

ESTUDO DO PROCESSO DE RECUPERAÇÃO E FRACIONAMENTO DA LIGNINA PROVENIENTE DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS

A.A. MORANDIM-GIANNETTI¹, J.M. SILVA¹, I.A. PEREIRA¹

¹ Centro Universitário do FEI - Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: preamorandim@fei.edu.br

RESUMO – A lignina está presente em todos os vegetais e se mostra um problema para as indústrias de papel e celulose e derivados. Assim, durante o desenvolvimento do presente trabalho, fibra de coco e bagaço de cana foram triturados, separadamente, e submetidos ao processo de polpação utilizando-se solução de NaOH. Após a polpação, foi realizada uma filtração e os liquores concentrados em rotaevaporador. Após a concentração, foi adicionada, aos concentrados, uma solução de H₂SO₄ 3,0 mol/L para a precipitação dos resíduos de lignina. Os mesmos foram filtrados, lavados até pH neutro e secos em estufa. Após a secagem, foi realizada uma extração em soxleht, por 8 horas, utilizando-se acetona como solvente. O solvente foi evaporado e a fração resultante submetida a um fracionamento em coluna de sílica gel 60. As frações obtidas foram analisadas via HPLC e, verificada a semelhança entre os licores visando o reaproveitamento futuro dos resíduos obtidos. Um dos fragmentos isolado do bagaço de cana foi identificado via RMN.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a geração de resíduos agrícolas tem aumentado significativamente sendo a mesma vinculada a um mercado extremamente seletivo e restrito, com respectiva baixa produtividade de itens comercializáveis e falta de informação relacionada à utilização de resíduos naturais, principalmente os de origem vegetal, o que torna de extrema importância estudos relacionados a esse contexto (SENHORAS, 2004).

Porém, o reaproveitamento de resíduos sólidos, como as fibras vegetais, originados dos diferentes processos industriais, vem recebendo maior destaque nos últimos anos, sendo que os mesmos envolvem significativas quantidades de materiais, que são fontes de matéria-prima naturais e que podem ser reaproveitadas e utilizadas na fabricação de outros produtos, como por exemplo, a lignina, presente nos vegetais, e que pode ser isolada de diversas maneiras (TROMBETTA, 2010; SENHORAS, 2004).

Dessa forma, os métodos de extração da lignina conhecidos na literatura são divididos entre aqueles em que são realizadas hidrólises e solubilizações da celulose e hemicelulose com reagentes químicos e que deixam a lignina como um material insolúvel, como no caso dos tratamentos com ácidos, ou aqueles em que a lignina é dissolvida e removida, e posteriormente recuperada com tratamentos químicos, como nos casos das polpações em meios básicos, ácido ou

em presença de solvente orgânico, que levam a quebras oxidativas na molécula de lignina visando à deslignificação e purificação da celulose. Com relação a esses tratamentos químicos, podem ser utilizados tanto processos básicos ou ácidos podendo ser destacados os processos de polpação organossolve, Kraft e a polpação utilizando-se soda que levam a hidrólise da lignina principalmente por oxidação sendo que, após a realização desse tratamento, se torna interessante a recuperação da lignina visando sua futura aplicação (FERREIRA, 2001).

Dessa forma, o desenvolvimento de um trabalho que visa à recuperação e fracionamento dos resíduos lignocelulósicos provenientes da quebra da estrutura polimérica da lignina vem de encontro com essa tendência, uma vez que abrem a possibilidade de novas aplicações deste resíduo industrial.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente, tanto bagaço de cana como a fibra de coco foram secos em estufa a 80°C e, posteriormente, triturada em um moinho de facas. Após essa etapa, visando à obtenção da lignina hidrolisada foi realizada uma polpação de 300 g de cada material utilizando-se 3 L de uma solução 9 % de hidróxido de sódio (NaOH). O tempo de reação foi de 2 h e a pressão foi mantida em 2,5 atm. A temperatura de trabalho foi de 119°C.

Após a polpação, o material foi submetido a uma filtração sendo o filtrado concentrado em evaporador rotativo para redução do volume e, posteriormente, o pH dessas solução foi diminuído até 3, através da adição de uma solução de ácido sulfúrico 0,5 molL⁻¹ visando a precipitação dos resíduos fenilpropanoídicos. Após a precipitação, os fragmentos foram separados por filtração, secos em estufa e submetido à análise via HPLC.

