifugação. A lignina foi lavada algumas vezes e centrifugada até desaparecimento da espuma e seca em estufa a 60 °C.

4.6. Análise Térmica

Após as extrações, as ligninas obtidas foram enviadas para análise de TG/DTG/DTA. A massa empregada foi de 9-10 mg para as três amostras de lignina obtidas pelos diferentes métodos. Foi utilizado atmosfera de ar sintético, com vazão de 50 mL min⁻¹ e rampa de 20 °C min⁻¹ no intervalo de 30 a 1000 °C.

Essa análise foi realizada a fim de avaliar as temperaturas de perda de massa e identificar o comportamento térmico de cada uma das três amostras de lignina, comparando os resultados e verificando semelhanças/diferenças entre elas e também com as informações encontradas nas literaturas.

O equipamento utilizado para obtenção das curvas foi o TG-DSC STA409PC, NETZSCH, da USP São Paulo.

4.7. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras de lignina obtidas pelos diferentes métodos de extração foram submetidas a análises de FTIR. O objetivo desta análise foi verificar os grupos constituintes na cadeia polimérica das ligninas, permitindo identificar tipos de ligações e grupos funcionais, assim podendo avaliar as principais semelhanças e diferenças entre cada lignina de cada método de extração.

As ligninas foram analisadas no Espectrofotômetro FTIR-ATR (Perkin-Elmer), disponível no Laboratório de Sucroquímica e Química Analítica (LSQA) do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, (IBILCE / UNESP) campus São José do Rio Preto – SP. A região utilizada para análise foi de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

4.8. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Essa análise teve como objetivo identificar nas amostras de lignina, a presença de grupos carbônicos que são característicos das ligninas encontradas na literatura.

Foi utilizado o espectrômetro Bruker Avance III HD 600, com núcleos de ^1H e ^{13}C , disponível no Laboratório II de Ressonância Magnética Nuclear, no Instituto de Química da UNESP - Araraquara.

A amostra foi completamente dissolvida em Dimetilsulfóxido Hexadeuterado (DMSO- d_6) e posteriormente submetida às análises.

4.9. Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (MEV-FEG)

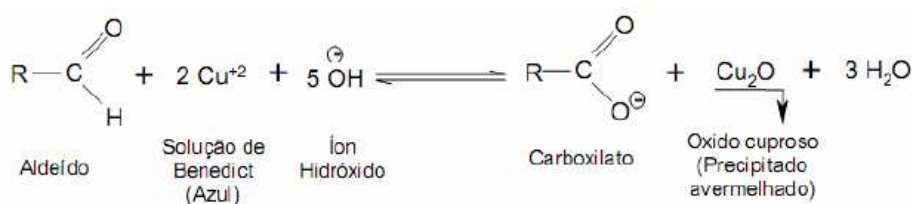
Para avaliar a morfologia microestrutural das ligninas, as mesmas foram submetidas à análise de MEV- FEG, com baixa aceleração de voltagem. O Equipamento utilizado foi o Microscópio de Varredura de Alta Resolução “JEOL”, modelo 7500F, disponível no LMA no Instituto de Química da UNESP-Araraquara.

Como a lignina possui baixa condução, foi necessário fazer o recobrimento da amostra com ouro, para poder observar as estruturas no microscópio.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram realizadas as extrações da lignina do bagaço da cana-de-açúcar pelos três métodos de extração: Método Organossolv com dioxano e HCl (Pepper), Método Organossolv com etanol e Método Álcali, obtendo as ligninas Lig Organos, Lig EtOH e Lig NaOH, respectivamente.

Durante o pré-tratamento do bagaço no Método Pepper, para retirada dos açúcares, foram realizados os testes de Fehling a cada duas horas para comprovar a remoção dos açúcares. A titulação dos açúcares redutores com reagente de cobre complexado com tartarato em meio alcalino, resultou em um precipitado vermelho, indicando a presença de açúcares. Após 10 horas de extração, não se observou mais a presença deste precipitado durante a titulação, finalizando, portanto, o processo de extração de açúcares. A reação de precipitação está representada abaixo.



Para cada método de extração foram pesadas quantidades de bagaço e calculados os rendimentos de lignina em relação à quantidade total do bagaço em cada extração, conforme **Tabela 2**.

Tabela 2. Dados referentes às massas de bagaço e lignina

	Mass Bagaço (g)	Massa Lignina (g)	Rendimento (%)	Desvio Padrão (%)
Lig Organos	35,510	6,734	18,964	1,23
Lig EtOH	47,192	4,846	10,269	7,69
Lig NaOH	46,357	3,324	7,170	6,45

O menor rendimento foi da Lig NaOH, de aproximadamente 7 %. O rendimento da Lig EtOH também foi abaixo do esperado, sendo de aproximadamente 10 %. O maior rendimento foi o da Lig Oganos, de aproximadamente 19%. De acordo com a literatura (MARABEZI; 2009), a quantidade de lignina encontrada em variedades de bagaço de cana pode variar de 13 a 25 %. Isso significa que os métodos Álcali e Organosolv com Etanol não foram tão eficientes na extração da lignina quanto se esperava, ou houve perda de lignina em alguma etapa do processo.

5.1. Análise Térmica (TG/DTG/DTA)

As curvas (TG/DTG) obtidas das ligninas extraídas pelos três métodos estão apresentadas nas **Figuras 21-23**. Observa-se uma perda de massa de 30 a 158 °C nas amostras Lig Organos e Lig EtOH, e de 30 a 176 °C para Lig NaOH, que são referentes a eliminação dos voláteis (SINGH et al, 2005). Para tentar explicar essa diferença entre os resultados obtidos na análise térmica da Lig NaOH e as outras duas ligninas, foi realizada uma comparação com os resultados das análises de RMN e FTIR, cujos dados levantados mostraram que a Lig NaOH sofreu uma maior fragmentação do que as outras duas ligninas obtidas pelos outros processos de extração. Com isso, compostos com menores massas moleculares foram gerados e

podem estar influenciando nesta diferença de temperatura entre as amostras. A perda de massa nesta faixa de temperatura que foi maior (2,6 %) para Lig NaOH e menor nas outras duas ligninas (1,2 % para Lig Organos e 1,4 % para Lig EtOH), podendo justificar a presença de maiores quantidades de grupos com baixa massa molar nas amostras de Lig NaOH.

Nas etapas seguintes de decomposição, pode-se observar comportamentos diferentes para as três amostras de ligninas, atribuído às diferenças estruturais formadas durante os processos de extração. Essas diferenças podem ser observadas mais claramente na **Figura 24**, que compara as três curvas de DTG das três amostras.

A primeira etapa de decomposição, inicia-se próximo a 158 °C para a Lig Organos e Lig EtOH e próximo a 176 °C para Lig NaOH. Esse processo é finalizado próximo dos 400 °C para as três amostras ligninas, porém observa-se comportamentos diferentes para cada uma ao longo da faixa de degradação. Nessa faixa, de ~160 a 400 °C, ocorre a decomposição dos compostos normalmente presentes na estrutura da lignina como, carboidratos, álcoois alifáticos, ésteres e ácidos, todos de baixa massa molar (MOUSAVIOUN; DOHERTY, 2010). A perda de massa nessa etapa foi semelhante para as três amostras de lignina, sendo 37,9 % para Lig NaOH, 37,1% para a Lig Organ e 37,7 % para Lig EtOH.

Observa-se outra faixa de perda de massa de 400 a 585 °C para Lig NaOH, de 400 a 600 °C para Lig EtOH e de 400 a 870 °C para Lig Organos. Esta etapa é referente à decomposição de estruturas aromáticas, bem como o esqueleto aromático da molécula polimérica de lignina (SACCO, 2008). Sendo assim, supõe-se que a Lig Organos possui mais estruturas aromáticas. Esses resultados estão coerentes com os obtidos nas análises de RMN e FTIR, que mostram uma presença maior de grupos aromáticos na Lig Organos em comparação com as outras ligninas. A lignina que obteve menor quantidade de grupos aromáticos nas análises de RMN e FTIR foi a Lig NaOH, o que explica este comportamento nas curvas DTG.

Figura 21. Curvas TG/DTG da amostra Lig Organos analisada em atmosfera de ar sintético, com vazão de 50 mL min^{-1} e rampa de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ no intervalo de 30 a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$

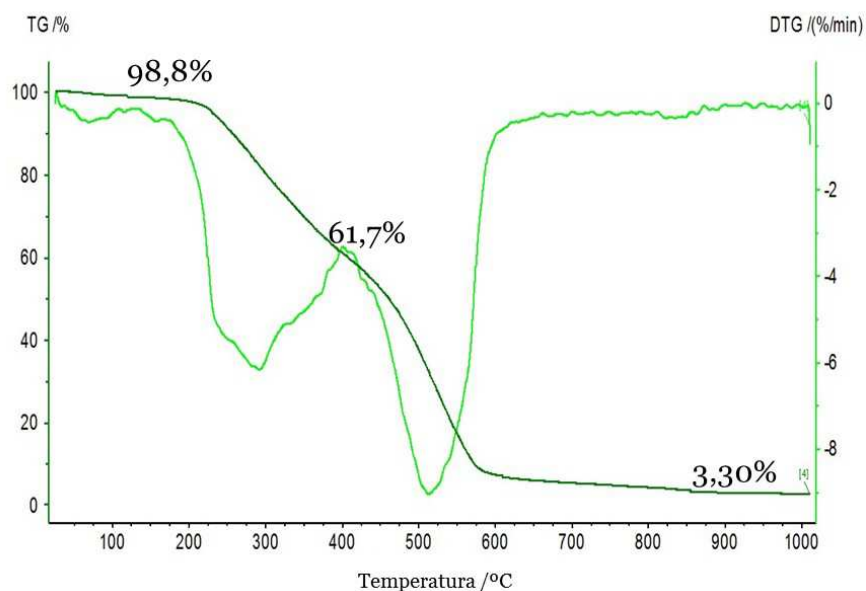


Figura 22. Curvas TG/DTG da amostra Lig EtOH analisada em atmosfera de ar sintético, com vazão de 50 mL min^{-1} e rampa de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ no intervalo de 30 a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$

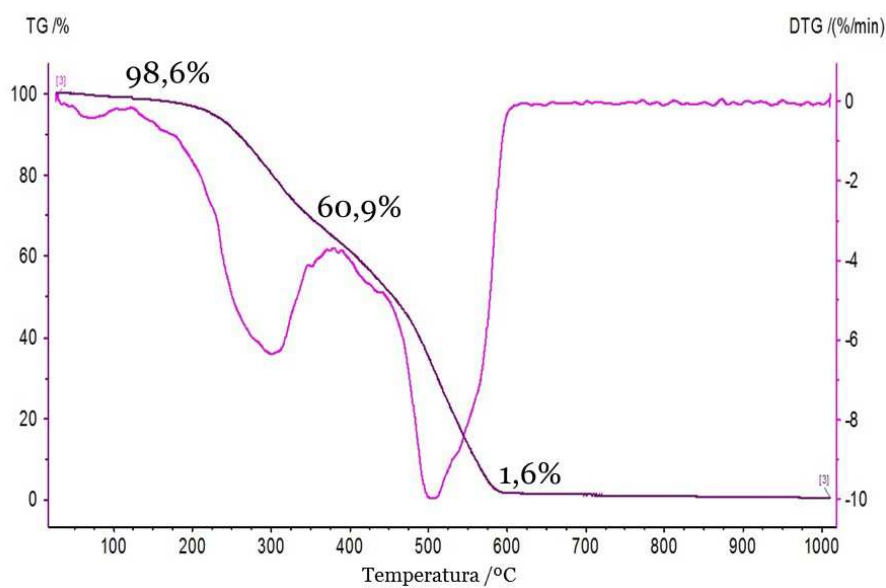


Figura 23. Curvas TG/DTG da amostra Lig NaOH analisada em atmosfera de ar sintético, com vazão de 50 mL min^{-1} e rampa de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ no intervalo de 30 a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$

