

## Estudo da extração da lignina oriunda do bagaço de cana-de-açúcar

### Study of lignin extraction from sugarcane bagasse

#### RESUMO

As usinas de obtenção do açúcar e do etanol geram grandes quantidades de bagaço da cana-de-açúcar, parte é destinada para alimentação da caldeira para geração de energia, e outra pequena parte é destinada para geração de bioenergia, mesmo assim toneladas do bagaço continuam sem destinação e ficam empilhadas nos pátios das usinas. As fibras do bagaço são ricas em componentes lignocelulósicos. As metodologias disponíveis para extração de lignina foram desenvolvidas para madeira, e quando aplicados em bagaço da cana-de-açúcar, não apresentam os melhores resultados. O objetivo desse trabalho foi avaliar as diferentes metodologias de extração de lignina em termos de alterações estruturais provocadas pelo procedimento de extração. Por meio de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi possível verificar que a lignina extraída do bagaço de cana é do tipo G-S, as diferentes formas de extração e secagem não provocaram alterações na estrutura da lignina.

**PALAVRAS-CHAVE:** Lignocelulósicos. Polímeros. Resistência.

#### ABSTRACT

The sugar and ethanol mills generate large amounts of sugarcane bagasse, part of which is used to feed the boiler to generate energy, and another small part is used to generate bioenergy, even though tons of bagasse continue without destination and are stacked in the plant yards. Bagasse fibers are rich in lignocellulosic components. The available methodologies for lignin extraction were developed for wood, and when disclosed in sugarcane bagasse, they do not present the best results. The objective of this work was to evaluate how different methodologies for lignin extraction in terms of changes caused by the extraction procedure. Through vibrational spectroscopy in the infrared region it was possible to verify that the lignin extracted from sugarcane bagasse is of the G-S type, as different forms of extraction and drying did not cause noticeable changes in the structure of lignin.

**KEYWORDS:** Lignocellulosic. Polymers. Resistance.

**Jonatan Probst Hagedorn**  
[jonatan.hagedorn@hotmail.com](mailto:jonatan.hagedorn@hotmail.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

**João Victor Muriana Mendonça**  
[joamuriana@gmail.com](mailto:joamuriana@gmail.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

**Priscila da Silva Brizzi**  
[priscila.brizzi@gmail.com](mailto:priscila.brizzi@gmail.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

**Janksyn Bertozzi**  
[janksynbertozzi@utfpr.edu.br](mailto:janksynbertozzi@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

**Alessandra Stevanato**  
[stevanato@utfpr.edu.br](mailto:stevanato@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

**Recebido:** 19 ago. 2020.

**Aprovado:** 09 out. 2020.

**Direito autorial:** Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



## INTRODUÇÃO

Na cultura agrícola do Brasil, está presente a cana-de-açúcar, que é composto de moléculas lignocelulósicas, que proporciona tal resistência ao mesmo. A evolução da cultura da cana-de-açúcar no Brasil passou por significativas transformações, assumindo notoriedade quanto à sua importância para o ciclo evolutivo da economia nacional, principalmente nos primórdios da economia brasileira, observada desde o período colonial (BAER, 1965).

Uma alternativa é a extração dos compostos lignocelulósicos, que são materiais fibrosos, que formam matrizes complexas constituídas de celulose, um rígido polímero de glicose, hemiceluloses, pectinas e outras gomas. Adicionalmente, essa matriz é impregnada com lignina, a qual pode ser considerada como uma cobertura de resina plástica, encontrados no bagaço da cana-de-açúcar (RODRIGUES, *et al*, 2020).

O bagaço da cana-de-açúcar é composto de matérias orgânicas, podendo ser uma fonte de energia e de produtos de química fina. No bagaço encontramos substâncias responsáveis por oferecer resistência mecânica: celulose, hemicelulose e lignina, as três substâncias compõem mais de 75% da biomassa, os outros 25% é composto por proteínas, óleos vegetais e minerais (SOARES, 2012).

Devido ao seu caráter aromático, a lignina pode ser separada por precipitação e utilizada como matéria-prima para obtenção de diversos produtos, tais como, fenóis, vanilina, agentes dispersantes, emulsificantes e quelantes, pesticidas, adesivos, aditivos para concreto, componentes de resinas, carvão vegetal, entre outros (QUINELATO, 2016).

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).

