MODIFICAÇÕES QUÍMICAS DE LIGNINA EM FUNÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO

Luciano Allan Woiciechowski (PIBIC/Fundação Araucária/UEPG), Luís Antonio Pinheiro (Orientador), e-mail: lapinheiro7@gmail.com.

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Engenharia de Materiais.

Engenharia de Materiais e Metalúrgica; Materiais não Metálicos.

Palavras-chave: lignina, organosolv, pinus.

Resumo

A lignina é um polímero amorfo e complexo, sendo o segundo componente mais abundante na madeira, atrás apenas da celulose. No presente trabalho, a lignina foi extraída da madeira de pinus em pó por meio do processo de organosolv, utilizando ácido acético e etanol como solventes. O produto da reação de organosolv consistiu na lignina solubilizada no solvente, no qual foi posteriormente submetido a outra etapa de precipitação da lignina para então realizar sua análise pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho. A lignina extraída com ácido acético apresentou um espectro coerente com a literatura, onde foram caracterizados os grupamentos característicos da estrutura da lignina, indicando que sua extração com tais condições de processo foi efetiva. Ao utilizar etanol como solvente, a extração não foi eficiente, fato comprovado pelo espectro do FTIR e coloração do licor obtido pós organosolv.

Introdução

A lignina é um polímero amorfo, caracterizado por apresentar estruturas altamente complexas, formadas por unidades aromáticas como a guaiacila, siringila e fenil-propano. Vários tipos de acoplamentos são comumente observados entre as unidades básicas constituintes da lignina, formando assim as ligações β-O-4, α-O-4, β-1, β-5, 5-5 e β-β (1-4).

No presente trabalho, a extração e obtenção da lignina foram realizadas em duas etapas: a primeira consiste em um pré-tratamento chamado organosolv, onde a lignina é fragmentada pela quebra da ligação éter e então solubilizada em determinado solvente. Adicionalmente, pequenas quantidades de um determinado ácido inorgânico, como o ácido sulfúrico e o ácido clorídrico, devem ser adicionadas para catalisar o processo (5, 6).

A lignina solubilizada, extraída por meio do processo de organosolv, é recuperada em uma segunda etapa, por meio de outro processo, utilizado por Ditzel et. al. (2016), no qual consiste na evaporação do solvente e precipitação da lignina pela adição de água deionizada (5).

.

Materiais e Métodos

A matéria-prima utilizada para a obtenção da lignina foi à madeira de pinus, em pó, fornecida pela empresa Pinhopó. Como solventes, foram utilizados os reagentes: ácido acético glacial 99,7% PA da Reatec e álcool etílico 99,5% PA da Biotec.: ácido

clorídrico 37% PA da Reatec e ácido sulfúrico 95% PA da Dinâmica da forma adquirida.

Primeiramente foi realizado o processo de organosolv para realizar a deslignificação da matéria-prima. O processo consistiu na adição de 50 g de pó de pinus, previamente secada em estufa, dentro de um balão volumétrico de 1000 mL. Em seguida foram adicionados 470 mL de ácido acético (solvente), 1,5 mL de ácido clorídrico (catalisador) e 35 mL de água deionizada. As mesmas proporções foram empregadas ao utilizar o etanol como solvente, com exceção de que para esse caso o catalisador utilizado foi o ácido sulfúrico em uma quantidade de 5 mL. O sistema foi mantido até valores próximos da temperatura de ebulição do solvente empregado durante 3 horas e 30 minutos. Após o término da reação, o produto foi filtrado, obtendo então a lignina solubilizada no solvente em questão.

A recuperação da lignina foi realizada com base no procedimento adotado por Ditzel et. al. (2016). Primeiramente o líquido contendo a lignina, foi aquecido e mantido, sob agitação constante, em temperaturas próximas a de ebulição do solvente até resultar em uma evaporação de aproximadamente 90% do volume. Em seguida foi adicionada água deionizada a 80 ºC em uma proporção de 1:10 (v/v), mantendo o sistema em agitação por 30 minutos. A suspensão resultante foi deixada em repouso em temperatura ambiente por pelo menos 18 horas para depois ser filtrado com água deionizada a 60 ºC e seco em estufa por 24 h, tornando-se assim pronta para as análises (5).

As análises de espectroscopia na região do infravermelho médio (FTIR) foram realizadas na lignina após término de todas as etapas de preparação das amostras. Para tal foi utilizado um espectrofotômetro IR Prestige-21, da marca Shimadzu. As análises foram compreendidas em uma faixa de número de onda entre 400 e 4000 cm^{-1}.

