

Aplicação do peróxido de hidrogênio como reforço da deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar

Application of hydrogen peroxide for enhanced delignification of sugarcane bagasse

Fernanda Guerreiro Rossi Higa

Doutoranda em Engenharia Química – Unicamp, Professora do Departamento de Engenharia Química do Centro Universitário da FEI-UNIFEI, São Bernardo do Campo – SP [Brasil]
rossif@fei.edu.br

Elias Basile Tambourgi

Doutor em Engenharia Química – Unicamp, Professor Adjunto no Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos (DESQ) e da Faculdade de Engenharia química – Unicamp, Campinas – SP [Brasil]
eliastam@feq.unicamp.br

Andreia de Araújo Morandim Giannetti

Doutora em Química pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP) – Professora e Coordenadora dos Cursos de Química Inorgânica e Química Analítica do Centro Universitário da FEI-UNIFEI, São Bernardo do Campo – SP [Brasil]
preamorandim@fei.edu.br

Resumo: Atualmente, há grande interesse da sociedade e das indústrias na utilização de recursos renováveis. Por isso, estão sendo cada vez mais estudados métodos que utilizam resíduos agrícolas lignocelulósicos para obtenção de produtos químicos de maior valor agregado. Nesse contexto, vários reagentes, como o peróxido de hidrogênio, têm sido empregados nos processos de polpação, alguns inclusive como alternativas complementares aos processos convencionais, visando à diminuição dos problemas e impactos ambientais. Neste trabalho, objetiva-se estabelecer as melhores condições de aplicação do peróxido de hidrogênio no bagaço de cana-de-açúcar deslignificado, visando à remoção da lignina residual para conversão do bagaço em derivados celulósicos de maior valor agregado. Estudaram-se diferentes concentrações de peróxido (5%, 7% e 9%) e realizaram-se testes quantitativos para medir o teor de lignina e o conteúdo de celulose. A concentração de peróxido mais eficiente foi 7% que apresentou uma porcentagem de lignina igual a 0,878%; e teor de celulose de 92,121%.

Palavras-chave: Celulose. Deslignificação. Lignina. Peróxido de hidrogênio. Polpação.

Abstract: Currently there is great interest in society and industry in the use of renewable resources. For this reason, methods for using agricultural waste to obtain lignocellulosic chemicals with higher added value are being increasingly studied. Within this scenario, various reagents, such as hydrogen peroxide, have been used in the pulping process and some even as complementing alternatives to conventional processes, aimed at reducing problems and environmental impacts. The present work aims to establish the best conditions for the application of hydrogen peroxide in delignified sugarcane bagasse in order to remove residual lignin for its subsequent conversion into cellulose derivatives of even greater value. Hydrogen peroxide was used in concentrations of 5%, 7% and 9%, and several quantitative assays were carried out to measure the variation in lignin levels and cellulose content. The 7% level of peroxide concentration was the most efficient, exhibiting a presence of lignin equal to 0.878% and 92.121% fiber content.

Key words: Cellulose. Delignification. Hydrogen peroxide. Lignin. Pulping.

(pentoses, hexoses, ácidos hexurônicos e deoxi-hexoses), formando assim polímeros de cadeias mais curtas e algumas vezes ramificadas.

A lignina é um dos principais componentes dos tecidos de gimnospermas e angiospermas, sendo responsável pela resistência mecânica dos vegetais. Além disso, apresenta papel importante no transporte de água e nutrientes e protege os tecidos contra o ataque de microrganismos. Segundo Gambarato (2010), que estudou vários modelos de oxidação de lignina, é difícil estabelecer a constituição dessa macromolécula em face da complexidade de sua formação e também por sofrer modificações estruturais, quando é isolada das paredes celulares. As ligninas de gramíneas, tais como as de bagaço de cana, apresentam na sua composição grupos p-cumaril, siringil e guaiacil.

Mesmo quando se conhece a composição química do material, é difícil prever, com precisão, o seu comportamento durante a polpação, uma vez que os componentes encontram-se arranjados de forma complexa, tornando o comportamento diferente de quando estão isolados. Azzam (1989) afirmou que vários tipos de pré-tratamento podem ser usados para aumentar a susceptibilidade da associação celulose-lignina e estes estão agrupados em quatro categorias: físico, químico, biológico ou uma combinação de todos esses, de acordo com a finalidade proposta.

