

Jorge Cruces^{1,2}, Marcia Barreto Cardoso¹, Daniela Colevati Ferreira¹, Maria Luiza O. D'Almeida¹, Song W. Park², Juan C. Villar³

¹ Laboratório de Papel e Celulose-CT Floresta, IPT, São Paulo, Brasil

² Engenharia Química, EPUSP, São Paulo, Brasil

³ Laboratório de Celulose e Papel, CIFOR-INIA, Madri, Espanha.

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Nos últimos anos, tem havido um interesse crescente em relação a novas aplicações para a biomassa [1], principalmente em relação a bioprodutos dela. Neste âmbito, vem crescendo a importância por uma indústria de biorrefinaria inserida no processo de fabricação de celulose e também o interesse pelo aproveitamento de materiais lignocelulósicos que, por questões técnicas ou econômicas, não são adequados à produção de pasta celulósica, como é o caso da madeira deteriorada pelo ataque de fungos. A madeira fungada tem aplicação limitada, sendo seu destino comumente a queima, visando geração de energia. Por outro lado, mesmo fungada a madeira ainda mantém sua composição química [2].

A lignina pode ser usada em processos químicos ou bioquímicos de conversão. O tipo de processo empregado e a matéria-prima utilizada determinam o tipo de lignina obtido [3], havendo variações quanto ao tamanho do polímero, ao grau de ligações cruzadas (crosslinking) e aos tipos de grupos funcionais presentes [4]. No entanto, a lignina pode ser extraída dos resíduos florestais para ser usada como matéria-prima para produtos de alto valor agregado.

Materiais lignocelulósicos não apropriados para a fabricação de pasta celulósica podem ser fontes de lignina como produto químico. Tão importante quanto a lignina extraída é o aproveitamento do resíduo que sobra da extração. Neste estudo, foi verificada a possibilidade de se extrair lignina de madeira fungada, destinada à queima para geração de energia, sem afetar esse destino.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foi obtido de um fabricante de pasta celulósica uma amostra fungada de caule de uma árvore, cortada em discos. Segundo o fabricante, a árvore era um clone de espécie híbrida de *Eucalyptus grandis x Eucalyptus dunnii*, tinha seis anos e seis meses de idade e procedia de uma plantação no Estado de São Paulo, com árvores densidade básica média de 507 kg/m² e teor de lignina médio de 29 %. Segundo o fabricante, os discos de caule foram acondicionados em sacos plásticos, quando ainda úmidos e guardados em local coberto durante três meses. O alto teor de umidade favoreceu o ataque das amostras por fungos, que foram identificados como fungos xilófagos de podridão branca.

As amostras foram secas ao ar, transformadas em cavacos e uma parte foi transformada em serragem. A fração que passou pela peneira de 40 mesh foi submetida a ensaios químicos descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização química.

Ensaio	Método
Lignina insolúvel	ABNT NBR 7989
Lignina solúvel	TAPPI UM 250
Cinza	ABNT NBR 13999
Extrativos em acetona	ABNT NBR 14853
Holocelulose (celulose + hemiceluloses)	Obtida por cálculo (100 menos a soma das porcentagens de lignina insolúvel e solúvel, cinzas e extrativos em acetona)
Teor de CHN	ASTM D5373-8
Teor de enxofre	ASTM D4239-12
Poder calorífico superior e inferior	ASTM D5865-12

Os cavacos foram classificados segundo método TAPPI UM 21 e as frações retidas nas peneiras com diâmetro superior a 4,8 mm foram submetidas a cozimentos soda e organosolve nas condições indicadas na Tabela 2. No cozimento organosolve foi utilizada uma mistura contendo 20 % de etanol e 80 % de água (v/v).

