

INFLUÊNCIA DO pH NA PRECIPITAÇÃO DA LIGNINA OBTIDA POR POLPAÇÃO SODA DO BAGAÇO DE MALTE

Marcela Fernandes¹, Solange I. Mussatto², Inês C. Roberto³

¹⁻³Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo/Departamento de Biotecnologia, Rodovia Itajubá-Lorena km 74,5, CEP: 12600-970, Lorena/SP, solange@debiq.faeuqil.br

Resumo- O licor negro contendo lignina solúvel, produzido a partir da polpação soda do bagaço de malte, foi tratado com ácido sulfúrico visando avaliar a influência do pH na precipitação da lignina. Dez condições de pH (variando de 12,56 (pH original) a 2,15) foram avaliadas e em cada caso foi analisada a massa precipitada, bem como a coloração e a concentração de lignina solúvel no licor obtido. Como a lignina é uma macromolécula polifenólica complexa, somente alguns compostos, escolhidos ao acaso (ácidos *p*-hidroxibenzóico, vanílico, siríngico, ferúlico e *p*-cumárico) foram quantificados nestes licores para avaliar o comportamento de suas remoções em função da alteração do pH. De acordo com os resultados, a precipitação da lignina apenas foi significativa em valores de pH < 7,7, sendo que em pH 2,15, a concentração de lignina solúvel no licor foi reduzida de 12,44 g/l para 2,31 g/l. Tal remoção (81,43%) afetou fortemente a coloração do licor, que passou de marrom escuro para amarelo claro. Os compostos fenólicos analisados tiveram suas concentrações reduzidas em diferentes proporções (de 74,4% a 32,1%), sugerindo que os compostos derivados da lignina são afetados de diferentes formas pela alteração do pH.

Palavras-chave: bagaço de malte, lignina, polpação soda, precipitação

Área do Conhecimento: III- ENGENHARIAS

Introdução

A principal matéria-prima para as indústrias de celulose e papel são os materiais lignocelulósicos, principalmente a madeira (JIMÉNEZ et al., 2005) e existem alguns trabalhos que reportam o uso de resíduos agrícolas ou agro-industriais (NAVAEE-ARDEH et al., 2004; MUSSATTO et al., 2006). Os materiais lignocelulósicos são compostos por três frações principais: hemicelulose, celulose e lignina, as quais se encontram associadas constituindo o complexo celular da biomassa vegetal. A lignina é uma macromolécula polifenólica de estrutura bastante complexa (Figura 1) cuja função é conferir rigidez e coesão ao conjunto de células do material (FENGEL; WEGENER, 1989).

Para tornar os materiais lignocelulósicos susceptíveis à produção de polpa celulósica e papel é necessário que se efetue a separação das fibras celulósicas. Vários processos são utilizados com este propósito, dentre os quais, a polpação soda é um dos mais relevantes (IGLESIAS et al., 1996). Durante o processo de polpação, a lignina do material é degradada, sendo separada na forma de um licor negro, rico em compostos fenólicos, que representa o efluente do processo (FENGEL; WEGENER, 1989). Muitos destes compostos são tóxicos e precisam ser removidos dos efluentes antes que estes sejam liberados no meio ambiente (KARAM; NICELL, 1997). Para diminuir o impacto ambiental, as indústrias de polpa e papel costumam queimar a lignina presente no licor de polpação para geração de

energia. No entanto, devido ao seu caráter aromático, a lignina pode ser separada por precipitação e utilizada como matéria-prima para obtenção de diversos produtos, tais como, fenóis, vanilina, agentes dispersantes, emulsificantes e quelantes, pesticidas, adesivos, aditivos para concreto, componentes de resinas, carvão vegetal, entre outros (GARGULAK; LEBO, 2000).

