



X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica

"Influência da pesquisa em Engenharia Química no desenvolvimento tecnológico e industrial brasileiro"

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Universidade Severino Sombra

Vassouras – RJ – Brasil

ESTERIFICAÇÃO DA LIGNINA ORIUNDA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

COUTINHO¹, P.H.M.; MENDONÇA¹, V.B.; SILVA², F.S.; CALADO³, V.M.A.;

¹Aluno de Iniciação Científica da EQ/UFRJ ²Aluno de Mestrado do DEQ/UFRJ

³Professor Associado da DEQ/UFRJ

Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro

Endereço – Avenida Athos da Silveira Ramos, 149 - EQ/CT/UFRJ - Cidade Universitária

email: calado@eq.ufrj.br

RESUMO - A lignina é uma macromolécula amorfa presente na estrutura da parede celular de todos os vegetais superiores, associada à celulose e à hemicelulose. Ela é um dos rejeitos obtido do processo de produção de etanol de segunda geração a partir do bagaço da cana-de-açúcar e geralmente é direcionada para a queima. O presente trabalho consistiu na esterificação da estrutura da lignina, constituída por anéis aromáticos interligados e ligados a grupos hidroxila e metoxila. A esterificação teve como objetivo a diminuição da polaridade da molécula, de modo a facilitar a sua solubilização em solventes orgânicos. Para efeito comparativo, foram escolhidos reagentes que permitissem a substituição de hidroxilos por diferentes grupos alquila, constituídos por dois, oito e doze mols de carbono por mol de reagente. Após a execução do procedimento reacional, foram feitas análises para comparar as estruturas das ligninas modificadas com a da lignina pura, de modo a avaliar a efetividade do procedimento e estudar a influência do tamanho da cadeia carbônica introduzida no rendimento da reação.

Palavras chave: lauroilação, octanoilação, solubilidade, lignina.

INTRODUÇÃO

A lignina é uma macromolécula presente em vegetais superiores e aparece como o segundo composto orgânico de maior abundância na natureza^[1]. Suas fortes interações com a celulose e a hemicelulose são explicadas devido ao grande número de hidroxilos e metoxilos presentes em sua cadeia carbônica^[2]. No processo de separação da lignina desses compostos, são utilizadas condições extremas que permitem a precipitação da lignina em meio ácido^[6]. Com a intenção de diminuir a polaridade da lignina,

foi adotada uma metodologia de substituição das hidroxilos, incluindo mais cadeias carbônicas a partir da esterificação das hidroxilos fenólicas^[3] presentes na macromolécula. Além disso, os solventes existentes para solubilização da lignina são limitados, de modo que a piridina foi necessária em todos os procedimentos atuando como solvente e agente de neutralização do ácido clorídrico gerado como co-produto da reação. Para as reações de esterificação, foram selecionados três reagentes distintos: o anidrido acético, o cloreto de octanoila e o cloreto de lauroila. Esses reagentes foram

escolhidos de forma a avaliar a influência do tamanho da cadeia carbônica inserida na molécula de lignina sobre a sua solubilidade em compostos orgânicos. Estudou-se também o efeito sobre o rendimento da esterificação.

MATERIAIS E MÉTODOS

A lignina utilizada foi obtida por extração do bagaço de cana-de-açúcar, pelo processo soda, sendo oriunda do processo de obtenção do etanol de segunda geração^[2]. Os reagentes utilizados foram o anidrido acético, cloreto de octanoila e cloreto de lauroila. O solvente para dissolução da lignina foi piridina. Para purificação do produto esterificado obtido, foram utilizados acetona, metanol, éter de petróleo, álcool etílico, dioxano e metanol. Todos os reagentes foram obtidos pela Sigma-Aldrich.

