

Extração de lignina de biomassa de madeira mediante uma solução hidrotrópica

Lignin extraction from wood biomass by a hydrotropic solution

Autores/Authors*: Risto Korpinen
Pedro Fardim

Palavras-chave: Abeto da Noruega, bétula nórdica, biorrefinaria, química verde, xilenosulfonato de sódio

RESUMO

A lignina foi extraída de diferentes materiais de madeira de conífera e de folhosa mediante utilização de solução de xilenosulfonato de sódio (SXS) como solvente. A lignina extraída foi precipitada dos solventes, lavada e liofilizada (freeze-dried). As amostras de lignina assim obtidas foram analisadas com FT-IR (Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier) para controle de pureza, e com metanólise ácida combinada com GC (Cromatografia de Gás) para determinação de possíveis traços de carboidratos nas amostras da lignina extraída. Foi também feita análise química dos materiais extraídos da madeira. O rendimento da extração da lignina variou de 20% a 70%, dependendo do tipo de material de madeira. Foi considerado que o grau de delignificação era devido à topoquímica da lignina e à estrutura capilar da madeira. As várias amostras de lignina continham apenas pequenas quantidades de carboidratos residuais e não foi encontrado nenhum traço de xilenosulfonato depois da precipitação e lavagem. Também temos proposto que o SXS seria uma alternativa atraente como solvente verde (ecológico) para a extração de uma fração de lignina que parecesse suficientemente pura para ser ulteriormente convertida em novos químicos.

Keywords: Biorefinery, green chemistry, Nordic birch, Norway spruce, sodium xylenesulphonate

ABSTRACT

Lignin was extracted from different softwood and hardwood materials using sodium xylenesulphonate (SXS) solution as a solvent. Extracted lignin was precipitated from the solvents, washed and freeze-dried. The obtained lignin samples were analysed for purity using FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) and acid methanolysis-GC (Gas Chromatography) was used for determining the possible traces of carbohydrates in the extracted lignin samples. Chemical analysis was also done for the extracted wood materials. The extraction yield of lignin varied from 20% to 70% depending of the type of wood material. It was suggested that the degree of delignification was due to topochemistry of lignin and wood capillary structure. The different lignin samples contained only small amounts of residual carbohydrates and no traces of sodium xylenesulphonate were found after precipitating and washing. We also suggested that SXS was an attractive alternative as a green solvent for extraction of a lignin fraction that seemed to be pure enough to be further processed into new chemicals.

*Referências dos Autores / Authors' references:

Universidade Åbo Akademi¹ – Laboratório de Tecnologia de Fibras e Celulose - Porthansgatan 3–5, FI-20500 Turku/Åbo, Finlândia
Åbo Akademi University¹ - Laboratory of Fibre and Cellulose Technology - Porthansgatan 3–5, FI-20500 Turku/Åbo, Finland
Emails: rkorpine@abo.fi (Risto Korpinen) - pfardim@abo.fi (Pedro Fardim)

¹ Membro da Rede de Excelência Europeia de Polissacarídeos (EPNOE), www.epnoe.eu

¹ Member of the European Polysaccharide Network of Excellence (EPNOE), www.epnoe.eu

INTRODUÇÃO

Soluções hidrotrópicas são soluções aquosas salinas que melhoram a solubilidade de substâncias fracamente solúveis (p. ex., lignina) em comparação a água pura na mesma temperatura [1]. Soluções hidrotrópicas salinas próximas à saturação são preparadas com álcali ou sais alcalinos terrosos de ácido benzóico, ácido salicílico, ácido xilenosulfônico, ácido cimenosulfônico, ácido benzenosulfônico, ácido fenolsulfônico, ácido toluenosulfônico e naftalenosulfônico [2, 3]. As estruturas químicas desses sais de sódio podem ser vistas na Figura 1.

A estrutura dos compostos hidrotrópicos é semelhante àquela dos surfactantes, ou seja, são substâncias anfífilicas compostas de ambos os grupos funcionais: um hidrófilo e um hidrófobo. Compostos hidrotrópicos de cadeia curta têm, contudo, um caráter hidrotrópico mais fraco do que aquele dos surfactantes [4]. Os compostos hidrotrópicos podem aumentar a solubilidade de compostos orgânicos em água. Esta capacidade tem usualmente sua maior força quando a concentração do composto hidrotrópico é suficientemente alta para formar estruturas associadas. A concentração em que começa a auto-associação é definida como a concentração hidrotrópica mínima (MHC – minimum hydrotropic concentration). Para alcançar a MHC são necessárias con-

INTRODUCTION

Hydrotropic solutions are aqueous salt solutions which enhance the solubility of slightly soluble substances (e.g., lignin) in comparison with pure water at the same temperature [1]. Typical near-saturated hydrotropic salt solutions are prepared from alkali or alkaline earth salts of benzoic acid, salicylic acid, xylenesulphonic acid, cymenesulphonic acid, benzenesulphonic acid, phenolsulphonic acid, toluenesulphonic acid and naphthalenesulphonic acid [2, 3]. The chemical structures of these sodium salts can be seen in Figure 1.

The structure of hydrotropic compounds is similar to those of surfactants, i.e., they are amphiphilic substances composed of both a hydrophilic and a hydrophobic functional group. Short-chain hydrotropic compounds have, however, a weaker hydrotropic character than surfactants [4]. The hydrotropic compounds are able to increase the solubility of organic compounds in water. This ability is usually the strongest when the hydrotropic compound concentration is high enough to form associated structures. The concentration at which self association begins is defined as the minimum hydrotropic concentration (MHC). Relatively high concentrations of hydrotropic compounds

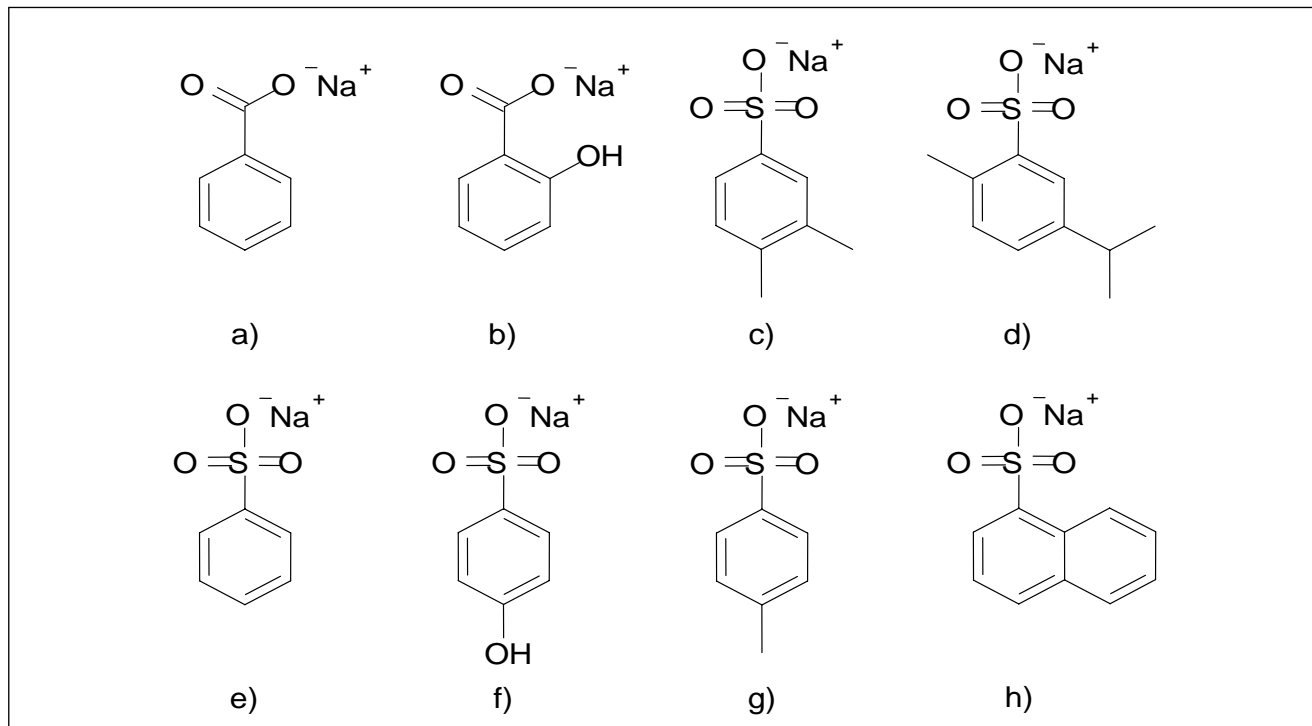


Figura 1. Sais de sódio hidrotrópicos: a) benzoato de sódio, b) salicilato de sódio, c) xilenosulfonato de sódio, d) cimenosulfonato de sódio, e) benzenosulfonato de sódio, f) fenolsulfonato de sódio, g) toluenosulfonato de sódio e h) naftalenosulfonato de sódio. É mostrado apenas um isômero de todos os isômeros possíveis / **Figure 1.** Hydrotropic sodium salts: a) sodium benzoate, b) sodium salicylate, c) sodium xylenesulphonate, d) sodium cymenesulphonate, e) sodium benzenesulphonate, f) sodium phenolsulphonate, g) sodium toluenesulphonate and h) sodium naphthalenesulphonate. Only one isomer of the all possible isomers is shown

concentrações relativamente altas de compostos hidrotrópicos. O valor da MHC para o xilenosulfonato de sódio é cerca de 0,38-0,4 M [4, 5]. Compostos hidrotrópicos são diferentes dos surfactantes porque sua característica hidrofóbica não é suficientemente grande para criar estruturas auto-associadas bem organizadas - tais como micelas -, mesmo quando bem acima da MHC [6]. Em vez disso, hidrotropos formam estruturas em camadas bidimensionais tipo sanduíche [7]. São necessárias concentrações relativamente altas de composto hidrotrópico para que ocorra o início da solubilização, e a quantidade máxima que solubiliza na solução hidrotrópica aquosa é alta em comparação ao que é encontrado em uma solução micélica aquosa de um surfactante [8].

