

Obtenção e Caracterização da Celulose do Bagaço de Cana-de-Açúcar Pré-Tratado em Meio Ácido

Obtainment and Characterization of Cellulose from Sugarcane Bagasse Pretreated in Acid Medium

George Jackson de Moraes Rocha¹
Natasha K. Balkzó²
Daniella Regina Mulinari³

Artigo
Original

Original
Paper

Palavra chave:

Celulose

Bagaço de cana-de-açúcar

Pré-tratamento

Resumo:

Este trabalho teve como objetivo a obtenção e caracterização da celulose do bagaço de cana-de-açúcar a ser utilizada na síntese da metilcelulose. O bagaço foi pré-tratado com solução de H₂SO₄ 10% (reator de 350L a 120 °C, 10 min), com a finalidade de separar as pentosanas. A celulignina obtida foi deslignificada com solução NaOH 1% (reator de 350L a 100 °C, 1 hora) obtendo-se a polpa bruta, sendo parte dela branqueada com clorito de sódio. Efetuou-se a caracterização física e química do bagaço in natura e das frações: bagaço pré-tratado, bagaço deslignificado e polpa branqueada. Para as determinações de lignina e teor de carboidratos, as amostras foram hidrolisadas (H₂SO₄ 72% a 45 °C, 7min), seguido de pós hidrólise (H₂SO₄ 3% a 127 °C, 30 min) e filtração. A lignina Klason foi determinada por gravimetria e UV; e o filtrado analisado por CLAE. Os teores de celulose e polioses foram determinados a partir das concentrações de açúcares, empregando-se os respectivos fatores de conversão. Na etapa de pré-tratamento, o rendimento de biomassa foi 65% da massa inicial do bagaço (35% hidrolisados na forma de pentosanas) e na etapa de polpação o rendimento foi 47% em relação à massa inicial, sendo removida aproximadamente 95% de lignina. A porcentagem em massa da celulose decresceu de 45% para 36% após o processo de pré-tratamento, e seqüencialmente para 28% após a deslignificação. O teor de cinzas resultou numa média de 2%.

Abstract

Aiming the integral exploitation of sugarcane bagasse for the obtainment of chemical feedstocks with bigger economic value, this work considers the obtainment and characterization of cellulose from this vegetal biomass, to be used in the synthesis of methylcellulose (MC). The bagasse, with approximately 50% of humidity, was pretreated with 10% sulfuric acid solution (reactor of 350 L at 120°C, 10 min), followed by centrifugalization with the purpose of separating the rich pentosanes solution. Extracted lignocellulosic fraction was delignificated with 1% NaOH solution (reactor of 350 L at 100°C, 1 hour). The crude pulp of the solution containing lignin was separated by centrifugation. Part of pulp was then separated to a bleaching process using sodium chlorite as oxidant agent. Physical and chemical characterization was effected to in natura bagasse and to the obtained compounds: pretreated bagasse, delignificated bagasse and bleached pulp. To determine lignin and grade of carbohydrates, the samples had been hydrolyzed (72% H₂SO₄ at 45°C, 7min), followed by post-hydrolysis (3% H₂SO₄ at 127°C,

Keywords:

Cellulose

Sugarcane bagasse

Pretreatment.

¹ Laboratório de Ciência e Tecnologia em Bioetanol - CTBE

² Escola de Engenharia de Lorena - USP

³ Centro Universitário de Volta Redonda - UniFOA

30 min). After separated by filtration, Klason lignin was determined by UV spectroscopy method, 280nm (soluble lignin) and gravimetry (insoluble lignin). The filtered was analyzed by HPLC. The grade of cellulose and polyoses were determined from concentrations of sugars, employing their respective conversion factors. In the pretreatment stage, biomass yield was 65% from initial mass of bagasse (35% hydrolysed as pentosanes) and in the pulping stage the yield was 47% compared to the initial mass. Delignification occurred approximately with high pulping yielding, removing 95% of lignin. Cellulose weight percentage decreased from 42% to 38.5% after pretreatment process, and sequentially to 28% after delignification. Residual ashes yielded 2%. The bleaching of the rube pulp provided from the acid pretreatment reveals less resistant to the removal of residual.