Reação com Anidrido Acético

Inicialmente, foram dissolvidos 30 g de lignina em 132 mL de piridina com o meio reacional, em banho de gelo. Em seguida, foram adicionados 60 mL de anidrido acético onde conduziu-se a mistura em um sistema com aquecimento a 70°C e sob agitação por trinta minutos. Após esse tempo, manteve-se a mistura em temperatura ambiente e sob agitação por 48 horas. Posteriormente, adicionou-se água gelada para parar a reação e então filtrou-se a mistura reacional, conduzindo o precipitado para a estufa à 60°C. Todas as etapas reacionais foram conduzidas no interior de uma capela com exaustão acionada. Com o produto obtido, foram feitas análises para caracterização do mesmo.

Reação com Cloreto de Octanoila

O procedimento adotado foi análogo ao seguido na reação com anidrido acético. Contudo, após filtrar-se a mistura reacional, adicionou-se éter de petróleo para lavar o sólido obtido e filtrou-se novamente, levando o precipitado à estufa à 60°C. Então, foram feitas análises semelhantes às anteriores para a caracterização do produto.

Reação com Cloreto de Lauroila

Para a reação da lignina com o cloreto de lauroila, adotou-se um procedimento diferente

dos demais. Em uma capela com exaustão acionada, solubilizaram-se 30g de lignina em 74 mL de piridina com o meio reacional em banho de gelo. A seguir, adicionaram-se, lentamente, 27 mL de cloreto de lauroila, deixando a mistura reacional sob agitação e aquecimento a 70°C por trinta minutos. O sistema ficou ainda, por mais 48 horas, em temperatura ambiente e sob agitação. Posteriormente, adicionaram-se 2 L de água gelada para cessar a reação. Após a filtração, obteve-se um material sólido que foi adicionado a uma mistura preparada com 100mL de dioxano e 100mL de acetona. Verteu-se a mistura para 300 mL de água destilada e filtrou-se novamente, dissolvendo o material em 100 mL de éter etílico e precipitando-o em 500 mL de metanol. O precipitado foi seco em estufa à 60°C.

Análises

Para avaliação da lignina esterificada, foram feitas análises com o produto de cada reação e com a lignina pura.

Análise Termogravimétrica (TGA): Utilizou-se o TGA pyris 1 da Perkin Elmer e programou-se um aquecimento de 24°C a 800°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, com uma vazão de gás nitrogênio de 30mL/min na amostra e 60mL/min na balança. Utilizaram-se cerca de 10 mg de amostra para análise

Calorimetria diferencial de varredura (DSC): Utilizou-se o Diamond DSC da Perkin Elmer e programou-se um aquecimento de 0°C a 350°C à taxa de 20°C/min, com vazão de gás nitrogênio de 20 mL/min. Utilizaram-se cerca de 10 mg para análise. Apesar de 350°C degradar a amostra, foi feita a varredura mesmo com amplo faixa de variação de T, isso se deve pelo fato de não termos interesse na recristalização do material.

Espectrometria de Ultravioleta (UV): Foi utilizado um UV-1800 da Shimadzu. Amostras foram dissolvidas em uma mistura de dioxano e água na proporção de 9:1, respectivamente. Alíquotas de 1 mL dessa mistura foram adicionadas a uma solução de 25 mL, na razão de 1:1 de uma mistura de dioxano e água. A partir dessa amostra, foi feita uma varredura na faixa de 350 a 200 nm.

Especrometria de Infravermelho (IV):
Utilizou-se o Spectrum One FTIR Spectrometer da Perkin Elmer. Cerca de 1 mg de lignina foi pastilhado com KBr e submetidos a análise.

CHNS: Utilizou-se um CHNS-O Thermo Flash EA 1112 Series. Utilizaram-se cerca de 3 mg.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da análise termogravimétrica do TGA, obteve-se o gráfico da Figura 1, que mostra a sobreposição das curvas das amostras pura e esterificadas.

