

## Artigo

## Isolamento e Caracterização de Lignina Acetossolve Extraída do Bagaço de Cana-de-Açúcar

Rodrigues, J. S.; Carmo, K. P.; Freitas, R. R. M.; Silva, J. O.; Lima, V.; Botaro, V. R.

Rev. Virtual Quim., 2020, 12 (4), 867-877. Data de publicação na Web: 15 de Junho de 2020

<http://rvq.sbg.org.br>

### Isolation and Characterization of Acetosolv Lignin Present in Sugarcane Bagasse

**Abstract:** The lignin present in the vegetal tissues of the sugarcane bagasse is an interesting material due to its aromatic characteristics. Particularly in Brazil, studies involving the extraction of lignin from sugarcane bagasse have been widely researched due to the high volume of bagasse generated in our country. Recent studies have shown that after isolation, lignin is a raw material that can be used as a pesticide, solution stabilizer and particularly for the production of phenolic resin partially replacing phenol. The present study aimed to isolate and characterize the lignin present in sugarcane bagasse by the acetosolv pulping method. The sugarcane bagasse was pre-treated to remove organic and hot water-soluble extracts, and then acetic (solvent) and hydrochloric (catalyst) acids and water at the temperature were used. boiling point for the isolation of lignin by the acetosolv process. The obtained lignin was characterized by chemical performance analysis, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), gel permeation chromatography (GPC) and thermogravimetry (TGA). The extraction yield of lignin acetosolv was 19.95 % under total sugarcane bagasse. In the lignin FTIR spectrum the stretch range between 1594 and 1511  $\text{cm}^{-1}$  confirm the preservation of the aromatic structure. GPC analysis demonstrated a low polydispersity of lignin acetosolv. TGA analysis showed no residues above 600°C, indicating high content of organic material, confirming the purity of the extracted sample. It is concluded, therefore, that the acetosolv pulping method for lignin extraction may be an efficient alternative, in view of the processes traditionally employed if fibers, not wood (sugarcane bagasse) are used. The fact that it is a process that does not use pressure combined with the possibility of recovering inputs by simple evaporation, makes the acetosolv competitive and with less environmental damage than other traditional processes.

**Keywords:** Lignin; acetosolv pulping; sugarcane bagasse.

### Resumo

A lignina presente nos tecidos vegetais do bagaço da cana é um material interessante devido às suas características aromáticas. Particularmente no Brasil, estudos envolvendo a extração de lignina do bagaço de cana têm sido amplamente pesquisados devido ao alto volume de bagaço gerado em nosso país. Estudos recentes demonstraram que, após o isolamento, a lignina é uma matéria-prima que pode ser usada como pesticida, estabilizador de solução e particularmente para a produção de resina fenólica, substituindo parcialmente o fenol. O presente estudo teve como objetivo isolar e caracterizar a lignina presente no bagaço de cana-de-açúcar pelo método de polpação acetossolve. O bagaço de cana-de-açúcar foi submetido a um pré-tratamento para a remoção de extrativos orgânicos e extrativos solúveis em água quente, e posteriormente, utilizaram-se os ácidos acético (solvente) e clorídrico (catalisador), e água na temperatura de ebulição, para o isolamento da lignina, pelo processo acetossolve. A lignina obtida foi caracterizada por análise química de rendimento, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), cromatografia de permeação em gel (GPC) e termogravimetria (TGA). O rendimento da extração de lignina acetossolve foi de 19,95 % sob o total de bagaço de cana-de-açúcar. No espectro de FTIR da lignina o intervalo de estiramento entre 1594 e 1511  $\text{cm}^{-1}$  confirmam a preservação da estrutura aromática. A análise por GPC demonstrou uma baixa polidispersividade da lignina acetossolve. A análise de TGA não apresentou resíduos acima de 600°C, indicando alto teor de material orgânico, confirmando a pureza da amostra extraída. Conclui-se, portanto, que o método de polpação acetossolve para a extração de lignina pode ser uma alternativa eficiente, frente aos processos tradicionalmente empregados caso fibras, não madeiras (bagaço-de-cana por exemplo) sejam utilizadas. O fato de ser um processo que não utiliza pressão combinada com a possibilidade de recuperar insumos por evaporação simples, torna o acetossolve competitivo e com menos danos ambientais que outros processos tradicionais.

**Palavras-chave:** Lignina; polpação acetossolve; bagaço de cana-de-açúcar.

\* Universidade Federal de São Carlos, Rodovia João Leme dos Santos, Km 110, CEP 18052-780, Sorocaba-SP, Brasil.

 [jessica\\_rodrigues@yahoo.com.br](mailto:jessica_rodrigues@yahoo.com.br)  
DOI: [10.21577/1984-6835.20200069](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200069)

## Isolamento e Caracterização de Lignina Acetossolve Extraída do Bagaço de Cana-de-Açúcar

Jéssica S. Rodrigues,<sup>a,\*</sup>  Karina P. Carmo,<sup>b</sup>  Roberta R. M. de Freitas,<sup>b</sup>  Joelen O. Silva,<sup>a</sup>  Vitor Lima,<sup>a</sup>  Vagner R. Botaro<sup>a</sup> 

<sup>a</sup> Universidade Federal de São Carlos, Rodovia João Leme dos Santos, Km 110, CEP 18052-780, Sorocaba-SP, Brasil.

<sup>b</sup> Universidade Federal de Ouro Preto, R. Diogo de Vasconcelos 122, CEP 34400-000, Pilar, Ouro Preto -MG, Brasil.