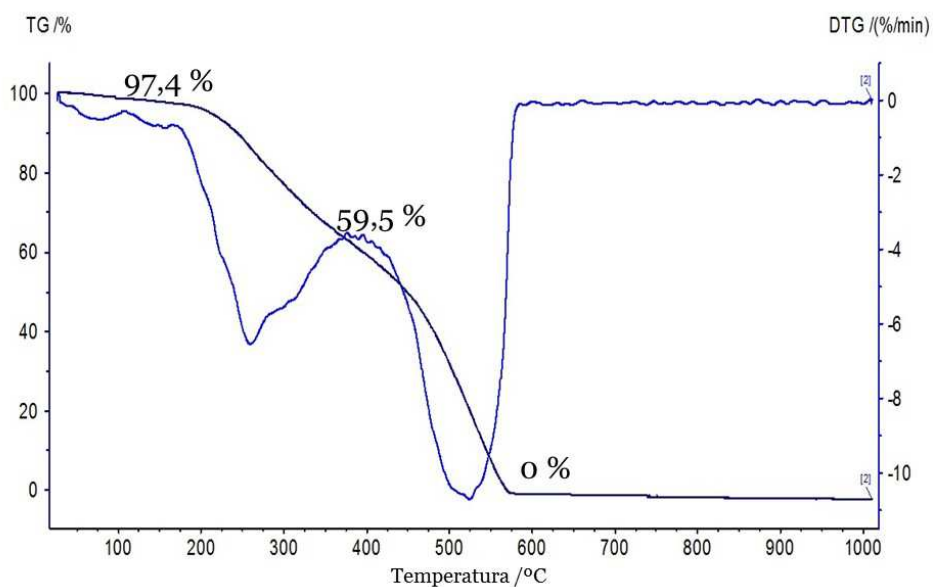
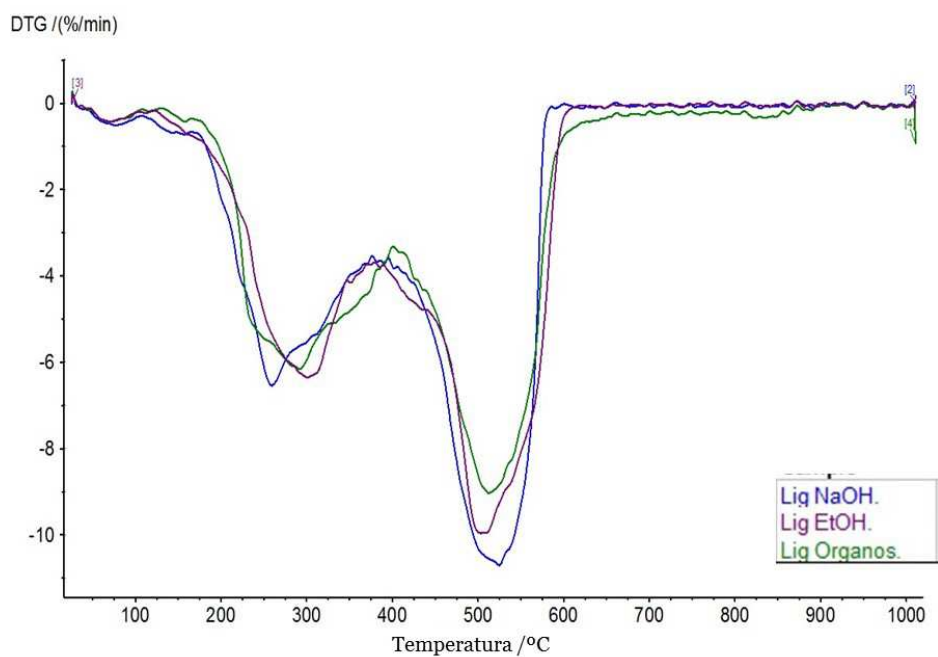


Figura 24. Curvas DTG para as três amostras de lignina extraídas por métodos diferentes



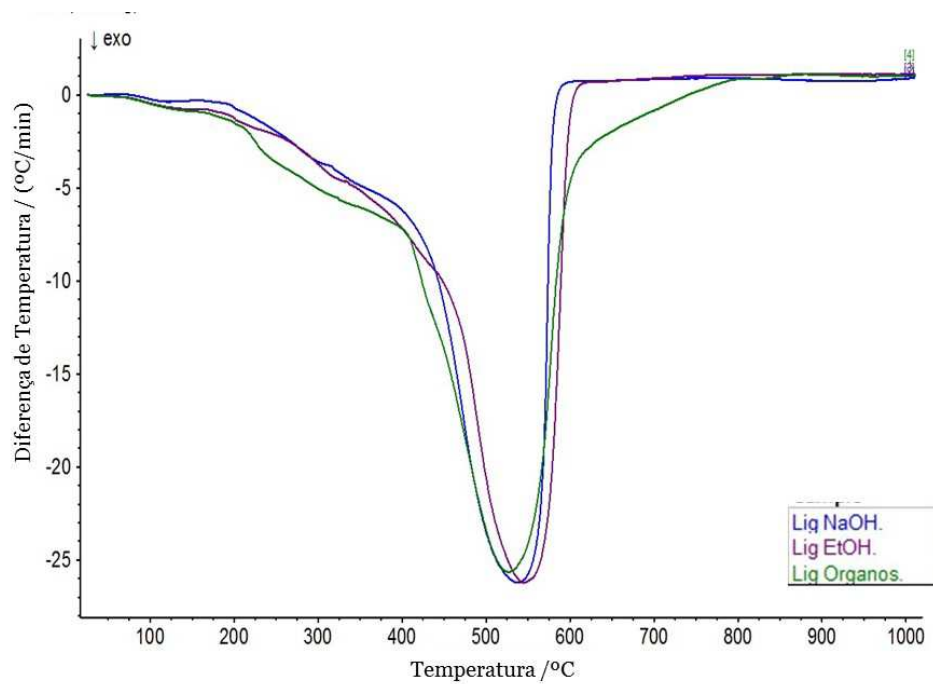
Na **Figura 25** estão as curvas DTA para as três ligninas extraídas. A partir da avaliação das curvas, observou-se que todas as amostras apresentaram um evento endotérmico próximo de 100 °C, devido à perda de voláteis.

Os demais eventos foram atribuídos à decomposição das estruturas das ligninas, que se diferenciam devido aos diferentes métodos empregados para a extração, o que justifica a ocorrência das diferenças observadas nos perfis das curvas obtidas para as três amostras de lignina.

Para as três ligninas observa-se nuance de picos na faixa de temperatura de 200-400 °C, com ausência efetiva de máximos, que podem ser atribuídos à degradação térmica de compostos alifáticos de baixo peso molecular. Isso também foi observado nas análises de TG, conforme mencionado acima.

No evento subsequente, observa-se uma diferença significativa nas temperaturas finais (T_f). Os intervalos de temperatura de decomposição ocorrem de 400-600 °C para Lig EtOH, de 400-585 °C para Lig NaOH e de 400-870 °C para Lig Organos, e foram atribuídos à decomposição térmica dos compostos aromáticos (SACCO, 2008). Todas as informações obtidas a partir da avaliação das curvas de DTA estão em concordância às avaliações efetivadas para as curvas de TG/DTG.

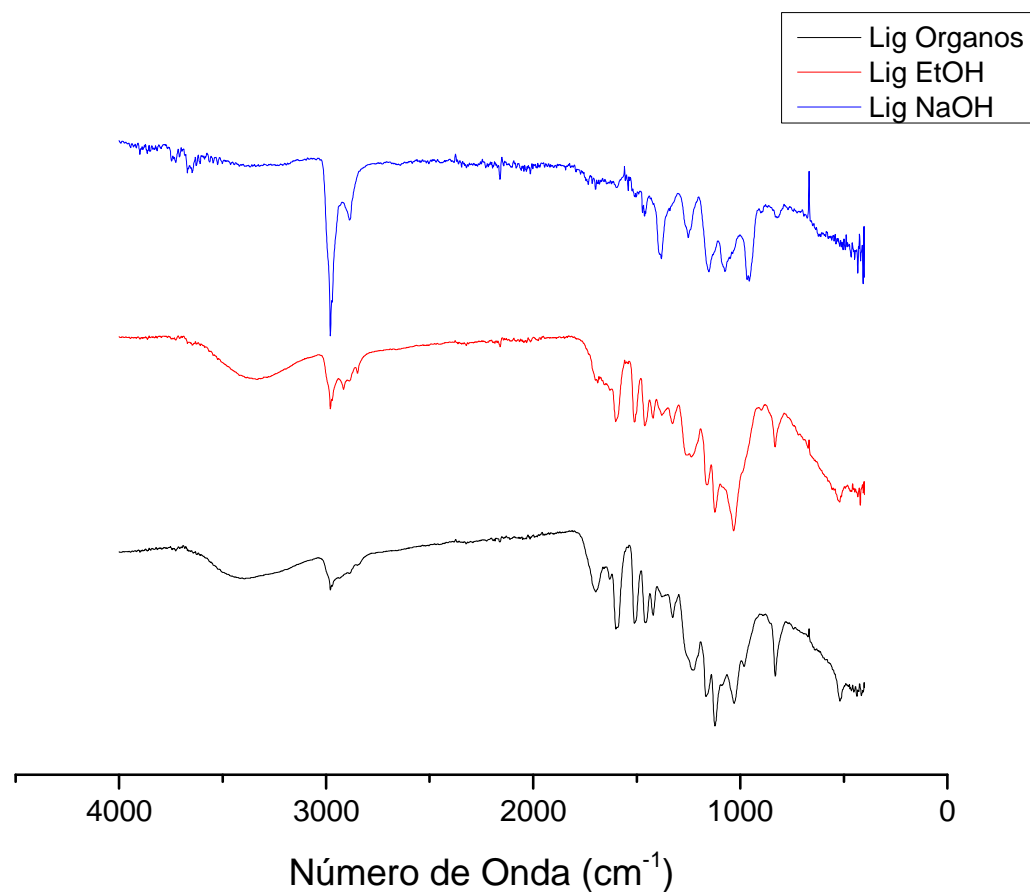
Figura 25. Curvas de DTA para as três amostras de lignina analisadas em atmosfera de ar sintético, com vazão de 50 mL min^{-1} e rampa de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ no intervalo de 30 a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$



5.2. Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção no infravermelho, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , para as 3 amostras de lignina estão apresentados na **Figura 26**.

Figura 26. Análise de FTIR para as três amostras de lignina analisadas na região de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}



De acordo com a **Tabela 3**, que discrimina importantes regiões de absorção material lignocelulósico no espectro de infravermelho e suas atribuições, pode-se comparar os resultados obtidos para as três amostras de lignina dos diferentes métodos de extração.