Independentemente do método utilizado para extrair a lignina dos materiais celulósicos, sempre acontece uma degradação progressiva da estrutura polimérica a fragmentos de menor massa molar. As metodologias disponíveis para extração de lignina foram desenvolvidas para madeira, e quando aplicados em bagaço da cana-de-açúcar, não apresentam os melhores resultados.

O objetivo desse trabalho foi avaliar as diferentes metodologias de extração de lignina em termos de alterações estruturais provocadas pelo procedimento de extração.

## MATERIAL E MÉTODOS

As extrações de lignina foram realizadas utilizando bagaço da cana-de-açúcar obtido em estabelecimentos de venda de caldo de cana da cidade de Londrina.

O bagaço da cana-de-açúcar foi triturado em um mixer, lavado e seco em estufa por 24 horas a 60 °C. Em seguida foram pesadas 10,0 g do bagaço seguida de hidrólise ácida: 300 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30% (v/v), mantido sob aquecimento a 50 °C por 30 minutos. O bagaço hidrolisado foi lavado com água destilada até apresentar pH neutro.

Após a preparação do material, duas maneiras diferentes de extração da lignina foram estudadas:

- a) Sistema aberto com controle de temperatura e tempo (Extração 1): Ao bagaço, adicionou-se ao mesmo 300 mL de hidróxido de sódio (NaOH)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . A mistura tornou-se levemente amarelada e a mesma foi levada sob aquecimento em béquer aberto por 30 minutos após atingir a temperatura limite de  $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Após 30 minutos o mesmo foi filtrado e adicionado mais 300 mL de NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ao bagaço e repetiu-se o processo de aquecimento, conforme relatado anteriormente.
- b) Sistema fechado com controle de temperatura e tempo (Extração 2): Adicionou o bagaço obtido em um balão de três bocas de fundo redondo, adicionou-se ao mesmo 300 mL de NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . A mistura tornou-se levemente amarelada, a mesma foi levada sob aquecimento em temperatura limite de  $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , em sistema de refluxo, o final do processo foi identificado quando a mistura apresentou coloração escura. Em seguida realizou filtração e adicionou 300 mL de NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ao bagaço e repetiu-se o procedimento anterior.

Aos filtrados de cada extração adicionou-se  $2,0 \text{ mL}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2,5 \text{ mol L}^{-1}$  até atingir aproximadamente pH 3,0, formando uma solução turva devido a precipitação da lignina. Em pH menores 4,5 tem se aproximadamente 80% de remoção de lignina presente no filtrado.

As soluções com os precipitados foram centrifugadas a 3000 rpm por 1 minuto. A lignina extraída utilizando as diferentes metodologias foi avaliada em relação a forma de secagem: seca em estufa e em dessecador.

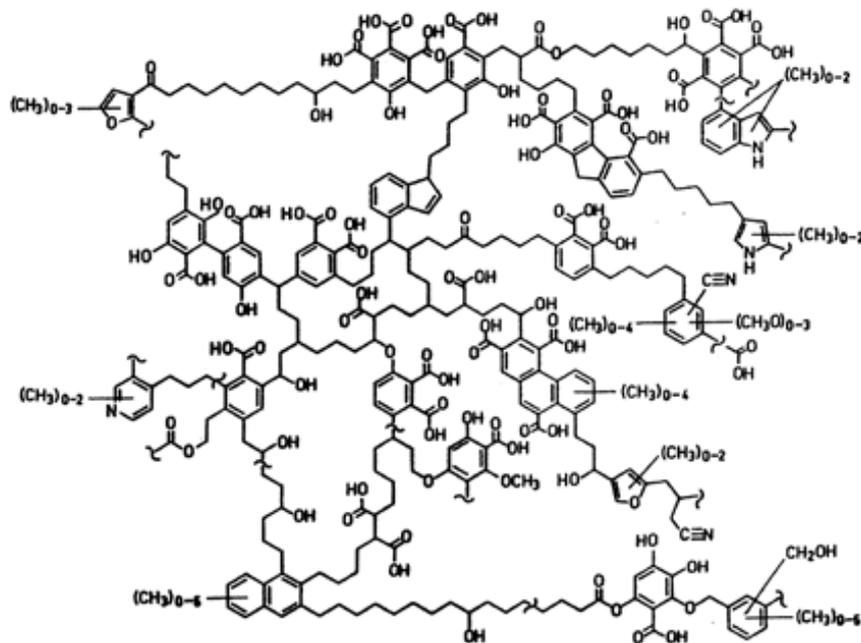
Após a secagem os precipitados foram analisados por espectroscopia de vibracional na região do infravermelho. As medidas de IV foram realizadas na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Londrina, utilizando um espectrofotômetro FT-IR Spectrometer Spectrum Two, Perkin Elmer, acoplado ao acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR/FTIR) sendo as medidas feitas no intervalo de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Os espectros obtidos foram comparados com outros espectros disponíveis na literatura para a caracterização.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A lignina é um material amorfo e constituído de monômeros de estrutura química de grande complexidade, de distribuição variável no polímero ou mesmo formada de diferentes frações de macromoléculas (Figura 1).