Observou-se, para a amostra de lignina pura, o início de uma degradação a uma temperatura próxima a 200°C, levemente superior à temperatura de início de degradação das demais amostras. À temperatura de 200°C, segundo a literatura, ocorreria à fusão da lignina ou a degradação de polissacarídeos que pudessem estar presentes na amostra de lignina. A fim de determinar com exatidão o composto que está sendo degradado, planeja-se fazer, a posteriori, uma análise do TGA acoplada a um espectrômetro de massa. Pode-se observar que o perfil de degradação dos materiais manteve-se semelhante entre as amostras, muito embora as temperaturas onde os eventos se iniciem, sejam diferentes para cada material.

As análises de DSC forneceram os termogramas obtidos nas Figuras 2, 3, 4 e 5.

Os gráficos de DSC apresentam a variação da taxa de calor (no eixo vertical) pela temperatura (eixo horizontal). Pela análise gráfica, podemos interpretar picos para cima como eventos endotérmicos e picos para baixo como eventos exotérmicos.

Com o estudo dos gráficos, ficam evidentes as mudanças entre as moléculas quanto ao seu comportamento térmico. Eventos exotérmicos ocasionais são vistos nas ligninas acetilada e octanoilada e são possivelmente explicados por possíveis impurezas presentes nas amostras. Os picos endotérmicos mais expressivos determinam o ponto de fusão de cada composto, sendo bem evidente a diferenciação de tal propriedade física entre os compostos analisados.

Enquanto as análises térmicas forneceram modificações nas propriedades físicas da lignina, as análises de ultravioleta e infravermelho forneceram informações das mudanças estruturais dos produtos. O gráfico obtido na Figura 6 apresenta um espectrograma de ultravioleta das amostras obtidas.

A análise do gráfico indicou que ocorreu um máximo de absorção no comprimento de onda de 210nm para todas as amostras.

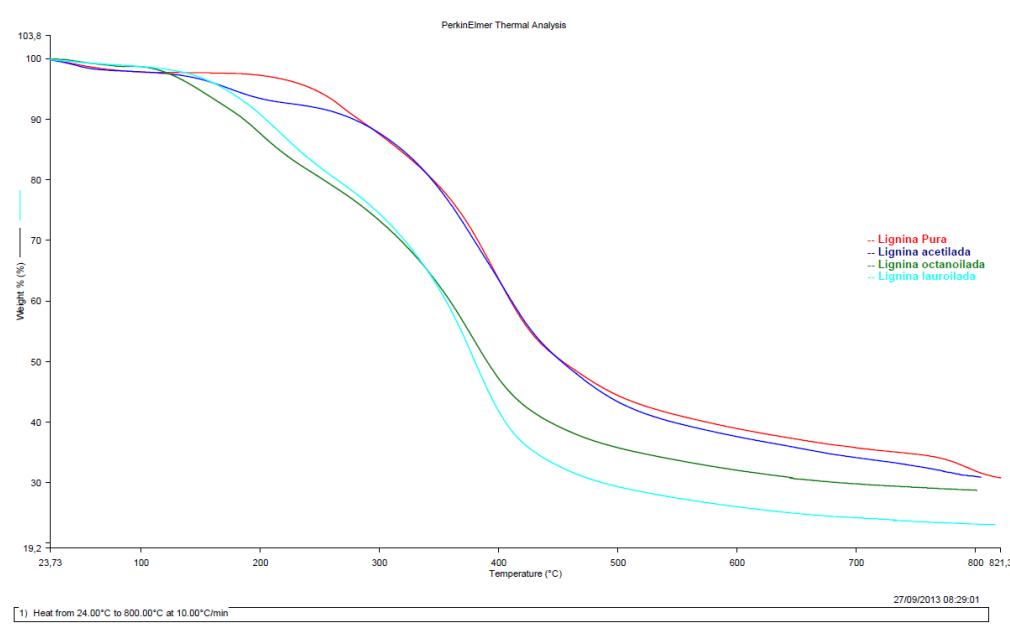


Figura 1 – TGA das ligninas pura e esterificadas.