Tabela 3. Atribuições das bandas do espectro de absorção no infravermelho, características de material lignocelulósico

Faixa de número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Polímero
3412 - 3460	estiramento O-H	celulose, lignina
2842 - 3000	estiramento C-H em grupos metílicos e metilênicos	lignina
2840, 2923	estiramento C-H	celulose, lignina
1730	estiramento C=O	hemicelulose, lignina
1709 - 1738	estiramento C=O em cetonas não conjugadas, carbonilas e grupos éster	hemicelulose, lignina
1682	estiramento C=O (não conjugado)	lignina
1595	vibrações do esqueleto aromático influenciada por estiramento C=O	lignina
1593 - 1605	vibrações no esqueleto aromático influenciada por estiramento C=O	lignina
1500 - 1515	vibrações do esqueleto aromático	lignina
1457 - 1470	deformações assimétricas C-H em C-H3 e C-H2-	lignina
1427	deformação angular de O-H no plano	celulose, hemicelulose, lignina
1422 - 1430	vibrações do esqueleto aromático combinados com deformação C-H no plano	lignina
1365 - 1380	deformação angular de C-H; grupo fenólico OH	celulose, hemicelulose, lignina
1335	vibração C-H e deformação angular O-H no plano	celulose, hemicelulose, lignina
1325 - 1330	Anéis S e G condensados	lignina
1327	C-O de anel siringil	lignina
1280, 1320	deformação angular de C-H	celulose
1266 - 1270	vibrações do anel G, influenciada por estiramento C=O	lignina
1221 - 1230	estiramento C-C, C-O, C=O	lignina
1166	estiramento C=O em grupos éster conjugados	lignina
1215	estiramento C-C e C-O	lignina
1160	estiramento assimétrico C-O-C	celulose, hemicelulose
1043	estiramento C-O, C-C, C-OH	celulose, hemicelulose, lignina
1030 - 1035	deformação no plano de C-H aromático, deformação C-O em álcoois primários, influenciada por estiramento C=O não conjugado	lignina
966 - 990	deformação -HC=CH- fora do plano	lignina
915 - 925	deformação C-H aromático fora do plano	lignina
853 - 858	deformação C-H fora do plano nas posições 2, 5, e 6 de unidades G	lignina
834 - 835	deformação de C-H fora do plano nas posições 2 e 6 de unidade S em em todas as posições de unidades H	lignina
817 - 832	deformação de C-H fora do plano nas posições 2, 5 e 6 de unidade G	lignina

Fonte: Adaptado - FAIX (1992); DING et al. (2012); SHI; LI (2012); SILLS et al. (2012); KUBO; KADLA (2005).

De acordo com os espectros, observa-se bandas características de lignina em todas as amostras. Cada amostra possui suas particularidades devido aos diferentes processos de extração e o tratamento específico de cada uma.

Pode-se observar bandas largas nas amostras de Lig Organos e Lig EtOH entre 3440-3420 referentes às ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (estiramento ou deformação axial O-H).

As bandas correspondentes a 2980 – 2900 cm^{-1} , presentes em todas as amostras correspondem a estiramento de ligações C-H de grupos alifáticos (hidrocarbonetos saturados). As ligninas de bagaço de cana possuem grandes quantidades desses grupos (HOAREUA et al., 2004; SINGH et al., 2005); embora estejam presentes nas três ligninas, em cada amostra aparece com uma intensidade e alargamento diferentes, sugerindo grupos alifáticos diferentes e em quantidades diferentes em cada uma das amostras. A amostra que a banda apresenta maior intensidade é a da Lig NaOH. A decomposição desses grupos observada na análise térmica também acontece de forma diferente em cada amostra dentro do intervalo de temperatura ~160 a 400 °C. A presença provável de uma maior quantidade destes grupos pode justificar o comportamento térmico da Lig NaOH que possui uma maior estabilidade térmica (perda de voláteis até aproximadamente 176 °C).

Em 1700 cm^{-1} aparece uma banda bem definida na Lig Organos e pouco definida na Lig EtOH, referente à estiramento C=O em cetonas não conjugadas, carbonilas e grupos éster. Esta banda é característica nas ligninas e está ausente na Lig NaOH.

As bandas referentes às vibrações do esqueleto aromático próximo de 1600 e 1505 cm^{-1} , encontram-se ausentes na Lig NaOH, e embora apareça nas duas outras amostras, é mais intensa na Lig Organos.

Em 1460 cm^{-1} , observa-se bandas nas 3 amostras que são referentes às deformações das ligações C-H em grupos metila, também característico das ligninas em intensidades semelhantes nas três amostras.

Entre 1430 e 1415 cm^{-1} , nas amostras Lig Organos e Lig EtOH aparecem bandas referentes às ligações C-C de anéis aromáticos, e essas bandas estão ausentes na Lig NaOH.

Próximo de 1370-1380 cm^{-1} , em todas as amostras observa-se a banda referente ao estiramento C-H alifático em CH_3 , estiramento O-H fenólico, porém na Lig NaOH ela aparece com uma intensidade maior do que nas outras duas amostras.

Em 1330 – 1320 cm^{-1} , encontram-se as bandas referentes às vibrações dos anéis de siringila e guaiacila condensados apenas nas amostras Lig Organos e Lig EtOH.

As bandas de 1260 – 1230 cm^{-1} , em todas as amostras, referem-se às deformações angulares das ligações O-H, ligações C-O de anéis guaiacílicos.

Em 1160 cm^{-1} , aparece uma banda característica de celulose e hemicelulose na amostra Lig NaOH. Isso pode ser justificado uma vez que a hidrólise alcalina acaba solubilizando também uma parte da hemicelulose (ALVIRA et al., 2010).

A banda em 1166 cm^{-1} , presente nas amostras Lig Organos e Lig EtOH, refere-se ao estiramento C=O em grupos éster conjugados.

Próximo de 1040 – 1020 cm^{-1} encontram-se bandas relativas à deformação no plano C-H aromático e deformação C-O em álcoois primários nas amostras Lig Organos e Lig EtOH.

Em 967 cm^{-1} aparece uma banda característica de ligninas na amostra Lig NaOH referente à deformação -HC=CH- fora do plano.

Em 835 – 820 cm^{-1} , aparece a banda bem evidente nas amostras Lig Organos e Lig EtOH e pouco aparente na amostra Lig NaOH, referente às ligações C-H aromáticas (deformação de C-H fora do plano em unidade guaiacila).

As bandas referentes aos aromáticos, embora apareçam bem evidenciadas nas amostras Lig Organos e Lig EtOH, possuem intensidade e alargamento maiores no espectro da Lig Organos, podendo significar a presença de maiores quantidades desses grupos na Lig Organos, confirmando algumas evidências já discutidas acima nas Análises Térmicas. Ao passo que a amostra Lig NaOH possui baixa intensidade

nas bandas referentes aos anéis aromáticos e intensidades maiores de grupos alifáticos, justificando comportamentos diferentes já discutidos também na análise térmica.

5.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As amostras de lignina foram submetidas à análise de RMN em solução de DMSO-d₆, utilizando núcleos de ¹H e ¹³C. Os espectros de RMN de ¹³C para cada amostra de lignina extraída pelos diferentes métodos estão nas **Figuras 28-30**. Na **Figura 27** estão representados os resultados das três amostras e, evidenciam várias diferenças entre elas com relação aos grupos carbônicos presentes.

Pode-se comparar os resultados obtidos na análise de RMN com valores tabelados para lignina. Alguns valores encontrados na literatura para análise de RMN com núcleo de ¹³C estão na **Tabela 4**.

Tabela 4. Valores de picos de ¹³C atribuídos à lignina de bagaço de cana

Sinal Lignina	Atribuições
175,0	-COOH em alifático
167,5	αC=O em ArCOOH; ésteres de AC
160,5	C-4 ésteres de AC
153,6	C-3/C-5 S
147,4	C-4 em G
133,3	C-1 S, G, H
126,4	C-1 ésteres AC
115,1	C-β ésteres AC
105,0	C-2/C-6 S
73,3	αC em β-O-4 e C _{2,3,5} de celulose
56,4	-OCH ₃

Abreviações: AC = ácido p-cumarílico; S = siringila; G = guaiacila; H = p-hidroxifenila

Fonte: Adaptado - MARABEZI (2009).

Observa-se um pico próximo de 167 ppm na amostra Lig Organos, que pode ser atribuído à presença de grupos aromáticos. Próximo de 160 ppm, na amostra Lig Organos aparece um pico referente a grupo de ésteres de ácido p-cumarílico. Próximo de 153 ppm, observam-se picos nas amostras Lig Organos e Lig EtOH referente à ligações em unidade siringila. Em 147 ppm, aparece um pico pequeno na amostra de Lig Organos referente à unidade guaiacila. Próximo de 130 ppm, observa-se um pico em todas as amostras, representado ligações em unidades siringila, guaiacila e p-hidroifenila, porém na amostra Lig NaOH, a intensidade é muito baixa, significando pouca quantidade desses grupos. Em todas as amostras de lignina aparecem picos próximo a 126 e 116 ppm, que podem ser atribuídos a ligações de ésteres em ácido p-cumarílico. Em 105 ppm, na amostra Lig NaOH tem pico bastante intenso referente a ligações em unidade siringila. Na amostra Lig NaOH aparecem picos nas regiões próximas a 73 ppm que são referentes a celulose, aparecem três picos nessa amostra. Na amostra Lig Organos também pode ser evidenciado o pico de celulose, porém aparece apenas um pico. Em todas as amostras de lignina aparecem picos em 56 ppm, que referem-se a ligações $-OCH_3$.

Comparando esses resultados de RMN de ^{13}C com os obtidos nos espectros de infravermelho, confirma-se um número menor de aromáticos na Lig NaOH, enquanto a amostra Lig Organos é q que apresenta maior quantidade desses grupos presentes. Na Lig EtOH os grupos aromáticos estão presentes em quantidades significativas, porém em menor quantidade do que na Lig Organos. Diferenças essas ocasionadas pelos tratamentos diferentes em cada processo de extração.

Figura 27. Análises de RMN com núcleo de ^{13}C de amostras de lignina solubilizadas em DMSO-d_6