Tabela 2. Condições de cozimento

Variável	Cozimento soda	Cozimento organosolve
Temperaturas dos cozimentos	130 °C	130 °C
Massa seca de madeira	600 g	600 g
Teor de NaOH	20 % em relação à massa seca da madeira	20 % em relação à massa seca da madeira
Volume de líquido no digestor	16 litros	16 litros
Tempo de aquecimento até 95 °C	45 min	30 min
Tempo de degaseificação	15 min	15 min
Tempo de aquecimento até temperatura de cozimento	35 min	45 min
Tempo de cozimento	120 min	120 min
Tempo de resfriamento	60 min	60 min
Variável	Valor	Valor
Temperaturas dos cozimentos	130 °C	130 °C

Após os cozimentos, as frações sólidas resultantes foram recolhidas. O rendimento do cozimento soda foi de 83,2 % e o do cozimento organosolve foi de 81,4 %. Parte de cada fração sólida foi reduzida à serragem e caracterizada. As frações líquidas procedentes dos cozimentos foram recolhidas e filtradas em papel de filtração rápida. A recuperação da lignina presente nessas frações líquidas foi efetuada por precipitação, por meio de diminuição do pH da solução (pH cozimento com soda: 13,2 e pH cozimento organosolve: 13,4).

A completa precipitação da lignina foi determinada por espectrometria no UV-VIS verificando-se a absorvância das soluções em 250 nm. Para obtenção dos espectros o filtrado foi diluído 100 x e o pH corrigido para faixa 4 a 1 por meio de adição de ácido sulfúrico 2 mol.L⁻¹.

As ligninas obtidas por precipitação em pH 1 (menor valor de absorvância da solução) foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho empregando-se acessório de reflectância total atenuada (FTIR-ATR).

RESULTADOS

Tabela 3. Resultados

Ensaio	Madeira fungada (partida)	Fração sólida cozimento soda	Fração sólida cozimento organosolve
Teor de lignina insolúvel, em %	23,65 ± 1,10	21,71 ± 0,47	22,02 ± 0,76
Teor de lignina solúvel, em %	3,27 ± 0,18	2,67 ± 0,19	1,82 ± 0,10
Teor de cinzas, em %	0,38 ± 0,03	1,55 ± 0,01	1,78 ± 0,01
Teor de C, em %	48,8	47,6	47,4
Teor de H, em %	6,65	6,51	6,47
Teor de N, em %	< 0,3	< 0,2	< 0,2
Teor de S, em %	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Poder calorífico superior, em MJ/kg	19,52 ± 0,11	17,42 ± 0,11	17,41 ± 0,11
Poder calorífico inferior, em MJ/kg	18,09 ± 0,11	15,97 ± 0,11	15,94 ± 0,11

- Os teores de cinzas, C, H, N e S das três amostras encontram-se na faixa de madeiras de eucalipto.
- As frações sólidas de ambos os processos de cozimento apresentam valores de poder calorífico superior e inferior mais baixos do que a madeira fungada de partida.