\*[jessica\\_rodrigues@yahoo.com.br](mailto:jessica_rodrigues@yahoo.com.br)

*Recebido em 23 de Abril de 2019. Aceito para publicação em 25 de Maio de 2020.*

### 1. Introdução

### 2. Materiais e Métodos

#### 2.1. Materiais

#### 2.2. Pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar

#### 2.3. Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar

#### 2.4. Polpação acetossolve

#### 2.5. Rendimento do processo de extração da lignina

#### 2.6. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

#### 2.7. Cromatografia de permeação em gel (GPC)

#### 2.8. Termogravimetria (TG)

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Rendimento da extração da lignina

#### 3.2. Análise da estrutura da lignina acetossolve

#### 3.3. Distribuição de massa molar

#### 3.4. Análise Termogravimétrica

### 4. Conclusão

## 1. Introdução

Atualmente o Brasil é considerado o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, com cerca de 620 milhões de toneladas processadas na safra 2018/2019, o que o torna o maior gerador de biomassa desse tipo de matéria-prima.<sup>1</sup> O esgotamento gradual de combustíveis fósseis, a conscientização ambiental e as legislações mais

rigorosas motivaram o surgimento de processos sustentáveis de reaproveitamento da biomassa lignocelulósica, não apenas para o desenvolvimento de combustíveis de segunda geração, mas também para a obtenção de produtos químicos de maior valor agregado. Consequentemente, o estudo, desenvolvimento e a inserção de biorrefinarias no contexto industrial atual se tornam indispensáveis.<sup>2,3</sup>

As biorrefinarias convertem integralmente as biomassas lignocelulósicas em produtos de maior

valor agregado, como: biocombustíveis, produtos químicos e outros materiais.<sup>2-4</sup> A implementação de biorrefinarias além de ter como ponto central o controle do envio de resíduos poluentes para o meio ambiente se torna economicamente vantajosa já que limitaria a alta dependência de matéria-prima de origem fóssil, e, ainda reduziria o custo, pela utilização de um material, como por exemplo, a lignina, que tradicionalmente é queimada para a geração de energia.<sup>4,5</sup>

A lignina é frequentemente utilizada na indústria de produção de papel e celulose para a geração de calor mediante sua queima, por conta do seu elevado teor energético.<sup>5</sup> A limitada aplicação da lignina se deve as propriedades indesejáveis para a geração de produtos de maior valor agregado como: estrutura amorfa e extremamente complexa, baixa solubilidade em solventes orgânicos e ampla distribuição de frações com diferentes massas molares.<sup>6</sup>

Alguns estudos visam uma forma de isolar e fracionar a macromolécula de lignina para se obter frações mais homogêneas e menos complexas.<sup>7,8</sup> A presença de unidades aromáticas e fenólicas reativas, após isolamento da lignina, desperta o interesse para o desenvolvimento de produtos derivados, como: estabilizantes para plásticos, resinas fenólicas, benzeno, dispersantes, antioxidantes, pesticidas e carvão vegetal.<sup>9-13</sup>

As propriedades físicas e químicas da lignina dependem diretamente da espécie vegetal estudada e da técnica adotada para a extração desta. A polpação acetossolve, método de extração de componentes lignocelulósicos empregado neste trabalho, é uma das vertentes dos processos organossolve, os quais são realizados através da mistura de solventes orgânicos e água, sob a temperatura de ebulição da mistura.<sup>14</sup>

Por meio da polpação acetossolve é possível obter uma amostra de lignina com alto teor de pureza, baixo percentual de degradação, baixo teor de sólidos inorgânicos e sem compostos de enxofre, o que eventualmente não ocorre para a amostra de lignina extraída pelo processo Kraft.<sup>15</sup> Além de se obter uma amostra de lignina com todas as características descritas anteriormente, por meio desse processo, também é possível recuperar parcialmente o solvente utilizado durante a extração da lignina, logo, um processo ambientalmente correto e economicamente viável.<sup>14,16</sup>

Wang *et al.*<sup>13</sup> em seu trabalho, apresentaram a importância e as metas necessárias para a valorização da lignina como fonte parcial de substituição dos recursos fósseis utilizados atualmente e, também, como fonte de fenol, aromáticos e carbonos para a produção de produtos de maior valor agregado. As metas descritas pelos autores são: obtenção de lignina com alto teor de pureza, análises químicas avançadas para caracterização quantitativa precisa dos processos de transformação química e abordagens inovadoras para aplicação da lignina.<sup>13</sup>

O presente trabalho teve como objetivo propor uma metodologia com potencial de sanar uma das metas descritas por Wang *et al.*,<sup>13</sup> a obtenção de uma amostra de lignina com alto teor de pureza. Sendo assim, esse trabalho apresentou de forma detalhada o isolamento e caracterização da lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar pelo método de polpação acetossolve com a finalidade de se obter uma lignina com baixo índice de degradação, alto rendimento e alto teor de pureza.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Materiais

Reagentes: cicloexano 99,66 % PA; álcool etílico 99,8 %; ácido acético 99,8 % PA; ácido clorídrico 36,46 %; ácido sulfúrico 98,08 %; clorito de sódio 80 % e hidróxido de sódio 97 %.

### 2.2. Pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar

O pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar foi realizado de acordo com as normas ASTM D1110-84 (*American Society for Testing and Materials*)<sup>17</sup> e TAPPI T204 cm-97 (*Preparation of wood for chemical analysis*)<sup>18</sup>, para a retirada dos extrativos solúveis em água quente e extrativos solúveis em solventes orgânicos, respectivamente.

### 2.3. Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar

A determinação do teor de umidade do bagaço de cana-de-açúcar, previamente seco e moído, foi realizada de acordo com a ABNT NBR 14929:2017 (*Associação Brasileira de Normas Técnicas*)<sup>19</sup>, sendo averiguada antes e após cada análise e/ou

processo químico, para se obter o valor real de fibra utilizada em cada processo, em gramas, sem a porcentagem de água presente no material.

O teor de cinzas, teor de lignina Klason, teor de  $\alpha$ -celulose e teor de holocelulose foram realizados de acordo com as normas ASTM D1102-84,<sup>20</sup> ASTM D1106-96,<sup>21</sup> ASTM D1103-60<sup>22</sup> e ASTM D1104-56<sup>23</sup> respectivamente. O teor de hemicelulose foi calculado através da subtração do teor de holocelulose e  $\alpha$ -celulose.<sup>24</sup>

#### 2.4. Polpação acetossolve

O processo acetossolve de polpação inclui a utilização de 20 gramas de massa seca e pré-tratada conhecida de bagaço e uma mistura de ácido acético/água e ácido clorídrico como catalisador. Foi utilizada uma proporção de massa/solução de 1/12, de acordo com Botaro,<sup>25</sup> onde 93% da solução foi composta por ácido acético, 0,135% ácido clorídrico e 6,87 % de água destilada.