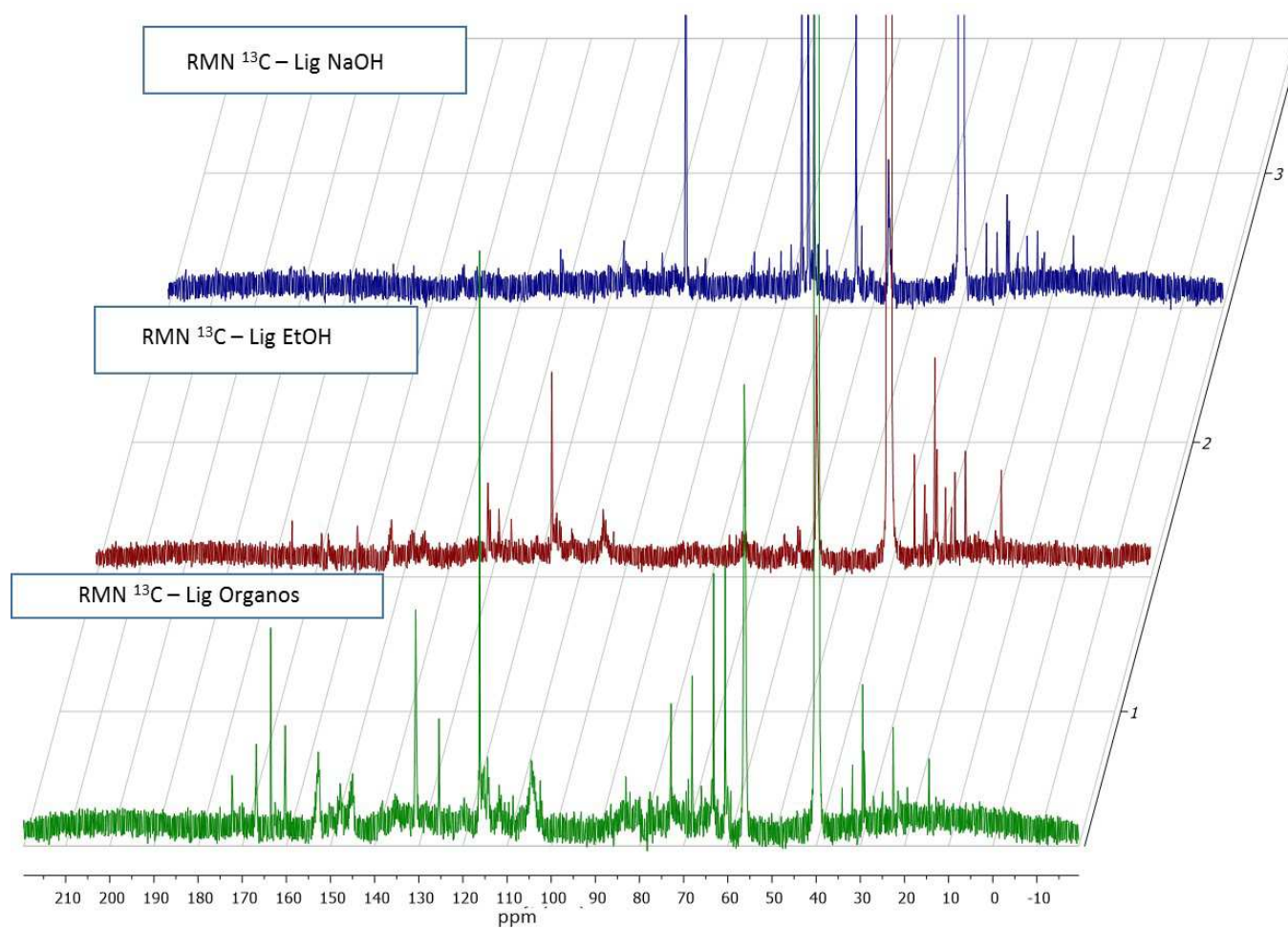


Figura 28. Análises de RMN com núcleo de ^{13}C de amostra de Lig Organos solubilizada em DMSO-d_6

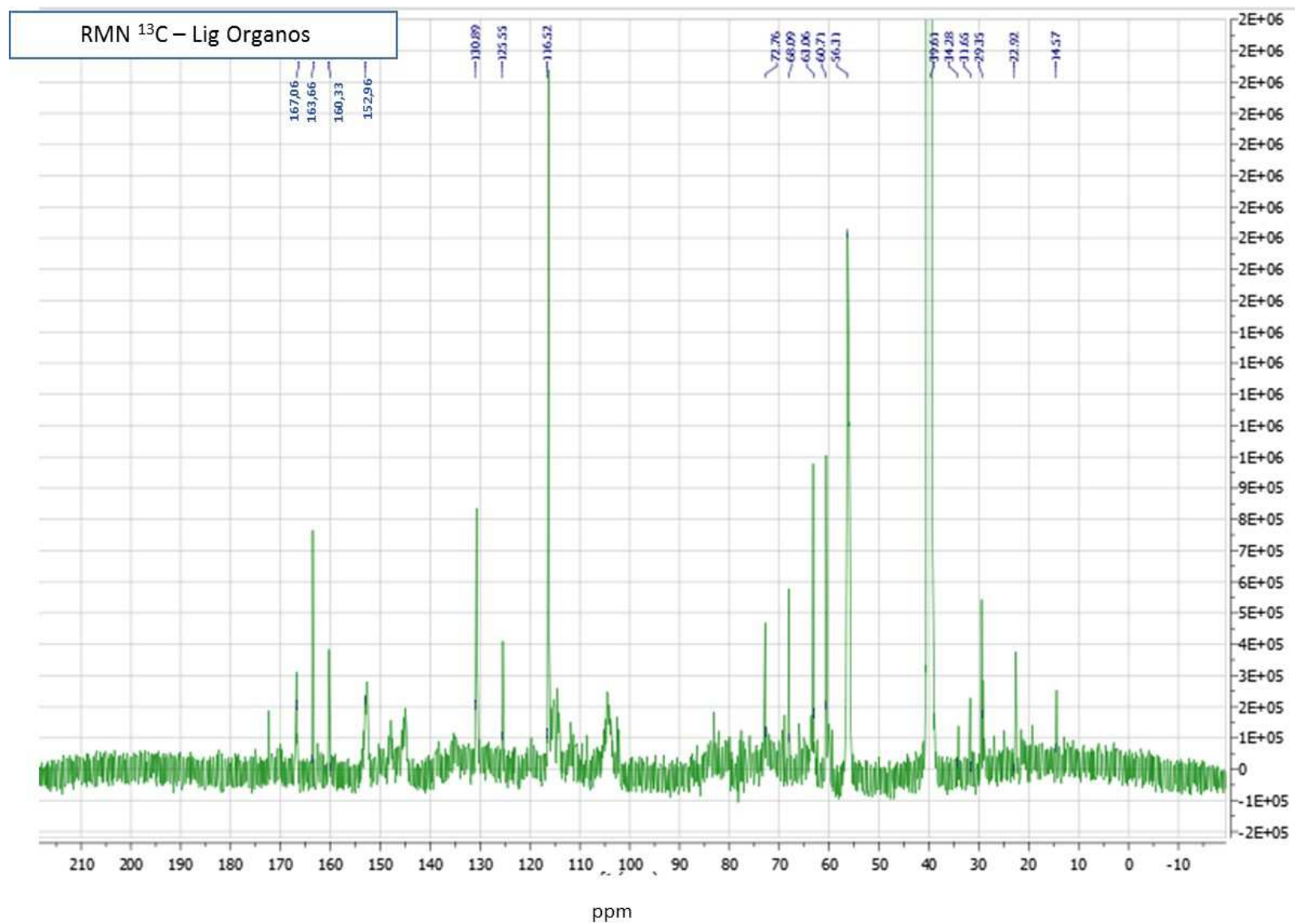


Figura 29. Análises de RMN com núcleo de ^{13}C de amostra de Lig EtOH solubilizada em DMSO-d_6

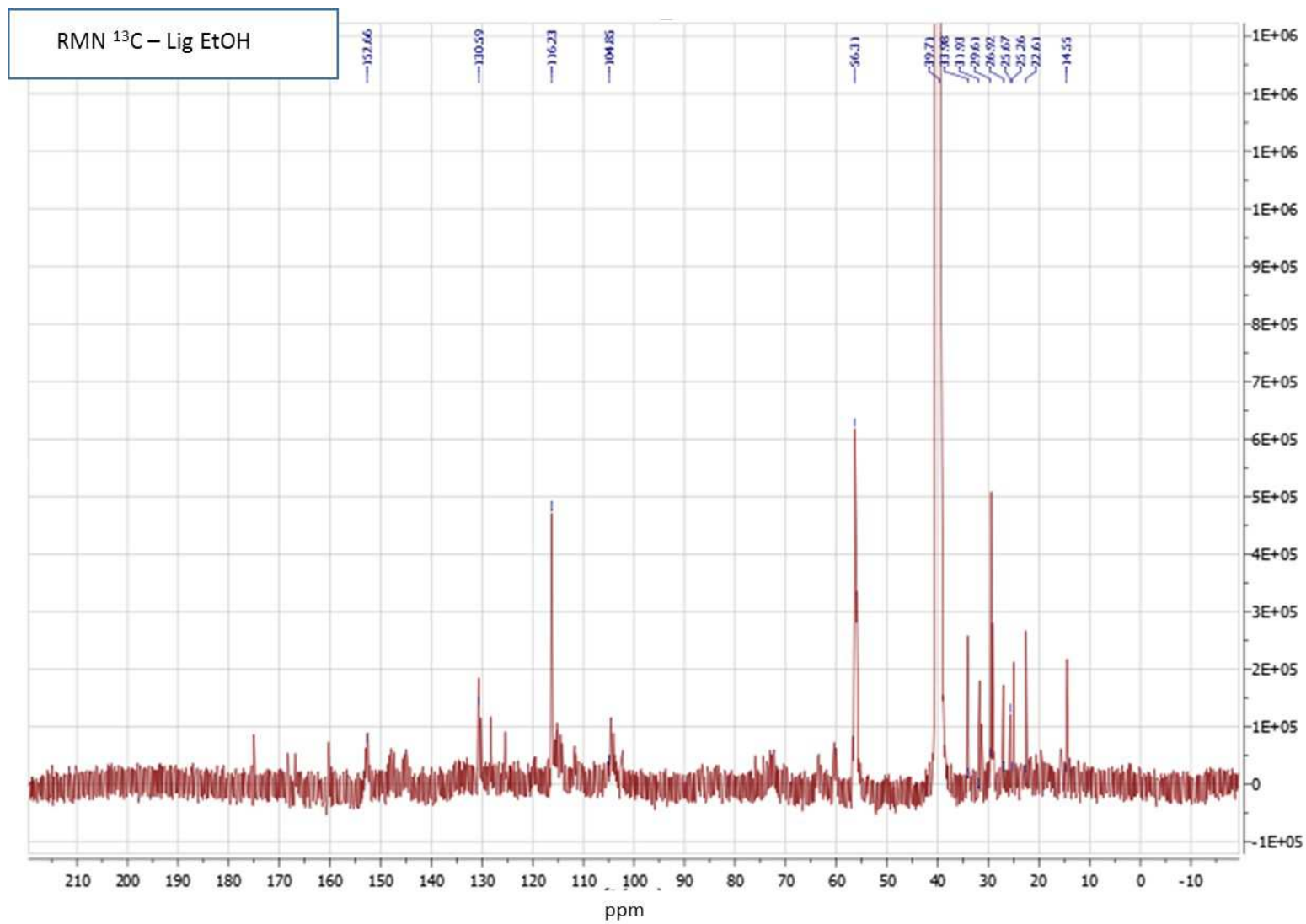
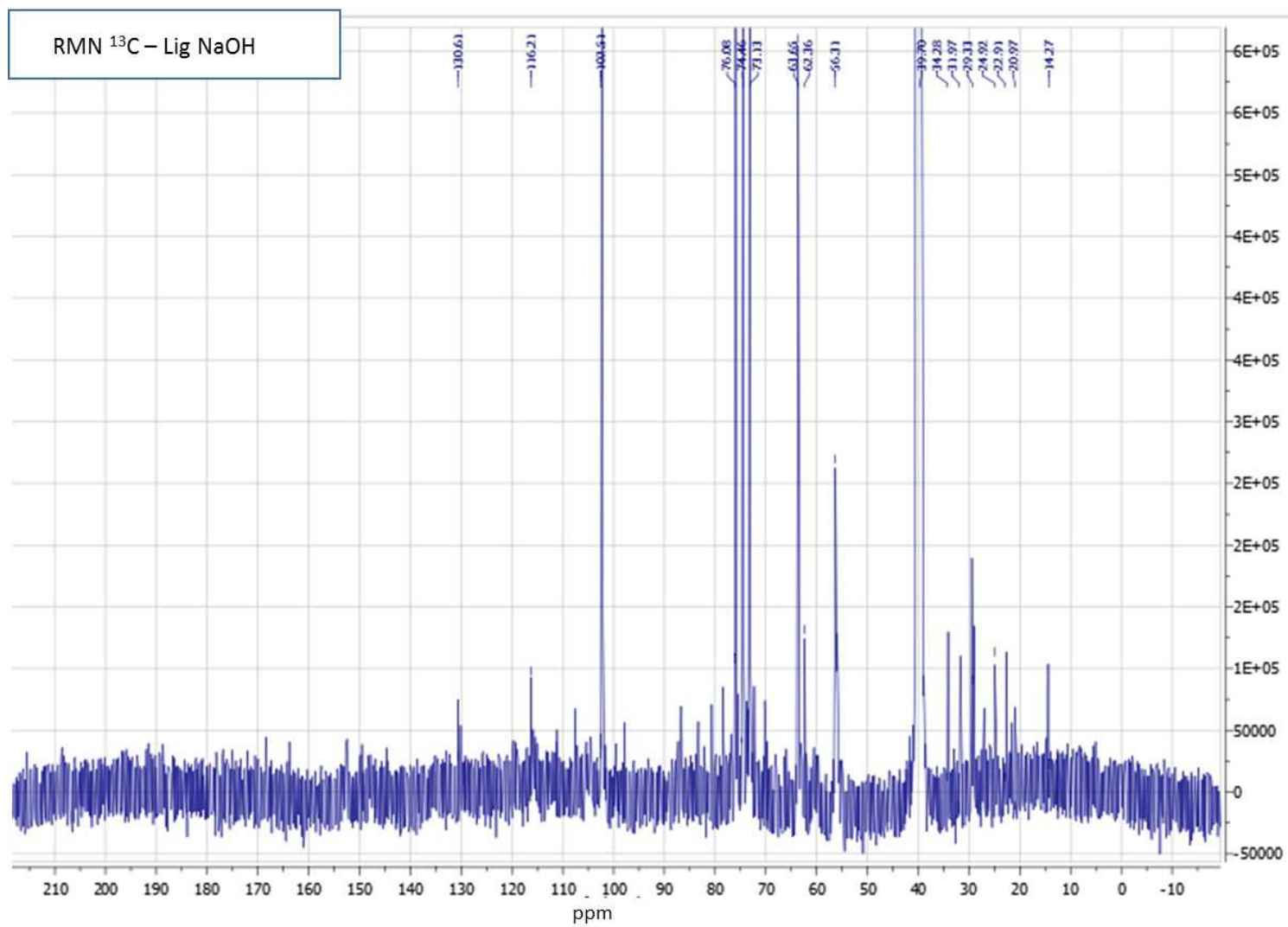