Os pré-tratamentos químicos têm sido mais aplicados, já que os pré-tratamentos físicos são relativamente ineficientes no aumento da digestibilidade da biomassa e os tratamentos combinados não apresentaram melhoras significativas, quando comparados aos tratamentos isolados. O pré-tratamento químico, por sua vez, remove a lignina sem degradar a cadeia celulósica. Em razão disso, vários reagentes, tais como oxigênio, peróxido de hidrogênio, perácidos e ozônio, têm sido estudados. O peróxido é bastante utilizado no pré-tratamento de biomassa e como um oxidante químico

pode realizar deslignificações oxidativas, apesar de o mecanismo de degradação natural da lignina ser desconhecido.

Os pré-tratamentos oxidativos têm sido usados para dissolver os componentes da matriz lignocelulósica. De acordo com Rabelo (2007), o peróxido de hidrogênio reage com a lignina em determinadas condições, sendo bastante usado como alvejante em polpas altamente lignificadas na produção de papel. A adição de hidróxido de sódio ao peróxido de hidrogênio torna a deslignificação mais efetiva e permite a solubilização da hemicelulose. Isso por causa da ação do ânion hidroperóxido (HOO^-), formado em pH alcalino, que corresponde à principal espécie ativa no peróxido. Em meio alcalino, também ocorre a decomposição do peróxido em radicais hidroxila (OH^\cdot) e superóxido (OO^\cdot) que são os responsáveis pela oxidação estrutural da lignina.

Segundo Gould e Freer (1984), aumentado a concentração de peróxido de hidrogênio acima de 1%, em pH alcalino, não ocorre variação na solubilidade da lignina. O que ocorre é um aumento na solubilidade da hemicelulose. Gould (1984) afirmou ainda que aproximadamente metade da lignina e grande parte da hemicelulose presentes em resíduos agrícolas foram solubilizados num tratamento com uma solução alcalina de 1% (w/v) de peróxido de hidrogênio, a 25 °C e pH 11,5 durante 24 horas. Conforme esse autor, o início da deslignificação está intimamente ligado ao valor do pH da solução, que deve ser superior a 10,5, com a máxima deslignificação ocorrendo a pH 11,5 ou mais. Pré-tratamentos utilizando soluções de pH inferior a 10 apresentaram baixa digestibilidade da biomassa. Para Rabelo (2007), o tempo de pré-tratamento não se mostrou estatisticamente significativo e a influência da temperatura na liberação de glicose após hidrólise também não foi relevante. A mesma autora sugere um estudo mais detalhado de altas concentrações

de peróxido de hidrogênio em temperaturas mais amenas, próximas da condição ambiente. Em sua pesquisa, as condições ótimas de pré-tratamento para o bagaço de cana *in natura* foram 7,355% de H_2O_2 , durante uma hora de reação, em temperatura ambiente (25 °C), obtendo um rendimento de glicose igual 84,07%, após a reação de hidrólise do bagaço tratado.

Nesse contexto, objetivou-se neste trabalho realizar o estudo de diferentes concentrações de peróxido como reforço na deslignificação alcalina do bagaço de cana-de-açúcar para remover a lignina residual, tornando a fração de celulose mais acessível à produção de derivados celulósicos.

2 Materiais e métodos

Foi utilizado como matéria-prima o bagaço de cana (*Saccharum officinarum* L.) deslignificado de acordo com Rossi et al. (2010).

Para a polpação Alcalina, preparou-se uma solução de NaOH 9% (m/v) com três litros de água destilada e 270 g de NaOH, sob agitação até dissolução completa. Foram colocados 250 g do bagaço de cana-de-açúcar previamente lavado, moído e seco, em estufa a 60°C, durante 24 horas, num reator (Metalquim) de capacidade cinco litros junto com a solução de NaOH 9% (m/v), preparada anteriormente. As condições de trabalho do reator foram: rotação 120 rpm, P= 2 atm e T=130 °C, sendo o tempo total de polpação de três horas. A polpa retirada do reator foi lavada com água destilada até neutralidade, seca em estufa por 24 horas a 65 °C e armazenada para posterior utilização. A Figura 1 mostra o reator em que foi realizada a polpação.