1. Introdução

Dentre os materiais lignocelulósicos provenientes de resíduos agroindustriais, verifica-se que o bagaço de cana-de-açúcar é um grande recurso natural que pode ser aproveitado pelo homem. A utilização integral dos componentes desta biomassa vegetal é um procedimento desejável tanto economicamente quanto ambientalmente. O Brasil é um grande produtor de açúcar e álcool, gerando conseqüentemente uma numerosa quantidade de bagaço de cana que permanece sub-aproveitada. Em 2001/2002, a produção nacional de cana-de-açúcar está estimada em 280 milhões de toneladas, gerando cerca de 90 milhões de toneladas de bagaço de cana como sub-produto ¹.

A biomassa vegetal é constituída por celulose, polioses, lignina, pequenas quantidades de extrativos e sais minerais, apresentando uma estrutura lamelar na qual se distribuem seus componentes. A celulose e a hemicelulose predominam na região da parede celular e a lignina distribui-se por toda estrutura, apresentando máxima concentração na lamela média ².

Geralmente, é necessária a ruptura do complexo lignina-hemicelulose-celulose ou a remoção de cada fração por técnicas de pré-tratamento e deslignificação. A lignina é uma macro-molécula altamente estável formado principalmente por unidades fenilpropano, constituindo o segundo mais abundante polímero orgânico, após a celulose ³. A hemicelulose é um polímero amorfo constituído por pentosanas e hexosanas e no caso específico do bagaço de cana, o principal açúcar é a xilose ³.

A celulose é um polímero formado por longas cadeias lineares de unidades de glicose unidos por ligações β -D-glicose. Na sua forma

polimérica pode ser utilizada para fabricação de papel e ração animal ou convertida em derivados como acetilcelulose, nitrocelulose, etanol, fibras artificiais têxteis, colódio de uso medicinal, celulósides, vários materiais plásticos e também na obtenção de ésteres e éteres de celulose⁴.

A modificação química da celulose vem sendo muito estudada devido à possibilidade de obtenção de compostos com vasta aplicação industrial.

Este trabalho objetiva-se ao aproveitamento integral do bagaço de cana para obtenção de insumos químicos com maior valor econômico, visando principalmente a obtenção e caracterização da celulose desta biomassa vegetal, a ser utilizada na síntese da metilcelulose, a qual é muito utilizada para aplicação de diversos materiais.

2. Materiais e Métodos

Pré-tratamento e deslignificação

O bagaço na forma in natura foi pré-tratado com uma solução de ácido sulfúrico 10% em escala piloto, em um reator de ferro revestido de aço inoxidável com capacidade de 350L, a uma temperatura de 120°C por 10 minutos visando isolar-se a hemicelulose ⁵.

A partir do bagaço pré-tratado conduziu-se o processo de deslignificação alcalina em escala piloto. Ao reator de 350L, foram adicionados 150L de água, 10 kg de bagaço pré-tratado (com umidade conhecida) e 30L de solução contendo 3kg de NaOH dissolvido. Manteve-se a reação a 98-100°C por 1h sob agitação de 100 rpm, obtendo-se concentração final de NaOH a 1,5% (p/v) e a razão sólido-líquido em 1:20 (m/v) ⁶.

Após a reação de deslignificação, descarregou-se o reator coletando-se a fração solúvel (licor contendo lignina) juntamente com o resíduo celulósico. Separou-se esta mistura por centrifugação a 1700 rpm. O licor rico em lignina foi armazenado para futuras reações de modificações químicas deste material. O resíduo celulósico foi então lavado com água até que o filtrado não mais apresentasse coloração amarelada (presença de lignina), e armazenado em câmara fria a uma temperatura de aproximadamente 4°C.

Branqueamento da polpa

Para remoção de lignina residual contida na polpa bruta, efetuou-se o branqueamento em escala laboratorial, empregando clorito de sódio. Pesou-se 24g de polpa seca (com umidade conhecida) e transferiu-se para um erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se sucessivamente 160 mL de água destilada, 0,5mL de ácido acético glacial e 1,5 g de clorito de sódio ao erlenmeyer, tampando-o com outro erlenmeyer de 25mL invertido sobre o frasco. Efetuou-se a reação em banho-maria à temperatura constante de 70-80°C por 1 h com agitações momentâneas no interior do frasco. Adicionou-se novamente 0,5mL de ácido acético glacial e 1,5 g de clorito de sódio, prosseguindo a reação por mais 1 h à mesma faixa de temperatura. Ao final da segunda hora, o erlenmeyer foi resfriado em banho de gelo até atingir 10°C. O conteúdo é filtrado em um funil de Büchner e lavado com aproximadamente 1,5 L de água destilada ⁷.