Figura 30. Análises de RMN com núcleo de ^{13}C de amostra de Lig NaOH solubilizada em DMSO-d_6



Os resultados das análises de RMN com núcleo de ^1H estão apresentados nas **Figuras 32-34**. Para poder verificar semelhanças/diferenças entre os resultados das três amostras de lignina extraídas pelos métodos diferentes, os espectros estão apresentados juntos na **Figura 31**. Os resultados podem ser comparados com os encontrados na literatura, que estão na **Tabela 5**.

Tabela 5. Valores de picos de ^1H atribuídos à lignina de bagaço de cana

Deslocamento Químico	Atribuição
8,00 - 11,50	Carboxílico e aldeído
6,28 - 8,00	Aromáticos e vinílicos
5,74 - 6,28	β -vinílicos e benzílicos
5,18 - 5,74	Benzílico
2,50 - 5,18	Metoxílicos e muitos outros hidrogênios ligados à cadeia C_3 que podem ser α, β e γ
2,10 - 2,50	Acetoxílicos aromáticos
1,58 - 2,10	Acetoxílicos difáticos e acetoxílicos aromáticos orto à ligação bifenílica
0,38 - 1,53	Alifáticos altamente blindados

Fonte: Adaptado – SALIBA et al. (2001).

Por comparação dos resultados obtidos nos espectros de RMN com núcleo de ^1H com a **Tabela 5**, pode-se afirmar que: todas as amostras possuem deslocamento químico de 8,0 a 11,5 ppm, representando as ligações de carboxílicos e aldeídos, porém, na Lig NaOH, os picos possuem baixa intensidade e é estreito, e portanto possui poucos desses grupos; na faixa de 6,28 – 8,0 ppm, atribuída aos aromáticos e vinílicos, observa-se que a amostra Lig NaOH é a que possui menos picos nessa faixa, enquanto as outras duas ligninas possuem vários picos, confirmando que a Lig NaOH é a que possui menos anéis aromáticos em sua estrutura; Na faixa compreendida entre 5,74 – 6,28 ppm, as três amostras apresentam poucos picos e estreitos portanto, a presença β -vinílicos e benzílicos é baixa em todas as amostras; a faixa que representa os benzílicos de 5,18 – 5,74 ppm está presente em todas as amostras, mas em maior quantidade na Lig NaOH. Na faixa de 2,50 – 5,18 ppm, os picos são os mais largos e nessa região há vários picos nas três amostras,

confirmando a presença dos grupos metoxílicos nas ligninas; a amostra que possui mais grupos metoxílicos ligados à cadeias C_3 nessa faixa é a Lig NaOH, em concordância com as análises FTIR e térmicas. De 2,10 – 2,50 ppm, região atribuída a acetoxílicos aromáticos, todas as amostras apresentaram picos nessa faixa e a Lig Organos é que possui mais picos; de 1,58 – 2,10, todas as amostras possuem picos, que são relacionados a acetoxílicos difáticos e acetoxílicos aromáticos. Na faixa de 0,38 – 1,53, a Lig EtOH é a que possui mais grupos, sendo estes os alifáticos altamente blindados, embora todas as amostras tenham picos nessa região.

Os resultados da análise de RMN de 1H estão em concordância com os resultados já discutidos anteriormente, tanto nas análises térmicas, quanto na análise de FTIR e na de RMN de ^{13}C , com relação à composição molecular das ligninas e presença das estruturas alifáticas e aromáticas.

Figura 31. Análises de RMN com núcleo de ^1H de amostras de lignina solubilizadas em DMSO-d_6

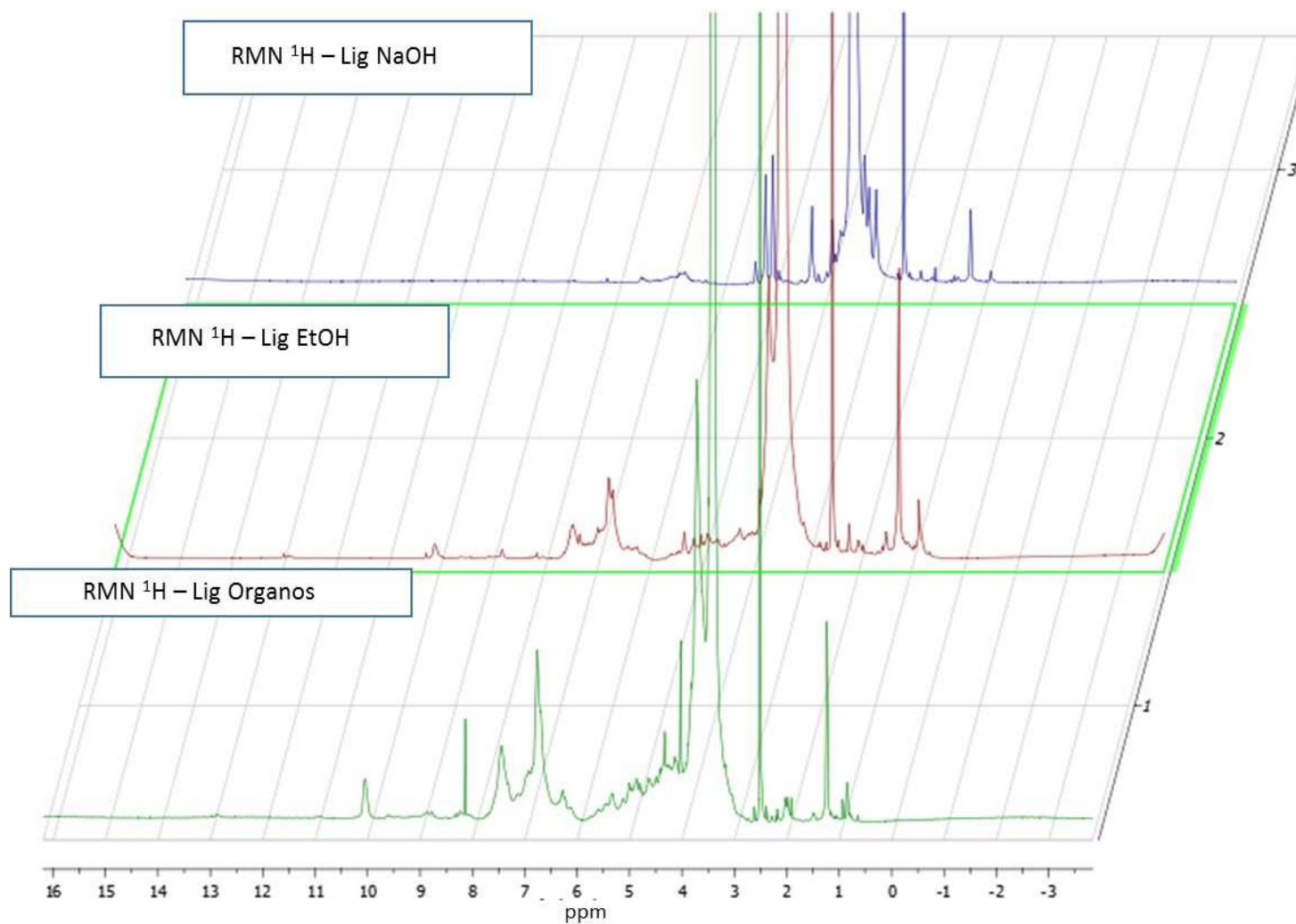


Figura 32. Análises de RMN com núcleo de ^1H de amostra de Lig Organos solubilizada em DMSO-d_6