Em um balão reacional de 1000 mL foram adicionados água, ácido acético, ácido clorídrico e por último o bagaço de cana-de-açúcar. O balão reacional foi ligado a uma coluna de condensação e sob aquecimento em banho-maria de óleo vegetal à 80°C. Após a ebulição da mistura o sistema foi mantido por 3 horas.

A mistura presente no balão reacional foi filtrada em funil de Büchner e lavada com pequenas quantidades de ácido acético. O filtrado, também conhecido como licor negro, foi evaporado em rotaevaporador até apresentar um volume de 50 mL (Licor negro concentrado) e, em seguida, gotejado em 500 mL de água. A lignina precipitada nessa etapa foi filtrada e seca em estufa à 60°C.

A rotaevaporação do filtrado obtido durante a polpação acetossolve gerou dois subprodutos diferentes: o licor negro concentrado e os solventes da polpação, separadamente. Como mencionado anteriormente, o licor negro concentrado foi utilizado para a precipitação da lignina. E a solução dos solventes da polpação foram armazenados para utilizações futuras.

Como enunciado, os solventes da polpação acetossolve conseguem ser recuperados parcialmente, cerca de 90%, durante a rotaevaporação. Para a reutilização desses solventes em outras polpações acetossolve, se faz necessário corrigir a concentração de HCl, essa correção pode ser feita por meio de um eletrodo íon seletivo para cloreto.<sup>25,26</sup>

#### 2.5. Rendimento do processo de extração da lignina

O rendimento do processo foi calculado baseando-se na massa inicial da fibra seca e pré-tratada e na massa final de lignina precipitada de acordo com a Equação 1.

$$\text{Rendimento} = m1/m2 \times 100 \quad (1)$$

Onde: m1= massa seca de lignina (g); m2= massa inicial de bagaço de cana-de-açúcar seca (g); Rendimento= rendimento de lignina no processo de polpação acetossolve (%).

#### 2.6. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

O equipamento utilizado foi o modelo Perkin Elmer Spectrum 400 FT-IR Spectrum 400FT Mid-IR, com varredura de 500 e 4000cm<sup>-1</sup>, com reflexão total atenuada (ATR). Os espectros foram obtidos através do Ominic software (*Thermo Scientific*, USA) e foram plotados no Origin Pro 8.0.

#### 2.7. Cromatografia de permeação em gel (GPC)

##### 2.7.1. Curva de calibração

Para a construção da curva de calibração foram utilizados padrões de poliestireno (PS). As massas molares dos padrões de poliestireno utilizadas foram 6,4x10<sup>3</sup>, 9,1x10<sup>3</sup>, 1,81x10<sup>4</sup>, 3,79x10<sup>4</sup> e 4,3x10<sup>4</sup> g/mol.

Para a análise do poliestireno comercial foi utilizado 20  $\mu$ L de solução de PS 1 mg/0,2mL em THF, com fluxo de 1 mL/min, pressão de 22 bar, em temperatura de 30°C para a bomba isocrática e 40°C para o detector de índice de refração. A coluna GPC/SEC empregada nos experimentos foi da marca Agilent Technologies, modelo PLgel 10 $\mu$ m 10<sup>3</sup>Å.

##### 2.7.2. Amostra

Cerca de 10 mg de lignina acetossolve foram solubilizadas em 0,2 mL de THF e injetadas utilizando a mesma metodologia empregada para a construção da curva de calibração.

#### 2.8. Termogravimetria (TGA)

O equipamento utilizado foi da marca Perkin Elmer, modelo Pyris1 TGA, localizado no laboratório

de materiais lignocelulósicos da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar - *Campus Sorocaba*), a uma razão de aquecimento constante de 10°C/min até 800°C, sob atmosfera oxidante e mantido em um fluxo de 50 mL/min de ar sintético.<sup>27-32</sup>

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Rendimento da extração da lignina

De acordo com as análises quantitativas para determinação da composição química, o bagaço de cana-de-açúcar apresenta um teor de 20,09 % de lignina (Tabela 1), em base seca. Esse resultado está de acordo com a literatura que descreve teores médios em torno de 23 %.<sup>33-36</sup> Conhecidamente, o teor de lignina nas plantas em geral depende de fatores como clima, disponibilidade de água, micronutrientes e entre outros. O processo acetossolve utilizado apresentou, em média, um rendimento em massa de 3,99 gramas de lignina seca, para cada 20,0 gramas de fibras de bagaço, o que representa um rendimento muito favorável mostrando a retirada da lignina em quase sua totalidade.

De forma comparativa, outros métodos para a extração da lignina do bagaço de cana-de-açúcar podem apresentar valores de rendimento mais baixos.<sup>37-38</sup> Pelo método de polpação alcalina,<sup>27</sup> foi obtido o rendimento de 13 %, <sup>39</sup> enquanto que o método de deslignificação por meio do processo de carbonato de sódio<sup>40</sup> foram obtidos três tipos diferentes de lignina em cada etapa do processo e os rendimentos de 7,2 %; 5,5 % e 6,2%, (para lignina alcalina, lignina oxidada e lignina acetilada, respectivamente). Ainda, pelo

método de isolamento sequencial por dioxano alcalino<sup>35</sup> o rendimento obtido foi de 7,2 % de lignina com base no bagaço de cana-de-açúcar total seco.<sup>41</sup>

Além de ser um método promissor quando se considera a recuperação de grande parte do licor branco utilizados na polpação, aproximadamente 90 %, apresenta um controle maior sob a precipitação da lignina extraída, devido ao processo ocorrer em meio aquoso, enquanto em outros processos sua precipitação é feita através da acidificação do meio.<sup>31</sup> Se comparado com o processo Kraft, este último também recupera uma grande parte dos insumos iniciais. Porém os gastos energéticos envolvidos nas caldeiras de recuperação superam e muito os gastos para recuperação do licor branco acetossolve.<sup>42</sup>

#### 3.2. Análise da estrutura da lignina acetossolve

O espectro de FTIR da lignina acetossolve extraída foi representado na Figura 1. O espectro de FTIR apresentou os principais grupos funcionais e a preservação da estrutura aromática da lignina acetossolve extraída.