Após a etapa de polpação, além dos resíduos fenilpropanoídicos também são encontrados no “liquor” resíduos de açúcares e alguns outros compostos orgânicos provenientes da degradação de açúcares como o furfural e o hidroximetilfurfural. Assim, os mesmos podem estar juntamente com a lignina hidrolisada e, visando uma pré-purificação, bem como o fracionamento por diferença de polaridades dos resíduos, foram realizadas extrações em soxhlet utilizando-se acetona como solvente extrator. O tempo de extração foi de 4 h. Após essas extrações, as soluções foram evaporadas e os resíduos, sólidos, pesado e submetido à caracterização via HPLC.

Após a caracterização via HPLC, os resíduos foram submetidos a um fracionamento utilizando-se cromatografia em coluna de sílica gel utilizando-se um gradiente de polaridade, com diferentes quantidades de clorofórmio e metanol sendo todas as frações analisadas via HPLC e os resíduos purificados submetidos a uma caracterização via RMN utilizando-se, para isso, clorofórmio deuterado (CDCl₃) para o preparo das amostras.

Os espectros de RMN foram obtidos em um espectrômetro Varian Inova 500, operando a 500 MHz e a 125 MHz nas frequências de ¹H e de ¹³C, respectivamente. O padrão utilizado como

referência interna foi TMS, marca Aldrich. Os deslocamentos químicos foram expressos em unidades δ e as constantes de acoplamento (J) em Hz.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente, após a redução do tamanho de partícula, o material foi submetido a uma polpação, realizada em um reator, utilizando-se soda na condição previamente descrita. Posteriormente a polpação o hidrolisado (liquor) rico em resíduos fenilpropanoídicos foi concentrado em rotaevaporador e gotejado em solução de ácido sulfúrico 0,5 mol/L mantendo-se o pH igual a 3. Quando a solução tornou-se ácida (pH = 3), aconteceu a precipitação da lignina sendo que os resíduos foram caracterizados via HPLC. A análise do cromatograma obtido para o bagaço de cana permitiu a verificação da presença de três compostos em maior concentração (Figura 1), já para a fibra de coco foram observados dois compostos presentes em maior concentração (Figura 2).

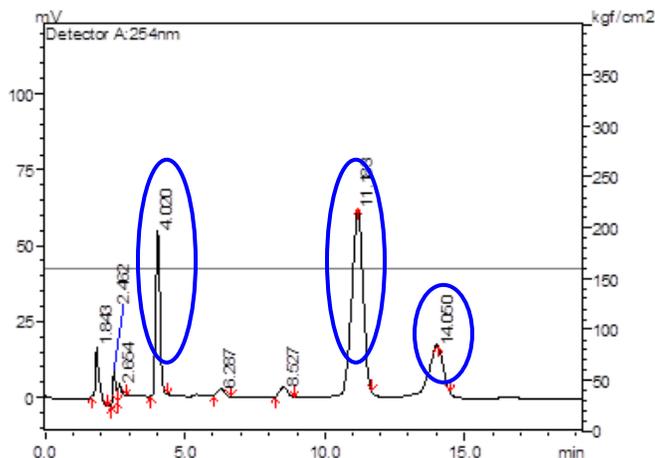


Figura 1: Perfil cromatográfico obtido para o resíduo proveniente da polpação do bagaço de cana

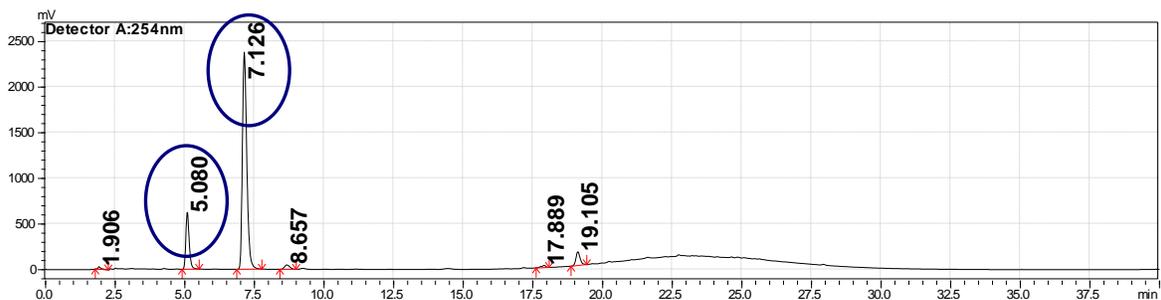


Figura 2: Perfil cromatográfico obtido para o resíduo proveniente da polpação da fibra de coco

Visando a separação desses compostos, os resíduos provenientes da polpação foram submetidos a uma extração em soxhlet por diferença de polaridade sendo utilizada, para isso, acetona como solvente. As massas utilizadas para a realização dessa extração foi de 35 gramas de lignina sendo, posteriormente, as frações analisadas via cromatografia líquida de alta eficiência (Figuras 3 e 4).