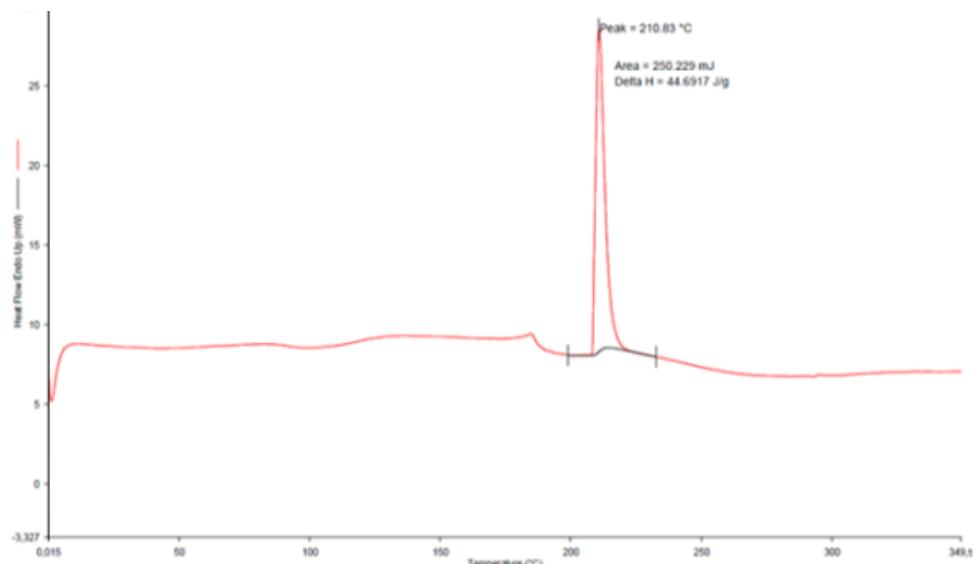


Figura 2- DSC da lignina pura.

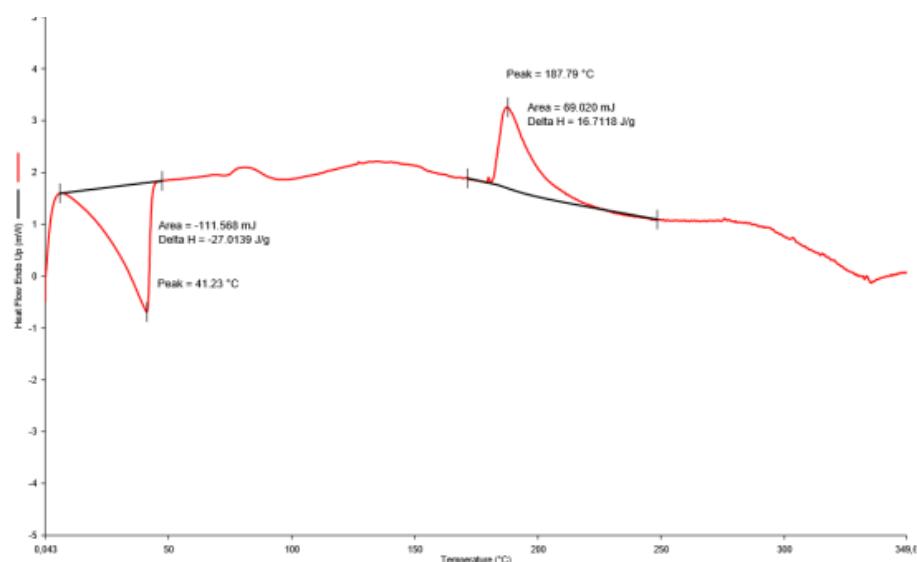


Figura 3- DSC da lignina acetilada.