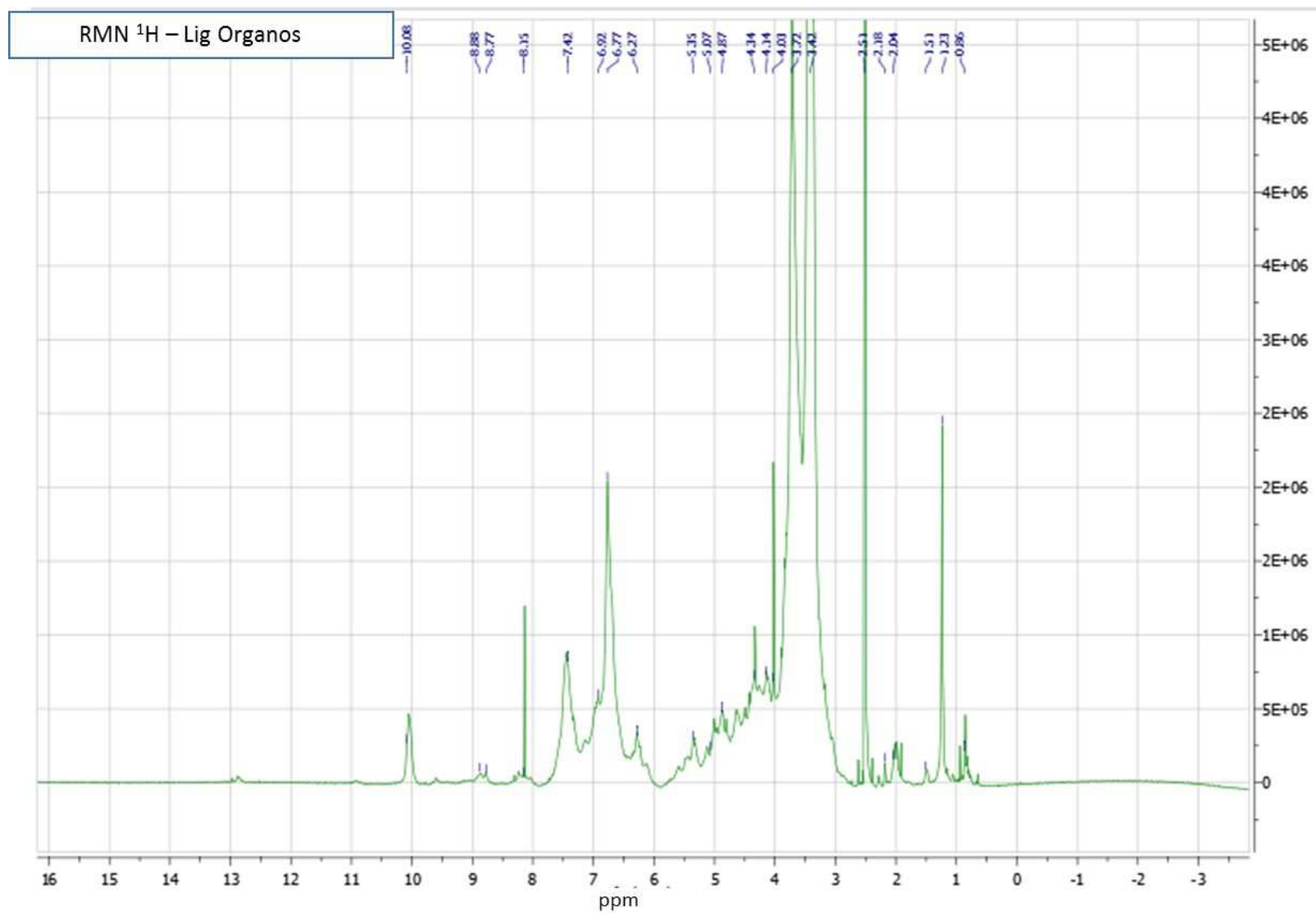


Figura 33. Análises de RMN com núcleo de ^1H de amostra de Lig EtOH solubilizada em DMSO-d_6

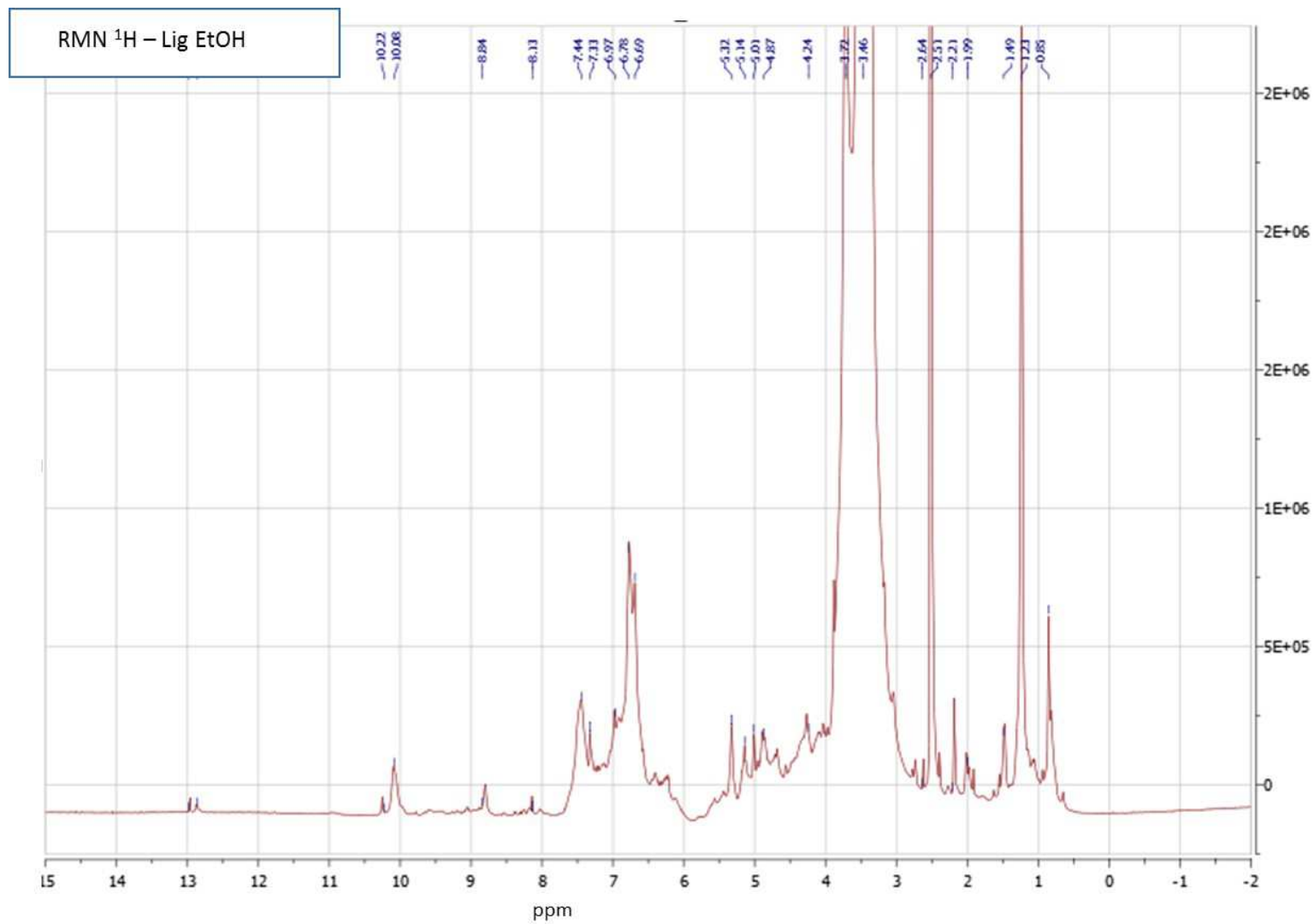
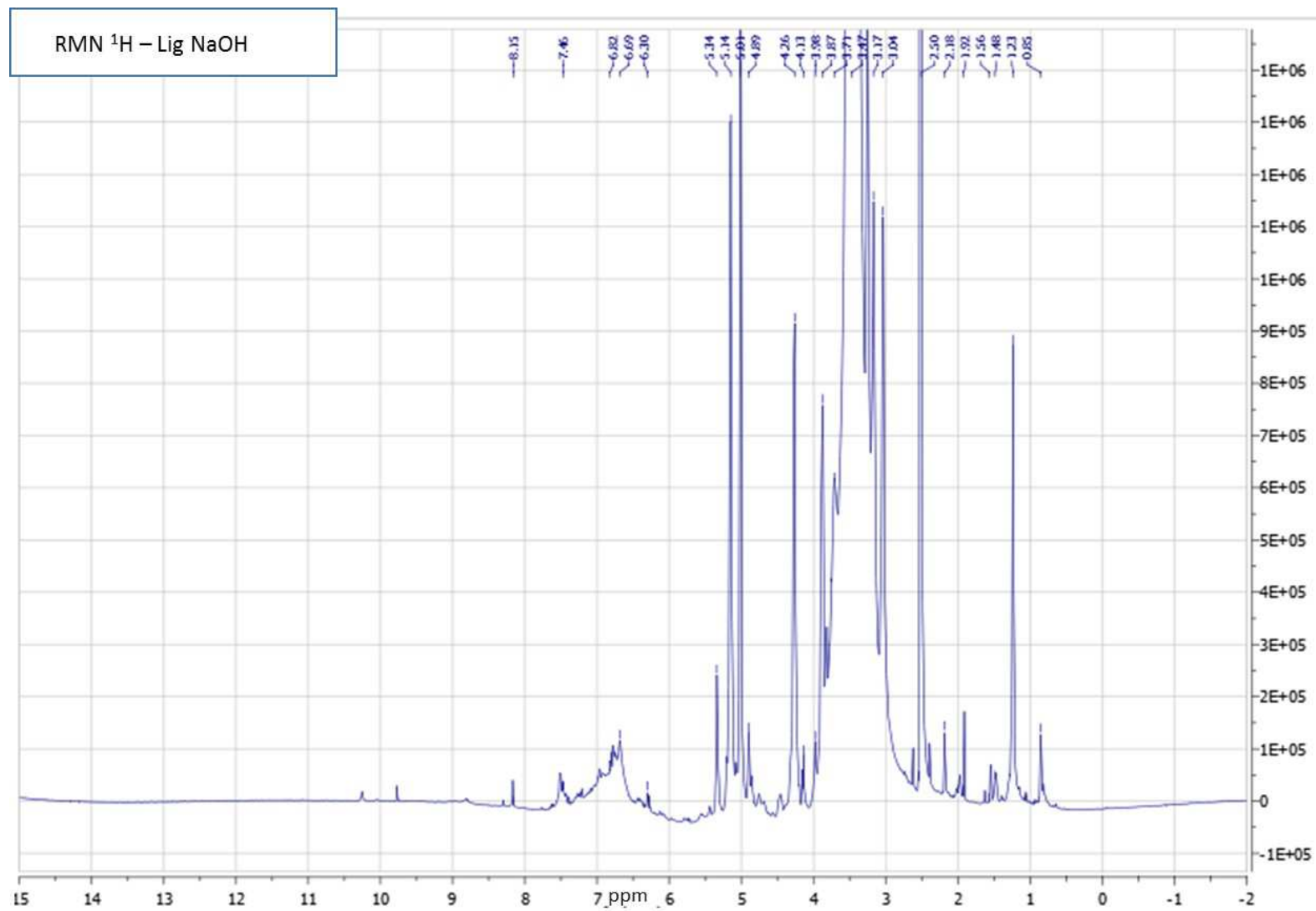


Figura 34. Análises de RMN com núcleo de ^1H de amostra de Lig NaOH solubilizada em DMSO-d_6



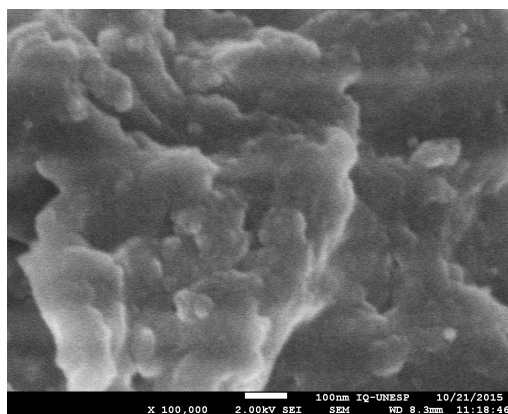
5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (MEV-FEG)

As amostras foram submetidas à análise de microscopia para avaliar a topografia dos três tipos de ligninas obtidas nos processos de extração. As imagens geradas estão mostradas nas **Figuras 35 – 37**.

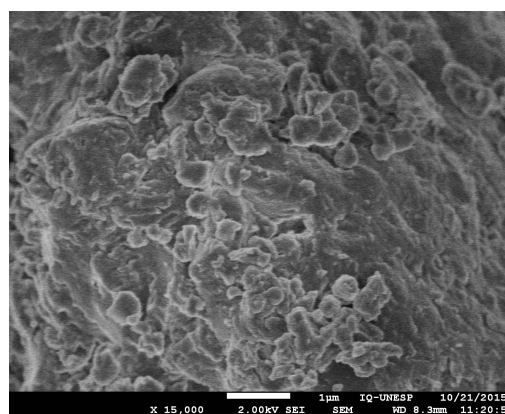
Todas as imagens geradas assemelham-se a imagens de polímeros diformes e de lignina encontrados na literatura (VICTOR, 2014; MILÉO, 2015).