Ligninas de material duro geralmente são do tipo guaiacila-siringila (G-S) e material mole, guaiacila (G), e gramíneas que são do tipo guaiacila-siringila-p-hidroxifenila (G-S-H) (DAMACENO, 2016).

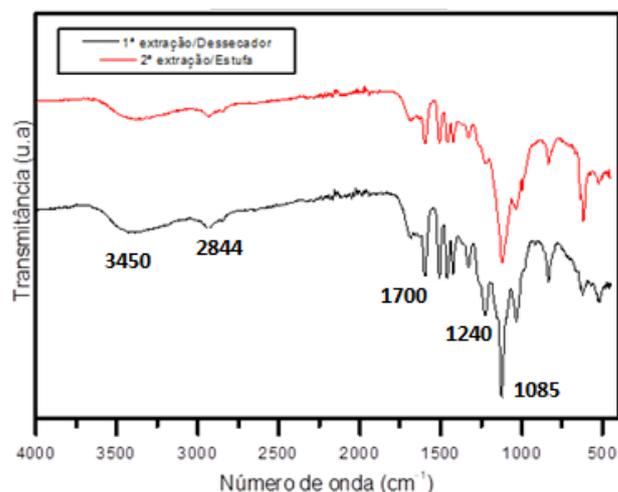
Figura 1 – Representação da estrutura da lignina.



Fonte: Morganti, (2017).

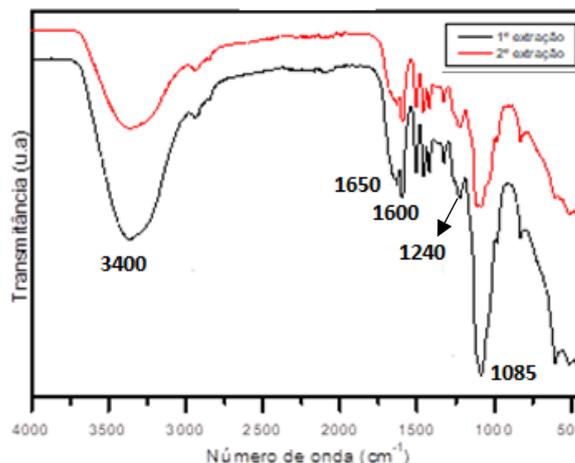
Segundo Yuan *et al.* (2011), bandas de estiramento O-H abundantes na molécula de lignina aparecem na região de  $3450\text{ cm}^{-1}$ . Banda de absorção em aproximadamente  $1700\text{ cm}^{-1}$  sugere a presença de grupos cetonas e ésteres (carbonilas) (SILVERSTEIN *et.al.*, 2006). De acordo com os espectros de IV, obtidos pelas diferentes extrações da lignina do bagaço de cana-de-açúcar, observaram-se bandas características da lignina (Figuras 2a a 2b).

Figura 2a- Espectro de absorção na região do infravermelho da lignina obtida empregando duas metodologias de extração e secagem.



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 2b- Espectro de absorção lignina na região do infravermelho de lignina extraída pelas duas metodologias e secagem em dessecador



Fonte: Autoria própria (2019).

Na Tabela 1, encontram-se as principais bandas de absorção no IV características para as ligninas extraídas de madeiras, as madeiras e o bagaço da cana-de-açúcar possuem as mesmas características e são constituídas dos mesmos materiais lignocelulósicos, celulose, hemicelulose e lignina (DAMACENO, 2016).

