



Desenvolvimento de metodologia para determinação dos compostos lignocelulósicos de biomassas residuais

Development of a methodology for determining lignocellulosic compounds from residual biomass

Ivaldir José Tamagno Junior¹, Michele Di Domenico²

RESUMO

A matriz energética mundial está muito atrelada a fontes fósseis para a geração de energia, como o carvão mineral e o petróleo, que são problemáticas tanto por serem fontes finitas como por gerarem uma grande quantidade de gases que intensificam o aquecimento global. As biomassas lignocelulósicas compostas de extrativos, lignina, celulose, hemicelulose e cinzas, são as grandes apostas para a substituição das fontes não-renováveis. Este estudo focou em obter as quantidades dos compostos lignocelulósicos de cinco biomassas diferentes (resíduo do milho, casca de castanha do Brasil, engaços de uva, bagaço de uva da vinificação e bagaço de uva da graspa), a partir de junção de diversas metodologias. Verificou-se que os teores dos extrativos ficaram em uma ampla faixa, entre 5,74% e 18,45%. Ainda, a lignina total obtida, dividida entre a lignina solúvel e a insolúvel, foi encontrada em maior quantidade para a casca da castanha do Brasil, totalizando 70,13% em massa. Os valores de hemicelulose e celulose ficaram entre 12,64-36,57% e 17,82-21,78%, respectivamente, para as biomassas avaliadas neste estudo. Ao final, foi possível visualizar que os métodos usados obtiveram um ótimo teor dos compostos lignocelulósicos quando comparados entre si e com a literatura.

PALAVRAS-CHAVE: análise lignocelulósica; biomassa; energia renovável.

ABSTRACT

The world's energy matrix is closely linked to fossil sources for energy generation, such as coal and oil, which are problematic both because they are finite sources and because they generate a large number of gases that intensify global warming. Lignocellulosic biomasses composed of extractives, lignin, cellulose, hemicellulose and ash are the biggest bets for replacing non-renewable sources. This study focused on obtaining the specifications of lignocellulosic compounds from five different biomasses (corn residue, Brazil nut shells, grape stalks, grape pomace from winemaking and grape pomace from grapes), using different methodologies. It was found that the extractive contents were in a wide range, between 5.74% and 18.45%. Even so, a fully obtained lignin, divided between soluble and insoluble lignin, was found in greater quantity for the Brazil nutshell, totaling 70.13% by mass. The values of hemicellulose and cellulose were between 12.64-36.57% and 17.82-21.78%, respectively, for the biomasses evaluated in this study. In the end, it was possible to see that the methods used obtained an excellent content of lignocellulosic compounds when compared with each other and with the literature.

KEYWORDS: lignocellulosic analysis; biomass; renewable energy.

INTRODUÇÃO

A matriz energética mundial ainda apresenta como principais fontes o petróleo e o carvão mineral, que são matérias-primas finitas e durante a sua queima geram uma grande quantidade de gases poluentes que intensificam o aquecimento global. As

¹ Bolsista da Fundação Araucária. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil. E-mail: ivaldirjunior@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 0450059720215097.

² Departamento Acadêmico de Engenharias. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil. E-mail: micheled@utfpr.edu.br. ID Lattes: 4911805253362036.



biomassas lignocelulósicas são as mais promissoras para substituir esses combustíveis fósseis, devido a sua alta disponibilidade, a uma estrutura complexa composta por lignina, celulose e hemicelulose que podem gerar diversos tipos de produtos e serem provenientes de resíduos vegetais.

A celulose é o composto mais abundante na biomassa lignocelulósica, constituindo entre 35-50% do material (ZHOU *et al.*, 2011). Este valor pode variar devido à idade do material e suas características de plantio, como região e estação. Esse composto é importante para dar propriedades mecânicas a planta como a rigidez, além de torná-la insolúvel em água e em outros solventes (GIACOBÉ, 2022). O segundo composto mais abundante é a hemicelulose que apresenta uma quantidade entre 20-35% (ZHOU *et al.*, 2011). Este composto possui vários polissacarídeos em sua estrutura, como xilose, galactose, arabinose, manose e glucose (NAIK; POONIA; CHAUDHARI, 2021). Em terceiro lugar, em questão de composição, está a lignina, que pode variar entre 15-25% (ZHOU *et al.*, 2011). A lignina é uma macromolécula tridimensional que se localiza na camada intercelular e possui a função de reforçar a resistência mecânica da estrutura lignocelulósica, evitando corrosão microbiológica.