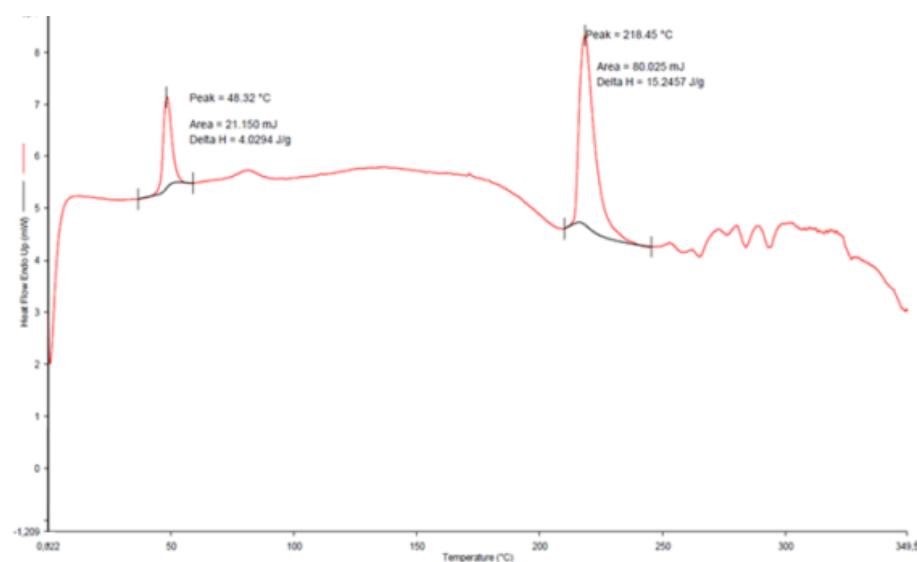


Figura 4 - DSC da lignina lauroílada.

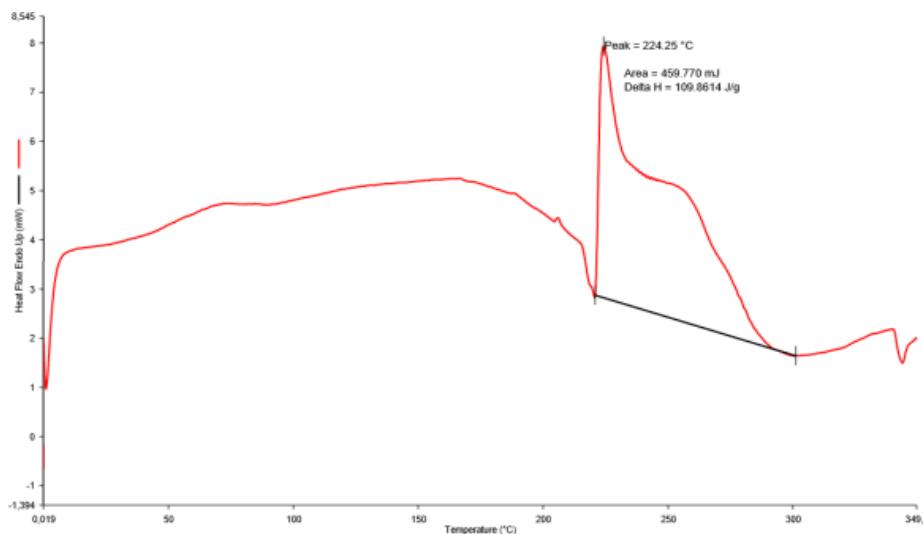


Figura 5 - DSC da lignina octanoílada.

Segundo a literatura, o grupamento fenol apresenta um máximo de absorção exatamente nesse comprimento de onda, de forma que dentre as quatro amostras analisadas, a lignina pura é a de maior incidência em grupos fenólicos. Essa conclusão vai ao encontro à proposta do trabalho, pois a diminuição dos grupos fenólicos após as reações indica a modificação estrutural da lignina, a partir da substituição do átomo de hidrogênio da hidroxila por uma cadeia carbônica.