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizada para a lignina extraída com ácido acético utilizando 6,7 mg de material, atmosfera de nitrogênio a 50 ml/min. Foram realizados dois ciclos completos de aquecimento e resfriamento na faixa de 40 a 180 ºC, com taxa de 10 ºC/min.

Resultados e Discussão

Após terminada a etapa de organosolv, foi obtido um licor negro, com a lignina solubilizada, ao utilizar ácido acético como solvente (Figura 1(a)) e um licor caramelo como produto do organosolv utilizando etanol (Figura 1(b)).

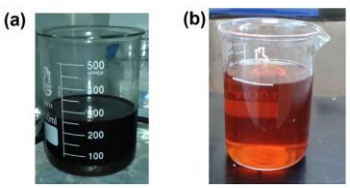


Figura 1 – (a) Licor negro obtido após o processo de organosolv com ácido acético. (b) licor caramelo obtido pelo processo de organosolv com etanol.

A coloração escura é esperada segunda a literatura, dando indícios de uma boa extração da lignina ao utilizar o ácido acético como solvente. A coloração de caramelo obtida ao utilizar etanol não condiz com a literatura, dando indícios referentes a uma falta de eficiência ao utilizar tal solvente. A Figura 2 expõe o espectro de FTIR comparando o pó de pinus, produto pós organosolv e lignina ao utilizar ácido acético (Figura 2(a)) e etanol (Figura 2(b)) como solventes.

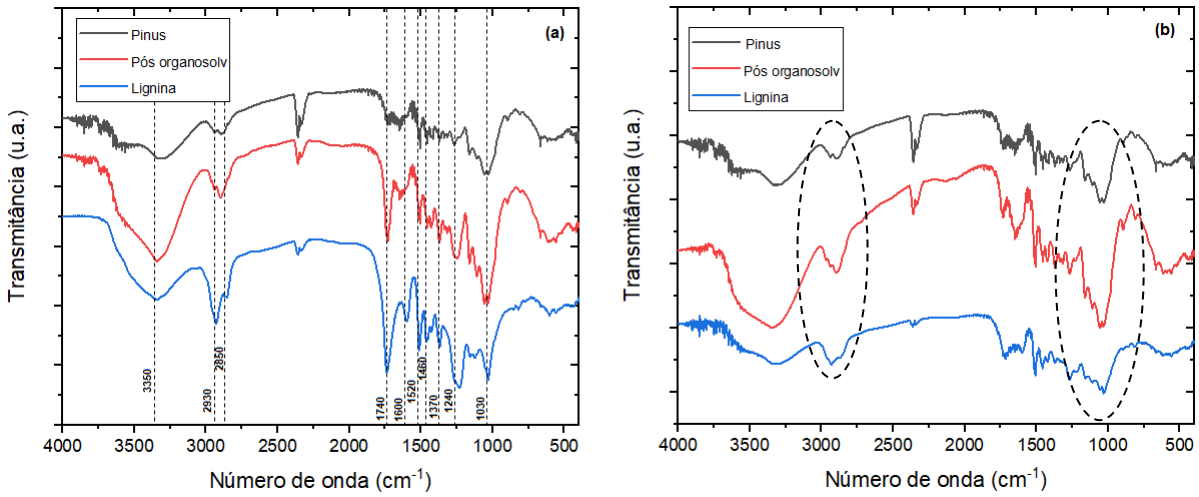


Figura 2 – (a) Espectro do FTIR de Transmitância x Número de onda para o pó de pinus, produto pós organosolv e a lignina extraída com ácido acético e (b) etanol.

Para o organosolv com ácido acético, vários picos característicos dos principais agrupamentos da lignina podem ser observados pelo espectro, comprovando que a lignina foi eficientemente extraída. A banda em 3550 cm-1 e o pico em 1370 cm-1 são caracterizados pela presença de grupos hidroxila; os picos em 2930 e 2850 cm-1 surgem devido ao estiramento dos grupos -CH dos éteres aromáticos e dos grupos laterais -CH3 e -CH2; os picos em 1740 e 1520 cm-1 indicam o estiramento dos grupos -C=O; os picos em 1600 e 1460 cm-1 indicam vibrações das ligações C=C provenientes dos anéis aromáticos; o pico em 1240 indica estiramento das ligações -C-O de grupos metóxi; o pico em 1030 indica estiramento e deformação da ligação -C-O. Tais configurações e picos referentes ao espectro do FTIR para a lignina também foram encontrados por outros autores, como Ditzel et. al. (2016), Nascimento et. al. (2014), Lisperguer et. al. (2009) e Yang et. al. (2006), podendo aferir que a extração da lignina ocorreu realmente de forma efetiva ao realizar o processo de organosolv utilizando ácido acético como solvente (5, 7-9).