Os extrativos e as cinzas são os compostos menos abundantes nas biomassas lignocelulósicas, não estando presentes na estrutura física em si (GIACOBÉ, 2022). Os extrativos é um conjunto de compostos como sais, açúcares, polissacarídeos, ácidos graxos, álcoois de cadeia longa, ceras, resinas, compostos fenólicos e glicosídeos. As cinzas são os compostos inorgânicos intrínsecos à matéria orgânica ou provenientes de uma contaminação externa, e sua composição inclui minerais como o sódio, potássio, cálcio, magnésio, ferro, zinco e outros (MORAIS; ROSA; MARCONCINI, 2010).

Dessa forma, é importante identificar a composição das biomassas para um possível reaproveitamento. Com isso, este trabalho objetiva quantificar os teores dos componentes lignocelulósicos presentes em diferentes biomassas residuais utilizando um método desenvolvido durante a iniciação científica na UTFPR (Campus Francisco Beltrão), baseado em diversas normas e autores.

MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento de análise lignocelulósica foi realizado com 6 amostras de biomassas, sendo elas: resíduo de milho (RM), casca de castanha do Brasil (CC), engaços de uva (EU), bagaço de uva da vinificação (BUV) e bagaço de uva da graspera (BUG).

Os extrativos (EV) foram quantificados a partir da norma padrão TAPPI T204 (1997). Foram utilizados 4,00 g de biomassa previamente seca com tamanho de 40 a 60 mesh. Realizou-se uma extração em Soxhlet. Como líquido extrator utilizou-se 150 mL de etanol puro (P.A). O aquecimento foi controlado para um mínimo de 6 refluxos por hora num período acima de 12 h de extração. Ao final, foi realizada uma recuperação do etanol por um rotaevaporador até um volume residual entre 20 e 25 mL. Então, o líquido foi levado para a estufa por 1 h a 105 °C para a evaporação completa do etanol. Para a quantificação da porcentagem de extrativos foi feita uma diferença da massa final pela massa inicial.

A análise de lignina foi dividida em duas etapas: lignina insolúvel e lignina solúvel. A primeira etapa utilizou o método Klason modificado por Gomide e Demuner (1986) para a determinação de lignina insolúvel (LGins). Inicialmente, adicionou-se 0,3 g da biomassa



seca e livre de extrativos em tubo de ensaio com 3 mL de ácido sulfúrico 72% (v/v) resfriado. Deixou-se então em banho-maria a 30 °C por 1 h, com agitação a cada 10 min. Após, foi adicionado 84 mL de água destilada e levado para a autoclave por 30 min a 121 °C e a 1,1 bar. Depois, o conteúdo foi filtrado em funil com placa porosa de porosidade de número 4 (10 a 16 µm). O filtrado (lignina solúvel) foi separado em balões volumétricos para posterior análise. Após, a lignina insolúvel foi seca a 105 °C até massa constante, sendo quantificada pela diferença da massa inicial pela final.

Na segunda etapa foi usado o método de Goldschmid (1971) para determinação da lignina solúvel (LGsol). Nesta análise usou-se um espectrofotômetro UV-Vis, no qual se analisou a absorvância nos comprimentos de onda de 215 nm e 280 nm. É importante destacar que os valores de absorvância devem respeitar a Lei de Lambert-Beer (com valores menores de 1), pois acima desses valores não se tem um comportamento linear para a lignina, ocasionando erros nas análises (CRUZ; DANGELO; DE OLIVEIRA, 2019). O teste para quantificação de lignina foi feito no mínimo em duplicata para cada amostra. Após, foi utilizada a Equação (3) para quantificar a porcentagem de lignina solúvel (BRUMANO, 2015), na qual m_1 representa a massa de amostra inicial, A_{215} a absorvância obtida em 215 nm e A_{280} a absorvância obtida em 280 nm. A lignina total representa a soma das duas ligninas presentes na amostra.

$$LGsol(\%) = \frac{(4,538 \times A_{215}) - A_{280}}{300 \times m_1} \times 100 \quad (3)$$

Para fazer a análise de holocelulose (HLC), foi seguido o método descrito por Moraes, Rosa e Marconcini (2010), no qual pesou-se 3,00 g de biomassa sem extrativos e seca e colocou-se em um Erlenmeyer de 500 mL com 120 mL de água destilada, sendo esse transferido para um chapa de aquecimento com agitação em banho maria à 70 ± 2 °C. Posteriormente, adicionou-se 2,5 g de clorito de sódio (NaClO_2) com pureza de 80% e 1 mL de ácido acético glacial (>99,85%) e tampou-se o frasco para evitar perda de reagentes por evaporação. Este sistema foi mantido em agitação por 1 h, sendo o procedimento repetido por mais duas vezes. Ao final, a agitação foi mantida por 3 h até a finalização da oxidação. Para determinar a quantidade de holocelulose na amostra, esta foi filtrada em funil de placa porosa de número 2 (40 a 100 µm), lavada com 20 mL de acetona pura e água, e, por fim, seca em estufa a 105°C até massa contante. O teor de holocelulose foi realizado pela diferença da massa inicial pela final.