O composto hidrotrópico mais geralmente utilizado para a recuperação de celulose e lignina em material lignocelulósico é o xilenosulfonato de sódio, por ser solvente eficaz. Quando o material lignocelulósico é extraído com solução 30%-40% (peso/peso⁻¹) de xilenosulfonato de sódio aproximadamente neutro, a solução pode ser usada cinco ou seis vezes antes de ser recuperada para reuso. Durante a extração a solução hidrotrópica se enriquece com lignina e se torna mais eficaz como solvente de lignina. O limite para a reutilização da solução é alcançado quando próxima da saturação com lignina (cerca de 350 gramas por litro de solução) [2, 9].

Tipicamente, o material lignocelulósico é tratado a 150°C durante 11 a 12 horas. Depois de concluída a extração, a polpa precisa ser lavada com solução hidrotrópica nova, pois a lignina tende a precipitar sobre as fibras quando a polpa é lavada com água. Depois disso, a polpa pode ser lavada com água [2, 3, 10, 11]. Tem sido afirmado que o processo de extração hidrotrópica não é apropriado para coníferas [1, 12] porque madeiras de coníferas contêm mais lignina guaiacil (G) quimicamente resistente em comparação a folhosas, que contêm lignina siringil (S) menos resistente. A relação S/G entre diferentes folhosas varia de 2:1 a 1:4 [13, 14].

A recuperação da solução hidrotrópica não é complicada. A concentração da solução é diminuída de 30% ou 40% para 10% por adição de água. A lignina é precipitada e pode ser retirada da solução por filtração. O filtrado é então evaporado para a concentração original de 30%-40%. A solução recuperada é tão eficiente quanto a solução original. A mesma solução tem sido utilizada em 72 experiências de laboratório consecutivas sem perda de eficácia [9]. As impurezas acumuladas podem ser separadas da solução mediante a adição de uma parte em peso de Ca(OH)₂ para 200 partes em peso de solução. As impurezas precipitadas podem então ser retiradas da solução por filtração [2].

A solução de xilenosulfonato não é incrustante nem corrosiva, e não exala odor desagradável [15]. O sal de xilenosulfonato de sódio tem baixa volatilidade a pressão de vapor <2,0·10⁻⁵ Pa a 25°C em comparação a água (3,2·10³ Pa a 25°C) ou etanol (7,9·10³ Pa a 25°C). E mais, estudos ao

are required to reach the MHC. The value of MHC for sodium xylenesulphonate is about 0.38–0.4 M [4, 5]. Hydro-tropic compounds are different from surfactants because their hydrophobicity is not sufficient enough to create well organised self-associated structures, such as micelles, even well above the MHC [6]. Instead, hydrotropes form two-dimensional layered sandwich type structures [7]. Relatively high concentrations of hydro-tropic compound are required to initialise solubilisation and the maximum amount that solubilises into the aqueous hydro-trope solution is high compared with what is found in an aqueous micellar solution of a surfactant [8].

The most generally used hydro-tropic compound for the recovery of cellulose and lignin from lignocellulosic material is sodium xylenesulphonate because it is an effective solvent. When the lignocellulosic material is extracted with approximately neutral 30%–40% (ww⁻¹) solution of sodium xylenesulphonate, the same solution can be used for six or seven times before recovered for re-use. During extraction the hydro-tropic solution becomes more enriched with lignin and the solution becomes more effective as solvent for lignin. The limit for re-using the solution is reached when saturation with lignin is approached (about 350 grams per litre of solution) [2, 9].

Typically, the lignocellulosic material is treated at 150°C for 11–12 hours. After the finished extraction the pulp needs to be washed with fresh solution of hydro-tropic solution because lignin has tendency to precipitate on the fibres during washing of the pulp with water. Thereafter the pulp can be washed with water [2, 3, 10, 11]. It has been stated that the hydro-tropic extraction process is not suited for softwoods [1, 12] because softwoods contain more chemically resistant guaiacyl (G) lignin in comparison with hardwoods, which contain less resistant syringyl (S) lignin. The S/G ratio among different hardwoods varies from 2:1 to 1:4 [13, 14].

The recovery of the hydro-tropic solution is uncomplicated. The concentration of the solution is reduced from 30% or 40% to 10% adding water. The lignin is precipitated and can be filtered off from the solution. The filtrate then is evaporated to the original 30%–40% concentration. The recovered solution is as effective as the original one. The same solution has been used for 72 subsequent laboratory experiments with no decrease in effectiveness [9]. The accumulated impurities can be purified from the solution by adding 1 part by weight Ca(OH)₂ to 200 parts by weight of the solution. The precipitated impurities can be then filtered off from the solution [2].

The sodium xylenesulphonate solution is nonscaling and noncorrosive and free from unpleasant odour [15]. Sodium xylenesulphonate salt has low volatility with a vapour pressure of <2.0·10⁻⁵ Pa at 25°C in comparison

longo da categoria de hidrótropos mostram rápida e completa biodegradação sob condições aeróbicas, e os hidrótropos são considerados rapidamente biodegradáveis segundo critérios da OCDE [16].

O objetivo deste estudo foi o de comparar materiais de coníferas e de folhosas em processos de extração hidrotrópica. Na experiência foi utilizado xilenosulfonato de sódio (SXS) como hidrotropo. Material de conífera foi também extraído utilizando apenas água destilada. Por fim, foram realizadas experiências para precipitar lignina de licores de cozimento apagados, e foram feitas análises químicas das ligninas precipitadas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Matérias primas de madeira

Nas experiências foram utilizados cavacos industriais de madeira de bétula nórdica e cavacos e serragem de abeto da Noruega. Os cavacos foram selecionados por classificador de espessura Williams. As fendas das peneiras utilizadas tinham largura de 6, 4 e 2 mm, e o tempo aplicado nas classificações foi de 10 min. As frações retidas nas placas das peneiras com fendas de 2 e 4 mm foram consideradas cavacos aceitos. Casca, nós, material degradado e outras impurezas foram retirados das frações de cavacos aceitos por catação manual. Durante a classificação dos cavacos de bétula, a matéria-prima madeira que passou através das placas com fendas de 2 mm foi coletada e utilizada como finos de cavacos de bétula. Finos de cavacos de madeira são aqui definidos como a fração subdimensionada que se forma durante a picagem da madeira e que é rejeitada da fração aceita de cavacos.

ANÁLISE QUÍMICA

Pré-tratamento da madeira antes da análise química

As amostras coletadas foram moídas utilizando moinho universal de facas Fritsch “pulverisette 19”, dotado de caixa separadora (peneira) com perfuração trapezoidal de 2 mm, e todas as amostras foram liofilizadas (freeze-dried).

Conteúdo de lignina

O teor total de lignina foi determinado segundo método KCL n° 115b:82. O conteúdo de lignina incluiu a lignina gravimétrica (insolúvel em ácido sulfúrico) e a lignina solúvel. Alguma lignina se dissolve em solução ácida durante o teste e a lignina solúvel em ácido pode então ser determinada por método espectrofotométrico baseado em absorção de radiação UV a 203 nm.

Conteúdo de carboidrato

O conteúdo de hemiceluloses e de pectinas foi determi-

with water ($3.2 \cdot 10^3$ Pa at 25°C) or ethanol ($7.9 \cdot 10^3$ Pa at 25°C). Further, studies across the hydrotropes category show rapid and complete biodegradation under aerobic conditions and the hydrotropes are considered to be readily biodegradable according to OECD criteria [16].

The aim of this study was to compare softwood and hardwood material in hydrotropic extraction processes. Sodium xylenesulphonate (SXS) was used as a hydrotrope in the experiments. Softwood material was also extracted using only distilled water. Finally, experiments were made to precipitate lignin from the spent cooking liquors and chemical analyses were made for the precipitated lignins.