Para o processo com etanol, pode-se observar várias regiões semelhantes entre os espectros em questão, onde os picos apresentam-se relativamente idênticos. Tal fato indica que a lignina não foi bem extraída nesse processo. A provável causa da má extração da lignina pode ser devido a proporção utilizada entre solvente e água deionizada no processo de organosolv. Os autores Park et. al. e Pan et. al. realizaram o processo utilizando proporções de etanol/água de 50:50% (v/v) e 40:60% (v/v) respectivamente, enquanto que no presente trabalho tal proporção foi de aproximadamente 94/6% (v/v) de etanol (10, 11).

Pelo DSC, foi possível obter a temperatura de transição vítrea (Tg) da lignina extraída com ácido acético. Tal valor corresponde a 95 ºC. Valores semelhantes foram observados na literatura (12).

Conclusões

O processo utilizando ácido acético como solvente foi eficiente na quebra das ligações éteres que culminou na solubilização e extração da lignina. Entretanto, ao utilizar etanol, foi observado que quantidade de catalisador ácido adicionada não foi efetiva para quebrar as ligações éteres e garantir a extração da lignina. Desta forma,

a influência de catalisadores ácidos no meio reacional é crucial para a extração efetiva da lignina.

Agradecimentos

Agradeço a Luís Antonio Pinheiro, Jean Hoepfner, Ericson Kiracz, Fernanda Arantes, Claudia Canova e a UEPG pelo apoio financeiro.

Referências

1 SGHAIER, A. E. O. B.; CHAABOUNI, Y.; MSAHLI, S.; SAKLI, F. Morphological and crystalline characterization of NaOH and NaOCl treated *Agave americana* L. fiber. **Industrial Crops and Products**. Ksar Hellal, v. 36, p. 257-266, set. 2012.
2 SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D. Ligninas – Métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**. Santa Maria, v.31, n. 5, p. 917-928, 2001.
3 MORÁN, J. I.; ALVAREZ, V. A.; CYRAS, V. P.; VÁZQUEZ, A. Extraction of celulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**. v. 15, p. 149-159, jul. 2007.
4 CARVALHO, W.; CANILHA, L.; FERRAZ, A.; MILAGRES, A. M. F. Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. **Química Nova**. São Paulo, v. 32, n. 8, p. 2191-2195, abr. 2009.
5 DITZEL, F. I.; PRESTES, E.; CARVALHO, B. M.; DEMIATE, I. M.; PINHEIRO, L. A. Nanocrystalline cellulose extracted from pine wood and corncob. **Carbohydrate Polymers**. Ponta Grossa, v. 157, p. 1577-1585, nov. 2016.
6 CYBULSKA, I.; BRUDECKI, G.; ROSENTRATER, K.; JULSON, J. L.; LEI, H. Comparative study of organosolv lignin extracted from prairie cordgrass, switchgrass and corn stover. **Bioresource technology**. Brookings, v. 118, p. 30-36, mai. 2012.
7 NASCIMENTO, D. M.; ALMEIDA, J. S.; DIAS, A. F.; FIGUEIRÊDO, M. C. B.; MORAIS, J. P. S.; FEITOSA, J. P. A.; ROSA, M. F. A novel green approach for the preparation of cellulose nanowhiskers from white coir. **Carbohydrate Polymers**. Fortaleza, v. 110, p. 456-463, abr. 2014.
8 LISPERGUER, J.; PEREZ, P. URIZAR, S. Structure and thermal properties of lignins: characterization by infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry. **The Journal of the Chilean Chemical Society**. Collao, v. 54, n. 4, p. 460-463, jul. 2009.
9 YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**. Wuhan, v. 86, p. 1781-1788, dez. 2006.
10 PARK, N.; KIM, H, Y.; KOO, B. W.; YEO, H.; CHOI, I. G. Organosolv pretreatment with various catalysts for enhancing enzymatic hydrolysis of pitch pine (Pinus rigida). **Bioresource Technology**. Seoul, v. 101, p. 7046-7053, abr. 2010.
11 PAN, X.; ARATO, C.; GILKES, N.; GREGG, D.; MABEE, W.; PYE, K.; XIAO, Z.; ZHANG, X.; SADDLER, J. Biorefining of Softwoods Using Ethanol Organosolv Pulping: Preliminary Evaluation of Process Streams for Manufacture of Fuel-Grade Ethanol and Co-Products. **Biotechnology and bioengineering**. Vancouver, v. 90, n. 04, p. 473-481, dez. 2004.
12 RAMEZANI, N.; SAIN, M. Thermal and Physiochemical Characterization of Lignin Extracted from Wheat Straw by Organosolv Process. **Journal of Polymers and the Environment**. 2018.