Observa-se uma semelhança na morfologia da Lig Organos e da Lig EtOH, com relação ao formato mais arredondado da superfície e tamanho dos poros. Ao passo que as imagens da Lig NaOH diferenciam-se pela presença de regiões mais retilíneas e menos arredondadas, que sugerem um “desgaste” maior provavelmente ocasionado pelo ataque químico da base NaOH na estrutura da lignina.

Figura 35: FEG-MEV da amostra **Lig Organos** ampliada: (a) 100.000 vezes e (b) 15.000 vezes

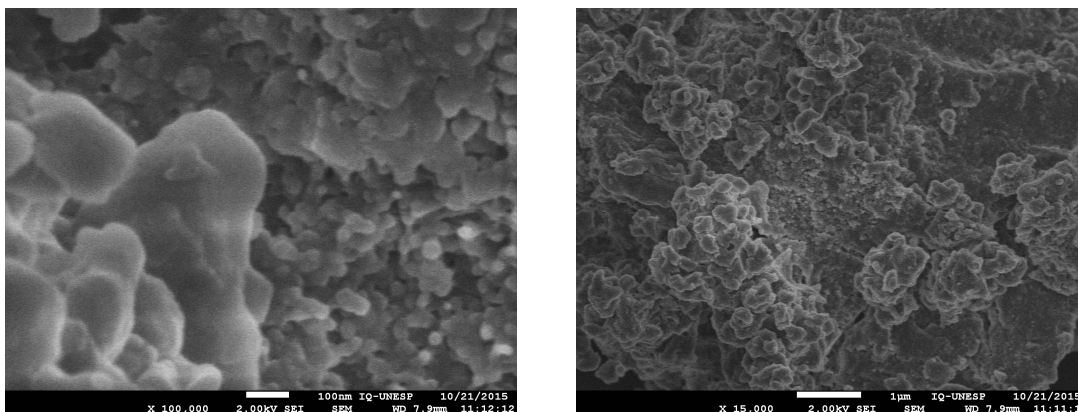


(a)



(b)

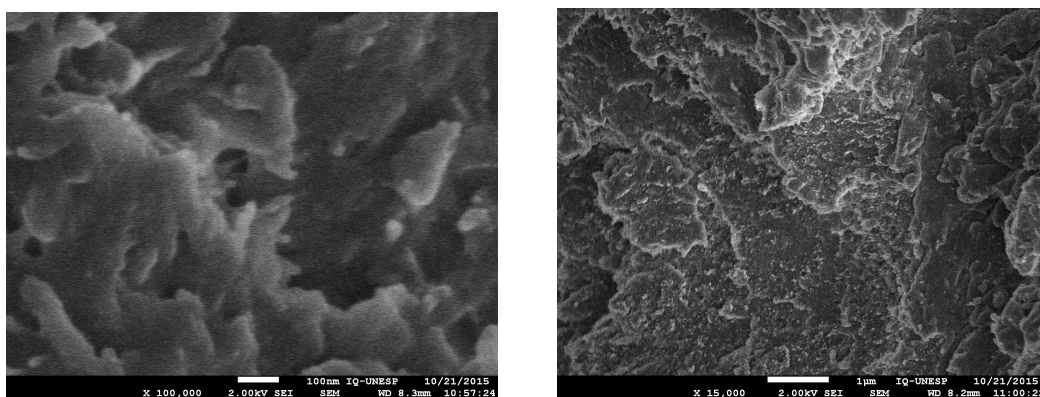
Figura 36: FEG-MEV da amostra **Lig EtOH** ampliada: (a) 100.000 vezes e (b) 15.000 vezes



(a)

(b)

Figura 37: FEG-MEV da amostra **Lig NaOH** ampliada: (a) 100.000 vezes e (b) 15.000 vezes



(a)

(b)

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os rendimentos dos três métodos de extração da lignina do bagaço da cana-de-açúcar, Organossolv com dioxano, Organossolv com etanol e Álcali, foram 18 % para Lig Organos, 10 % para Lig EtOH e 7 % para Lig NaOH. Esses resultados estão de acordo com a literatura, portanto, fica evidenciado que para as amostras de Lig EtOH e Lig NaOH ocorreu uma baixa extração da lignina ou uma perda em alguma etapa do processo. Sugere-se que novos testes sejam realizados variando algumas propriedades, como temperaturas de extração ou concentração dos reativos

(NaOH, etanol, H₂SO₄) nos Métodos Organossolv com Etanol e Álcali, para avaliar possíveis melhorias nos processos de extração.

Ao comparar os resultados de FTIR, TG/DTG e DTA e RMN, observa-se uma concordância entre eles quanto às estruturas das três amostras de lignina após os respectivos processos de isolamento. Todos os resultados indicam que a Lig NaOH é a amostra que teve mais rupturas de ligações, principalmente de grupos aromáticos. As diferenças estruturais de cada amostra de lignina ficaram evidenciadas. Mesmo que a Lig NaOH tenha tido uma perda de aromáticos em sua estrutura, muitos grupos característicos de ligninas como os metoxílicos e alifáticos, encontram-se em quantidades significativas nessa amostra.

De acordo com o levantamento bibliográfico, o processo de extração da lignina pelo Método Organossolv utilizando dioxano é um dos métodos que menos modifica a estruturas das ligninas quando comparado a outros métodos de extração. E através dos resultados analíticos obtidos conclui-se que além da extração com dioxano, a extração utilizando etanol com posterior precipitação da lignina com ácido sulfúrico, também modifica pouco a estrutura da lignina, mantendo ainda uma boa parte de aromáticos e grupos metoxílicos, que são presentes na lignina original.

REFERÊNCIAS

ADEL, A. M.; EL-WAHAB, Z. H. A.; IBRAHIM, A. A.; AL-SHEMY, M. T. Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part I. Acid catalyzed hydrolysis. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4446-4455, 2010.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. ANEEL. Disponível em <<http://www.aneel.gov.br>>. Acesso em 20 de dezembro de 2015.

AGUIAR, C. M. Hidrólise Enzimática de Resíduos Lignocelulósicos Utilizando Celulasas Produzidas pelo Fungo *Aspergillus niger*, Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE (dissertação de Mestrado), 2010.

ALBINANTE, S. R.; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Química Nova**, v. 36, p. 114-122, 2013.

ALVIRA, P.; TOMÁS-PEJÓ, E.; BALLESTEROS, M.; NEGRO, M. J. Pretreatment Technologies for an Efficient Bioethanol Production Process Based on Enzymatic Hydrolysis: A Review. **Bioresource Technology**, 2010.

BALAT, M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: a review. **Energy Conversion and Management**, v. 52, p. 858-875, 2011.

BOERIU, C.; BRAVO, D.; GOSSELINK, R.J.A., DAM, G.J.E.G.V. Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. **Industrial Crops and Products**, v. 20, p. 205-218, 2004.

BOERJAN, W.; RALPH, J.; BAUCHER, M. Lignin Biosynthesis. **Annual Review of Plant Biology**, v. 54, p. 519-546, 2003.

BOUDET, A. M.; KAJITA, S.; GRIMA-PETTENATI, G.; GOFFNER, D. Lignins and lignocellulosics: a better control of synthesis for new and improved uses. **Trends in Plant Science**, v. 8, n. 12, p. 576-581, 2003.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Vegetal**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cana-de-acucar>>. Acessado em: 10 de janeiro de 2016.

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

BRODEUR, G.; YAU, E.; BADAL, K.; COLLIER, J.; RAMACHANDRAN, K. B.; RAMAKRISHNAN, S. Chemical and Physicochemical Pretreatment of Lignocellulosic Biomass: A Review, **Enzyme Research**, v. 2011, p.1-17, 2011.

CARVALHO, G.; FROLLINI, E. Lignina em Espumas Fenólicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, jan/mar, p. 66-75, 1999.

CHAKAR, F. S.; RAGAUSKAS, A. J. Review of current and future softwood kraft lignina process chemistry. **Industrial Crops and Products**, v. 20, p. 131-141, 2004.

CTC – CENTRO DE TECNOLOGIA CANAVIEIRA. Manual de Controle Químico da Fabricação de Açúcar, Laboratório de Análises, p. 5, 2005.

DE BROGLIE, L.V.P.R. Recherches Sur la Théorie des Quanta. *Annales de Physique*, v.3, p.22, 1925.

DING, T. Y.; HUI, S. L.; ONG, L. G. A. Comparison of pretreatment strategies for conversion of coconut husk fiber to fermentable sugars. **BioResources**, v. 7, p. 1540-1547, 2012.

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

ERNESTO, V. A. R. T. *Caracterização Térmica do Bagaço da Cana-de-Açúcar Visando Aproveitamento Energético*, 2009, 115 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual Paulista – UNESP – Araraquara, São Paulo, 2009.

FAIX, O. Fourier transformed infrared spectroscopy. **Methods in Lignin Chemistry**, p. 458-464, 1992.

FENGEL D.; WEGENER G. **Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. Walter de Gruyter, Berlim, p. 132–181, 1984.

FUKUSHIMA, R. S.; HATFIELD, R. D. Extraction and isolation of lignin and its utilization as a standard to determine lignin concentration through a spectrophotometric method. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 3133-3139, 2001.

GARCIA, E. O.; CASAGRANDE, M. V.; RAGO, A. M.; JUNIOR, N. S. M. Preservação de urediniósporos de *Puccinia melanocephala*, agente causal de ferrugem em cana-de-açúcar. **Summa Phytopathology**, v. 33, n. 2, p. 152-156, 2007.

GÁMEZ, S.; GONZÁLEZ-CABRIALES, J. J.; RAMÍREZ, J. A.; GARROTE, G. Study of the hydrolysis of sugar cane bagasse using phosphoric acid. **Journal of Food Engineering**, v. 74, p. 78-88, 2006.

GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. Lignins: Major sources, structure and properties. In: BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. (Eds.). **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. Amsterdam, Elsevier, p. 201–224, 2008.

GLASSER, W. G.; NORTHEY, R. A.; SCHULTZ, T. P. Lignin: Historical, Biological and Materials Perspectives. **ACS Symposium Series**, v. 742. Washington, DC, 1999.

GOLDSTEIN J. I.; NEWBURY D. E.; ECHIL P; JOY, D. C.; ROMIG JR, A. D.; LYMAN, C. E.; FIORI, C.; LIFSHIN E. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. New York: Plenum Press; 1992.

GRABBER, J. H. How do lignin composition, structure, and cross-linking affect degradability? A review of cell wall model studies. **Crop Science**, v. 45, p. 820 – 831, 2005.

GREGOROVÁ, A.; CIBULKOVÁ, Z.; KOSÍKOVÁ, B.; SIMON, P. Stabilization effect of lignin in polypropylene and recycled polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 89, p. 553-558, 2005.

HAYKIRI-ACMA, H., YAMAN, H., KUCUKBAYRAK, S. Comparison of the thermal reactivities of isolated lignin and holocellulose during pyrolysis. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 759–764, 2010.

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

HIMMELSBACH, D. S.; BARTON II, F. E.; WINDHAM, W. R. Comparison of carbohydrate, lignin and protein ratios between grass species bu cross polarization-magic angle spinning carbono-13 nuclear magnetic resonance. **Journal of Agricultural and Food Chemitry**, v. 31, p. 401-404, 1983.

HOAREUA, W.; TRINDADEA, W. G.; SIEGMUNDC, B.; CASTELLA, A.; FROLLINI, E. Sugar cane bagasse and curaua lignins oxidized by chlorine dioxide and reacted with furfuryl alcohol: characterization and stability. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, p. 567-576, 2004.

HOWARD, R. L.; ABOTSI, E.; JANSEN, R. E. L.; HOWARD, S. Lignocellulose biotechnology: issues of bioconversion and enzyme production. **African Journal of Biotechnology**, v. 2, p. 602-619, 2003.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, Padrões e Apresentação dos resultados em Análise Térmica. **Cerâmicas**, p. 7, 1980.

