

UTILIZAÇÃO DO CROMATOGRÁFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL PARA A CARACTERIZAÇÃO DE LIGNINA KRAFT

PATRICIA SOARES BILHALVA DOS SANTOS¹; SILVIA HELENA FUENTES DA
SILVA²; JALEL LABIDI³; DARCI ALBERTO GATTO⁴

¹Universidade Federal de Pelotas – patricia.bilhalva@hotmail.com

²Universidade do País Vasco – silviahfuentes@hotmail.com

³Universidade do País Vasco – jalel.labidi@ehu.es

⁴Universidade Federal de Pelotas – darcigatto@yahoo.com

1. INTRODUÇÃO

De estrutura amorfa, a lignina é o segundo componente orgânicos mais abundante da terra, depois da celulose. Sintetizada pela polimerização de três monômeros: os álcoois sinapil, coniferil e p-cumaril. MAZIERO et al. (2012), afirmam que os macros monômeros (p-hydroxyphenyl (H), guaiacyl álcool (G) e siringil álcool (S)), diferem somente no grau de substituição no anel aromático. Sua característica fenólica, e a estimativa de produção anual 40-50 milhões/ton, faz da lignina uma promissora origem para novos materiais a partir de recursos renováveis. A exemplo de sua aplicabilidades JIN et al. (1990), utilizaram a lignina em resina fenólica, PARK et al. (2008) como substituinte de fenol no fenol-formaldeído (PF) e BOERIU et al. (2004) como um emulsificante. TOLEDANO et al. (2012) relataram a possibilidade de uso da lignina fracionada por precipitação seletiva como dispersante ou como agente quelante. De acordo com ROJAS; SALAGER (1994), a atividade dispersante da lignina aumenta à medida que o pH de sua precipitação aumenta.

As ligninas técnicas são obtidas basicamente do processo Kraft por ser o mais difundido para produção de polpa celulósica (GELLERSTEDT et al., 2004), visto que aceita qualquer tipo de madeira e espécies florestais, e os produtos químicos inorgânico podem ser recuperados e reutilizados eficientemente. A produção de polpa Kraft anual no mundo é cerca de 130 milhões/tons (TRAN; VAKKILAINNEN, 2008), tornando preocupante, para o meio ambiente, o volume de resíduos gerados (entre eles, a lignina). Atualmente o destino desses resíduos é a reciclagem de agentes químicos e a produção de energia para abastecer a indústria. De acordo com LORA; GLASSER (2002), apenas < 2% da lignina produzida no mundo é usada em diferentes aplicações para produção de valor agregado.

Novas pesquisas são necessárias para aumentar a utilização da lignina como matéria prima., materiais renováveis e ecológicos.

Neste estudo, a lignina Kraft produzida na CMPC – Celulose Riograndense foi precipitada em diferentes pH para verificar um dos parâmetros utilizados para estabelecer a possível aplicabilidade da lignina. Para tal, foi analisado o peso molecular das ligninas por GPC.

2. METODOLOGIA

As ligninas Kraft foram precipitadas a partir do licor negro da indústria de celulose e papel CMPC-Celulose Riograndense localizado em Guaíba-RS (30°08'56.85 "S, 51°18'49.51" O). O processo de precipitação em meio ácido, foi realizado com diferentes pH (2, 4 e 6) e ácidos, usando método descrito por Alrios

et al. (2009). As amostras com ácido sulfúrico – H_2SO_4 (98%, w/w), foram identificadas como: pH 2 (S1), a pH 4 (S2) e a pH 6 (S3); e com ácido clorídrico – HCL (37%, w/w): pH 2 (C1), a pH 4 (C2) e a pH 6 (C3). O rendimento de lignina kraft em (g/L) foi determinado por gravimetria, com base no sólido seco total de licor negro.