O branqueamento com peróxido de hidrogênio foi realizado conforme procedimento experimental adaptado dos estudos realizados por Rabelo (2007). O material polpado foi submetido

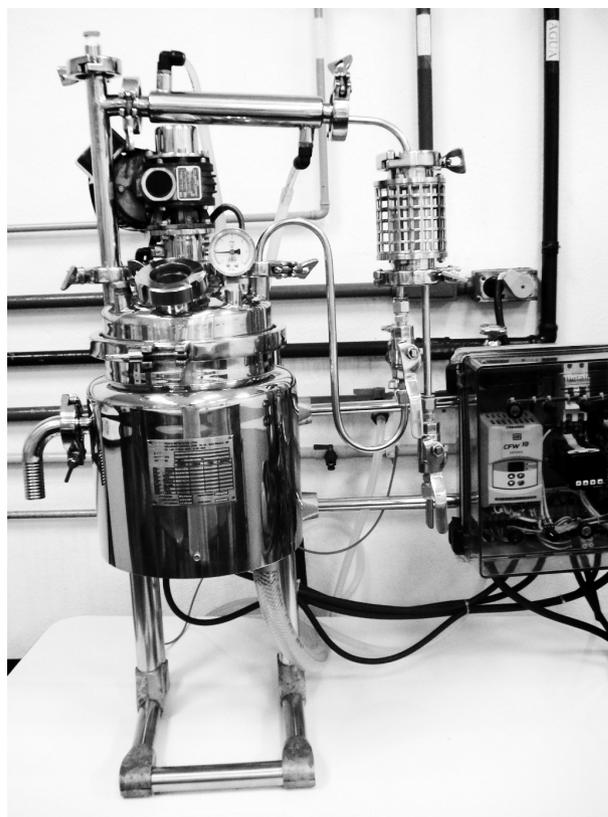


Figura 1: Foto do reator utilizado na realização do experimento

do ao processo de branqueamento utilizando-se três concentrações de peróxido de hidrogênio 5%, 7% e 9%. Pesou-se 20 g do bagaço de cana de açúcar previamente deslignificado. Em seguida, preparou-se uma solução de hidróxido de sódio de concentração 6% que foi adicionada ao meio reativo até que o pH da solução atingisse o valor de 11,5. Acrescentou-se então o peróxido de hidrogênio nas concentrações desejadas. A mistura foi colocada em um *shaker* por uma hora, sob agitação de 150 rpm, na temperatura de 25 °C. Na sequência, a mistura foi filtrada e seca em estufa, a temperatura de 70 °C, por 24 horas.

O teor de lignina Klason insolúvel foi determinado segundo a norma TAPPI OS-76 (1979). Para isso, 1g de amostra seca de bagaço integral previamente tratado foi pesado e transferido para um frasco de Erlenmeyer juntamente com 20 mL de H_2SO_4 72%, por duas horas, sob agitação mag-

sultados obtidos se aproximaram bastante do esperado. A Tabela 1 mostra a comparação entre os valores obtidos na literatura e os valores obtidos pelos autores na melhor condição utilizada.

Tabela 1: Porcentagem de lignina e celulose encontrados após polpação alcalina com NaOH 9% durante três horas

Polpação	Teor de Lignina (%)	Teor de Celulose (%)
Referência (literatura)	1,56	96,38
1	1,537	95,25
2	1,483	96,6
Média	1,51	95,925

Fonte: Os autores.

O branqueamento com peróxido de hidrogênio foi então realizado para retirada da lignina residual presente no bagaço de cana polpado, conforme condições descritas acima. Os tratamentos foram feitos em duplicata, sendo quantificadas as porcentagens lignina e celulose constantes no material branqueado. Os resultados obtidos foram apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Porcentagem de lignina após os tratamentos com peróxido de hidrogênio a 25 °C durante uma hora

Amostra	Teor de lignina (%)	Média
5%	1,432	1,287
	1,141	
7%	0,919	0,868
	0,817	
9%	0,791	0,777
	0,763	

Fonte: Os autores.