A polpa branqueada foi armazenada em câmara fria a 4°C para posteriores sínteses da metilcelulose.

Caracterização física e química das frações do bagaço

O bagaço *in natura*, bagaço pré-tratado, bagaço pré-tratado deslignificado (polpa bru-

ta) e a polpa branqueada foram analisados quanto às composições físicas e químicas, conforme os procedimentos descritos a seguir.

Determinação de lignina solúvel e insolúvel

Para as determinações de lignina solúvel e insolúvel, amostras de cada fração foram hidrolisadas. Transferiu-se uma amostra de 2g para um béquer de 100 mL e adicionou-se 10 mL de H₂SO₄ 72% sob vigorosa agitação, em um banho termostatizado (45,0 ± 0,5°C) por 7 minutos. Interrompeu-se a reação com a adição de 50 mL de água destilada. Imediatamente a amostra foi transferida quantitativamente para um erlenmeyer de 500 mL elevando-se o volume de água a 275 mL. Para completa hidrólise dos oligômeros restantes, o erlenmeyer foi fechado com papel alumínio e autoclavado por 15 min a 1,05 atm. Após a decompressão, o frasco foi retirado da autoclave e resfriado até a temperatura ambiente ⁸.

O material hidrolisado foi separado dos sólidos por filtração, utilizando papel de filtro para sólidos gelatinosos, previamente tarado. O hidrolisado foi recolhido em balão volumétrico de 500 mL e o sólido contido no papel de filtro lavado com porções de 50 mL de água destilada até atingir o volume do balão, o qual foi armazenado para análise posterior. A lignina retida no papel de filtro foi lavada com água destilada até isenção de sulfatos (aproximadamente 1500 mL) e secada em estufa de 105°C até peso constante ⁸.

Para determinação de lignina solúvel, uma alíquota de 5mL do hidrolisado obtido é alcalinizada com 1 mL de NaOH 6 mol.L-1 até atingir pH 12 e diluída em balão volumétrico de 50mL. Esta solução foi analisada por espectroscopia de UV, determinando-se a absorvância da solução em comprimento de onda 280nm, utilizando NaOH como referência. A concentração de lignina solúvel foi determinada utilizando a Equação 1.

$$C_{\text{lig}} = 4.187 \times 10^{-2} (A_{\text{lig}280} - A_{\text{pd}280}) - 3,279 \times 10^{-4} \text{ [g/L]} \quad (1)$$

onde:

C_{lig} : concentração de lignina, em g/L.

$A_{\text{lig}280}$: absorvância da solução de lignina, em 280 nm.

$A_{\text{pd}280} = c_1 \varepsilon_1 + c_2 \varepsilon_2$; absorvância, em 280 nm, dos produtos de decomposição dos açúcares (furfural e hidroximetilfurfural), cujas concentrações c_1 e c_2 foram determinados previamente por CLAE e ε_1 e ε_2 por espectroscopia de UV ⁹.

Determinação do teor de carboidratos

Os teores de celobiose, glicose, xilose, arabinose e ácido acético presentes no hidrolisado foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Uma alíquota de 5 mL da solução foi filtrada em filtro Sep Pak C18 e analisada por CLAE em um cromatógrafo Shimadzu modelo CR 7A empregando um detector de índice de refração Shimadzu modelo RID-6A. e uma coluna Aminex HPX 87H (300x7,8 mm, BIO-RAD). A fase móvel utilizada foi H₂SO₄ 0,005 mol.L⁻¹ com fluxo de 0,6 mL.min⁻¹ a 45°C.