Com o espectrograma de infravermelho, foi possível observar as variações de transmitância das diferentes amostras, como representado na Figura 7.

Com base nesse espectrograma e tendo em vista que as faixas demarcadas entre 3600-3200 cm⁻¹, 3200-2800 cm⁻¹ e 1800-1600 cm⁻¹ representam, respectivamente, hidroxilas fenólicas, grupamentos metílicos e cetonas não conjugadas/ésteres, foi possível perceber uma diminuição geral na faixa de transmitância de grupamentos hidroxílicos, assim como um aumento expressivo tanto na faixa de

grupamentos metílicos quanto na de ésteres e cetonas não conjugadas. Isso demonstra, mais uma vez, a eficiência do processo, visto que o intuito era a diminuição do número de hidroxilas com o aumento da cadeia carbônica a partir da formação de ésteres. Além disso, foi feita uma análise elementar, que nos possibilitou quantificar a presença de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre presentes na amostra.

Observando os resultados obtidos com o analisador elementar (Tabela 1), percebeu-se que houve um aumento na porcentagem de carbono nas ligninas octanoíladas (O) e lauroíladas (L) em relação à pura (P). Entretanto, a lignina acetilada (A) sofreu um decréscimo. Isso se explica exatamente por se tratar de dados percentuais, de modo que uma diminuição não necessariamente implica em diminuição da quantidade de carbono, mas sim que a quantidade de carbono em relação à quantidade de elementos totais presentes na amostra se tornou menor. Isso é razoável,

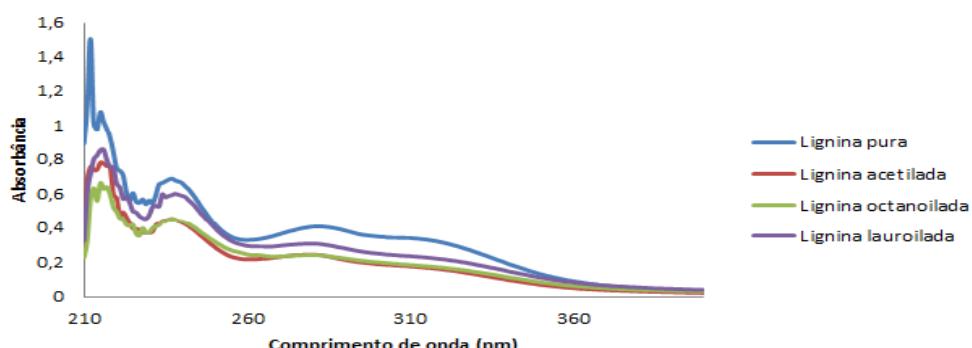


Figura 6 – Espectrograma de ultravioleta das ligninas pura e esterificadas.