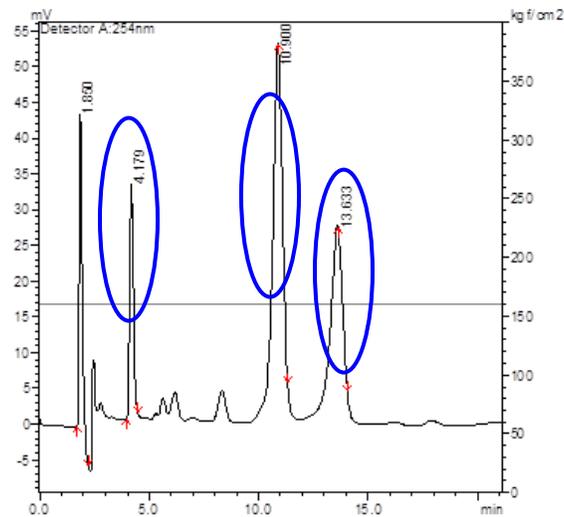


Figura 3: Perfil cromatográfico obtido para o resíduo proveniente da extração em soxhlet do resíduo do bagaço de cana

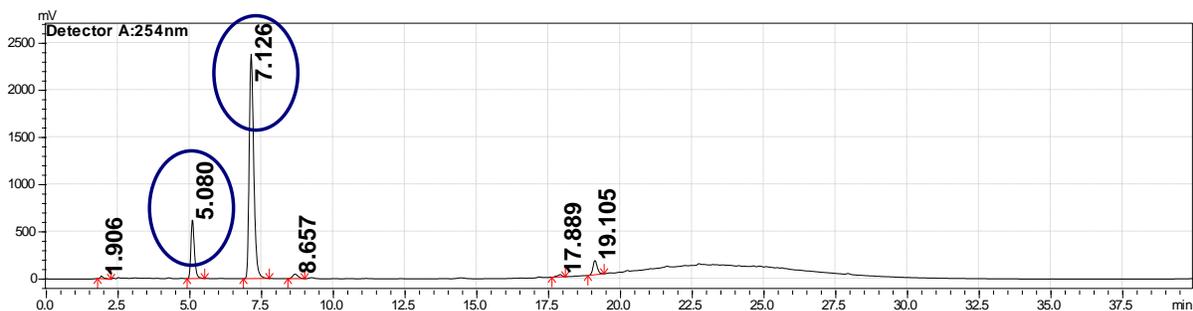


Figura 4: Perfil cromatográfico obtido para o resíduo proveniente da extração em soxhlet do resíduo da fibra de coco

Através da análise dos cromatogramas referentes à fração acetona (Figuras 3 e 4) é possível observar uma maior concentração dos compostos majoritários após a extração com acetona, confirmando a eficiência da metodologia adotada sendo que, após a extração e fracionamento em coluna, foi possível a purificação de um dos compostos majoritários presentes tanto no bagaço de cana (Figura 5), como na fibra de coco (figura 6).

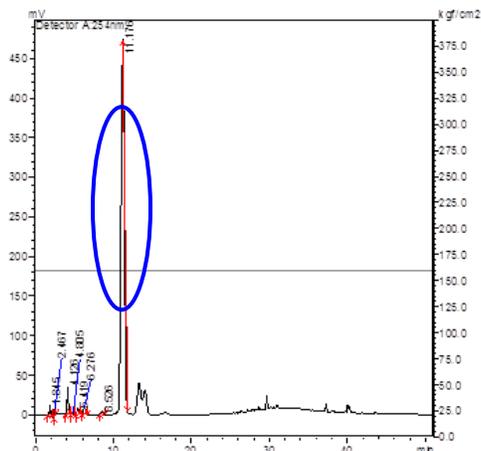


Figura 5: Perfil cromatográfico obtido para o resíduo purificado durante o fracionamento em coluna dos resíduos fenilpropanoídicos do bagaço de cana