A determinação da α -celulose (C) seguiu o método descrito por Moraes, Rosa e Marconcini (2010), no qual usou-se 1,00 g de holocelulose seca, que foi colocada em almofariz com 15 mL e NaOH 17,5% (v/v). Deixou-se reagir por 2 min e depois triturou-se o material com um pistilo por 8 min, sendo em seguida adicionado 40 mL de água destilada. Para a determinação da massa de C foi feita a filtragem do conteúdo do almofariz com o mesmo filtro usado na etapa anterior. Depois, foi realizada a secagem a 105 °C até massa constante. A porcentagem de α -celulose foi encontrada pela diferença da massa inicial pela final

Por fim, a hemicelulose (HMC) foi obtida pela diferença entre os teores de holocelulose e α -celulose.



RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos de todos os componentes lignocelulósicos pelos diversos métodos utilizados estão disponíveis na Tabela 1.

Tabela 1 – Fração dos componentes lignocelulósicos em cada biomassa estudada

	Extrativos	Lignina Total		Holocelulose	
		Insolúvel	Solúvel	Hemicelulose	Celulose
RM	5,74 ± 0,48	20,73 ± 0,14	15,55 ± 1,67	36,57 ± 3,80	21,78 ± 4,50
CC	2,71 ± 0,10	50,99 ± 1,78	19,14 ± 2,87	12,64 ± 0,44	17,82 ± 0,45
EU	17,25 ± 0,81	34,78 ± 0,35	19,88 ± 0,93	15,38 ± 0,25	18,31 ± 0,43
BUV	18,46 ± 0,46	37,89 ± 2,48	21,99 ± 1,81	14,04 ± 0,21	21,64 ± 0,36
BUG	16,80 ± 0,08	43,24 ± 0,24	26,05 ± 0,44	17,08 ± 0,14	19,32 ± 0,77

Fonte: Autoria própria (2023)

Durante o procedimento da determinação de extrativos foi observado que o solvente utilizado (etanol) apresentou uma diferença de eficácia nas diferentes biomassas. As biomassas derivadas da uva (EU, BUV e BUG) apresentaram um teor semelhante de extrativos, bem mais expressivos do que as demais. Durante o procedimento de extração, notou-se a variação de cores dos líquidos dentro dos balões. Um indicador de parada para este processo de extração foi quando a cor dentro do extrator já não era mais tão intensa. O teor presente na biomassa CC conflitou com o a literatura, na qual foi possível obter 8,5% (PETRECHEN, 2017). Isso pode ter ocorrido pois o autor citado utilizou 3 tipos de solventes e um tempo superior a extração. Os extrativos para o RM (5,74%) foram próximos ao encontrado na literatura de 5,62%, para uma biomassa de mesmo tipo (ZHANG *et al.*, 2017).

A quantificação de lignina foi realizada através de um processo de hidrólise ácida. Inicialmente, durante a degradação com ácido, foi possível visualizar que a biomassa adquire uma aparência mais escura. Após o período da autoclave, conseguiu-se visualizar a lignina insolúvel em partículas sedimentadas no fundo do frasco. Já a fase líquida apresentou características distintas para cada uma das amostras, como por exemplo, uma cor mais amarelada para o RM. Petrechen (2017) obteve valores próximos para a biomassa CC comparados com o obtido neste estudo. O autor obteve um valor de 58,1% referente à lignina insolúvel. Já com relação ao RM, foi possível encontrar na literatura dados muito parecidos, em torno de 35% (CHONG; LAW; CHAN, 2021). Para os resíduos da uva não possível encontrar artigos que apresentassem resultados para este tipo de biomassa, contudo, é possível verificar que sua quantidade de lignina excede outros valores quando comparado a casca de jaca que possui 20,41% de lignina insolúvel (ALVES *et al.*, 2020), ou ainda, quando comparado ao resíduo da indústria cervejeira com 29,39 ± 4,03 (BOREL *et al.*, 2018).

Durante a determinação de holocelulose foi realizada uma degradação oxidativa da lignina em meio ácido. Neste processo, foi observado que após a adição dos reagentes, um gás amarelo-esverdeado se formava, o qual indica a elevação de gás cloro no interior do Erlenmeyer (MORAIS; ROSA; MARCONCINI, 2010). Outro fator importante analisado



foi a dificuldade na realização da filtragem: durante diversas tentativas, notou-se que uma agitação muito forte gerava partículas menores, que acabavam entupindo o filtro de placa porosa. Além disso, o completo resfriamento é necessário pois evita que se forme uma quantidade muito grande de espuma durante a filtragem. Notou-se após a secagem da holocelulose a presença de uma coloração branca; porém, dependendo da biomassa, era possível notar visualmente uma diferença em sua estrutura. As amostras de RM tinham um formato de flocos leves, enquanto as demais apresentavam uma holocelulose mais compacta e unificada.