Para determinação do peso molecular das ligninas foi utilizado a técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC) por meio de um aparelho JASCO equipado com uma interface (LC-NetII/ADC) e um detector de índice de reflexo (RI-2031Plus). Duas colunas PolarGel-M (300 x 7,5 mm) e PolarGel guarda-M (50 x 7,5 mm) foram empregados. Dimetilformamida + 0,1% de brometo de lítio foi o eluente. A taxa de fluxo foi de 0,7 mL/min e as análises foram realizadas a 40 °C. A calibração foi feita utilizando padrões de poliestireno (Sigma-Aldrich) variando 70.000-266 g/mol.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 foram observadas alterações de cor das ligninas com diferentes valores de pH, resultados semelhantes aos resultados obtidos por GARCIA et al. (2009), em seu estudo observou-se a variação da coloração dos licores precipitados com diferentes pH. Com pH menor a coloração das ligninas apresentou uma cor mais escura, podendo estar relacionado com a presença de uma maior quantidade de grupos funcionais cromóforos, incluindo os grupos carbonilo, os grupos hidroxilo fenólicos, entre outros, gerado durante precipitação da lignina.



Figura 1: Variação da cor das ligninas precipitadas à diferentes pH e ácidos.

Os resultados demonstram que as ligninas com pH mais baixo (pH=2) apresentaram o menor rendimento comparado com as demais ligninas, independentemente do tipo de ácido. O ácido, também não influenciou no padrão do rendimento em detrimento do pH. Pois, na lignina S1 (100,01 g/L) o rendimento foi menor, subiu em S2 (123,23 g/L) e tornou a diminuir em S3 (107,41 g/L) com a elevação do pH. O mesmo se verifica nas ligninas precipitadas com HCl (C1, C2 e C3, respectivamente, 75,63 , 93,61 e 78,13 g/L). A lignina C1 apresentou o menor rendimento de todas. Quando analisado o meio ácido, as ligninas precipitadas com H_2SO_4 obtiveram rendimentos superiores as precipitadas com HCl. Provavelmente, em consequência da maior presença de contaminantes (sais), conforme estudo anterior de SANTOS et al. (2014).

A técnica de cromatografia de permeação em gel é um método rápido, simples e apropriado para o estudo do peso molecular médio de moléculas poliméricas. Sendo um método de separação de componentes individuais de uma amostra complexa, depende exclusivamente do tamanho molecular do polímero. (CARNEIRO et al., 2010) . Para os resultados da cromatografia de permeação em gel (GPC) mostraram que o peso molecular médio (Mw) das ligninas apresentaram-se distintos, com valores entre 3522 e 6760 g/mol (Tabela 1). As amostras precipitadas com H_2SO_4 apresentaram menor peso molecular médio

(M_w) em relação as amostras com HCl. O que significa que as amostras precipitadas com H_2SO_4 apresentam moléculas menores, com menor peso molecular, podendo ser explicado pela maior quantidade de contaminantes (sais), conforme estudo anterior realizado por SANTOS et al. (2014). Por outro lado, foi observada distribuição semelhante para a polidispersidade (M_w / M_n), o qual se manteve entre 5,06 e 6,73. Em ambos os casos, para os diferentes ácidos utilizados na precipitação as ligninas obtidas a um pH 2 foram as que apresentaram um menor peso molecular médio, a lignina S1 apresenta o menor valor em relação as demais ligninas estudadas, enquanto a lignina C3 apresentou o maior valor de M_w , sendo menos reativas que as ligninas com menor peso molecular, pois de acordo com TOLEDANO et al. (2012) as ligninas com elevadas frações de moléculas com peso molecular (M_w) mais baixo são mais reativas do que aquelas com moléculas de elevado peso molecular (M_w).

Tabela 1. Valores médios do peso molecular: M_w (média em peso), M_n (médio em número) e M_w/M_n (polidispersividade) das ligninas precipitadas.

