

CARACTERIZAÇÃO POR FTIR DAS LIGNINAS KRAFT LIQUEFEITAS, SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE REAÇÃO

SILVIA HELENA FUENTES DA SILVA¹; PATRICIA SOARES BILHALVA DOS SANTOS²; JALEL LABIDI³, RODRIGO BRIONES⁴, DARCI ALBERTO GATTO⁵

¹Universidade do País Vasco – silviahfuentes@hotmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – patricia.bilhalva@hotmail.com

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

⁴Centro para Pesquisa Avançada Polímeros – r.briones@cipachile.cl

⁵Universidade Federal de Pelotas – darcigatto@yahoo.com

1. INTRODUÇÃO

A dependência da humanidade por produtos e serviços provenientes, majoritariamente, de recursos petroquímicos como o fornecimento de energia e combustíveis, causou uma escassez nos destes recursos por não serem renováveis e devido à rapidez com que são explorados, em poucos anos estarão extintos. Esses entre outros fatores, como a oscilação no valor do barril de petróleo e aspectos ambientais, levaram a comunidade científica a intensificar as pesquisas com matérias-primas renováveis.

A lignina é o biopolímero aromático natural, mais abundante na natureza, sendo responsável por 20 – 30% do peso seco em folhosas e coníferas, respectivamente (LANZALUNGA, 2000). Industrialmente a maior demanda ocorre na indústria de papel e celulose do processo Kraft, o qual responde, por aproximadamente, 80% da produção de polpa química no mundo (BORGES DA SILVA et al., 2009). Parte desta lignina, que se encontra dissolvida no licor negro, é queimada nas caldeiras para geração de energia. E do restante que continua como resíduo, apenas cerca de 1% é utilizado como produto de maior valor agregado em processos industriais. A lignina por apresentar uma variedade de grupos funcionais em sua estrutura possibilita sua utilização como dispersante (YANG et al., 2007), emulsificante ou agente quelante para remoção de metais pesados (SENA-MARTINS; ALMEIDA-VARA; DUARTE, 2008). Embora a lignina tenha propriedades fenólicas, apresenta baixa reatividade (CHENG et al., 2012) se comparada por exemplo com o fenol.

Dentre as técnicas de conversão da matéria-prima, a liquefação é uma transformação termoquímica que resulta num produto líquido de menor peso molecular e mais reativo. Durante a conversão, a fragmentação do material ocorre devido a reações de desidratação, desidrogenação, descarboxilação e desoxigenação deixando o meio reacional repleto de fragmentos menores e quimicamente instáveis que, em paralelo, buscam a estabilidade química através de reações de condensação, ciclização e polimerização (ZOU et al., 2009).

A liquefação permite uma ampla variação em seus parâmetros, podendo ser realizada, por exemplo, em condições supercríticas com etanol (BRAND; KIM, 2015), altas temperaturas (300 – 500 °C) e pressões ou sob pressões reduzidos de gases (TYMCHYSHYN; XU, 2010), e utilizando como catalisador ácidos (ácido sulfúrico e ácido clorídrico) e bases (hidróxido de sódio e carbonato de sódio) (ZHUANG et al., 2012), além de líquidos iônicos (ALHASSAN; KUMAR; BUGAJE, 2016).

Neste estudo, a liquefação da lignina Kraft foi realizada em condições amenas, com temperatura a 160 °C, utilizando solventes polihídricos (polietilene glicol e

glicerol) e ácido sulfúrico como catalisador. O objetivo deste estudo foi caracterizar a eficácia da conversão da lignina em produtos liquefeitos utilizando espectrometria de infravermelho ATR-IR