De acordo com a Tabela 2, verificou-se que a concentração de peróxido de hidrogênio que apresentou o melhor resultado foi a de 9%, com uma porcentagem de lignina residual de apenas 0,8%. No entanto, o tratamento com peróxido pode causar a degradação do material celulósico. A melhor

condição para o branqueamento deve apresentar uma boa deslignificação em conjunto com uma baixa ou com nenhuma degradação do bagaço, e, por isso, foram realizados testes para determinação da quantidade de celulose presente na amostra, após o tratamento, e comparados com a quantidade de celulose do bagaço de cana deslignificado. Os resultados referentes a essas análises encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3: Porcentagem de celulose após os tratamentos com peróxido de hidrogênio a 25 °C durante uma hora

Amostra	Teor de celulose (%)	Média
5%	92,676	92,586
	92,496	
7%	92,124	92,121
	92,118	
9%	90,987	90,721
	90,455	

Fonte: Os autores.

Analisando a Tabela 3, nota-se que as amostras que apresentaram maior quantidade de celulose foram aquelas tratadas com solução de peróxido 5% e 7% as quais alcançaram valores praticamente iguais (aproximadamente 92%). Já para o tratamento com peróxido 9%, houve uma maior degradação da celulose, com uma queda de 5,5% em relação à quantidade de celulose obtida na polpação sem branqueamento. Fazendo um comparativo entre a polpação alcalina e as polpações acompanhadas do branqueamento por meio da Figura 2, tem-se:

De acordo com a Figura 2, fica claro que para concentrações de peróxido de 7% e 9% a diferença entre as quantidades de lignina encontradas é muito sutil, enquanto que essas mesmas concentrações degradam a celulose de maneira mais diferenciada. Uma concentração mais elevada de peróxido é capaz de retirar maior quantidade de lignina, mas provoca uma maior na quantidade de

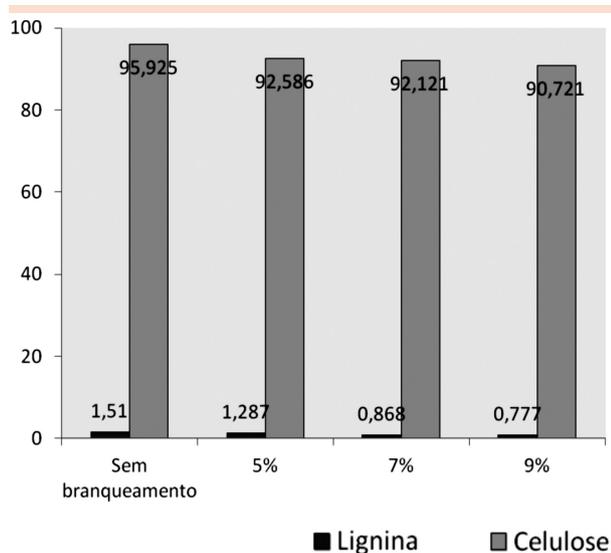


Figura 2: Comparação das quantidades de lignina e celulose obtidas pelos métodos de polpação versus polpação com branqueamento com peróxido de hidrogênio em diferentes concentrações

celulose disponível. Como o objetivo é retirar a maior quantidade de lignina sem comprometer a celulose, a concentração de peróxido que mais se ajusta a essa exigência corresponde a 7%, sendo essa a concentração ideal para o branqueamento do bagaço de cana polpado.

4 Conclusão

Conclui-se que o método de branqueamento utilizando o peróxido de hidrogênio como oxidante é válido para retirar a lignina residual do bagaço da cana tratado pelo processo de polpação alcalina. A maior concentração de peróxido (9%) retirou a maior quantidade de lignina, deixando uma porcentagem remanescente de apenas 0,8%. Entretanto, nessa mesma condição de tratamento, uma maior quantidade de celulose foi degradada. Para uma concentração de peróxido intermediária (7%), tanto a quantidade de lignina como a de celulose encontradas foram mais satisfatórias em comparação àquelas obtidas na polpação sem

branqueamento: houve uma diminuição da lignina residual (desejável) e um menor impacto na degradação da celulose, o que torna essa concentração de peróxido a mais indicada para esse tipo de processo. Assim, as condições ótimas de branqueamento para remoção da lignina residual do bagaço de cana polpado foram 7% de peróxido de hidrogênio, pH 11,5, durante uma hora a 25 °C.