	M_w	M_n	M_w/M_n
C1	4993	866	5,76
C2	5798	895	6,47
C3	6760	1054	6,41
S1	3522	695	5,06
S2	5741	852	6,73
S3	4575	750	6,10

4. CONCLUSÕES

A fim de determinar o melhor método de precipitação com ácidos diferentes é preciso considerar vários fatores, primeiro da qualidade do produto que estamos produzindo, com a técnica de GPC foi possível observar uma polidispersidade (M_w / M_n) semelhante para todas as amostras, independentemente do pH ou o ácido utilizado para a precipitação. No entanto, a lignina precipitada com HCl apresentaram um peso molecular médio M_w superior do que as ligninas precipitadas com H_2SO_4 , isso pode determinar o uso das diferentes ligninas precipitadas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALRIOLS, M.G., TEJADO, A., BLANCO, M., MONDRAGON, I., LABIDI, J. Agricultural palmoil tree residues as raw material for cellulose, lignin and hemicelluloses production by ethylene glycol pulping process. **Chemical Engineering Journal** v.148, n.1, p.106–114, 2009.

BOERIU, C. G., BRAVO, D., GOSSELINK, R. J. A., VAN DAM, J. E. G. Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. **Industrial Crops and Products**, v.20, n.2, p.205-218, 2004.

CARNEIRO, A. D. C. O., VITAL, B. R., CARVALHO, A. M. M. L., OLIVEIRA, A. C., PEREIRA, B. L. C., & DE ANDRADE, B. G. Determinação da massa molar de taninos vegetais através da técnica da cromatografia de permeação em gel

Tannins molar mass determination using gel permeation chromatography technique. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 38, n. 87, p. 419-429, 2010.

DOS SANTOS, P. S.B ERDOCIA, X., GATTO, D. A., & LABIDI, J. Characterisation of Kraft lignin separated by gradient acid precipitation. **Industrial Crops and Products**, v. 55, p. 149-154, 2014.

GARCÍA, A., TOLEDANO, A., SERRANO, L., EGÜÉS, I., GONZÁLEZ, M., MARÍN, F., & LABIDI, J. Characterization of lignins obtained by selective precipitation. **Separation and Purification Technology**, v. 68, n.2, p.193-198, 2009.

GELLERSTEDT, G., MAJTNEROVA, A., ZHANG, L. Towards a new concept of lignin condensation in kraft pulping. Initial results. **Comptes Rendus Biologies**, v.327, n.9, p.817-826, 2004.

Jin, L., Seller, T., Schultz, T.P., Nicholas, D. D.. Utilization of lignin modified by brown-rot fungi. I. Properties of flakeboard produced with a brown-rotted lignin modified phenolic adhesive. **Holzforschung**, v. 44, n. 3, p. 207-210, 1990.

LORA, J. H. AND GLASSER, W. G. Recent industrial applications of lignin: A sustainable alternative to nonrenewable materials. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, n. 1-2, p. 39-48, 2002.

MAZIERO P., NETO M. DE O., MACHADO, D., TATIANA BATISTA, T., CAVALHEIRO, C.C.S., NEUMANN, M. G., CRAIEVICH, A. F., ROCHA G. J. DE M., POLIKARPOV, I., GONÇALVES, A.R., Structural features of lignin obtained at different alkaline oxidation conditions from sugarcane bagasse, **Industrial Crops and Products**, v.35, n.1, p. 61-69, 2012.

PARK, Y., DOHERTY, W.O.S., HALLEY, P.J., Developing lignin-based resin coatings and composites. **Industrial Crops and Products** v.27, n.1, p.163–167. 2008.

ROJAS, O., SALAGER, J.L. Surface activity of bagasse lignin derivatives found in the spent liquor of soda pulping plants. **Tappi Journal**, v. 77, 1994

TOLEDANO, A, ERDOCIA, X., SERRANO, L., LABIDI, J. Influence of extraction treatment on olive tree (*Olea europaea*) pruning lignin structure. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 32, n. 4, p. 1187-1194, 2013.

TRAN, H. AND VAKKILAINNEN, E. Advances in the Kraft chemical recovery process. In: **3RD ICEP INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYPTUS PULP**. 2007. p. 4-7.

AGRADECIMENTOS

Os autores desejam agradecer a CAPES (Processo nº 88887.118467/2016-00), o CNPQ e ao “Programa Ciência Sem Fronteiras” na modalidade “Doutorado Pleno no Exterior” (207252 / 2014-9), a empresa CMPC Celulose-Riograndense pelo fornecimento de licor negro e a Universidade do País Vasco pelo apoio financeiro e estrutural para o desenvolvimento deste trabalho.