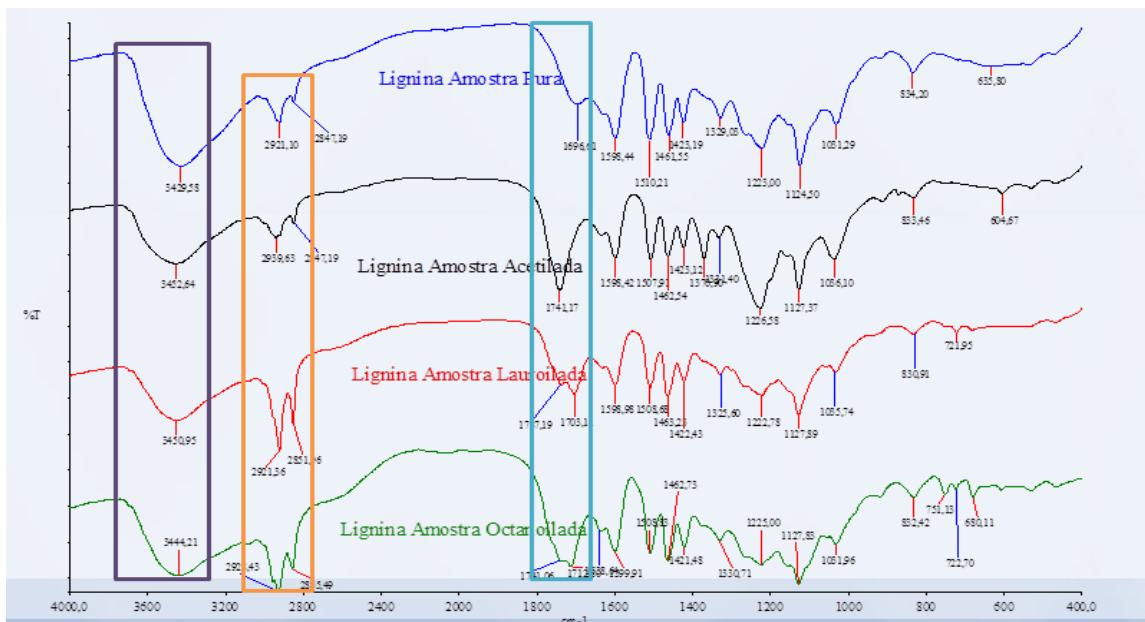


Figura 7- Espectrogramas de Infravermelho.

pois ocorre um aumento da quantidade de nitrogênio, por uso de piridina, alterando a quantidade total tanto quanto o percentual de carbono na molécula em questão.

Tabela 1 – Percentual da análise elementar das ligninas obtido por CHNS

(%) Elementar	P	A	O	L
Nitrogênio	0,44	0,83	1,51	0,53
Hidrogênio	5,74	5,50	6,96	7,82
Carbono	59,9	59,39	63,58	66,29
Enxofre	0	0	0	0

CONCLUSÕES

Com base em todos os dados apresentados, foi possível perceber a efetividade da reação. As análises térmicas mostraram diferenciações quanto as suas respectivas degradações tanto como seus pontos de fusão. Os espectrogramas nos permitiram comprovar a diminuição de hidroxilas fenólicas e a inclusão de cadeias carbônicas à lignina. Futuros ensaios serão feitos para testar de fato a solubilidade dessas moléculas diferenciadas em solventes variados. Foi possível notar também que a piridina influencia diretamente na reação implicando um aumento de nitrogênio nas porcentagens elementares.

REFERÊNCIAS

- [1]- SILVA, F. S.. OBTENÇÃO DE FIBRA DE CARBONO A PARTIR DA LIGNINA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2014.
- [2]- PEREIRA, N. Jr.; at all. ENZYMATIC HYDROLYSIS OF PRETREATED SUGAR CANE BAGASSE USING PENICILLIUM FUNICULOSUM AND TRICHODERMA HARZIANUM CELLULASES. Process Biochemistry 46 (2011) 1196–1201.
- [3]-DORLAND, R.M. ; BOEHM, R.M. & MISS, L.. ESTERIFICATION OF LIGNIN AND LIGNINLIKE MATERIAL. Masonite Corporation. US Patent 2379890, Julho, 1945.
- [4]-LEWIS, H.F. & BRAUNS, F.E.. ESTERS OF LIGNIN MATERIAL. The Mead Corporation, Chillicothe, Ohio. US Patent 2429102, Outubro, 1947.
- [5]- H. F. LEWIS, F. E. BRAUNS, AND M. A. BUCHANAN , LIGNIN ESTERS OF Mono- and Dibasic Aliphatic Acids. Industrial and engineering chemistry, Vol. 35, No. 10.
- [6]- WIM THIELEMANS and RICHARD P. WOOL. (2005), Lignin Esters for Use in Unsaturated Thermosets: Lignin Modification and Solubility Modeling. Biomacromolecules 2005, 6, 1895-1905.