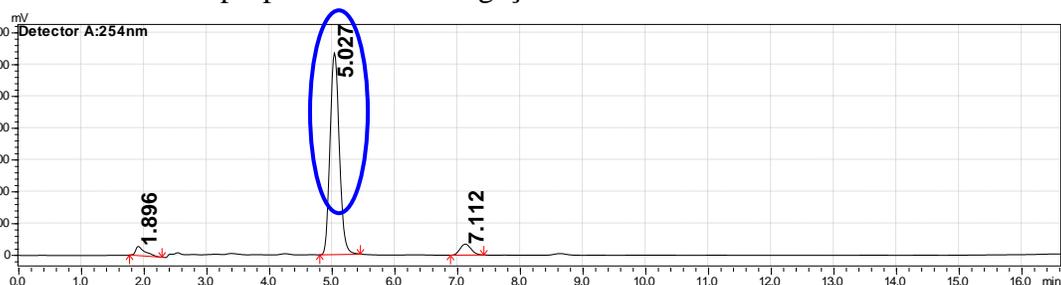


Figura 6: Perfil cromatográfico obtido para o resíduo purificado durante o fracionamento em coluna dos resíduos fenilpropanoídicos da fibra de coco

Além da purificação de um dos resíduos majoritários de cada um dos extratos fenilpropanoídicos, o fragmento proveniente do bagaço de cana foi caracterizado via RMN sendo possível a verificação de sinais na região com deslocamento químico de 0,8 a 1,4 ppm referente principalmente a hidrogênios metilênicos verificando-se somente um dubleto intenso com desdobramento em 1,418 e 1,432 ppm ($J = 7$ Hz). Foi possível verificar também a preservação de um tripleto em 2,285 ppm e a intensificação do singleto em 2,505 ppm. Outros sinais que corroboraram com a caracterização do fragmento foram os obtidos na região de hidrogênios de metoxilas (3 a 4 ppm) e de hidrogênios de duplas ligações e de aromáticos na região de 6 até 8 ppm (figura 7).

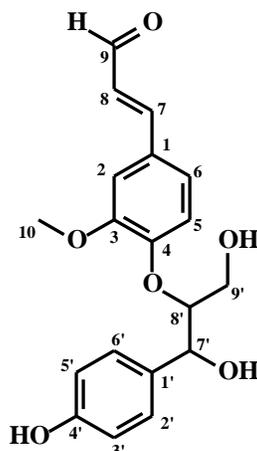


Figura 7: Provável estrutura do resíduo fenilpropanoídico com tempo de retenção de 11,176 min.

Os sinais descritos na Tabela 1 corroboraram para se propor uma provável estrutura para o resíduo fenilpropanoídico isolado, sendo necessária a realização de outras análises referentes à RMNC¹³, HMBC e HMQC visando a confirmação da estrutura proposta. Porém, através da análise desse fragmento foi possível confirmar a ocorrência de quebras oxidativas durante os processos de polpação e, de acordo com a estrutura obtida, formular o desenvolvimento de modificações químicas visando à aplicação desses resíduos, como por exemplo, através de reações de esterificação e de eterificação devido a presença de hidroxilas.

Tabela 1: Principais deslocamentos químicos, atribuições e constantes de acoplamento

Posição	Deslocamento ($\delta = \text{ppm}$)	Constante de acoplamento ($J = \text{Hz}$)
2	7,293	-
5,6	6,864 e 7,387	9
7,8	6,203-6,268	16
9	8,6	-
10	3,892	-
2',3',5',6'	6,694-6,792	-
7'	1,425	-
9'	2,285	-

4. CONCLUSÕES

Foi observada a eficiência da precipitação dos resíduos utilizando o ácido sulfúrico, juntamente com a extração em soxleht e a cromatografia em coluna de sílica gel 60 sendo que, através da análise via HPLC, verificou-se a purificação dos principais componentes presentes no liquor de polpação provenientes da quebra oxidativa da estrutura polimérica da lignina.

Também foi possível a identificação de um dos resíduos isolados e, com isso, através do conhecimento estrutural do mesmo, o auxílio para o desenvolvimento de trabalhos futuros de reaproveitamento de resíduos industriais através da realização de modificações estruturais por reações químicas.

5. REFERÊNCIAS

FERREIRA L.H. Deslignificação Organossolve/Dióxido de Carbono de Eucalyptus urograndis em condições sub supercríticas. Tese de doutorado - Universidade Estadual de Campinas: Instituto de Química. Campinas, 2001.

SENHORAS, E. M. Estratégias de uma agenda para a cadeia agroindustrial do coco: transformando a ameaça dos resíduos em oportunidades eco-eficientes. 38 f. Tese - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

TROMBETTA, E. Utilização de fibra natural de pinus (serragem) como reforço em componentes automotivos compostos de polipropileno. Dissertação de Mestrado apresentada na Universidade Federal Do Paraná, Curitiba, 2010.