Referências

- ALMEIDA, F. S. *Influência da carga alcalina no processo de polpação Lo-Solid® para as madeiras de eucalipto*. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais)– Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.
- AZZAM, A. M. Pretreatment of cane bagasse with hydrogen peroxide for enzymatic hydrolysis of cellulose and ethanol fermentation. *Journal of Environmental Science and Health*, v. 24, n. 4, p. 421-433, 1989.
- CARASCHI, J. C., CAMPANA, S. P., CURVELO, A. A. Preparação e caracterização de polpas para dissolução obtidas a partir do bagaço de cana-de-açúcar. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. v. 6, n. 3, p. 24-29, jul./set., 1996.
- CORREIA, V. C. *Produção e caracterização de polpa organossolve de bambu para reforço de matrizes cimentícias*. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos)– Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos. Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2011.
- FERNÁNDEZ, M. A. V. *Avaliação dos processos de polpação soda-antraquinona e bissulfito-base magnésio para bambu*. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais)– Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.
- GAMBARATO, B. C. *Estabelecimento e validação de modelos de oxidação de ligninas*. Dissertação (Mestrado em Ciências)– Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.
- GOULD, J. M. Alkaline peroxide delignification of agricultural residues to enhance enzymatic saccharification. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 26, n.1, p.46-52, 1984.
- GOULD, J. M.; FREER, S. N. High-efficiency ethanol production from lignocellulosic residues pretreated with alkaline H₂O₂. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 26, n. 6, p. 628-631, 1984.

GURGEL, L. V. A. *Hidrólise Ácida do bagaço de cana-de-açúcar: estudo cinético de sacarificação de celulose para a produção de etanol*. Tese (Doutorado em Ciências)– Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

JERÔNIMO, L. H. Adição de antraquinona na polpação alcalina e sua influência na branqueabilidade de celulose de *Eucalyptus Saligna* SMITH. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal)– Faculdade de Engenharia Florestal. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 1997.

LEE, D. et al. Evaluation of the enzymatic susceptibility of cellulosic substrates using specific hydrolysis rates and enzyme adsorption. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 45/45, p. 407-415, 1994.

LEE, J. Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. *Journal of biotechnology*, v. 56, p. 1-24, 1997.

MEIRELES, C. S. *Síntese e caracterização de membranas de acetato de celulose, obtido do bagaço de cana-de-açúcar, e blendas de acetato de celulose com poliestireno de copos plásticos descartados*. Dissertação (Mestrado em Química)– Instituto de Química. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.

MIRANDA, I. C. *Aproveitamento energético a partir de resíduos de biomassa: bagaço e palha de cana-de-açúcar*. Dissertação (Mestrado em Ciências)– Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

RABELO, S. C. *Avaliação de desempenho do pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino para a hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)– Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

ROSSI, F. G. et al. Estudo de processos químicos de polpação do bagaço de cana-de-açúcar para obtenção de biopolímeros. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA – COBEQ, 28., 2010, Foz do Iguaçu, PR. *Anais...* Foz do Iguaçu: COBEQ, 2010.

TAPPI STANDARDS – Testing Procedures of Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Atlanta, Estados Unidos, 1979.

ZANATA, E. R. *Estudo cinético da pirólise das biomassas: bagaço de mandioca, casca de soja e bagaço de cana*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)– Centro de Engenharias e Ciências Exatas. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2012.

Recebido em 7 abr. 2012 / aprovado em 3 ago. 2012

Para referenciar este texto

HIGA, F. G. R.; TAMBOURGI, E. B.; GIANNETTI, A. A. M. Aplicação do peróxido de hidrogênio como reforço da deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar. *Exacta*, São Paulo, v. 10, n. 2, p. 281-288, 2012.