As áreas médias dos cromatogramas para celobiose, glicose, xilose, arabinose e ácido acético foram convertidas em equivalentes de celulose, hemicelulose e grupos acetil, respectivamente. Dividiu-se as massas pelo peso seco do material inicial e multiplicou-se pelo fator de hidrólise. Os fatores de conversão de glicose e celobiose para celulose são 0,90 e 0,95, respectivamente. De maneira similar, xilose e arabinose foram convertidas a hemicelulose usando-se o fator de 0,88. O fator de conversão do ácido acético a grupo acetil é 0,72.

As concentrações dos compostos foram determinadas a partir de curvas de calibração traçadas para cada componente ^{8,9}.

Determinação do teor de furfural e hidroximetilfurfural

Os produtos de decomposição dos açúcares (furfural e hidroximetilfurfural) pre-

$$V = C.t.d \quad (2)$$

Sendo:

V = viscosidade da polpa a 25°C, mPa.s [cP]

C = constante do viscosímetro (determinada por calibração)

t = tempo total de escoamento, [s]

d = densidade da solução de polpa, g/cm³ (=1,052) ¹⁰

Determinação do teor de cinzas

Para a determinação do teor de cinzas nas frações do bagaço, pesa-se em balança analítica aproximadamente 2g do material (±

0,1mg) com umidade conhecida, em um cadinho de porcelana previamente tarado e calcinado em uma mufla a 800 oC por 2h. Após a calcinação, resfria-se o cadinho em dessecador e determina-se a massa de cinzas ¹¹.

sentes no hidrolisado ácido foram analisados por CLAE utilizando um cromatógrafo SHIMADZU modelo C-R7A com detector de UV visível marca SHIMADZU modelo SPD - 10A empregando uma coluna RP-18 (C-18) de 125 4 mm (Hawlett-Packard), e como fase móvel, solução de acetonitrila-água 1:8 (v/v) com 1% de ácido acético, num fluxo de 0,8 mL/min a 25°C.

As áreas médias dos cromatogramas para furfural e hidroximetilfurfural são convertidas em equivalentes de hemicelulose e celulose sendo o fator de conversão de 1,3749 e 1,2857, respectivamente. As concentrações dos compostos foram obtidas a partir de curvas de calibração traçadas para cada componente ^{8,9}.

Análise de Viscosidade

A viscosidade da polpa bruta e da polpa branqueada obtidas foi efetuada conforme o método TAPPI T 230. Cerca de 0,1g (base seca) de polpa seca ao ar foi dissolvida em 25,0 mL de etilenodiamina cúprico 0,5 M em cobre. Para completa dissolução, a mistura é agitada por 120 minutos. Devido à presença de sílica a solução é centrifugada a 2500 rpm durante 20 minutos. Transfere-se então a solução para um tubo viscosímetro Cannon Fenske 150, e mede-se o tempo de escoamento em segundos, a uma temperatura constante de 25 ± 0,1 oC.

A viscosidade V da solução de polpa, foi calculada através da Equação 2:

Determinação do número microKappa

Somente a polpa branqueada foi submetida ao procedimento de determinação do número microKappa. Este procedimento é similar ao número Kappa, entretanto devido à baixa concentração de lignina, os volumes foram reduzidos à metade. Aproximadamente 1g (com umidade conhecida) de polpa branqueada obtida foi pesado e transferido para

um erlenmeyer de 1L. A ele, adicionou-se 50 mL de permanganato de potássio 0,1N e 50mL de H_2SO_4 2 mol.L⁻¹. Agitou-se o sistema por 10min e então adicionou-se 10mL de solução de iodeto de potássio 1 mol.L⁻¹. A mistura reacional foi titulada com tiosulfato de potássio 0,2N utilizando solução de amido 2% como indicador.