O espectro de FTIR da lignina acetossolve não apresentou grupos funcionais relativos a impurezas e/ou compostos inorgânicos, que corroboraram o controle experimental do presente estudo.

Ainda, o espectro, Figura 1, apresentou similaridade com os estudos de caracterização de lignina encontrados na literatura de acordo com Oliveira,<sup>43</sup> Quinelato,<sup>44</sup> Chen *et al.*<sup>45</sup> e Gambarato.<sup>46</sup>

De acordo com a Figura 1 e a Tabela 2, os principais picos encontrados no espectro foram: estiramento em 3379 cm<sup>-1</sup> que ocorreu devido à presença de hidroxilas; intervalo de 2840 a 3000cm<sup>-1</sup> caracterizado pelo estiramento de

**Tabela 1.** Composição química do bagaço de cana-de-açúcar

| Componentes                              | %            |
|--|--------------|
| Cinzas*                                  | 2,07±0,01    |
| Umidade*                                 | 8,23±0,23    |
| Extrativos solúveis em água              | 12,85±0,42   |
| Extrativos solúveis em cicloexano/etanol | 1,59±0,15    |
| Lignina Klason total*                    | 20,09±0,24   |
| α-celulose*                              | 51,47 ± 2,00 |
| Holocelulose*                            | 79,48 ± 2,56 |
| Hemicelulose*                            | 28,01 ± 2,28 |

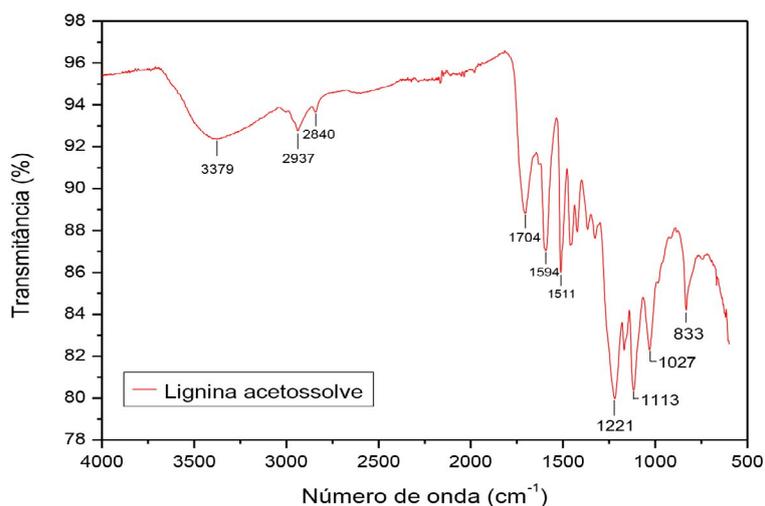
\*Análise feita com o bagaço seco após pré- tratamento

C-H alifático presente em grupos metílicos e metilênicos; pico médio em  $1704\text{ cm}^{-1}$  representando o estiramento de C=O em cetonas não conjugadas, carbonilas e grupo éster;<sup>46</sup> em  $1594\text{ cm}^{-1}$  ocorreu o estiramento de C-C do esqueleto aromático e estiramento de C=O;  $1511\text{ cm}^{-1}$  foi atribuído às vibrações do esqueleto aromático;  $1221\text{ cm}^{-1}$  ocorreu o estiramento do tipo C-C e C-O;  $1113\text{ cm}^{-1}$  o estiramento C-C e C-O em grupos éster conjugados;  $1027\text{ cm}^{-1}$  foi caracterizado pela deformação no plano de C-H aromático e deformação C-O em álcoois primários, e em  $833\text{ cm}^{-1}$  característico de deformação do tipo C-H fora do plano nas posições 2, 5 e 6 de unidade Guaiacila.

No espectro da Figura 1 o estiramento em  $1594\text{ cm}^{-1}$ , atribuído ao estiramento de C-C do esqueleto aromático e estiramento C=O, e o estiramento em  $1511\text{ cm}^{-1}$ , relativo às vibrações dos anéis aromáticos, juntos comprovaram que a estrutura aromática da lignina acetossolve foi preservada após o processo de polpação acetossolve.<sup>47</sup>

### 3.3. Distribuição de massa molar

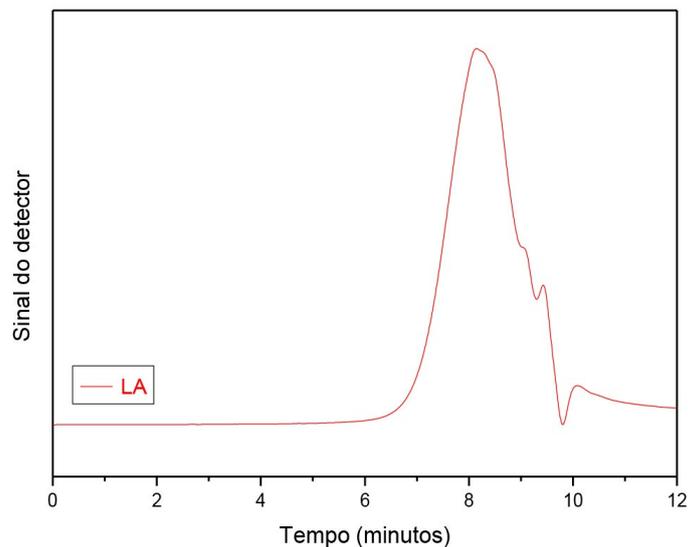
A análise da cromatografia de permeação em gel (GPC) possibilitou observar a distribuição da massa molar (Figura 2) e sua polidispersividade (Tabela 3), análises quais interferem diretamente nas propriedades físicas dos polímeros.