MATERIALS AND METHODS

Wood raw materials

Industrial Nordic birch chips and Norway spruce chips and sawdust were used in the experiments. Wood chips were screened by Williams chip thickness classifier. The slits of the applied screens were 6, 4 and 2 mm wide, and the employed screenings time was 10 min. The fractions retaining on the screen plates with 2 mm and 4 mm slits were regarded as accept chips. Bark, knots, rot and other impurities were removed by hand-picking from the accept chip fractions. While screening birch chips, the wood raw material which passed through the screen plate with 2 mm slits was collected and used as birch chip screenings. Wood chip screenings are hereby defined as undersize fraction that forms during wood chipping and it is screened out from the accept chip fraction.

CHEMICAL ANALYSIS

Pre-treatment of wood before chemical analysis

The different samples were ground using a Fritsch universal cutting mill “pulverisette 19” with a sieve cassette 2.0 mm trapezoidal perforation and all the samples were freeze dried.

Lignin content

The total lignin content was determined according to method KCL n° 115b:82. The lignin content included the gravimetric lignin (insoluble in sulphuric acid) and the soluble lignin. Some of the lignin dissolves in acid solution during the test and the acid-soluble lignin can be determined by a spectrophotometric method based on absorption of UV radiation at 203 nm.

Carbohydrate content

The amount of hemicelluloses and pectins was deter-

nado mediante metanólise ácida-GC [17] com as exceções a mencionar. O tamanho da amostra foi de 10 mg com precisão de 0,01 mg. A amostra foi neutralizada com 100 µL de piridina e foi adicionado 1 mL de solução própria padrão contendo 0.1 mg/mL⁻¹ de sorbitol. Foi evaporado 1 mL de amostra livre de fibras sob fluxo de gás de nitrogênio e a amostra seca foi dissolvida em 100 mL de piridina. A amostra foi sililada com a solução de sililação contendo 150 µL de hexametildisilazano (HMDS) e 80 µL de trimetilclorosilano (TMCS) e analisada por GC no dia seguinte. Os fatores de conversão aplicados para calcular as quantidades de polissacarídeos a partir dos dados de monossacarídeos foram 0,90 para hexoses e 0,88 para pentoses.

Extração hidrotrópica

Nas experiências de extração foi utilizado xilenosulfonato de sódio (SXS) grau técnico (ensaio ±90%) mistura de isômeros obtidos da Fluka. O solvente de extração foi preparado mediante mistura de 30 partes em peso de SXS para 70 partes em peso de água destilada. As condições da extração hidrotrópica podem ser vistas na Tabela 1.

Nas experiências foi utilizado um reator de 2,5 litros com circulação forçada, com exceção de uma experiência com finos de cavacos de bétula em que foi usado reator rotativo de 10 litros. O reator foi carregado com madeira e solução de extração. A temperatura foi aumentada de temperatura ambiente para a temperatura de extração prefixada a uma taxa de 3°Cmin⁻¹. A solução foi drenada do reator depois de feita a extração e a solução apagada da extração foi armazenada para análises adicionais. O reator foi esvaziado e a madeira extraída foi primeiramente lavada com solução de SXS a 15% peso/peso⁻¹; a seguir a madeira foi lavada com água quente, desintegrada e centrifugada. Foi então determinado o conteúdo de material seco e o rendimento da extração de madeira

mined by acid methanolysis-GC [17] with the following exceptions. The sample size was 10 mg with 0.01 mg accuracy. The sample was neutralised with 100 µL pyridine and 1 mL of internal standard solution containing 0.1 mg/mL⁻¹ sorbitol was added. 1 mL of fibre-free sample was evaporated under nitrogen gas flow and the dried sample was dissolved in 100 µL pyridine. The sample was silylated with a silylation solution containing 150 µL hexamethyldisilazane (HMDS) and 80 µL trimethylchlorosilane (TMCS) and analysed with GC the following day. The conversion factors applied to calculate the amounts of polysaccharides from the monosaccharide data were 0.90 for hexoses and 0.88 for pentoses.

Hydrotropic extraction

Technical grade (assay ≥ 90%) sodium xylene-sulphonate (SXS) mixture of isomers from Fluka was used in the extraction experiments. The extraction solvent was prepared by mixing 30 parts by weight SXS to 70 parts by weight distilled water. The hydrotropic extraction conditions can be seen in Table 1.

2.5 litre forced circulation reactor was used in the experiments, excluding one experiment with birch chip screening where 10 litre revolving reactor was used. Reactor was filled with wood and extraction solution. The temperature was increased from ambient temperature to targeted extraction temperature using a constant rate at 3°Cmin⁻¹. The solution was drained from the reactor after the performed extraction and the spent extraction solution was stored for further analysis. The reactor was discharged and the extracted wood was first washed with 15% (ww⁻¹) SXS solution. Then the wood was washed with hot water, disintegrated and centrifuged. After centrifuging, the extracted wood was again washed with hot water and centrifuged. Dry matter content and extraction yield of the wood was then determined.

Tabela 1. Condições da extração hidrotrópica. SC: cavacos de abeto, SSD: serragem de abeto, BC: cavacos de bétula, BCS: finos de cavacos de bétula / Table 1. Hydrotropic extraction conditions. SC: spruce chips, SSD: spruce sawdust, BC: birch chips, BCS: birch chip screenings

Matérias-primas de madeira <i>Wood raw material</i>	SXS (% _{w/w}) ⁻¹	Relação licor/madeira <i>Liquor to wood ratio</i>	Rampa (°Cmin ⁻¹) <i>Ramp (°Cmin⁻¹)</i>	Temperature (°C) <i>Temperature (°C)</i>	Tempo na temperatura (h) <i>Time at temperature (h)</i>
SC	30	7.5:1	3	150	12
SSD	30	7.5:1	3	150	12
SSD°	0	7.5:1	3	150	12
BC	30	7.5:1	3	150	12
BCS	30	7.5:1	3	150	12
BCS*	30	7.5:1	3	150	12

SSD°: utilizado somente água destilada nesta experiência; BCS*: utilizado reator rotativo de 10 litros nesta experiência
 SSD°: only distilled water used in the experiment; BCS*: 10 litre revolving reactor was used in this experiment

Separação da lignina e recuperação da solução hidrotrópica

Foi retirada uma alíquota de licor de extração apagado (3 mL ou 1 mL) da experiência com cavacos de abeto e misturada com 6 mL ou 10 mL de água destilada ou solução de NaCl 0,1 M. A taxa de diluição foi, portanto, 3:6 e 1:10. A amostra foi centrifugada durante 15 minutos e o líquido foi decantado. O precipitado foi então lavado com 10 mL de solução de NaCl 0,1 M, centrifugado durante 15 minutos e o líquido resultante decantado. Isso foi repetido mais uma vez e o precipitado foi então liofilizado (freeze-dried). Ver Tabela 2.

Foi também produzida outra série de experiências de precipitação para os ensaios referentes a todos os materiais estudados com SXS, como ilustrado na Tabela 3. A lavagem dos precipitados foi feita conforme já referido acima.

O teor de carboidrato nos precipitados foi analisado mediante metanólise ácida-GC, como descrito na seção anterior deste trabalho [17]. Os espectros FT-IR das amostras de lignina precipitada e lavada foram medidos com uso de aparelho Perkin-Elmer Paragon 100 FT-IR.

Isolation of lignin and recovery of hydrotropic solution

An aliquot of spent extraction liquor (3 mL or 1 mL) was taken from the experiment with spruce chips and mixed with 6 mL or 10 mL of distilled water or 0.1 M NaCl solution. The dilution ratio was thus 3:6 and 1:10. The mixture was centrifuged for 15 min and the liquid was decanted. The precipitate was then washed with 10 mL 0.1 M NaCl solution, centrifuged for 15 min and the liquid was decanted. This repeated once more and the precipitate was thereafter freeze-dried. See Table 2.

Another set of precipitating experiment were also done for the experiments with all the studied materials with SXS, as illustrated in Table 3. Washing of the precipitates was done as mentioned above.