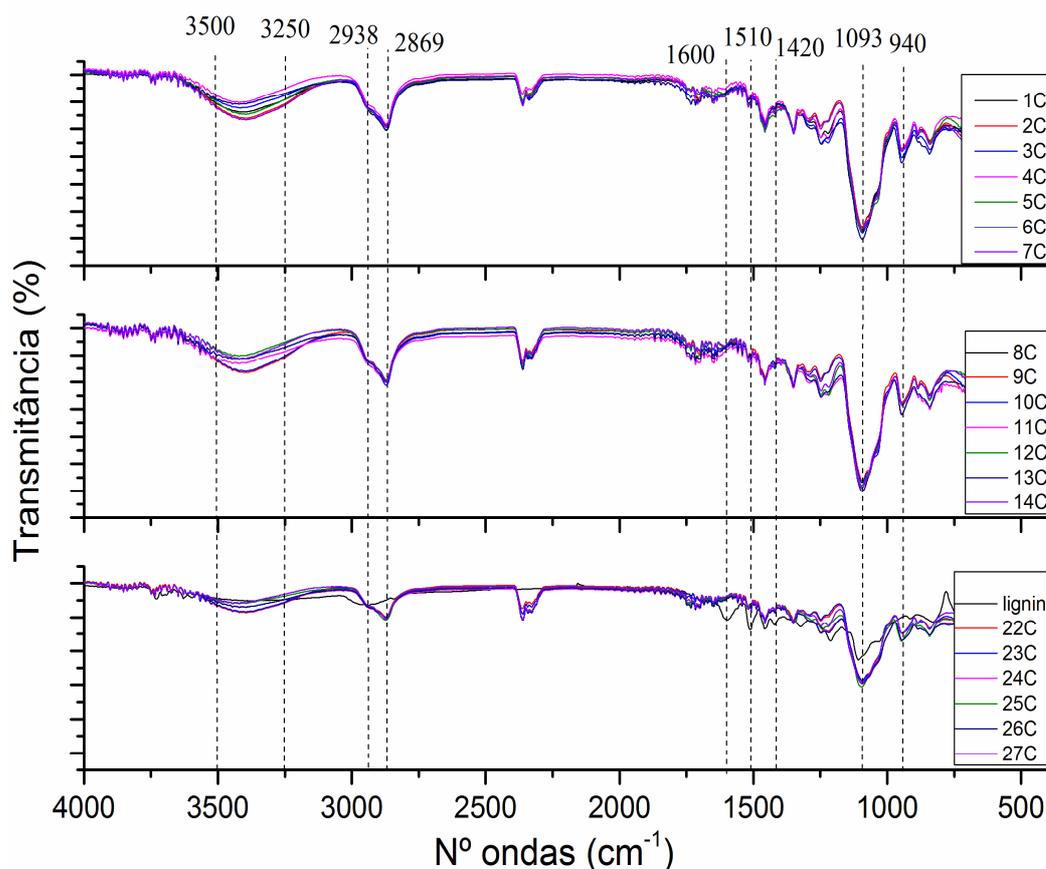
2. METODOLOGIA

A lignina foi precipitada a partir do licor negro (cedido pela CMPC- Celulose Riograndense) por meio de acidificação com ácido sulfúrico (H_2SO_4) até pH 6. Foi utilizado o método de liquefação sob refluxo para conversão da lignina em poliol. Em um reator de vidro foram adicionados os solventes polietileno glicol (PEG#400) e glicerol (G) (PEG#400:G = 80:20 p/p) sem ou com catalisador (3 ou 6% de H_2SO_4) e aquecidos até 160 °C, quando foi adicionado a lignina (15, 20 ou 25%) e iniciado o tempo de reação. O percentual de lignina e de H_2SO_4 , quando utilizado, foram em relação aos solventes. O tempo de reação variou entre 60, 80 e 120 min, num total de 27 experimentos. Os polióis foram caracterizados quanto aos grupos funcionais em relação a lignina precipitada, utilizando a técnica de espectroscopia de refletância total atenuada de infravermelho (ATR-IR) em um equipamento da marca JASCO, modelo FT/IR-100 tipo A, com acessório ATR PRO450-S e ângulo de incidência de 45°. Os espectros foram registrados no modo de transmitância durante, aproximadamente, 40 varreduras, a uma velocidade de 2 mm.sec⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observa-se na Figura 1 que a variação das condições de reação (tempo, percentagem de lignina e catalisador) não influenciaram na formação dos distintos grupos funcionais, visto que os cromatogramas de todas as ligninas liquefeitas apresentaram o mesmo comportamento.

