

Caracterização de ligninas de bagaço e palha de cana-de-açúcar.

Karen Marabezi (PG)^{*}, Leandro V. A. Gurgel (PG), Márcia D. Zambon (TC), Antonio A. S. Curvelo (PQ).
E-mail: kmarabezi@iqsc.usp.br

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP - CEP13560-970, Brasil.

Palavras Chave: bagaço de cana-de-açúcar, palha de cana-de-açúcar, lignina, caracterização.

Introdução

O bagaço e a palha de cana-de-açúcar são materiais lignocelulósicos compostos por celulose, polioses e lignina, como principais componentes macromoleculares, e vem sendo alvo de pesquisas para produção de bioetanol e produtos com maior valor agregado. A heterogeneidade das ligninas obtidas como subprodutos dos processos de deslignificação é uma das responsáveis pela limitação de possíveis aplicações industriais. Contudo, os recentes desenvolvimentos no etanol celulósico servirão para aumentar a quantidade de lignina disponível numa base global. Estas considerações futuras têm renovado o interesse no isolamento e conversão de lignina em produtos químicos de maior valor agregado, nesse âmbito, a caracterização destas ligninas é fundamental [1]. Assim o presente trabalho visa à extração de lignina do bagaço e da palha de cana-de-açúcar bem como a caracterização dessas ligninas. Para isso as ligninas foram extraídas pelo método Pepper [1]. Esse método foi escolhido para obtenção de uma lignina padrão, pois emprega condições suaves garantindo assim a preservação em maior extensão das características da lignina *in situ*. A lignina assim obtida serviria como um parâmetro para avaliar as diferenças estruturais entre as ligninas do bagaço, suas frações (fibra e medula) e da palha, bem como as alterações introduzidas pelos processos de isolamento. Para separar a fração medula (células de parênquima) da fração fibra o bagaço passou por um processo de desmedulamento úmido a frio. Em seguida as ligninas extraídas foram caracterizadas utilizando análise elementar, RMN ¹³C e cromatografia de permeação em gel (GPC).

Resultados e Discussão

Os resultados de composição elementar das ligninas obtidas pelo método Pepper apresentam teores de carbono entre 55 e 59 % o que caracteriza ligninas com quantidades maiores de unidades siringila (57,9% de C).

Os teores de hidroxilas alifáticas e fenólicas e o teor de metoxilas foram determinados pela análise de ¹³C RMN. Utilizando os valores de metoxilas e o emprego das análises de composição elementar, foi possível estimar as unidades fenilpropânicas C₉ das ligninas (Tabela 1). Neste procedimento, os componentes, oxigênio, hidrogênio e teor de metoxilas, são quantificados em relação a nove átomos de carbono. A determinação da quantidade de metoxilas é uma análise muito importante para classificação das ligninas em guaiacila (G),

guaiacila-siringila (GS) e guaiacila-siringila-hidroxifenila (GSH).

Tabela 1. Determinação das unidades C₉ para as ligninas do bagaço e da palha.

Lignina	Fórmula C ₉
Fibra	C ₉ H _{7,0} O _{2,1} (OH _{alif.}) _{1,1} (OH _{Fen.}) _{0,2} (OCH ₃) _{1,0}
Medula	C ₉ H _{7,6} O _{2,4} (OH _{alif.}) _{1,1} (OH _{Fen.}) _{0,3} (OCH ₃) _{0,8}
Palha	C ₉ H _{8,0} O _{2,5} (OH _{alif.}) _{1,3} (OH _{Fen.}) _{0,2} (OCH ₃) _{0,6}
Bagaço	C ₉ H _{7,0} O _{1,8} (OH _{alif.}) _{1,3} (OH _{Fen.}) _{0,2} (OCH ₃) _{0,9}

Podem-se observar pequenas diferenças entre as quantidades de hidroxilas e metoxilas entre as ligninas obtidas, exceto para o menor teor de metoxila para a lignina da palha.

As massas molares médias em massa e em número, assim como as polidispersividades das ligninas são apresentadas na Tabela 2. Os menores valores de massas molares média em massa foram obtidos para as ligninas da palha. Para as ligninas do bagaço, da fibra e da medula os valores foram semelhantes entre si.

Tabela 2. Valores de massas molares médias e polidispersividade das ligninas do bagaço e da palha.

Amostra	M _w	M _N	M _w /M _N
Fibra	1084	419	2,59
Medula	1151	491	2,34
Palha	979	538	1,85
Bagaço	1174	526	2,23

Conclusões

Os resultados obtidos confirmam a heterogeneidade existente entre as ligninas do bagaço e da palha. Observaram-se também menores valores de massa molar e número de metoxilas por unidade C₉ para a lignina da palha. Apesar das diferentes morfologias, as frações fibra e medula não apresentaram diferenças estruturais significativas.

Agradecimentos

Ao CNPq e a FAPESP pelo financiamento.

[1] 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. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75131/tde-07102009-100309/>

[2] PEPPER, J. M.; BAYLIS, P. E. T.; ADLER, E. The isolation and properties of lignins obtained by the acidolysis of spruce and aspen woods in dioxano-water medium. Canadian Journal of Chemistry, Vol. 37. 1959.