The carbohydrate content in the precipitates was analysed by acid methanolysis-GC described in the earlier section of the paper [17]. The FT-IR spectra of the precipitated and washed lignin samples were measured using a Perkin-Elmer Paragon 100 FT-IR

Tabela 2. Processo de precipitação da lignina da solução de extração apagada (cavacos de abeto da Noruega) / **Table 2.** Precipitation process of lignin from the spent extraction solution (Norway spruce chips)

Solução de extração apagada <i>Spent extraction solution</i>	Precipitação <i>Precipitation</i>	1ª lavagem <i>1st washing</i>	2ª lavagem <i>2nd washing</i>
3 ou 1 mL <i>3 or 1 mL</i>	6 ou 10 mL 0,1 M NaCl - 60°C, 1 h <i>6 or 10 mL 0,1 M NaCl - 60°C, 1h</i>	10 mL 0.1 M NaCl 60 °C, 1 h	10 mL 0.1 M NaCl 60 °C, 1 h
3 ou 1 mL <i>3 or 1 mL</i>	6 ou 10 mL água destilada - 60°C, 1 h <i>6 or 10 mL distilled water - 60°C, 1 h</i>	10 mL 0.1 M NaCl 60 °C, 1 h	10 mL 0.1 M NaCl 60 °C, 1 h
3 ou 1 mL <i>3 or 1 mL</i>	6 ou 10 mL 0,1 M NaCl - 5°C, 1 h <i>6 or 10 mL 0.1 M NaCl - 5°C, 1 h</i>	10 mL 0.1 M NaCl 5 °C, 1 h	10 mL 0.1 M NaCl 5 °C, 1 h
3 ou 1 mL <i>3 or 1 mL</i>	6 ou 10 mL água destilada - 5°C, 1 h <i>6 or 10 mL distilled water - 5°C, 1 h</i>	10 mL 0.1 M NaCl 5 °C, 1 h	10 mL 0.1 M NaCl 5 °C, 1 h

Tabela 3. Processo de precipitação da lignina da solução de extração apagada (todos os materiais madeira) / **Table 3.** Precipitation process of lignin from the spent extraction solutions (all wood materials)

Solução de extração apagada <i>Spent extraction solution</i>	Precipitação <i>Precipitation</i>	1ª lavagem <i>1st washing</i>	2ª lavagem <i>2nd washing</i>
1 mL	10 mL 0.1 M NaCl 60 °C, 1 h	10 mL 0.1 M NaCl 60 °C, 1 h	10 mL 0.1 M NaCl 60 °C, 1 h
1 mL	10 mL água destil. / 10 mL distilled water 60 °C, 1 h	10 mL 0.1 M NaCl 60 °C, 1 h	10 mL 0.1 M NaCl 60 °C, 1 h
1 mL	10 mL 0.1 M NaCl 5 °C, 1 h	10 mL 0.1 M NaCl 5 °C, 1 h	10 mL 0.1 M NaCl 5 °C, 1 h
1 mL	10 mL água destil. / 10 mL distilled water 5 °C, 1 h	10 mL 0.1 M NaCl 5 °C, 1 h	10 mL 0.1 M NaCl 5 °C, 1 h

Aproximadamente 1% a 3% em peso da amostra analisada foi cuidadosamente moída com brometo de potássio (KBr) e prensada em pellets. Para efeito de referência foi usado um pellet de KBr puro. A faixa de escaneamento variou de 2300-500 cm⁻¹ e a resolução foi 1 cm⁻¹.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi extraído até 70,1% de lignina dos cavacos de bétula nórdica por meio de solução de xilenosulfonato de sódio. Ver Tabela 4. Inesperadamente, a extração de lignina de finos de cavacos de bétula nórdica não foi tão eficiente como o foi para os cavacos dessa madeira. Finos industriais de cavacos de bétula nórdica haviam sido fracionados e determinado o conteúdo de casca das frações representativas dos diversos tamanhos de finos. Foi constatado que os finos de cavacos de bétula estavam contaminados com casca. O conteúdo de casca era alto nas frações correspondentes aos tamanhos menores e aumentava substancialmente com o diminuir do tamanho da partícula, de 10% até 56% [18]. Isso pode explicar o menor rendimento em extração de lignina porque há mais unidades guaiacil na casca da bétula do que em sua madeira [19].

A diferença em extração de lignina entre cavacos de abeto da Noruega e de bétula nórdica pode ser explicada por uma combinação de química da lignina e de topoquímica. Há diferenças qualitativas e quantitativas na distribuição da lignina. As coníferas possuem fibra com lamela média altamente lignificada contendo, principalmente, lignina guaiacil e uma parede secundária menos lignificada com lignina guaiacil. A distribuição da lignina na parede secundária e lamela média das fibras de folhosa é semelhante àquela das fibras de conífera, mas a parede secundária é menos lignificada e contém uma mistura de ligninas guaiacil e siringil [20]. A lignina de folhosas possui maior teor de metoxila, é

apparatus. Approximately 1% to 3% by weight of the analysed sample was ground thoroughly with KBr and pressed into a pellet. For a reference background, a pure KBr pellet was used. The scanning range varied from 2300–500 cm⁻¹ and the resolution was 1 cm⁻¹.

RESULTS AND DISCUSSION

Up to 70.1% of lignin was extracted from Nordic birch chips by sodium xylenesulphonate solution. See Table 4. Unexpectedly, the extraction of lignin was not as efficient with Nordic birch chip screenings as with Nordic birch chips. Industrial Nordic birch chip screenings had been fractionated and the bark content of the different size fractions was determined. It was found that the birch chip screenings were contaminated with bark. The bark content was high in the smallest size fractions and increased substantially with decreasing particle size, from 10% up to 56% [18]. This may explain the lower lignin extraction yield because there are more guaiacyl units in birch bark as compared to the birch wood [19].

The difference in the extraction of lignin between Norway spruce and Nordic birch chips may be explained by a combination of lignin chemistry and topochemistry. There are qualitative and quantitative differences in lignin distribution. Softwoods have highly lignified middle lamella containing mainly guaiacyl lignin and less lignified secondary wall containing guaiacyl lignin. The distribution of lignin in secondary wall and middle lamella of hardwood fibres is similar to that in softwood fibres, but the secondary wall is less lignified and it contains a mixture of guaiacyl and syringyl lignins

Tabela 4. Rendimento de madeira após extração e rendimento da extração de lignina das diferentes matérias primas / Table 4. Wood yield after extraction and lignin extraction yield of the different raw materials

Matérias-primas de madeira <i>Wood raw material</i>	Rendimento de madeira após extração - (%) <i>Wood yield after extraction (%)</i>	Rendimento da extração de lignina - % <i>Lignin extraction yield (%)</i>
Cavacos de abeto da Noruega <i>Norway spruce chips</i>	68.8	20.0 ± 1.2
Serragem de abeto da Noruega <i>Norway spruce sawdust</i>	51.9	38.3 ± 1.7
Serragem de abeto da Noruega ^o <i>Norway spruce sawdust^o</i>	76.2	5.5 ± 2.4
Cavacos de bétula nórdica <i>Nordic birch chips</i>	54.4	70.1 ± 7.2
Finos de cavacos de bétula nórdica <i>Nordic birch chip screenings</i>	62.3	46.9 ± 5.9
Finos de cavacos de bétula nórdica* <i>Nordic birch chip screenings*</i>	57.8	42.0 ± 5.3

Serragem de abeto da Noruega^o: usado somente água destilada nesta experiência; finos de cavacos de bétula nórdica*: utilizado reator rotativo de 10 litros nesta experiência / *Norway spruce sawdust^o: only distilled water used in the experiment; Nordic birch chip screenings*: 10 litre revolving reactor used in the experiment*

menos condensada e mais propensa a degradação química do que a lignina de conífera [21]. Por exemplo, em estudo anterior, acidólise em madeira de bétula tem produzido mais monômeros fenólicos do que madeira de abeto [22]. Em outro estudo foi constatado que o teor de lignina solúvel em ácido era mais alto em madeira rica em lignina siringil do que em madeira rica em lignina guaiacil [23].

A extração da lignina foi mais eficiente em serragem de abeto da Noruega do que em cavacos da mesma madeira. Tanto cavacos como serragem de abeto da Noruega contêm, principalmente, lignina guaiacil e a estrutura da lignina isoladamente não pode, portanto, explicar a diferença no grau de extração de lignina. Acredita-se que moléculas de SXS hidrotópico adsorvam na parede da célula e desorganizem a sua estrutura. Com isso, moléculas de SXS e de água penetram na parede da célula, acessam a lignina e a solubilizam [24]. A estrutura capilar da madeira desempenha uma função importante. Embora a madeira de folhosa seja mais densa do que a de conífera, resulta penetrada mais facilmente porque contém elementos de vasos, dotados de grande diâmetro. A penetração em folhosa é muito pequena transversalmente ao grão da madeira porque as membranas das pontuações (*pits* - perfurações) das fibras não são muito porosas, o que retarda a penetração do licor nas células próximas [25, 26]. A madeira de conífera não contém elementos de vasos e a penetração acontece, por isso, principalmente de lúmen para lúmen através das pontuações porosas. Em conífera, canais de resina e raios também conduzem líquidos [27]. Nas coníferas a penetração em lenho tardio é mais fácil do que em lenho inicial, o que é devido à aspiração das pontuações (*pits*). Contudo, folhosas mostram pequena diferença em penetração entre lenho tardio e lenho inicial porque as pontuações não podem ser aspiradas [28]. A aspiração das pontuações usualmente acontece quando o alburno é convertido em cerne ou quando a madeira seca. Em coníferas, o tálamo veda uma das aberturas da pontuação e, com isso, impede a passagem através da pontuação [29]. A aspiração da pontuação na serragem do abeto da Noruega não tem efeito significativo na penetração. As partículas de serragem são pequenas e contêm, em consequência, mais fibras quebradas e superfícies por onde a solução de extração pode penetrar a matriz da madeira.