**Figura 1.** Espectro obtido por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar

**Tabela 2.** Bandas presentes no espectro de lignina e suas respectivas atribuições<sup>43,44</sup>

| Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Atribuições   |
|-------------------------------------|---|
| 3440 – 3375                         | Estiramento de grupos hidroxílicos O-H                                |
| 3000                                | Estiramento C-H em grupos metílicos e metilênicos                     |
| 2936-2850                           | Estiramento C-H alifático   |
| 1720-1700                           | Estiramento C=O em cetonas não conjugado, carbonilas e grupos éster   |
| 1675-1660                           | Estiramento C=O (conjugado)   |
| 1603-1514                           | Vibrações do esqueleto aromático C=C                                  |
| 1470-1460                           | Deformação angular C-H de $\text{CH}_3$ E $\text{CH}_2$               |
| 1430-1415                           | Vibração do esqueleto aromático combinado com deformação C-H no plano |
| 1270                                | Vibração do anelguaiacílico, influenciada por estiramento C=O         |
| 1221 – 1230                         | Estiramento C-C e C-O   |
| 1140                                | Estiramento de C-O de álcoois secundários                             |
| 1060 – 1030                         | Deformação angular C-O do grupo metoxil                               |
| 865-815                             | Deformação de C-H aromático fora do plano                             |



**Figura 2.** Cromatograma da lignina acetossolve (LA) original obtido da biomassa de bagaço-de-cana

Por intermédio do cromatograma foi possível verificar que o tempo de retenção da lignina acetossolve manteve-se no intervalo entre 7 e 9 minutos, Figura 2, com a presença de apenas um pico pouco alargado, característico de baixa polidispersividade. Nota-se também, que se trata de um cromatograma preferencialmente monomodal.

A lignina acetossolve extraída do bagaço de cana-de-açúcar através do método de polpação organossolve apresentou uma baixa polidispersividade. De acordo Faris,<sup>48</sup> a baixa polidispersividade da lignina pode levar a uma maior solubilidade em solventes orgânicos, facilitando assim sua utilização para a obtenção de produtos com alto valor agregado, já que normalmente a lignina é bastante insolúvel em solventes orgânicos. O grupo hidroxila fenólica é o grupo mais importante para aplicações de lignina e normalmente aparecem em maior quantidade em ligninas de baixa massa

molar,<sup>49</sup> e por esse motivo, pode ser mais facilmente utilizada como matéria-prima na produção de alguns compostos de baixa massa molar, como a vanilina, aromáticos hidroxilados, quininas, aldeídos e ácidos alifáticos.<sup>7,8,48</sup>

Bertolo *et al.*,<sup>50</sup> realizaram a extração da lignina do bagaço de cana-de-açúcar pelo tratamento alcalino e organossolve. Pela análise de GPC, com o solvente DMSO, a lignina organossolve apresentou Mw três vezes menor em comparação com a lignina alcalina. A polidispersividade da lignina alcalina foi maior, de 5,6, enquanto a lignina organossolve foi de 2,12. Isso indica que as ligninas extraídas em meio alcalino são mais heterogêneas. Já a polidispersividade encontrada neste trabalho foi menor em relação ao Bertolo *et al.*,<sup>50</sup> isso pode ser justificado pela diferença de solventes utilizados na análise de GPC. Já o trabalho realizado por Botaro e Curvelo,<sup>7</sup> a

**Tabela 3.** Valores de massa molar média e polidispersividade

| Massa molar média | g/Mol |
|-------------------|-------|
| Mp                | 922   |
| Mn                | 741   |
| Mw                | 1039  |
| Mz                | 1404  |
| Mv                | 1350  |
| PD (Mw/Mn)        | 1,402 |

(Mn= Massa molar numérica; Mw = Massa molar ponderal média; Mz = Massa molar Z média; Mv = Massa molar viscosimétrica média e PD = Polidispersividade)

polidispersividade da lignina acetossolve foi 1,76 (utilizando o solvente Dioxano), valor próximo ao encontrado neste trabalho, 1,4.

### 3.4. Análise Termogravimétrica

A análise térmica apresentou curvas de TGA e DTG para a degradação térmica da amostra de lignina acetossolve.

A degradação ocorreu principalmente no intervalo entre 300°C e 570°C, onde pode ser calculado o percentual de 86 %, resultando em, aproximadamente, 97 % da massa total da amostra inicial (Figura 3).

Na faixa de temperatura entre 50°C a 120°C ocorre perda de massa de aproximadamente 3 %, que pode ser atribuída à desidratação da amostra. Isso pode ser sugerido devido ao fato de que após este evento a massa se mantém sem variação acentuada até a temperatura de 195°C.

Entre 195°C e 290°C ocorre a perda de 8 % da massa, resultante de possíveis carboidratos presentes na estruturada lignina após o processo de extração acetossolve,<sup>51</sup> além de gases e clivagem das ligações  $\beta$ -O-4. A lignina do bagaço de cana-de-açúcar extraída através do método acetossolve apresentou características de um material com maior pureza quando comparado aos dados encontrados na literatura para outras investigações a partir de lignina extraídas através do método Kraft.<sup>52,53</sup>

Portanto, era esperado que não ocorresse uma perda de massa acentuada nessa faixa de temperatura, conforme observado por Martín-

Sampedro *et al.*, em diferentes trabalhos de avaliação do comportamento térmico de ligninas organossolve extraídas de *Robinia pseudoacacia L.* e *Populus alba L.*<sup>28,32</sup>

Houve uma pequena perda de massa no patamar de 290°C a 330°C de aproximadamente 3,5% que pode ser atribuído à degradação da lignina na quebra das ligações  $\beta$ -O-4, conforme apresentado por Kim<sup>54</sup> no estudo da degradação térmica da lignina obtida da madeira de álamo (*Populus albaglandulosa*).

Após este patamar, pode-se observar uma grande perda de massa, por volta de 34 %, no intervalo de 330°C a 477°C. Conforme observado nas curvas TG e DTG, onde TG apresentou uma curva constante com perda de massa acentuada durante todo o intervalo e DTG variações características de degradação de diferentes grupos presentes na lignina. Essa característica pode ser atribuída à degradação da maior fração de lignina considerada pura, ou com menor percentual de impurezas e carboidratos residuais e quebra das ligações C-C,  $\beta$ - $\beta$  e  $\beta$ -O-4.<sup>53</sup>

No intervalo de 480°C a 570°C a DTG apresentou um pico bem definido, caracterizando o término da variação mais intensa de perda de massa. Nessa faixa de temperatura acredita-se que a degradação da lignina ocorre através da condensação e polimerização, resultando apenas em compostos inorgânicos em baixa quantidade e carvão vegetal resultante das ligações C-C que são mais estáveis termicamente.<sup>52-54</sup> Em temperaturas acima de 600°C até 800°C não foram observadas variações significantes de perda de massa.