Os teores de α -celulose e hemicelulose se mostraram muito constantes para as diversas biomassas estudadas. Para a biomassa CC, foram encontrados valores semelhantes aos da literatura, como o teor de celulose de 16,1% e de hemicelulose de 12,9% encontrados por Petrechen (2017) para uma biomassa de mesmo tipo. Já no caso do RM, os valores apresentaram alguma diferença: Chong, Law e Chan (2021) apresentaram teores de 35% e 25% para a celulose e a hemicelulose, respectivamente. Esta variação pode explicada por uma dificuldade na análise de celulose, como a filtragem e dissolução em NaOH, e, como a hemicelulose é obtida por diferença, o seu resultado também acaba sendo afetado. Como citado os dados para o resíduo da uva não foram encontrados na literatura, porém os valores de hemicelulose do BUV foram bem próximos aos encontrados para o resíduo da indústria cervejeira, de $15,14 \pm 0,03$ (BOREL *et al.*, 2018).

CONCLUSÃO

A partir dos resultados encontrados neste estudo, foi possível identificar uma certa semelhança com àqueles apresentados na literatura, e para com outras biomassas lignocelulósicas. Apesar da falta de dados comparativos, o método utilizado trouxe resultados promissores, os quais, garantem assim que o método desenvolvido durante o período da iniciação científica foi satisfatório. Trabalhos futuros ainda podem ser realizados focando no uso de diferentes agentes extratores, por exemplo, ou na repetibilidade dos experimentos, buscando resultados mais condizentes para todos os casos avaliados.

Agradecimentos

Agradeço à UTFPR Campus Francisco Beltrão e à Fundação Araucária pela bolsa de fomento para a pesquisa de Iniciação Científica.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse

REFERÊNCIAS

ALVES, José Luiz Francisco *et al.* Insights into the bioenergy potential of jackfruit wastes considering their physicochemical properties, bioenergy indicators, combustion behaviors, and emission characteristics. **Renewable Energy**, v. 155, p. 1328-1338, 2020.



BRUMANO, Gabriel de Castro Baião. Avaliação de lignina solúvel em materiais lignocelulósicos pela técnica de pirólise associada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas. 2015.

BOREL, Lidja DMS *et al.* Pyrolysis of brewer's spent grain: Kinetic study and products identification. **Industrial Crops and Products**, v. 121, p. 388-395, 2018.

CRUZ, Vitor MV; DANGELO, José Vicente H.; DE OLIVEIRA, Vinicius BLG. Determinação Do Teor De Lignina Total Em Amostras Do Processo De Extração Da Lignina Do Licor Negro. **Outubro**, v. 22, p. 24, 2019.

CHONG, Ting Yen; LAW, Ming Chiat; CHAN, Yen San. The potentials of corn waste lignocellulosic fibre as an improved reinforced bioplastic composites. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, n. 2, p. 363-381, 2021.

GIACOBÉ, Karen *et al.* Avaliação de processos extrativos para desmineralização de biomassa lignocelulósica. 2022.

GOLDSCHMID, O. Ultraviolet spectra. **Lignins. New York: Wiley Interscience**, p. 241-266, 1971.

GOMIDE, José Lívio; DEMUNER, Braz José. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. **O papel**, v. 47, n. 8, p. 36-38, 1986.

MORAIS, João Paulo Saraiva; ROSA, M. de F.; MARCONCINI, José Manoel. Procedimento para análise lignocelulósica. 2011.

NAIK, Gopal P.; POONIA, Anil K.; CHAUDHARI, Parmesh K. Pretreatment of lignocellulosic agricultural waste for delignification, rapid hydrolysis, and enhanced biogas production: A review. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 98, n. 10, p. 100147, 2021.

PETRECHEN, Gustavo Pinto. Caracterização dos materiais lignocelulósicos da castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*), preparação e caracterização de seus compósitos com polipropileno. 2017.

TAPPI. T 204 cm-97. Solvent extractives of wood and pulp. 1997, 4 p.

ZHANG, Zisheng *et al.* Understanding the co-pyrolysis behavior of indonesian oil sands and corn straw. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 3, p. 2538-2547, 2017.

ZHOU, Chun-Hui *et al.* Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 11, p. 5588-5617, 2011.