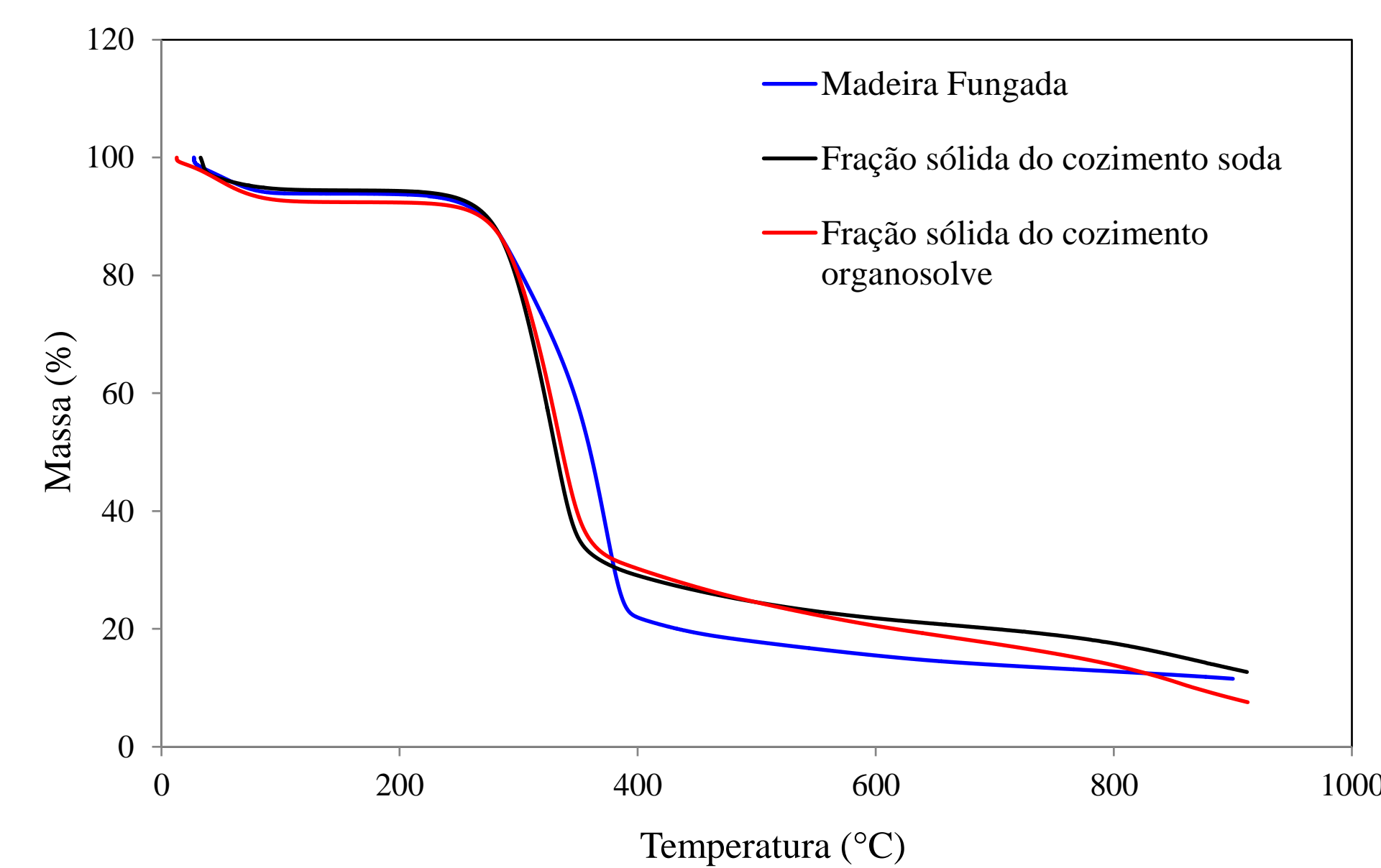


Figura 1. Análise termogravimétrica

- O padrão de decomposição da madeira de partida e das frações sólidas do cozimento semelhantes.

Tabela 4. Resultados precipitação da lignina

Cozimento	Valores de absorvância referente ao pH			
	1	2	3	4
Soda	1,1207 (0,0001)	1,1608 (0,0001)	1,3061 (0,0001)	1,3168 (0,0002)
Organosolve	1,1465 (0,0003)	-	1,4366 (0,0002)	1,6258 (0,0005)

- Quanto menor o pH menor é o valor de absorvância o que significa que menos lignina se tem no filtrado, ou seja ao diminuirmos o pH maior quantidade de lignina é precipitada. Para valores de pH abaixo de 2 a quantidade adicional de lignina precipitada não é significativa.