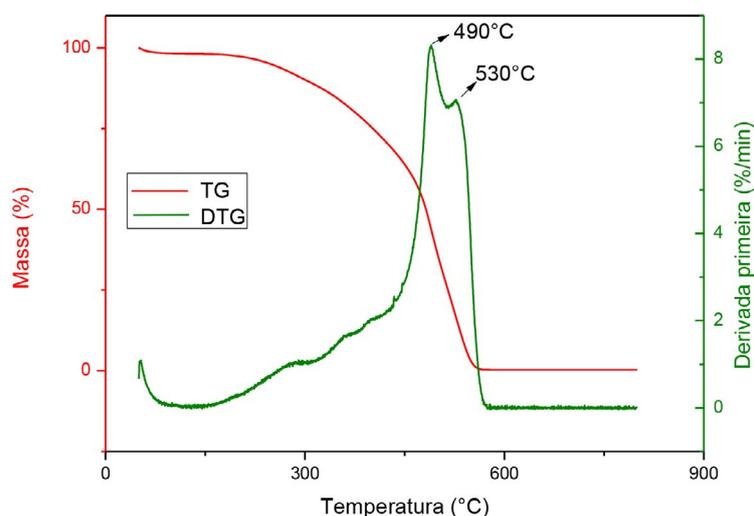


Figura 3. Análise térmica da lignina acetossolve obtida da biomassa de bagaço de cana-de-açúcar

## 4. Conclusão

No presente estudo pode-se concluir que o método de polpação acetossolve se apresentou como uma alternativa eficiente para a extração de lignina, pois foram obtidos compostos aromáticos, de elevada pureza, com baixo índice de degradação térmica e elevado rendimento. Sendo um método menos poluente, visto que seus solventes são parcialmente recuperados no fim de cada etapa da extração e não geram compostos tóxicos.

Os métodos de caracterização da lignina extraída se mostraram também eficientes. O processo FTIR demonstrou que estrutura aromática da lignina acetossolve se preservou, por conta das atribuições relativas às vibrações dos anéis aromáticos. A análise por GPC exibiu uma baixa distribuição de massa molar e polidispersividade.

Com relação às curvas de TG e DTG, observou-se um processo de degradação constante, mas sem grandes variações de perda de massa em intervalos curtos de temperatura. A curva DTG corroborou os eventos observados na curva de TG, uma vez que não apresentou grandes variações nas faixas de temperatura onde ocorre a degradação dos compostos da lignina ricos em ligações  $\beta$ -O-4. Desta forma, foi possível definir que o produto da extração acetossolve foi uma amostra de lignina condensada e com boa estabilidade térmica.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao projeto de pesquisa regular FAPESP 2016/19896-2, CNPq, CAPES e a UFSCAR.

## Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> União da indústria de cana-de-açúcar. Disponível em: <<https://www.unicadata.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=32&tipoHistorico=4>> Acesso em: 21 novembro 2019.
- <sup>2</sup>Tuck, C. O.; Pérez, E.; Horváth, I. T.; Sheldon, R. A.; Poliakoff, M. Valorization of biomass: Deriving More Value from waste. *Science* **2012**, *337*, 695. [CrossRef] [PubMed]

- <sup>3</sup>Rinaldi, R.; Jastrzebski, R.; Clough, M. T.; Ralph, J.; Kennema, M.; Bruijninx, P. C.; Weckhuysen, B. M. Paving The Way For Lignin Valorisation: Recent Advances In Bioengineering, Biorefining And Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 8164. [CrossRef]

- <sup>4</sup>Moshkelani, M.; Marinova, M.; Perrier, M.; Paris, J. The forest biorefinery and its implementation in the pulp and paper industry: energy overview. *Applied Thermal Engineering* **2013**, *50*, 1427. [CrossRef]

- <sup>5</sup>Leibbrandt, N. H.; Knoetze, J. H.; Görgens, J. F. Comparing biological and thermochemical processing of sugarcane bagasse: an energy balance perspective. *Biomass and Bioenergy* **2011**, *35*, 2117. [CrossRef]

- <sup>6</sup>Ragauskas, A. J.; Beckham, G. T.; Biddy, M. J.; Chandra, R.; Chen, F.; Davis, M. G.; Davison, B. H.; Dixon, R. A.; Gilna, P.; Keller, M.; Langan, P.; Naskar, A. K.; Saddler, J. N.; Tschaplinski, T. J.; Tuskan, G. A.; Wyman, C. E. Lignin valorization: improving lignin processing in thebiorefinery. *Science* **2014**, *344*, 709. [CrossRef] [PubMed]

- <sup>7</sup>Botaro, V. R.; Curvelo, A. A. S. Monodisperse lignin fractions as standards insize-exclusion analysis Comparison with polystyrene standards. *Journal of Cromatography A* **2009**, *1216*, 3802. [CrossRef] [PubMed]

- <sup>8</sup>Park, S. Y.; Kim, J. Y.; Youn, H. J.; Choi, J. W. Fractionation of lignin macromolecules by sequential organic solvents systems and their characterization for further valuable applications. *International Journal of Biological Macromolecules* **2017**, *106*, 793 [CrossRef]

- <sup>9</sup>Gillet, S.; Aguedo, M.; Petitjean, L.; Morais, A. R. C.; Da Costa, A. M.; Lukasik, R. M.; Anastas, P. T. Lignin transformations for high value applications: towards targeted modifications using green chemistry. *Green Chemistry* **2017**, *19*, 4200. [CrossRef]

- <sup>10</sup>Xu, C. P.; Arancon, R. A. D.; Labidi, J.; Luque, R. Lignin depolymerisation strategies: towards valuable chemicals and fuels. *Royal Society of chemistry* **2014**, *43*, 7485. [CrossRef]