O rendimento da extração hidrotópica em madeira variou de 51,9% a 68,8%, como pode ser visto na Tabela 4. No caso de abeto da Noruega a serragem produziu madeira com menos rendimento do que os cavacos. Isso é devido ao tamanho da partícula da serragem, que é menor do que a partícula do cavaco. Além disso, o tamanho da partícula de serragem não é uniforme e a distribuição é usualmente concentrada nas frações de tamanho menor [30, 35]. As pequenas partículas de madeira na serragem são, portanto, mais propensas a degradação química do que os cavacos, maiores. Quando da comparação de experiências de extração hidrotópica entre cavacos de bétula nórdica e finos de cavacos de bétula nórdica era esperado um rendimento de

[20]. *Hardwood lignin contains a higher methoxyl content, is less condensed and is more prone to chemical degradation than softwood lignin [21]. For example, in a previous study, acidolysis of birch wood has yielded more phenolic monomers than spruce wood [22]. In another study it was found that acid-soluble lignin content was higher with syringyl lignin rich wood than with guaiacyl lignin rich wood [23].*

The extraction of lignin was more efficient with Norway spruce sawdust than with Norway spruce chips. Both Norway spruce chips and sawdust contain mainly guaiacyl lignin and, therefore, the lignin structure cannot solely explain the difference in the degree of lignin extraction. It is believed that hydrotropic SXS molecules adsorb on the cell wall and disorganise its structure. Thereafter, SXS and water molecules penetrate the cell wall and access the lignin and solubilise it [24]. The capillary structure of wood plays an important role. Although hardwood is denser than softwood, it is easier to penetrate because it contains vessel elements which have a large diameter. The penetration in hardwood is very small across the grain because its pit membranes are not very porous, which retards the introduction of liquor into neighbouring cells [25, 26]. Softwoods do not contain vessel elements, and hence the penetration occurs mainly from lumen to lumen via the porous pits. Also, the resin canals and rays conduct liquids in softwood [27]. Penetration in softwood latewood is easier than in earlywood, which is due to pit aspiration. However, hardwoods show small difference in penetration between latewood and earlywood because the pits cannot be aspirated [28]. Pit aspiration usually occurs when sapwood is transformed into heartwood or when wood dries. In softwoods, the torus seals one of the pit apertures and, therefore, blocks the passage through the pit [29]. The pit aspiration in Norway spruce sawdust does not have significant effect on penetration. The sawdust particles are small and, therefore, it contains more broken fibres and surfaces where the extraction solution can penetrate the wood matrix.

The hydrotropic extraction yield on wood varied from 51.9% to 68.8%, as can be seen in Table 4. In case of Norway spruce, sawdust produced wood with lower yield compared with chips. This is due to the particle size of sawdust, which is smaller than particle size of chips. In addition, the particle size of sawdust is not uniform and the distribution is usually concentrated to the smallest size fractions [30-35]. The fine wood particles in sawdust are therefore more prone to chemical degradation than larger chips. While comparing hydrotropic extraction experiments between Nordic birch chips and Nordic birch chip screenings, a lower extraction yield on wood with the chip screenings was expected. The reason was

extração menor na madeira com os finos de cavacos. A razão foi explicada anteriormente, ou seja, finos de cavacos de bétula estavam contaminados com forte quantidade de casca, que contém mais lignina guaiacil. Ainda, há componentes não extraíveis na casca, por exemplo, polissacarídeos (celulose, hemiceluloses e substâncias pécicas), polímeros fenólicos (lignina e taninos de alto peso molecular) e polímeros de ligação cruzada (suberina e cutina) [36, 37]. O rendimento da extração em serragem de abeto da Noruega, utilizando neste experimento somente água destilada, foi de somente 76,2%.

Foi determinada a composição química dos materiais de madeira não-tratados e extraídos, e os resultados são apresentados na Tabela 5.

Experiências de extração com solução de xilenosulfonato de sódio mostraram remoção quase completa de hemiceluloses e pectinas em todos os materiais de madeira estudados. Foi observado fenômeno semelhante com serragem de abeto da Noruega com uso de somente água destilada no experimento,

explained earlier, i.e., birch chip screenings were contaminated with substantial amount of bark containing more guaiacyl lignin. Also, there are non-extractable components in the bark, e.g., polysaccharides (cellulose, hemicelluloses and pectic substances), phenolic polymers (lignin and high-molecular tannins) and cross-linked polymers (suberin and cutin) [36, 37]. The extraction yield of Norway spruce sawdust, using exclusively distilled water in the experiment, was only 76.2%.

The chemical composition of the untreated and extracted wood materials was determined, and the results are presented in Table 5.

Extraction experiments with sodium xylenesulphonate solution showed almost complete removal of hemicelluloses and pectins in all the studied wood materials. A similar phenomenon was observed with Norway spruce sawdust using only distilled water in the experiment, as seen in Table 5. There is a strong possibility

Tabela 5. Composição química de materiais de madeira não-extraídos e extraídos. Ara: arabinose, Rha: ramnose, Xyl: xilose, GlcA: ácido glucurônico, GalA: ácido galactourônico, 4-O-Me-GlcA: ácido 4-O-metil glucurônico, Man: manose, Gal: galactose, Glc: glucose

Table 5. Chemical composition of unextracted and extracted wood materials. Ara: arabinose, Rha: rhamnose, Xyl: xylose, GlcA: glucuronic acid, GalA: galacturonic acid, 4-O-Me-GlcA: 4-O-methyl glucuronic acid, Man: manose, Gal: galactose, Glc: glucose

	Ara	Rha	Xyl	GlcA	GalA	4-O-Me-GlcA (mg/g ⁻¹)	Man	Gal	Glc	Lignina Lignin
ABETO / SPRUCE										
Cavacos / Chips	10.1	2.0	41.2	0.7	12.5	11.1	92.8	23.7	29.2	269.4
Serragem / Sawdust	10.5	2.0	42.4	0.8	12.9	11.6	91.6	18.5	27.5	272.4
Cavacos 30% SXS / Chips 30% SXS	0.4	0.0	12.9	0.2	0.5	0.9	18.9	1.5	23.3	215.7
Serragem 30% SXS Sawdust 30% SXS	0.5	0.0	8.7	0.1	0.3	0.7	11.3	0.9	13.3	168.1
Serragem Água destilada Sawdust distilled water	0.6	0.1	12.6	0.3	1.5	0.3	15.3	2.3	12.6	257.4
BÉTULA / BIRCH										
Cavacos / Chips	5.5	6.4	263.2	3.8	20.3	11.4	10.1	11.4	16.1	259.1
Finos de cavacos Chip screenings	8.9	2.5	84.7	3.7	11.0	9.4	52.1	17.5	21.0	262.4
Cavacos 30% SXS Chips 30% SXS	0.5	0.0	29.7	0.2	0.4	1.3	3.1	0.4	11.9	77.4
Finos de cavacos 30% SXS Chip screenings 30% SXS	1.0	0.0	30.1	0.2	0.7	1.0	12.5	1.4	15.0	139.4
Finos de cavacos* 30% SXS Chip screenings* 30% SXS	0.6	0.0	17.8	0.4	0.3	0.4	6.0	0.7	10.5	152.2

Finos de cavacos*: reator rotativo de 10 litros / Chip screenings*: 10 litre revolving reactor

como é visto na Tabela 5. Há forte possibilidade de que hemiceluloses e pectinas sejam removidas devido a auto-hidrólise. Auto-hidrólise de madeira com água a altas temperaturas e pressões é catalisada pelos ácidos orgânicos formados dos componentes da madeira durante a hidrólise [38]. Hemiceluloses são hidrolisadas pelos ácidos orgânicos, principalmente ácido acético derivado dos polissacarídeos acetilados existentes na madeira [39]. Abeto tem glucomanas e galactoglucomanas parcialmente acetiladas [21]. A manopiranosose é acetilada com grau de acetilação de 0,28-0,37 [40]. Em consequência, alta temperatura e longo tempo de extração conduzirão a um valor de pH mais baixo, que causa deacetilação das glucomanas e galactoglucomanas da madeira de conífera, e hidrólise ácida das hemiceluloses do abeto [41].

Quando foi extraído abeto da Noruega usando água destilada, a remoção de lignina foi substancialmente menor em comparação com a da solução de xilenosulfonato de sódio. A auto-hidrólise remove alguma quantidade de lignina, mas os resultados da Tabela 5 mostram claramente que a extração de lignina com solução de SXS foi significativa.

Separação da lignina e recuperação da solução hidrotópica

A lignina foi precipitada da solução de extração apagada obtida na experiência de extração hidrotópica com cavacos de abeto da Noruega e a quantidade de lignina foi determinada gravimetricamente. A quantidade de lignina variou de 5,3 gL⁻¹ a 5,8gL⁻¹ quando a precipitação foi realizada com utilização de três partes de solução de extração apagada e seis partes de água destilada ou solução de NaCl 0,1 M, como visto na Figura 2. Quando foi utilizada maior quantidade de solução para a precipitação ocorreu, como resultado, mais lignina precipitada, até 25,2%-39,2%. É possível que a solução de xilenosulfonato de sódio fosse suficientemente concentrada para associar com algumas frações de lignina quando utilizada menor quantidade de líquido precipitado.