Uma ampla banda de absorção em  $3353\text{ cm}^{-1}$  é devido a vibrações do estiramento O-H em grupos aromáticos e alifáticos, as bandas a  $2927$  e  $2844\text{ cm}^{-1}$  são características de estiramentos assimétricos e simétricos C-H nos grupos metil e metileno. O grupo metila origina uma vibração de estiramento simétrico em aproximadamente  $2872\text{ cm}^{-1}$  e uma de estiramento assimétrico em aproximadamente  $2962\text{ cm}^{-1}$  (PAVIA, 4.ed, pág. 18).

A banda de absorção a  $1693\text{ cm}^{-1}$  é característica da presença de grupos cetonas e ésteres (grupos carbonílicos). Na absorção em  $1593\text{ cm}^{-1}$  há a presença de vibrações do esqueleto aromático influenciada por estiramento C=O.

As ligninas tipo G-S são polímeros constituídos principalmente de unidades de guaiacil e siringilpropano, produzidas pela polimerização desidrogenativa enzimática dos álcoois coniferílico e sinapílico. A razão molar entre unidades deguaiacil e siringilpropano depende da espécie, podendo variar de 4:1 a 1:2 (SOARES 2012).

Comparando as absorções descritas (Tabela 1) com os espectros de absorção na região do infravermelho das extrações, pôde-se inferir que as ligninas obtidas da cana-de-açúcar é a do tipo G-S encontrada em gramíneas (QUINELATO, 2016); as diferentes formas de extração e secagem não provocaram alterações perceptíveis na estrutura da lignina.

Tabela 1 – Principais atribuições de bandas de infravermelho identificadas para lignina extraída de: madeira mole, madeira dura e gramínea.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )			
Madeira mole (G)	Madeira dura (G-S)	Gramínea (G-S-H)	Atribuição
3400	3400	3400	Grupos hidroxílicos
2936	2936	2936	C-H alifático
1675-1660	1660-1650		C=O conjugada
		1656	C=O cetonas conjugadas <i>p</i> -substituídas
		1673	Ácido <i>p</i> -cumárico
1270	1275	1265	C-O de anéis guaiacílicos
	1240-1230		C-O de anéis siringílicos
		1235	Unidades sinapila e <i>p</i> -cumarila
1140	1085		C-O de alcoóis secundários

Fonte: Autoria própria (2019).

## CONCLUSÕES PARCIAIS

O presente estudo possibilitou propor uma alternativa de extração da lignina da cana-de-açúcar, uma fonte renovável abundante no Brasil na qual é muito gerada na fabricação de açúcar e álcool.

Foi possível identificar que a lignina obtida é do tipo G-S através da espectroscopia vibracional na região do infravermelho comparando as bandas características com estudos já existentes.

## REFERÊNCIAS

BAER, W. **A industrialização e o desenvolvimento econômico do Brasil**. Rio de Janeiro: Fundação Getúlio Vargas, 1965.

DAMACENO, A. J. **Caracterização da lignina extraída de bagaço de variedades de cana-de-açúcar e desenvolvimento de eletrodo modificado**. 2016. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto, 2016.

MORGANTI; P. FEBO, P.; CARDILLO, M.; DONNARUMMA, G.; BARONI, A. Quitina nanofibril e nanolignina: natural polymers of biomedical interest. **J Clin Cosmet Dermatol**, v. 1, p. 1-7, 2017.

PAVIA, D. et al. **Introduction to Spectroscopy**. 4 ed. Brooks Cole, 2008.

QUINELATO, C. **Métodos de extração da lignina do bagaço da cana-de-açúcar da região noroeste do Estado de São Paulo**. 2016. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto, 2016.

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.

SANTOS, R. C. et al. INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E DA RELAÇÃO SIRINGIL/GUAIACIL DA MADEIRA DE EUCALIPTO NA PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL. **Ciênc. Florest.**, Santa Maria, v. 26, n. 2, p. 657-669, 2016.

RODRIGUES, J. S.; CARMO, K. P.; FREITAS, R. R. M.; SILVA, J. O.; LIMA, V.; BOTARO, V. R. Isolamento e caracterização de lignina acetossolve extraída do bagaço de cana-de-açúcar. **Rev. Virtual Quim**, v. 12, p. 2-12, 2020.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7. Ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2006.

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.

YUAN, T. Q.; SUN, S. N.; XU, F.; SUN, R. C. Structural characterization of lignin from triploid of *Populus tomentosa* Carr. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 59, n. 12, p. 6605-6615, 2011.