O valor microKappa pode ser calculado pela Equação (3).

$$n^{\circ}mK = (p.f) / w \quad (3)$$

$n^{\circ}mK$: número microKappa

w: peso da polpa branqueada [g]

f: fator de correlação, dependente de “p” (Equação 3) para um consumo de 50% de $KMnO_4$.

$$p = (b - a) \cdot N / (0.1) \quad (4)$$

p: volume de 0,1N de $KMnO_4$ consumido [mL]

b: volume de 0,2 N de $Na_2S_2O_3$ consumido no teste em branco [mL]

a: volume de 0.2 N de $Na_2S_2O_3$ consumido na titulação da polpa [mL]

N: normalidade da solução de $Na_2S_2O_3$ [N] [9]

3. Resultados e Discussão

Os rendimentos e resultados analíticos de composição química do bagaço *in natura*, do bagaço pré-tratado em meio ácido, polpa bruta e polpa branqueada obtidos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química em massa (%) do bagaço *in natura* e suas frações

Componentes	Bagaço In natura	Bagaço pré-tratado	Polpa bruta	Polpa branqueada
Rendimento (%)	100	65	47	97
Celulose	45,4 ± 0,8	35,5 ± 1,2	24,3 ± 0,2	24,2 ± 0,8
Polioses	25,1 ± 0,6	6,5 ± 0,1	1,7 ± 0,1	1,3 ± 0,01
Grupos acetila	3,5 ± 0,1	1,0 ± 0,3	0,7 ± 0,0	0,6 ± 0,2
Lignina total	23,4 ± 0,2	20,8 ± 0,4	3,5 ± 0,1	0,1 ± 0,1
Cinzas	3,3 ± 0,1	1,3 ± 0,1	0,4 ± 0,0	0,5 ± 0,1
Viscosidade (mL.g ⁻¹)	Nd	Nd	Nd	201,4 ± 0,5
Número MicroKappa	Nd	Nd	Nd	2,0 ± 0,1

Nd: número não-determinado

Os processos de pré-tratamento em meio ácido, deslignificação alcalina da polpa bruta e branqueamento apresentaram rendimento de 65%, 47% e 97% respectivamente em relação ao bagaço *in natura*. Os resultados analíticos obtidos para o bagaço *in natura* e respectivas frações foram calculados corrigindo-os de acordo com estes rendimentos reportados ao valor inicial de bagaço. Analisando os dados

obtidos, verifica-se que os valores encontrados para o bagaço *in natura* são similares àqueles encontrados na literatura^{6,9}. Após os processos até a obtenção da polpa branqueada, o rendimento em massa de celulose foi 53,3%, com 94,8% de polioses solubilizadas e 99,6% de lignina removida, conforme evidenciados pelos gráficos da Figura 1. Cinzas residuais resultaram em 2%.