- <sup>11</sup>Laskar, D. D.; Yang, B.; Wang, H. M.; Lee, J. Pathways for biomass-derived lignin to hydrocarbon fuels. *Biofuels Bioproducts Biorefining* **2013**, *7*, 602. [CrossRef]

- <sup>12</sup>Schutyser, W.; Renders, T.; Van Den Bosch, S.; Koelewijn, S. F.; Beckham, G.; Sels, B. Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading. *Royal Society of chemistry* **2018**, *47*, 852. [CrossRef]

- <sup>13</sup> Wang, H.; Pu, Y.; Ragauskas, A.; Yang, B. From Lignin to Valuable Products—Strategies, Challenges, and Prospects. *Bioresource Technology* **2018**, *271*, 449. [[CrossRef](#)]
- <sup>14</sup> Zhang, K.; Pei, K.; Wang, D. Organic solvent pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and biochemicals: a review. *Bioresource Technology* **2015**, *199*, 21. [[CrossRef](#)]
- <sup>15</sup> Pinto, P. C. R.; Oliveira, C.; Costa, C. A.; Gaspar, A.; Faria, T.; Ataíde, J.; Rodrigues, A. E. Kraft Delignification of Energy Crops in View of Pulp Production and Lignin Valorization. *Industrial Crops and Products* **2015**, *71*, 153. [[CrossRef](#)]
- <sup>16</sup> Hernández-hernández, H. M., Chanona-Pérez, J. J., Vega, A.; Ligerio, P.; Mendoza-Pérez, J. A.; Calderón-Domínguez, G.; Terrés, E.; Farrera, R. R. Acetosolv treatment of fibers from waste agave leaves: Influence of process variables and microstructural study. *Industrial Crops and Products* **2016**, *86*, 163 [[CrossRef](#)]
- <sup>17</sup> American Society for Testing and Materials D1110-84(2013), Standard Test Methods for Water Solubility of Wood, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013. [[Link](#)]
- <sup>18</sup> Technical Association of Pulp and Paper Industry, Standard Method T204 cm-97 – Tappi Test Methods, 2007. [[Link](#)]
- <sup>19</sup> Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 14929:2017. Madeira - Determinação do teor de umidade de cavacos - Método por secagem em estufa, Rio de Janeiro, RJ, 2017. [[Link](#)]
- <sup>20</sup> American Society for Testing and Materials, D1102-84 (2013), Standard Test Method for Ash in Wood, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013. [[CrossRef](#)]
- <sup>21</sup> American Society for Testing and Materials, D1106-96 (2013), Standard Test Method for Acid-Insoluble Lignin in Wood, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013. [[CrossRef](#)]
- <sup>22</sup> American Society for Testing and Materials, D1103-60 (1977), Standard Test Method of test for alpha-cellulose in wood, ASTM International, Withdrawn, 1985. [[Link](#)]
- <sup>23</sup> American Society for Testing and Materials, D1104-56 (1978), Standard Test Method of Test for Holocellulose in Wood, ASTM International, Withdrawn, 1985. [[Link](#)]
- <sup>24</sup> Razera, I. A. T.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2006 [[Link](#)]
- <sup>25</sup> Botaro, V. R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 1992. [[Link](#)]
- <sup>26</sup> Cyrvelo, A. A. S.; Alaburda, J.; Botaro, V. R.; Lechat, J. R.; De Grootte, R. A. M. C. Acetosolv pulping of sugar cane bagasse. Analysis of the chloride content in the acetosolv process of wood and related materials. *Tappi Journal* **1990**, *73*, 217. [[Link](#)]
- <sup>27</sup> Naron, D. R.; Collard, F. X.; Tyhoda, L.; Görgens, J. F. Production of phenols from pyrolysis of sugarcane bagasse lignin: Catalyst screening using thermogravimetric analysis - thermal desorption - gas chromatography - mass spectroscopy. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2018**, *138*, 120. [[CrossRef](#)]
- <sup>28</sup> Martín-sampedro, R.; Santos, J. I.; Eugenio, M. E.; Wicklein, B.; Jiménez-lópez, L.; Ibarra, D. Chemical and thermal analysis of lignin streams from Robinia pseudoacacia L. generated during organosolv and acid hydrolysis pre-treatments and subsequent enzymatic hydrolysis. *International Journal Biological Macromolecules* **2019**, *140*, 311. [[CrossRef](#)]
- <sup>29</sup> Wang, Z.; Liu, G.; Shen, D.; Wu, C.; Gu, S. Co-pyrolysis of lignin and polyethylene with the addition of transition metals - Part I: Thermal behavior and kinetics analysis. *Journal of the Energy Institute* **2020**, *93*, 281. [[CrossRef](#)]
- <sup>30</sup> Ufodike, C. O.; Eze, V. O.; Ahmed, M. F.; Oluwalowo, A.; Park, J. G.; Liang, Z.; Wang, H. Investigation of 0 and Supramolecular Assemblies of Cellulose and Lignin of Lignocellulosic Materials by Spectroscopy and Thermal Analysis. *International Journal Biological Macromolecules* **2020**, *146*, 916. [[CrossRef](#)]
- <sup>31</sup> Elshafie, M.; Taha, M. G.; Elhamamsy, S. M.; Moustafa, Y.; Elazab, W. I. M. Thermal analysis of the prepared lignin / graphene oxide / polyurethane composite. *Egyptian Journal of Petroleum* **2020**, *4*. [[CrossRef](#)]
- <sup>32</sup> Martín-sampedro, R.; Santos, J. I.; Fillat, Ú.; Wicklein, B.; Eugenio, M. E.; Ibarra, D. Characterization of lignins from Populus alba L. generated as by-products in different transformation processes: Kraft pulping, organosolv and acid hydrolysis. *International Journal Biological Macromolecules* **2019**, *126*, 18. [[CrossRef](#)]
- <sup>33</sup> Arni, S. A. Extraction and isolation methods for lignin separation from sugarcane bagasse: a review. *Industrial Crops and Products* **2018**, *115*, 330. [[CrossRef](#)]
- <sup>34</sup> Rocha, G. J. M.; Gonçalves, A. R.; Nakanishi, S. C.; Nascimento, V. M.; Silva, V. F. N. Pilot scale steam explosion and diluted sulfuric acid pretreatments: Comparative. Cutura e produtos industriais **2015a**, *14*, 810. [[CrossRef](#)]