Experiências de precipitação de lignina foram também feitas com todas as soluções de extração apagadas aplicando uma parte de solução de extração apagada hidrotópica e 10 partes de água destilada ou solução de NaCl 0,1 M. A quantidade de lignina precipitada variou de 6,9 gL⁻¹ (cavacos de abeto da Noruega) a 24,3 gL⁻¹ (cavacos de bétula nórdica), como ilustrado na Figura 3. A quantidade de lignina precipitada tem boa correlação com a quantidade de lignina extraída. Ver Tabela 4.

Foi determinado o conteúdo de carboidrato nas várias amostras de lignina precipitada e os resultados são apresentados na Tabela 6. Algumas amostras de lignina continham quantidade muito pequena de carboidratos, abaixo de 10 mg/g⁻¹.

Para todas as amostras de lignina e para o SXS foi medida a absorvância FT-IR. Na Figura 4 são apresentados somente os espectros de lignina precipitada com solução NaCl 0,1 M

that the hemicelluloses and pectins are removed due to autohydrolysis. Autohydrolysis of wood with water at high temperatures and pressures is catalysed by the organic acids formed from the wood components during the hydrolysis [38]. Hemicelluloses are hydrolysed by the organic acids, mainly acetic acid derived from the acetylated polysaccharides present in wood [39]. Spruce has partly acetylated glucomannans and galactoglucomannans [21]. The mannopyranose is acetylated with a degree of acetylation of 0.28–0.37 [40]. As a result, high temperature and long extraction time will lead to lower pH level, which causes deacetylation of softwood glucomannans and galactoglucomannans, and acid hydrolysis of spruce hemicelluloses [41].

When Norway spruce was extracted using distilled water, the lignin removal was substantially lower compared with sodium xylenesulphonate solution. Autohydrolysis removes some part of lignin, but results in Table 5 show clearly that the lignin extraction was significant with SXS solution.

Isolation of lignin and recovery of hydrotropic solution

Lignin was precipitated from the spent extraction solution obtained from the hydrotropic extraction experiment with Norway spruce chips and the amount of lignin was determined gravimetrically. The amount of lignin varied from 5.3 gL⁻¹ to 5.8 gL⁻¹ when the precipitation was carried out by using three parts of spent extraction solution and six parts of distilled water or 0.1 M NaCl solution, as seen in Figure 2. When higher amount of solution was used for precipitation more lignin was able to be precipitated, up to 25.2%–39.2%. It is possible that the sodium xylenesulphonate solution was concentrated enough to associate with some parts of lignin when using smaller amount of precipitation liquid.

Lignin precipitation experiments were also carried out with all spent extraction solutions using one part of spent hydrotropic extraction solution and ten parts of distilled water or 0.1 M NaCl solution. The amount of precipitated lignin varied from 6.9 gL⁻¹ (Norway spruce chips) to 24.3 gL⁻¹ (Nordic birch chips), as illustrated in Figure 3. The amount of precipitated lignin correlated well with the amount of extracted lignin. See Table 4.

The carbohydrate content in different precipitated lignin samples was determined and the results are presented in Table 6. Different lignin samples contained very small amount of carbohydrates, less than 10 mg/g⁻¹.

FT-IR absorbance was measured for each lignin samples and for SXS. Only the spectra of lignin samples precipitated by 0.1 M NaCl solution at 60 °C are presented

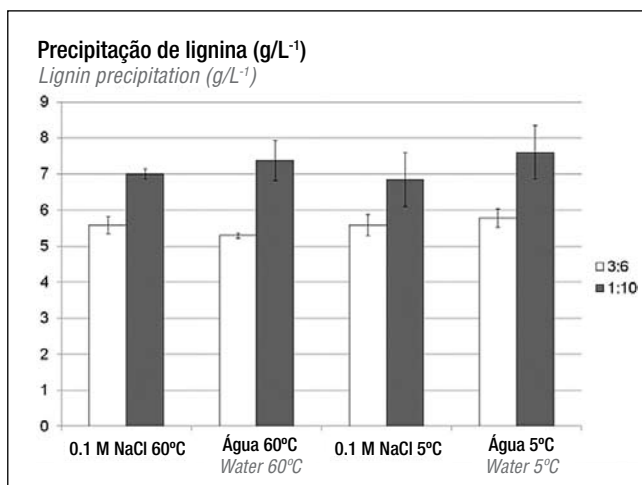


Figura 2. Precipitação de lignina de solução de extração hidrotrópica apagada (cavacos de abeto da Noruega). A relação de diluição 3:6 refere-se a 3 mL de solução de extração apagada misturada com 6 mL de água destilada; relação de diluição de 1:10 refere-se a 1 mL de solução de extração apagada misturada com 10 mL de água destilada / **Figure 2.** Lignin precipitation from spent hydrotropic extraction solution (Norway spruce chips). Dilution ratio 3:6 refers to 3 mL spent extraction solution mixed with 6 mL distilled water; dilution ratio 1:10 refers to 1 mL spent extraction solution mixed with 10 mL distilled water

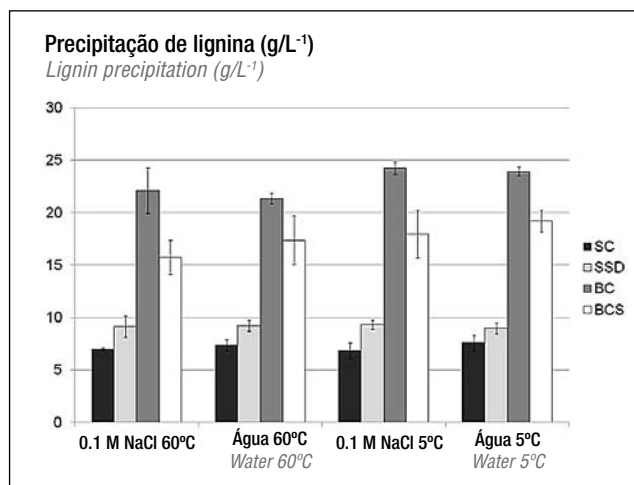


Figura 3. Lignina precipitada de solução de extração apagada hidrotrópica. SC: cavacos de abeto, SSD: serragem de abeto, BC: cavacos de bétula, BCS: finos de cavacos de bétula

Figure 3. Lignin precipitation from spent hydrotropic extraction solution. SC: spruce chips, SSD: spruce sawdust, BC: birch chips, BCS: birch chip screenings

Tabela 6. Composição de carboidratos das diversas amostras de lignina precipitada / **Table 6.** Carbohydrate composition of different precipitated lignin samples

	Ara	Rha	Xyl	GlcA	GalA	4-O-Me-GlcA (mg/g ⁻¹)	Man	Gal	Glc	Total
Cavacos de abeto / Spruce chips										
0.1 M NaCl 60 °C	1.0	0.0	0.6	0.2	0.4	0.0	3.5	1.0	1.3	8.2
Água 60 °C / Water 60 °C	0.7	0.0	0.5	0.2	0.5	0.0	3.2	1.1	1.2	7.4
0.1 M NaCl 5 °C	0.3	0.2	0.5	0.4	0.4	0.0	2.4	0.8	0.9	5.8
Água 5 °C / Water 5 °C	0.6	0.0	0.5	0.4	0.6	0.0	3.4	1.1	1.6	8.2
Serragem de abeto / Spruce sawdust										
0.1 M NaCl 60 °C	0.8	0.0	0.4	0.1	0.1	0.0	2.3	0.8	0.8	5.2
Água 60 °C / Water 60 °C	1.3	0.1	0.4	0.2	0.3	0.0	2.3	0.7	0.8	6.1
0.1 M NaCl 5 °C	1.4	0.1	0.6	0.3	0.8	0.0	3.0	1.0	1.1	8.3
Água 5 °C / Water 5 °C	1.4	0.1	0.4	0.3	1.0	0.0	2.8	1.0	1.0	8.0
Cavacos de bétula / Birch chips										
0.1 M NaCl 60 °C	0.6	0.1	1.2	0.1	0.8	0.0	0.8	0.9	0.4	4.9
Água 60 °C / Water 60 °C	0.6	0.1	1.6	0.1	0.9	0.0	0.6	0.7	0.4	4.9
0.1 M NaCl 5 °C	0.5	0.1	1.5	0.3	1.0	0.0	0.4	0.7	0.4	4.9
Água 5 °C / Water 5 °C	0.5	0.1	1.3	0.1	0.9	0.0	0.4	0.5	0.3	4.2
Finos de cavacos de bétula / Birch chip screenings										
0.1 M NaCl 60 °C	0.8	0.1	1.1	0.3	1.0	0.0	1.9	0.8	0.7	6.7
Água 60 °C / Water 60 °C	0.7	0.1	0.9	0.2	0.8	0.0	1.5	0.7	0.6	5.5
0.1 M NaCl 5 °C	0.7	0.1	1.0	0.2	1.2	0.0	1.7	0.7	0.8	6.3
Água 5 °C / Water 5 °C	0.8	0.1	1.2	0.3	0.9	0.0	1.8	0.7	0.8	6.6