Em todas as amostras analisadas observou-se modificações na região de 3500-3300 cm⁻¹, referentes as vibrações de tensões características dos grupos hidroxilos. Foi verificado um aumento significativo no pico em 2938 cm⁻¹ e 2869 cm⁻¹. Segundo JIN et al. (2011) essa região refere-se as vibrações de alongamento normalmente atribuídas as ligações C-H alifáticos dos grupos metil e metileno. O espectro da lignina precipitada mostra picos em 1600, 1510 e 1423 cm⁻¹ os quais são atribuídos as vibrações do esqueleto aromático e não estão presentes nos espectros das ligninas liquefeitas. As bandas de absorção de C-O em grupo hidroxilos fenólicos se deslocaram de 1215 cm⁻¹, no espectro da lignina Kraft, para 1250 cm⁻¹ nas ligninas liquefeitas, o que indica a participação do OH do fenol na reação (JIN et al., 2011). Com relação ao espectro da lignina precipitada, os espectros das ligninas liquefeitas apresentam um aumento na intensidade dos picos 1093 e 940 cm⁻¹ devido às vibrações de alongamento de C-O.



4. CONCLUSÕES

As alterações nos grupos funcionais da lignina precipitada em relação aos polióis foram detectados com a utilização da técnica de ATR-IR, a qual demonstrou ser eficaz e rápida para caracterizar a conversão termoquímica da lignina Kraft.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALHASSAN, Y.; KUMAR, N.; BUGAJE, I. M. Hydrothermal liquefaction of de-oiled *Jatropha curcas* cake using Deep Eutectic Solvents (DESS) as catalysts and co-solvents. **Bioresource technology**, Elsevier, v.199, p. 375-381, 2016.

BORGES DA SILVA, E. A. et al., An integrated process to produce vanillin and lignin-based polyurethanes from Kraft lignin. **Chemical Engineering Research and Design**, v.87, n.9, p. 1276-1292, 2009.

BRAND, S.; KIM, J. Liquefaction of major lignocellulosic biomass constituents in supercritical ethanol. **Energy**, v.80, p. 64-74, 2015.

CHENG, S. et al. Hydrothermal degradation of alkali lignin to bio-phenolic compounds in sub/supercritical ethanol and water-ethanol co-solvent. **Polymer degradation and stability**, v.97, n.6, p. 839-848, 2012.

JIN, Y. et al. Liquefaction of lignin by polyethyleneglycol and glycerol. **Bioresource technology**, Elsevier, v.102, n.3, p. 3581-3583, 2011.

LANZALUNGA, O.; BIETTI, M. Photo- and radiation chemical induced degradation of lignin model compounds. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v.56, n.2, p. 85-108, 2000.

SENA-MARTINS, G.; ALMEIDA-VARA, E.; DUARTE, J. C. Eco-friendly new products from enzymatically modified industrial lignins. **Industrial crops and products**, v.27, n.2, p. 189-195, 2008.

TYMCHYSHYN, M.; XU, C. C. Liquefaction of bio-mass in hot-compressed water for the production of phenolic compounds. **Bioresource technology**, Elsevier, v.101, n.7, p. 2483-2490, 2010.

YANG, D. et al., Properties of sodium lignosulfonate as dispersant of coal water slurry. **Energy Conversion and Management**, v.48, n.9, p. 2433-2438, 2007.

ZHUANG, Y. et al. Microwave-assisted direct liquefaction of *Ulva prolifera* for bio-oil production by acid catalysis. **Bioresource technology**, Elsevier, v.116, p. 133-139, 2012.

ZOU, S. et al., Thermochemical catalytic liquefaction of the marine microalgae *Dunaliella tertiolecta* and characterization of bio-oils. **Energy & Fuels**, v.23, n.7, p. 3753-3758, 2009.

AGRADECIMENTOS

Os autores desejam agradecer ao CNPQ e ao “Programa Ciência Sem Fronteiras” na modalidade “Doutorado Pleno no Exterior” (207252 / 2014-9), CAPES (Processo nº 88887.118467/2016-00), 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.