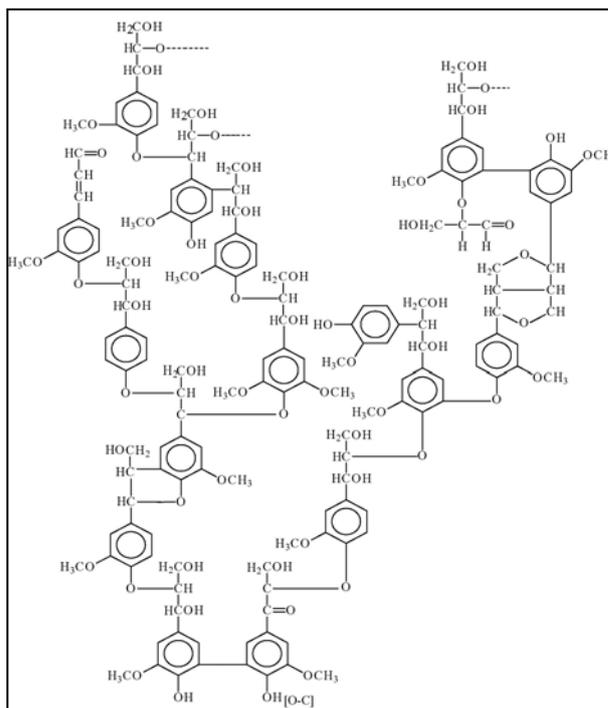


Figura 1- Estrutura proposta para a lignina de coníferas (ADLER, 1977).

No presente trabalho, obteve-se um licor negro contendo lignina solúvel a partir da polpação soda do bagaço de malte, principal subproduto da indústria cervejeira. Por se tratar de uma matéria-prima que vem sendo recentemente avaliada para produção de polpa celulósica (MUSSATTO et al., 2006), ainda não existem trabalhos referentes à precipitação da lignina solubilizada no licor negro produzido a partir desta matéria-prima. O presente trabalho dá início, portanto, aos estudos nesta área e tem como objetivo avaliar a influência do pH na precipitação da lignina.

Materiais e Métodos

Pré-tratamento do bagaço de malte: O bagaço de malte utilizado nos experimentos foi fornecido pela Microcervejaria da Escola de Engenharia de Lorena. Assim que obtido, o bagaço foi lavado com água para remoção dos resíduos do processo cervejeiro e secado em estufa a $50 \pm 5^\circ\text{C}$ até apresentar aproximadamente 10% de umidade. Posteriormente, o bagaço de malte foi submetido a um pré-tratamento com ácido sulfúrico diluído, nas condições previamente otimizadas por Mussatto e Roberto (2005). Tais condições basearam-se no uso de 100 mg $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{g}$ de matéria seca, uma relação sólido:líquido de 1:8 g:g, a 120°C durante 17 min. Ao término da reação, o resíduo sólido obtido (celulignina) foi separado por centrifugação, lavado com água até pH neutro e secado em estufa a $50 \pm 5^\circ\text{C}$ até atingir aproximadamente 50% de umidade.

Polpação soda: A polpação soda do bagaço de malte pré-tratado foi realizada empregando uma solução de NaOH 2% p/v, em uma relação sólido:líquido de 1:20 g:g, a 120°C durante 90 min, conforme otimizado por Mussatto et al. (2006). Ao final da reação, o meio reacional foi resfriado em

banho de gelo e filtrado em tecido 100% poliéster para separação do licor negro.

Precipitação da lignina a partir do licor negro: Um volume de 20 ml do licor negro foi colocado em 10 tubos de centrifuga de 50 ml de capacidade total. A cada tubo foi adicionado um diferente volume de ácido sulfúrico concentrado (98% p/p) visando obter diferentes valores de pH (Tabela 1). Após a adição do ácido, os tubos foram fechados, homogeneizados e centrifugados a 4000 rpm durante 10 min. A lignina precipitada foi separada do licor, lavada com cerca de 40 ml de água, homogeneizada e centrifugada novamente a 4000 rpm por 10 min. Este procedimento de lavagem foi realizado duas vezes para cada amostra. Ao término da lavagem, a lignina obtida foi secada em estufa a 60°C até apresentar massa constante. Os licores obtidos foram mantidos a 4°C durante 24 h e posteriormente centrifugados a 4000 rpm por 10 min. A lignina então precipitada foi lavada com água conforme descrito anteriormente e secada em estufa a 60°C até massa constante. A massa total de lignina precipitada foi considerada como a soma da massa precipitada após a adição do ácido e a massa precipitada após refrigeração. Os licores obtidos foram caracterizados quanto ao pH, concentração total de lignina solúvel e concentração dos ácidos fenólicos: siríngico, vanílico, *p*-hidroxibenzoico, *p*-cumárico e ferúlico.