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

JOHNSON, T.L, KEITH, D.W. Fossil electricity and CO₂ sequestration: how natural gas prices, initial conditions and retrofits determine the cost of controlling CO₂ emissions. **Energy Policy**, 32, 367-382, 2004.

JUNG, H. J. G.; HIMMELSBACH, D. S. Isolation and characterization of wheat straw lignin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 37, p. 81-87, 1989.

KIM, S.B.; UM, B. H.; PARK, S. C. Effect of pretreatment reagent and hydrogen peroxide on enzymatic hydrolysis of oak in percolation process. *Applied Biochem. Biotechnol.* p.91-93, 2001.

KLEINERT, T. N. Organosolv pulping with aqueous alcohol. **Tappi Journal**, v. 57, p. 99-102, 1974.

KLEPPE, P. J. Kraft pulping. *TAPPIJ*. v. 53, p. 35-47, 1970.

KUBO, J. H.; KADLA, J. F. Hydrogen bonding in lignin: a Fourier transform infrared model compound study. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 2815-2821, 2005.

LANE, J. H.; EYNON, L. Determination of reducing sugars by Fehling's solution with methylene blue indicator, Normam Rodge, London, 8p., 1934.

LIMA, T. M. *Estudo energético do bagaço de diferentes variedades de cana-de-açúcar*. 2011, 73 f. Dissertação (Mestrado em Química, na área de Análise Térmica), Universidade Estadual Paulista – UNESP – São José do Rio Preto, São Paulo, 2011.

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

LIPTAY, G. Thermal analysis from a numerical aspect. **Thermochemica Acta**, Amsterdam, v. 150, p. 93-99, 1989.

LORA, J. H.; GLASSER, W. G. Recent industrial applications of lignin: a sustainable alternative to nonrenewable materials. **J. Polym. Environ.** v. 10, p. 39-48, 2002.

MACRELLI, S.; MOGENSEN, J.; ZACCHI, G. Techno-economic evaluation of 2nd generation bioethanol production from sugar cane bagasse and leaves integrated with sugarbased ethanol process. **Biotechnology for Biofuels**, v. 5, p. 22, 2012.

MAMBRIM FILHO, O. *Processo híbrido de polpação etanol-soda de madeira de eucalipto, com baixo teor alcoólico*. Dissertação, 1989, 236 f. (Mestrado em Química), Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP – Campinas, São Paulo, 1989.

MARCONI. Equipamentos para Laboratório. Disponível em:

<<http://www.marconi.com.br/capa.asp?idpaginainst=exibeproduto&procodigo=130>> Acessado em: 22 de novembro de 2015.

MARABEZI, K.; *Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de Lignina e Holocelulose em amostras de Bagaço e Palha de Cana-de-Açúcar*, 2009, 142 f. Dissertação (mestrado em Ciências Físico-Químicas), Universidade de São Paulo – USP – São Carlos, São Paulo, 2009.

McDONOUGH, T. J. The chemistry of organosolv delignification. **Tappi Journal**, v. 76, p. 186-193, 1993.

MILÉO, P. C. *Estudo do uso de ligninas como agente compatibilizante em compósitos de polipropileno reforçados com celulose de bagaço e palha de cana-de-açúcar*, 2015, 201 f. Dissertação (Doutorado em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial), Universidade de São Paulo – USP, Lorena, São Paulo, 2015.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P.H., Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review, *Energy & Fuels*, 20, p. 848-889, 2006.

MOUSAVIOUN, P.; DOHERTY, W. O. S. Chemical and thermal properties of fractionated bagasse soda lignin. **Industrial Crops and Products**, v. 31, p. 52-58, 2010.

NADA, A. A. M. A.; YOUSEF, M. A.; SHAFFEIB, K. A.; SALAHB, A. M. Infrared spectroscopy of some treated lignins. **Polymer Degardation and Stability**, v. 62, p. 157-163, 1998.

NAGATANI, T.; SAITO S.; SATO, M.; YAMADA, M. Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens system. *Scanning Microscopy*. v.11, 901-909, 1987.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, John Wiley & Sons, New York, 1997.

NORONHA, S.; RODRIGUES, D.; LASCHEFSKI, K.; ORTIZ, L.; ASSIS, W. F. T.; Uma mistura explosiva, impactos da expansão das monoculturas para a produção de bioenergia, *Revista Agronegócio e biocombustíveis*, Editora Núcleo Amigos da Terra, RJ, 9, p. 1-23, 2006.

NOVA CANA. Disponível em: <<https://www.novacana.com/cana-de-acucar/>>. Acessado em 10 de fevereiro de 2016.

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

OLIVEIRA, F. C. *Oxidação de lignina proveniente de resíduos lignocelulósicos agroindustriais para obtenção de compostos químicos aromáticos de maior valor agregado*. 2015, 199 f. Dissertação (Doutorado em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial na área de Conversão de Biomassa), Universidade de São Paulo – USP – Lorena, São Paulo, 2015.

OLIVEIRA, E. R. de. *Fiscalização de laboratórios de análise da qualidade da cana-de-açúcar*. Piracicaba: ORPLANA, 2006. 1 CD – ROM.

PARTAIN, E. M.; CRAVER, C. D.; CARRAHER Jr, C. E. *Industrially Important Polysaccharides*; Applied Polymer Science 21st Century; 1st ed., Elsevier Science Ltd., 2000.

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

PEPPER, J.M.; BAYLIS, P.E.T.; ADLER, E.; The isolation and properties of lignins obtained by acidolysis of spruce and aspen woods in dioxane-water medium. *Can. J. Chem.*, v. 37, p. 1241-1248, 1959.

PHILIPPINI, R. R. *Variedades híbridas de bagaço de cana-de-açúcar: caracterização química e hidrólise enzimática em condições de pré-tratamento diferenciadas*. 2012, 82 f. Dissertação (Mestrado em Ciências do Programa de Pós-graduação em Biotecnologia Industrial na Área de Conversão de Biomassa), Universidade de São Paulo – USP – Lorena, São Paulo, 2012.

PILÓ-VELOSO, D.; NASCIEM, E.A.; MORAIS, S. S. L. Isolamento e análise estrutural de ligninas, **Química Nova**, v. 16, p. 435-448, 1993.

PITARELO, A. P.; SILVA, T. A.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; RAMOS, L. P. Efeito do teor de umidade sobre o pré-tratamento a vapor e a hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 35, p. 1502-1509, 2012.

QUÍMICA DA MADEIRA – CAPÍTULO 5 – LIGNINA. Disponível em:

<file:///F:/Cristiane1/MESTRADO/QU%C3%8DMICA%20DA%20MADEIRA%20-%205%20-%20QU%C3%8DMICA%20DA%20MADEIRA%20-%20LIGNINA.htm>. Acessado em 05 de março de 2016.

RABELO, S. C. *Avaliação e Otimização de pré-tratamento e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a Produção de Etanol de Segunda Geração*, 2010, 447 f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP – Campinas, São Paulo, 2010.

SACCO, A. P. *Caracterização e Estudo do Comportamento Térmico de Ligninas Extraídas de Bagaço de Cana-de-Açúcar e dos Resíduos Sólidos Urbanos*, 2008, 121 f. Dissertação (Doutorado em Química), Universidade Estadual Paulista – UNESP – Araraquara, São Paulo, 2008.

SADDLER, J. N.; RAMOS, L. P.; BREUIL, C. Steam pretreatment of lignocellulosic residues. **Biotech. Agric. Ser.**, v. 9, p. 73-91, 1993.

SAKAKIBARA A.; SANO Y. Chemistry of lignin. In: *Wood and Cellulosic Chemistry*. HON, D.N-S; SHIRAIISHI, N. (Eds.). 2nd Edition, Marcel Dekker Inc., New York, EUA, p. 109 – 174, 2001.

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

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

SARKANEN, K. V. Chemistry of solvent pulping. **Tappi Journal**, v. 73, p. 215-219, 1990.

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

SARROUH, B. F.; PHILIPPINI, R. R.; SILVA, S. S. Lignocellulosic Bioethanol Production: Perspectives and Challenges. **International Review of Chemical Engineering**, v. 1, n. 6, p. 614-622, 2009.

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

SHI, J.; LI, J. Metabolites and chemical group changes in the wood forming tissue of *Pinus koraiensis* under inclined condition. **BioResources**, v. 7, p. 3463-3475, 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 5ª Ed. Rio de Janeiro, Edit. Ganabara Koogan S. A., v.110, p. 146-151, 1994.

SINGH, R.; SINGH, S.; TRIMUKHE, K. D.; PANDARE, K. V.; BASTAWADE, K. B.; GOKHLE, D. V.; VARMA, A. J. Lignin- carbohydrate complexes from sugarcane bagasse: preparation purification, and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 62, p. 57-66, 2005.

SJÖSTRÖM, E. **Wood Chemistry. Fundamentals and Applications**. 2nd Edition, Academic Press Inc., San Diego, EUA, p. 71–91, 1993.

SOARES, L. C. S. R. *Destoxificação biológica do hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar para utilização em processos fermentativos*. 2012. 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial na Área de Microbiologia Aplicada) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.

SOUZA, R. R. de. *Panorama, oportunidades e desafios para o Mercado Mundial de Álcool Automotivo*. 129 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

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

STOKKE, D. D.; WU, Q.; HAN, G. **Introduction to Wood and Natural Fiber Composites**. John Wiley & Sons Ltd, United Kingdom, 2014.

SUN, N.; RODRIGUEZ, H.; RAHMAN, M.; ROGERS, R. D. Where are ionic liquid strategies most suited in the pursuit of chemicals and energy from lignocellulosic biomass? **Chemical Communications**, v. 47, p. 1405-1421, 2011.

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

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

THOMAZ, D. T.; MAGALHÃES, W. L. E.; LIMA, E. A.; SILVA, H. D. Poder calorífico da madeira e do carvão vegetal: lignina e carbono fixo como determinantes. In: EVENTO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA EMBRAPA FLORESTAS, 6., 2007, Colombo, Anais, Colombo: Embrapa Florestas, 2007.

TSCHIPTSCHIN, A. P. PMT – 5858 – TÉCNICAS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS, Aula 1. Disponível em: <<http://www.pmt.usp.br/pmt5858/1AULA.pdf>>. Acessado em 12 de dezembro de 2015.

UNICA: UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR

Disponível em: <<http://www.unica.com.br>> Acessado em: 26 de novembro de 2015.

VICTOR, P. A. *Compósitos poliméricos obtidos pela combinação de estireno e lignina*, 2014, 97 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

XIAO, B.; SUN, X. F.; SUN, R. Chemical, structural, and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stem, rye straw, and rice straw. **Polymer Degradation and Stability**, v. 74, n. 2, p. 307-319, 2001.

ZHANG, M.; XU, Y.; LI, K. Removal of residual lignin of ethano-based organosolv pulp by an alkali extraction process. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, p. 630-636, 2007.

ZHU, J. Y.; LIU, P. H.; YOON, S. H.; CHAI, X. S.; THOMAS, J. T. Understanding methanol formation in pulp mills. **IPST Technical Paper Series**, nº 788, p. 1-18, 1999.

ZHU, J. Y.; CHAI, X. S. *Volatile Organic Compounds (VOCs) in Kraft Mill Streams – Parte III: Vapor – Liquid Phase Equilibrium Partitioning of Methanol in Black Liquors*. Relatório Técnico de Projeto F01708, 16 f. Institute of Paper Science and Technology, Atlanta, 1998.