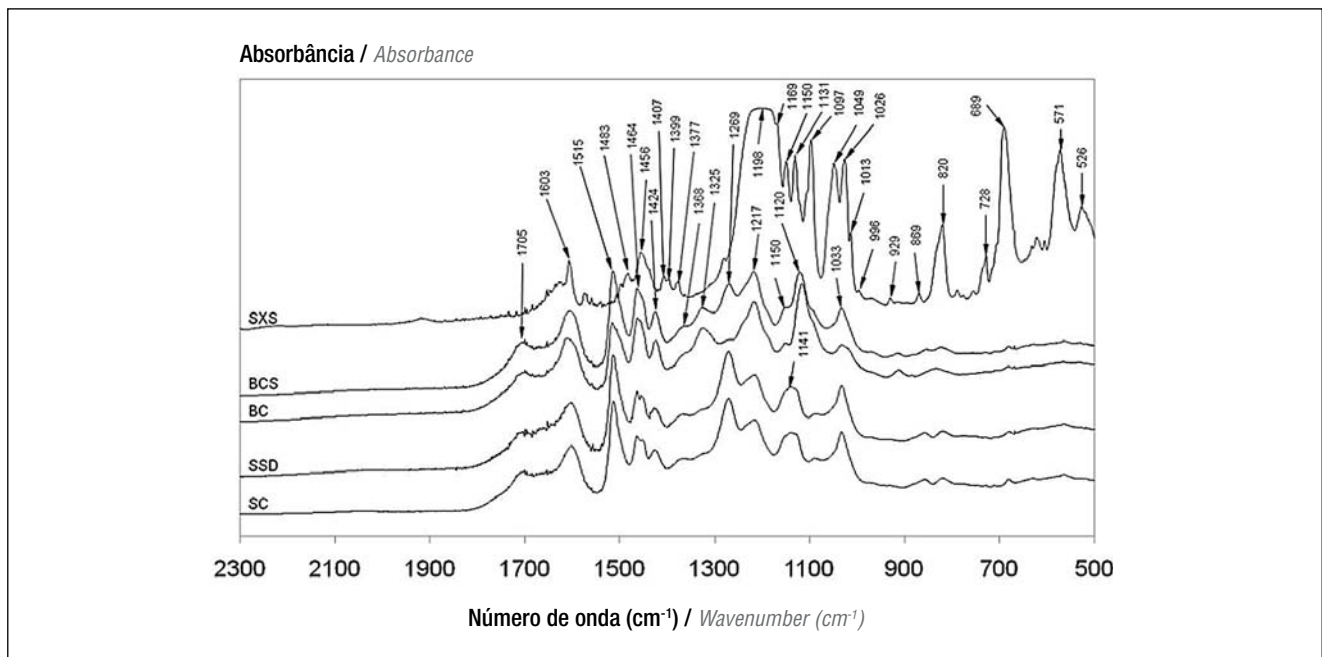


Figura 4. Espectros de absorvância FT-IR de amostras de lignina precipitada e de xilenosulfonato de sódio. Espectros de SXS: xilenosulfonato de sódio, BCS: finos de cavacos de bétula nórdica, BC: cavacos de bétula nórdica, SSD: serragem de abeto da Noruega, SC: cavacos de abeto da Noruega / *Figure 4.* FT-IR absorbance spectra of precipitated lignin samples and sodium xylenesulphonate. Spectra of SXS: sodium xylenesulphonate, BCS: Nordic birch chip screenings, BC: Nordic birch chips, SSD: Norway spruce sawdust, SC: Norway spruce chips

a 60°C. Foram encontradas bandas associadas com lignina em 1705, 1603, 1515, 1464, 1456, 1424, 1368, 1325, 1269, 1217, 1150, 1141, 1120 e 1033 cm^{-1} [42-44]. Foram encontradas bandas de absorvância de compostos de enxofre no SXS em 1407, 1399, 1377, 1198, 1169, 1150, 1131, 1097, 1049 e 820, 689 e 571 cm^{-1} [45- 47]. As bandas típicas do sulfonato não foram encontradas nos diferentes espectros da lignina, e foi concluído que as amostras de lignina não contêm xilenosulfonato de sódio depois da precipitação e lavagem.

As diferentes amostras de lignina continham quantidade muito pequena de carboidratos e não havia resíduos químicos da extração hidrotópica. Resulta, então, que as amostras de lignina precipitada e lavada estão prontas para uso como matéria-prima para produção de químicos, de combustíveis e outros produtos.

CONCLUSÕES

Dependendo do tipo de madeira, com xilenosulfonato de sódio foi possível extrair de 20% a 70% de lignina de diferentes espécies de folhosas e coníferas. A estrutura da lignina, isoladamente, não explica o grau de deslignificação, mas a topoquímica da lignina e a estrutura capilar da madeira também tiveram efeito importante. Foi constatado que a serragem de abeto da Noruega contendo mais lignina guaiacil quimicamente resistente podia ser extraída mais extensivamente do que cavacos de abeto da Noruega. Hemiceluloses e pectinas foram removidas praticamente por completo de

in Figure 4. Bands associated with lignin were found at 1705, 1603, 1515, 1464, 1456, 1424, 1368, 1325, 1269, 1217, 1150, 1141, 1120 and 1033 cm^{-1} [42-44]. Absorption bands of sulphur compounds in SXS were found at 1407, 1399, 1377, 1198, 1169, 1150, 1131, 1097, 1049 and 820, 689 and 571 cm^{-1} [45- 47]. The typical sulphonate bands were not found in the different lignin spectra, and it was concluded that the lignin samples did not contain sodium xylenesulphonate after precipitating and washing.


The different lignin samples contained very small amount of carbohydrates and no hydrotropic extraction chemical residuals. Hence, the precipitated and washed lignin samples are ready to use as raw materials for production of chemicals, fuels and other products.

CONCLUSIONS

Sodium xylenesulphonate was able to extract lignin from different hardwood and softwood samples from 20% up to 70% depending of the type of wood. The lignin structure did not alone explain the degree of delignification, but topochemistry of lignin and the capillary structure of wood had also a significant effect. Consequently, Norway spruce sawdust containing more chemically resist guaiacyl lignin was able to be extracted more extensively than Norway spruce chips. Hemicelluloses and pectins were removed almost en-


todas as matérias-primas de madeira estudadas devido a auto-hidrólise. Temperatura e agente de precipitação não têm efeito importante na quantidade de lignina precipitada. As várias amostras de lignina continham apenas pequenas quantidades de carboidratos e não foi encontrado nenhum traço de xilenosulfonato de sódio depois dos processos de precipitação e lavagem. A fração de lignina pode, portanto, ser utilizada no estado para aplicações industriais. Nós afirmamos que cozimento hidrotrópico de madeira utilizando solução de xilenosulfonato de sódio é alternativa atraente para a extração de lignina de biomassa lignocelulósica, pois que o xilenosulfonato de sódio não é incrustante nem corrosivo, e também isento de maus odores. O SXS é de baixa volatilidade em comparação a outros solventes utilizados em processos de cozimento *organosolv*. Além disso, o SXS é um químico de cozimento biodegradável.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Programa Doutoral Internacional em Ciência e Tecnologia de Celulose e Papel (PaPSaT) e à Fundação Finlandesa para a Promoção da Tecnologia pelo suporte financeiro. 

tirely from all the studied wood raw materials due to autohydrolysis. Temperature and precipitation medium did not have major effect of the amount precipitated lignin. The different lignin samples contained only small amounts of carbohydrates and no traces of sodium xylenesulphonate were found after precipitating and washing processes. The lignin fraction can, thus, be used for industrial applications as such. We suggest that hydrotropic cooking of wood using sodium xylenesulphonate solution is an attractive alternative for lignin extraction of lignocellulosic biomass, because sodium xylenesulphonate is non-scaling and noncorrosive, and free from unpleasant odour. SXS has low volatility compared to other solvents used in organosolv cooking methods. In addition, SXS is biodegradable cooking chemical.

ACKNOWLEDGEMENTS

International Doctoral Programme in Pulp and Paper Science and Technology (PAPSAT) and the Finnish Foundation for Technology Promotion are acknowledged for financial support. 