Metodologia analítica: A concentração total de lignina solúvel no licor foi determinada conforme metodologia descrita por Mussatto e Roberto (2006). A concentração dos ácidos fenólicos foi obtida por cromatografia líquida de alta eficiência empregando um detector UV (a 276 nm) e uma coluna Waters Resolve C_{18} 5 μm (3,9 x 300 mm). As amostras foram filtradas em membrana Millipore de 0,45 μm de diâmetro e injetadas no cromatógrafo nas seguintes condições: coluna em temperatura ambiente; acetonitrila/água (1/8, com 10 g/l de ácido acético e pH ajustado para 2,5 pela adição de H_3PO_4) como eluente; fluxo de 0,9 ml/min e volume de injeção de 20 μl .

Tabela 1 – Volume de ácido sulfúrico adicionado em cada amostra do licor alcalino, caracterização do licor obtido e quantificação da massa de lignina precipitada

Amostra	$V_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 98\%}}$ (ml)	pH	Lignina solúvel (g/l)	Remoção de lignina (%)	Massa precipitada (g)
1 original	-	12,56	12,44	-	0,0301
2	0,14	10,61	12,42	0,16	0,0361
3	0,16	9,90	12,40	0,32	0,0373
4	0,18	7,71	12,40	0,32	0,0383
5	0,20	5,98	10,49	15,67	0,0909
6	0,22	4,30	3,92	68,49	0,2939
7	0,24	3,23	2,63	78,86	0,3100
8	0,26	2,62	2,45	80,30	0,3202
9	0,28	2,48	2,33	81,27	0,3209
10	0,30	2,15	2,31	81,43	0,3208

A remoção de lignina (RL , %) foi calculada pela eq.1, onde LSi é a concentração total de lignina solúvel no licor original e LSf é a concentração total de lignina solúvel no licor após a adição do ácido sulfúrico.

$$RL = \frac{LSi - LSf}{LSi} \times 100 \quad \text{eq.1}$$

Resultados

A Tabela 1 mostra que a queda no pH do licor, proporcionada pela adição de ácido sulfúrico, causou a precipitação da lignina que estava solubilizada, de forma que, quanto menor o pH, maior a massa de lignina recuperada. É interessante observar que a queda de pH até o valor de 7,71 praticamente não influenciou na precipitação da lignina, cuja remoção do licor negro foi de apenas 0,32%. No entanto, a redução do pH para um valor próximo de 6 já passou a influenciar na precipitação desta fração, cuja remoção foi aumentada para 15,67%. Este valor de remoção foi aumentado em 4,4 vezes quando o pH foi decrescido de 5,98 para 4,3. Na Figura 2 observa-se que o maior aumento na massa de lignina precipitada ocorreu na faixa de pH de 7,71 a 4,3, atingindo um valor de remoção de 68,49%. Para valores de $pH < 4,3$, a remoção de lignina ainda foi aumentada em cerca de 13%, porém, este incremento na remoção foi cerca de 5 vezes menor quando comparado ao aumento observado na faixa de pH de 7,71 a 4,3.

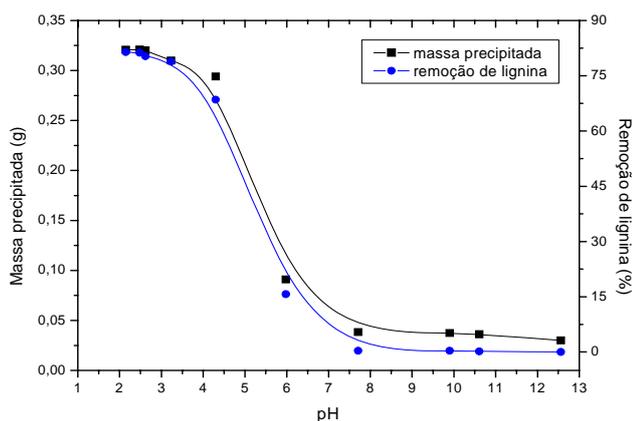


Figura 2- Massa precipitada e remoção de lignina em função da queda do pH do licor negro de bagaço de malte.