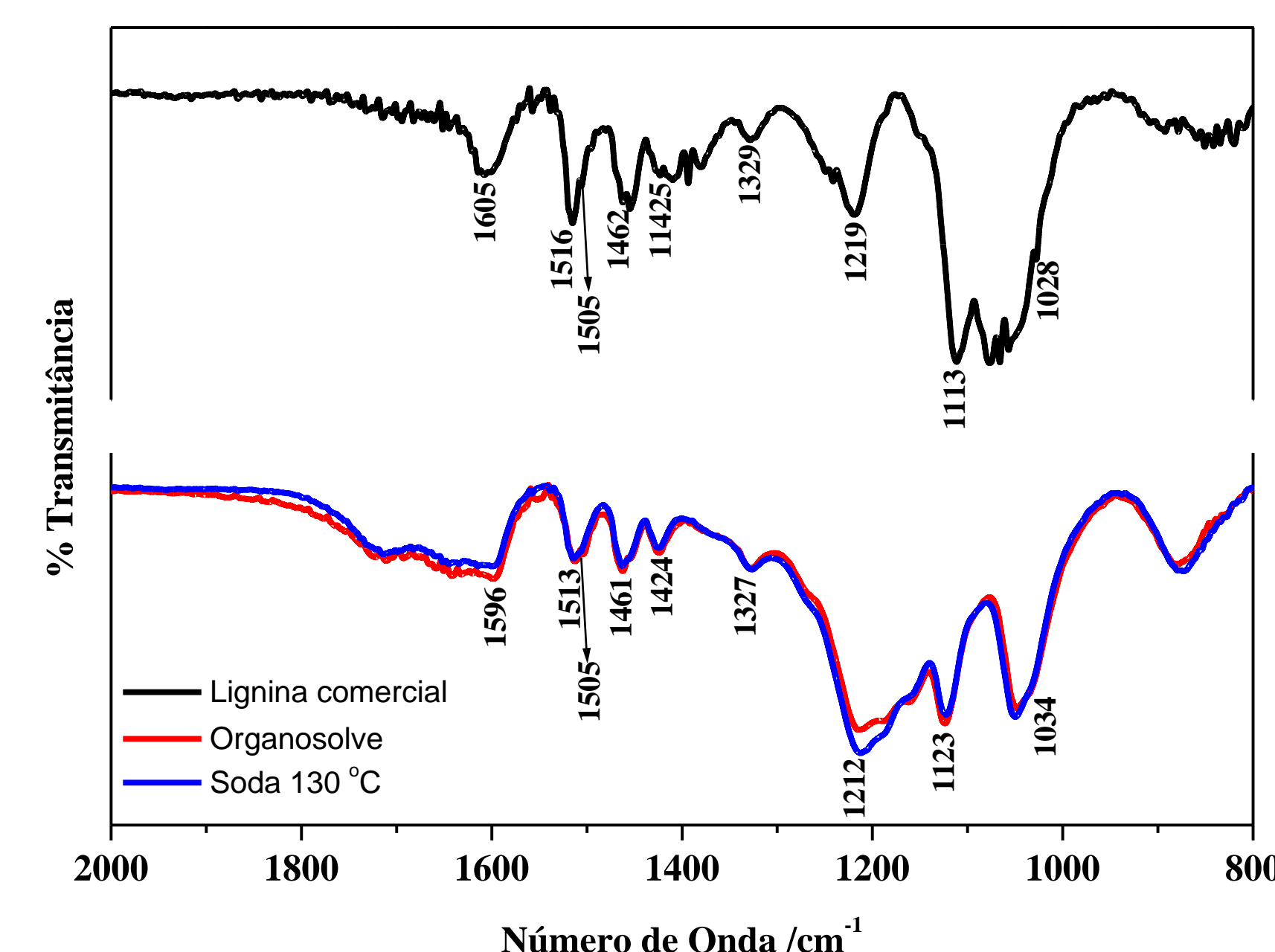


Figura 2. Espectros FTIR-ATR

- Os padrões espectrais das ligninas obtidas pelos cozimentos efetuados diferem daquele obtido para lignina comercial.

- A banda em 1212 cm⁻¹ atribuída a modo vibracional de carboidratos apresenta menor intensidade na lignina obtida no processo organosolve que na lignina obtida por processo soda, indicando que a primeira é mais pura.

CONCLUSÕES

A lignina tem potencial de aplicação como produto químico que excede o seu uso atual e pesquisas têm sido realizadas visando novas aplicações.

É possível extrair lignina de madeira fungada sem interferir de modo significativo no destino de queima dessa madeira.

A biomassa destinada à queima para produção de lignina pode ser

REFERÊNCIAS

- FITZPATRICK, M.; CHAMPAGNE, P.; CUNNINGHAM, M.P.; WHITNEY, R.A. A biorefinery processing perspective: treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products. *Bioresource Technology*, v.101, p.8915-8922, 2010.
- CRUCES, J.; BASTOS, N.R.; FERREIRA, D.C.; CARDOSO, M.B.; D'ALMEIDA, M.L.O.; PARK, S.W.; VILLAR, J.C. Influência da biodeterioração por fungos xilófagos nas características de eucalipto. In: *IBEROAMERICAN CONGRESS ON PULP AND PAPER RESEARCH*, 2014, Medellín, Colombia. Proceedings. p.23-30.
- LORA, J. Industrial commercial lignins: sources, properties and applications. In: *MONOMERS, polymers and composites from renewable resources*. Grenoble (France). 2008. cap.10.