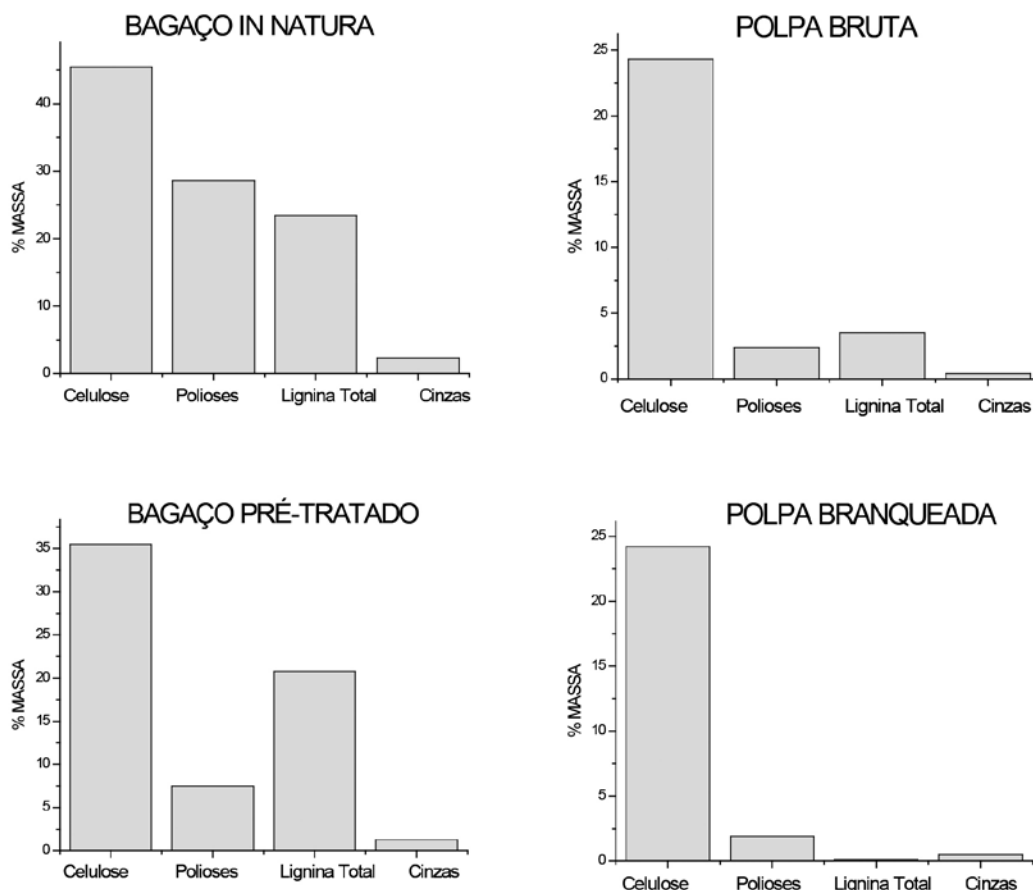


Figura 1. Gráficos das concentrações de celulose, polioses, lignina total e cinzas contidas no bagaço de cana.

O pré-tratamento em meio ácido revelou-se efetivo, sendo que somente dois estágios de branqueamento foram empregados obtendo-se baixa concentração de lignina; considerando-se que em outros processos mais que dois estágios de branqueamento são necessários para obter mesma concentração de lignina na polpa ⁷.

Testes preliminares de deslignificação do bagaço em meio ácido, utilizando uma concentração de NaOH 1% (razão sólido/líquido 1:20) resultaram em um alto teor de lignina residual (11%). Sendo assim, empregou-se concentração de NaOH a 1,5% nas mesmas condições reacionais anteriores, resultando um valor de lignina residual na polpa bruta reduzido a aproximadamente 5%.

4. Conclusões

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que, o material obtido (polpa branqueada) poderá ser utilizada na síntese de metilcelulose. A composição química do bagaço após os pré-tratamentos evidenciou claramente a perda de massa dos materiais lignocelulósicos. A porcentagem em massa da celulose decresceu de 45% para 36% após o processo de pré-tratamento, e seqüencialmente para 28% após a deslignificação. O teor de cinzas resultou numa média de 2%.

5. Referências Bibliográficas

1. Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil, CNA Balanço 2001 Disponível em: <http://www.cna.org.br/Informa%C3%A7oes01/Dezembro01/art258.htm>> Acesso em 10 agos. 2002.
2. GOLDSTEIN, I., S. Organic chemicals from biomass. CRC Press, Boca Raton, 1981.
3. FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter, Berlin, 1989.
4. KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. Comprehensive Cellulose Chemistry. Wiley-VCH Ed., 1998.
5. PESSOA JR, A. Acid hydrolysis of hemicellulose from sugarcane bagasse. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 14, n. 3, p. 291-297, 1997.
6. SILVA, F. T. Obtenção de insumos químicos a partir do aproveitamento integral do bagaço de cana. 1995, 172f. Tese (Doutorado em Ciências), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, 1995.
7. BROWNING, B., L. "Methods of Wood Chemistry", vol 2, Interscience Publishers, pp 395
8. ROCHA, G. J. M.; SILVA, F. T.; ARAÚJO, G. T.; CURVELO, A. A. S., A fast and Accurate Method for Determination of Cellulose and Polyoses by HPLC. In: Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignin and Other Wood Components, 1997, Curitiba.
9. ROCHA, G. J. M. Deslignificação de Bagaço de Cana de Açúcar Assistida por Oxigênio. 2000, 136f. Tese (Doutorado em Físico Química), Instituto de Química, Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, 2000.
10. TAPPI T230 om-94 Viscosity of pulp (capillary viscosimeter method), "TAPPI PRESS" (1994).
11. ASTM International - D1347-72 Standart Test Methods for Methylcellulose, Book of Standarts Vol. 06.03, p. 6-8, 1995.

Endereço para Correspondência:

Daniella Regina Mulinari - dmulinari@hotmail.com
Professor Doutor Mestrado em Materiais - UniFOA
Av. Paulo Erlei Alves Abrantes, 1325, Três Poços, Volta Redonda – RJ
CEP. 27240-560