Em consequência da remoção da lignina, a coloração do licor foi alterada. Observa-se na Figura 3 que o licor na sua forma original (1) apresentava uma coloração marrom escura e à medida que o pH foi reduzido sua coloração

passou a se tornar mais clara, de forma que no mais baixo valor de pH avaliado (2,15), o licor obtido apresentou uma coloração amarela clara.

Nota-se também na Figura 3 que apesar de na amostra 5 (pH 5,98) já ter ocorrido uma remoção de 15,67% da lignina, a coloração do licor não foi afetada, sendo tão escura quanto na amostra original. A partir da amostra 6 (pH 4,30) já se observa uma grande alteração na coloração do licor (nesta amostra, a lignina havia sido removida em 68,49%). A queda do pH de 4,3 para 3,23 (amostra 7) também causou uma forte influência na coloração do licor, que passou a ser amarela e pouco se alterou com a redução do pH para 2,15 (amostra 10). Logo, a remoção da cor do licor negro do bagaço de malte ocorreu principalmente na faixa de pH de 5,98 a 3,23.

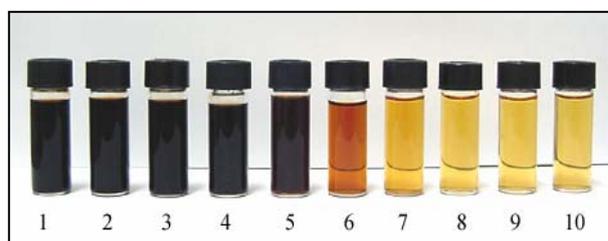


Figura 3- Efeito da queda do pH (de 12,56 – amostra 1 para 2,15 - amostra 10) na coloração do licor negro de bagaço de malte.

Com relação aos ácidos fenólicos, observa-se na Figura 4 que estes compostos não foram removidos de forma similar em função da queda do pH do licor. A remoção do ácido vanílico, por exemplo, apresentou um perfil bastante distinto da remoção dos demais ácidos, uma vez que sua concentração permaneceu praticamente inalterada na faixa de pH de 9,9 a 5,98, enquanto que a remoção dos outros ácidos foi mais significativa nestes valores de pH. Além disso, a porcentagem total de remoção de cada ácido também variou. A maior remoção foi observada para o ácido siríngico (74,4%) e a menor para o ácido *p*-cumárico (32,1%), cujos valores variaram 42,3% entre si. Os outros ácidos analisados, vanílico, *p*-hidroxibenzoico e ferúlico, foram removidos em 47,6%, 46,5% e 38,3%, respectivamente.

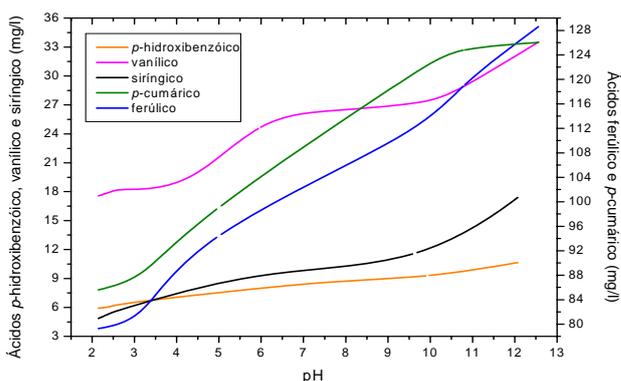


Figura 4- Remoção de ácidos fenólicos com a queda do pH do licor negro de bagaço de malte.

Discussão

A queda do pH de 12,56 para 2,15 influenciou fortemente na concentração de lignina solúvel no licor negro de bagaço de malte. Resultados similares foram obtidos por Sun et al. (1999) quando reduziram (de 13,8 para 2,0) o pH do licor negro obtido a partir do bagaço do fruto de dendê. De acordo com Fengel e Wegener (1989) a solubilidade da lignina no licor negro realmente decresce com a diminuição do pH. No entanto, como a natureza da lignina varia de acordo com a espécie vegetal (HON, 1996) o perfil da precipitação desta fração a partir do licor negro também pode variar de acordo com a matéria-prima utilizada.