REFERÊNCIAS / REFERENCES

1. Andelin, J. and others; *Technologies for Reducing Dioxin in the Manufacture of Bleached Wood Pulp*. Background Paper [OTA-BP-O-54], U.S. Congress, Office of Technology Assessment: Washington DC, 1989.
2. McKee, R.H. *Recovery of Cellulose and Lignin from Wood*. U.S. Patent 2,308,564, 1943.
3. Traynard, A.R. (1955): *Hydrotropic Pulping of a Tropical Wood*. Tappi 38 (9) 149A–150A
4. Varade, D.; Bahadur, P. (2004): *Effect of Hydrotropes on an Aqueous Solution Behaviour of Surfactants*. J. Surfact. Deterg. 7 (3) 257–261
5. Balasubramanian, D.; Srinivas, V.; Gaikar, V.G.; Sharma, M.M. (1989): *Aggregation Behavior of Hydrotropic Compounds in Aqueous Solution*. J. Phys. Chem. 93 (9) 3865–3870
6. Hodgdon, T.K.; Kaler, E.W. (2007): *Hydrotropic solutions*. Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 12 (3) 121–128
7. Srinivas, V.; Rodley, G.A.; Ravikumar, K.; Robinson, W.T.; Turnbull, M.M.; Balasubramanian, D. (1997): *Molecular Organization in Hydrotrope Assemblies*. Langmuir 13 (12) 3235–3239
8. Friberg, S.E., Brancewicz, C. *In Liquid Detergents - Surfactant Science Series*; Lai, K.-Y., ed; Marcel Dekker: New York NY, USA, 1997; Vol 67, ch 2.
9. McKee, R.H. (1946): *Use of Hydrotropic Solutions in Industry*. Ind. Eng. Chem. 38 (4) 382–384
10. Traynard, Ph.; Eymery, A. (1955): *Delignification des Vegetaux par les Solutions hydrotropiques*, I - Mecanisme dela delignification. Holzforschung 9 (6) 172–177
11. Gordon, O.W., Plattner, E., Doppenberg, F. *Production of Pulp by the Soda-Anthraquinone Process (SAP) with Recovery of the Cooking Chemicals*. U.S. Patent 5,595,628, 1997.
12. Häggglund, E.; *Chemistry of Wood*, Academic Press Inc. Publishers: New York, 1951.
13. Adler, E. (1977): *Lignin Structure – Past, Present and Future*. Wood. Sci. Technol. 11 (3) 169–218
14. Parham, R.A. *In Pulp and Paper Manufacture – Properties of Fibrous Raw Materials and their Preparation for Pulping*; Kocurek, M.J., Stevens, C.F.B., eds; Joint Textbook Committee of the Pulp and Paper Industry (TAPPI/CPPI): Atlanta GA, USA, 1997; Vol 1, ch 6.
15. Dhamodaran, T.K., Gnanaharan, R., Sankara Pillai, K. *Bamboo for Pulp and Paper - A State of the Art Review With Annotated Bibliography*, International Network for Bamboo and Rattan (INBAR): Beijing, 2003.

16. UNEP; *Hydrotropes - SIDS Initial Assessment Report For SIAM 21*, United Nations Environment Programme Publications: Washington, 2005.
17. Sundberg, A.; Sundberg, K.; Lillandt, C.; Holmbom, B. (1996): *Determination of hemicelluloses and pectins in wood and pulp fibres by methanolysis and gas chromatography*. Nord. Pulp Pap. Res. J. 11 (4) 216–219, 226
18. Korpinen, R.; Fardim, P. (2006): *Characterisation of sawdust-like wood materials*. Proc. 9th European Workshop on Lignocelluloses and Pulp, Vienna, Austria, 27–30 August, 2006
19. Von Andersson, A.; Erickson, M.; Fridh, H.; Miksche, G. (1973): *On the Structure of the Bark Lignins of Hardwoods and Softwoods*. *Holzforschung* 27 (6) 189–193
20. Donaldson, L.A. (2001): *Lignification and lignin topochemistry — an ultrastructural view*. *Phytochemistry* 57 (6) 859–873
21. Ramos, L.P. (2003): *The Chemistry Involved in the Steam treatment of Lignocellulosic Materials*. *Quim. Nova* 26 (6) 863–871.
22. Lundquist, K.; Lundgren, R. (1972): *Acid Degradation of Lignin. Part VII. The Cleavage of Ether Bonds*. *Acta Chem. Scand.* 26 (5) 2005–2023.
23. Yasuda, S.; Fukushima, K.; Kakehi, A. (2001): *Formation and chemical structures of acid-soluble lignin I: sulfuric acid treatment time and acid-soluble lignin content of hardwood*. *J. Wood. Sci.* 47 (1) 69–72
24. Raman, G.; Gaikar, V. (2002): *Extraction of Piperine from Piper nigrum (Black Pepper) by Hydrotropic Solubilization*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (12) 2966–2976
25. Stone, J.E.; Förderreuther, C. (1956): *Studies of Penetration and Diffusion into Wood*. *Tappi* 39 (10) 679–683
26. Clayton, D., Easty, D., Einspahr, D., Lonsky, W., Malcolm, E., McDonough, T., Schroeder, L., Thompson, N. *In Pulp and Paper Manufacture – Alkaline Pulping*; Grace, T.M., Leopold, B., Malcolm, E.W., eds; Joint Textbook Committee of the Pulp and Paper Industry (TAPPI/CPPI): Atlanta GA, USA, 1989; Vol 5, ch 5.
27. Matsumara, J.; Booker, R.E.; Ridoutt, B.G.; Donaldson, L.A.; Mikajiri, N.; Matsunaga, H.; Oda, K. (1999): *Impregnation of radiata pine wood by vacuum treatment II: effect of pre-steaming on wood structure and resin content*. *J. Wood Sci.* 45 (6) 456–462
28. Siau, J.F.; *Wood: Influence of moisture on physical properties*, Department of Wood Science and Forest Products, Virginia Polytechnic Institute and State University: Blacksburg, 1995.
29. Usta, I. (2005): *A review of the configuration of bordered pits to stimulate the fluid flow*. *Maderas, Cienc. tecnol.* 7 (2) 121–132
30. Isotalo, I.; Göttsching, L.; Virkola, N.-E.; Nordman, L. (1964): *The Preparation of Sawdust Sulphate Pulp and Its use in Printing Paper Manufacture I*. *Pap. Puu* 46 (3) 71–85
31. Surewicz, W. (1974): *Die Verarbeitung von Sägespänen zu gebleichten Sulfat-Papierzellstoffen*. *Zellst. Pap.* 23 (7) 196–203
32. Bublitz, W.J.; Yang, T.Y. (1975): *Pulping characteristics of Douglas-fir sawdust*. *Tappi* 58 (3) 95–99
33. Taylor, T.G. (1977): *The production of bleached kraft market pulp from sawdust*. *Pulp Pap. Can.* 78 (1) T14–T18
34. Joshi, R.C.; Bist, D.P.S.; Jangalgi, N.R.; Kaul, S.S. (1982): *Pulping Studies on Sawdust*. *Indian Pulp Pap.* 37 (2) 12–19
35. MacLeod, J.M.; Kingsland, K.A. (1990): *Kraft-AQ pulping of sawdust*. *Tappi J.* 73 (1) 191–193
36. Sjöström, E.; *Wood Chemistry - Fundamentals and Applications*, Academic Press: New York, 1992.
37. Sakai, K. *In Wood and Cellulosic Chemistry*; Hon, D.N.-S., Shiraishi N., eds; Marcel Dekker: New York NY, USA, 2001; ch 4.
38. Lora, J.H.; Wayman, M. (1978): *Delignification of hardwoods by autohydrolysis and extraction*. *Tappi* 61 (6) 47–50
39. Chua, M.G.S.; Wayman, M. (1979): *Characterization of autohydrolysis aspen (P. tremuloides) lignins. Part I. Composition and molecular weight distribution of extracted autohydrolysis lignin*. *Can. J. Chem.* 57 (10) 1141–1149
40. Hannuksela, T.; Herve, C. (2004): *NMR structural determination of dissolved O-acetylated galactoglucomannan isolated from spruce thermomechanical pulp*. *Carbohydr. Res.* 339 (2) 301–312
41. Song, T.; Pranovich, A.; Sumerskiy, I.; Holmbom, B. (2008): *Extraction of galactoglucomannan from spruce wood with pressurised hot water*. *Holzforschung* 62 (6) 659–666
42. Derkacheva, O.; Sukhov, D. (2008): *Investigation of Lignins by FTIR Spectroscopy*. *Macromol. Symp.* 265 (1) 61–68
43. Ibrahim, M.N.M.; Yusof, N.N.M.; Hashim, A. (2007): *Comparison studies on soda lignin and soda-anthraquinone lignin*. *Malay. J. Anal. Sci.* 11 (1) 206–212
44. Malutan, T.; Nicu, R.; Popa, V.I. (2008): *Lignin modification by epoxidation*. *Biores.* 3 (4) 1371–1376
45. Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Morrill, T.C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1991.
46. Hase, T. *Tables for organic spectrometry*, Otatiето: Helsinki, 1999.
47. Xu, Z.P.; Braterman, P.S. (2003): *High affinity of dodecylbenzene sulfonate for layered double hydroxide and resulting morphological changes*. *J. Mater. Chem.* 13 (2) 268–273