- <sup>35</sup>Pereira, P. H. F.; Voorwald, H. C. J.; Cioffi, M. O. H.; Mulinari, D. R.; Da Luz, S. M.; Silva, M.L.C.P. Sugarcane bagasse pulping and bleaching: thermal and chemical characterization. *BioResources* **2011**, *6*, 2471. [[Link](#)]
- <sup>36</sup>Yao, S.; Nie, S.; Yuan, Y.; Wang, S.; Qin, C. Efficient extraction of bagasse hemicelluloses and characterization of solid remainder. *Bioresour. Technol.* **2015**, *185*, 21. [[CrossRef](#)]
- <sup>37</sup>Sun, J. X.; Sun, X. F.; Sun, R. C.; Fowler, P.; Baird, M. S. Inhomogeneities in the chemical structure of sugarcane bagasse lignin. *Agricultural and Food Chemistry* **2003**, *51*, 6719. [[CrossRef](#)]
- <sup>38</sup>Hoareau, W.; Trindadea, W. G.; Siegmund, B.; Castellan, A.; Frollini, E. Sugarcane bagasse and curaua lignins oxidized by chlorine dioxide and reacted with furfuryl alcohol: characterization and stability. *Polymer Degradation and Stability* **2004**, *86*, 567. [[CrossRef](#)]
- <sup>39</sup>Moubarik, A.; Grimi, N.; Boussetta, N.; Pizzi, A. Isolation and characterization of lignin from Moroccan sugarcane bagasse: production of lignin-phenol-formaldehyde wood adhesive. *Industrial Crops and Products* **2013**, *45*, 296. [[CrossRef](#)]
- <sup>40</sup>Costa, E. S.; Perlatti, B.; Silva, E. M.; Matos, A. P.; da Silva, M. F. G. F.; Fernandes, J. B.; Zuin, V. G.; da Silva, C. M. P.; Forim, M. R. Use of lignins from sugarcane bagasse for assembling microparticles loaded with azadirachtaindica extracts for use as neem-based organic insecticides. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2017**, *28*, 126. [[CrossRef](#)]
- <sup>41</sup>Zhang, A. P.; Liu, C. F.; Sun, R. C.; Xie, J. Extraction, purification, and characterization of lignin fractions from sugarcane bagasse. *BioResources* **2013**, *8*, 1604. [[Link](#)]
- <sup>42</sup>Carreiro, M. R. M.; *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal de Itajubá, Brasil, 2009. [[Link](#)]
- <sup>43</sup>Oliveira, C. T.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2016. [[Link](#)]
- <sup>44</sup>Quinelato, C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Paulista, Brasil, 2016. [[Link](#)]
- <sup>45</sup>Chen, Z.; Hu, T.Q.; Jang, H.F.; Grant E. Modification of xylan in alkaline treated bleached hardwood kraft pulps as classified by attenuated total-internal-reflection (ATR) FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Polymers* **2015**, *127*, 418. [[CrossRef](#)]
- <sup>46</sup>Gambarato, B. C.; Tese de Doutorado, Universidade Estadual de São Paulo, Brasil, 2014. [[Link](#)]
- <sup>47</sup>Li, Z.; Ge, Y. Extraction of lignin from sugar cane bagasse and its modification into a high performance dispersant for pesticide formulations. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2011**, *22*, 1866. [[CrossRef](#)]
- <sup>48</sup>Faris, A. H.; Rahim, A. D.; Ibrahim, M. N. M.; Hussin, M. H.; Alkurdy, A. D.; Salehabadi, A. Investigation of oil palm based Kraft and auto-catalyzed organosolv lignin susceptibility as a green wood adhesives. *International journal adhesion and adhesive* **2017**, *74*, 115. [[CrossRef](#)]
- <sup>49</sup>Saito, T.; Perkins, J. H.; Vautard, F.; Meyer, H. M.; Messman, J. M.; Tolnai, B.; Naskar, H. K. Methanol fractionation of softwood kraft lignin: impact on the lignin properties. *Chemistry & Sustainability* **2013**, *7*, 221. [[CrossRef](#)]
- <sup>50</sup>Bertolo, M. R. V.; Paiva, L. B. B.; Nascimento, V. M.; Gandin, C. A.; Neto, M. O.; Driemeier, C. E.; Rabelo, S. C. Lignins from sugarcane bagasse: Renewable source of nanoparticles as Pickering emulsions stabilizers for bioactive compounds encapsulation. *Industrial Crops & Products* **2019**, *140*, 111591. [[CrossRef](#)]
- <sup>51</sup>Manaraa, P.; Zabaniotoua, A.; Vanderghemb, C.; Richel, A. Lignin extraction from Mediterranean agro-wastes: Impact of pretreatment conditions on lignin chemical structure and thermal degradation behavior. *Catalysis today* **2013**, *223*, 25. [[CrossRef](#)]
- <sup>52</sup>Moustaqima, M. E.; Kaihala, A. E.; Marouanib, M. E.; Men-la-yakhafa, S.; Taibic, M.; Sebbahib, S.; Hajjajib, S. E.; Kifani-sahbana, F. Thermal and thermomechanical analyses of lignin. *Sustainable Chemistry and Pharmacy* **2018**, *9*, 63. [[CrossRef](#)]
- <sup>53</sup>Pinheiro, F. G. C.; Soares, A. K. L.; Santaellac, S. T.; Silva, L. M. A.; Canuto, K. M.; Cáceres, C. A.; Rosa, M. F.; Feitosa, J. P. A.; Leitão, R. C. Optimization of the acetosolv extraction of lignin from sugarcane bagasse for phenolic resin production. *Industrial Crops and Products* **2017**, *96*, 80. [[CrossRef](#)]
- <sup>54</sup>Kim, J. Y.; Oh, S.; Hwang, H.; Kim, U. J.; Choi, J. W. Structural features and thermal degradation properties of various lignin macromolecules obtained from poplar wood (*Populus albaglandulosa*). *Polymer Degradation Stability* **2013**, *98*, 1671. [[CrossRef](#)]