A coloração escura do licor é proveniente dos grupos cromóforos (quinonas, ácidos carboxílicos, grupos carbonila, entre outros) gerados pela degradação da lignina (FENGEL; WEGENER, 1989). No presente trabalho, a coloração do licor não foi afetada mesmo quando o pH foi reduzido até 5,98, apesar de neste valor de pH já ter ocorrido a precipitação de 15,67% da lignina. Estes resultados sugerem que a precipitação dos compostos que conferem cor ao licor não ocorreu nesta faixa de pH. Porém, em pH mais ácido (a partir de 4,3), a coloração do licor foi fortemente afetada, sugerindo que os compostos cromóforos são principalmente removidos nesta faixa de pH.

Com relação à precipitação dos ácidos fenólicos, os resultados obtidos demonstraram que todos os compostos foram removidos em alguma proporção, porém, com diferentes valores de remoção. Sun et al. (1999) também observaram a remoção destes mesmos ácidos fenólicos em função da queda do pH do licor negro de bagaço do fruto de dendê, tendo obtido diferentes valores de remoção para cada composto. No presente trabalho observou-se ainda que a faixa de pH onde ocorreu a maior remoção foi diferente para cada composto fenólico avaliado. Estes resultados sugerem que os compostos derivados da lignina são afetados de diferentes formas pela alteração do pH do licor.

Conclusão

O pH é uma variável de grande influência na precipitação da lignina presente no licor negro obtido por polpação soda do bagaço de malte. Com a queda no valor desta variável, de 12,56 para 2,15, foi possível recuperar 81,43% da lignina solubilizada no licor. Trabalhos futuros prevêm o aproveitamento desta lignina para obtenção de produtos químicos tais como carvão ativado.

Agradecimentos

CAPES, FAPESP e CNPq.

Referências

- ADLER, E. Lignin chemistry – past, present and future. **Wood Sci. Technol.** v.11, p.169-218, 1977.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Berlin: Walter de Gruyter, 1989.
- GARGULAK, J.D.; LEBO, S.E. Commercial use of lignin-based materials. In: GLASSER, W.G.; NORTHEY, R.A.; SCHULTZ, T.P. Lignin: historical, biological, and materials perspectives. ACS Symposium Series 742. Washington: American Chemical Society, 2000, pp.305-320.
- HON, D.N.-S. Chemical modification of lignocellulosic materials. New York: Marcel Dekker, Inc., 1996.
- IGLESIAS, G.; BAO, M.; LAMAS, J.; VEGA, A. Soda pulping of *Miscanthus sinensis*. Effects of operational variables on pulp yield and lignin solubilization. **Bioresour. Technol.** v.58, p.17–23, 1996.
- JIMÉNEZ, L.; RAMOS, E.; RODRÍGUEZ, A.; de la TORRE, M. J.; FERRER, J. L. Optimization of pulping conditions of abaca. An alternative raw material for producing cellulose pulp. **Bioresour. Technol.** v.96, p.977–983, 2005.
- KARAM, J.; NICELL, J.A. Potential applications of enzymes in waste treatment. **J. Chem. Technol. Biotechnol.** v.69, p.141-153, 1997.
- MUSSATTO, S.I.; DRAGONE, G.; ROCHA, G.J.M.; ROBERTO, I.C. Optimum operating conditions for brewer's spent grain soda pulping. **Carbohydr. Polym.** v.64, p.22–28, 2006.
- MUSSATTO, S.I.; ROBERTO, I.C. Chemical characterization and liberation of pentose sugars from brewer's spent grain. **J. Chem. Technol. Biotechnol.** v.81, p.268-274, 2006.
- MUSSATTO, S.I.; ROBERTO, I.C. Acid hydrolysis and fermentation of brewer's spent grain to produce xylitol. **J. Sci. Food Agric.** v.85, p.2453-2460, 2005.
- NAVAEE-ARDEH, S.; MOHAMMADI-ROVSHANDEH, J.; POURJOOZI, M. Influence of rice straw cooking conditions in the soda-ethanol-water pulping on the mechanical properties of produced paper sheets. **Bioresour. Technol.** v.92, p.65–69, 2004.
- SUN, R.C.; TOMKINSON, J.; BOLTON, J. Effects of precipitation pH on the physico-chemical

properties of the lignins isolated from the black liquor of oil palm empty fruit bunch fibre pulping.
Polym. Degrad. Stab. v.63, p.195-200, 1999.