



FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGNINA DE PALHA DE CANA DE AÇÚCAR PELO PROCESSO ORGANOSOLV

Mestre em Materiais: Paulo Henrique Silva de Oliveira

Orientador: Professor Doutor Bruno Chaboli Gambarato

FEVEREIRO/2023

I - INTRODUÇÃO

No contexto tecnológico atual busca-se materiais renováveis para substituir aqueles de origem fósseis.

O Brasil é o principal produtor mundial de cana de açúcar, gera anualmente toneladas de refugos da produção sucro-alcooleira, por isso a escolha da palha da cana para a obtenção da lignina.

Biorrefinaria



Fonte: EMBRAPA (2022)

Processamento da palha



Fonte: EMBRAPA (2022)

II - Objetivo geral

Obter lignina proveniente da palha de cana de açúcar, por meio do processo Organosolv utilizando ácido acético como solvente (Acetosolv) e caracterizá-la química, física e termodinamicamente.

II.1 - Objetivos específicos

- a) Obter a lignina da palha da cana utilizando a solvólise com o ácido acético;
- b) Determinar as propriedades químicas e estruturais da lignina pelos métodos de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), análise elementar CHNS/O;
- c) Estudar as propriedades termodinâmicas da lignina por meio de análise termogravimétrica, bem como pela determinação do seu poder calorífico superior - PCS;
- d) Comparar os resultados obtidos para a lignina Acetosolv com uma lignina técnica, obtida pelo método Klason.

III - JUSTIFICATIVA

A obtenção da lignina por este processo é importante pois pode-se recuperar o ácido acético e reutilizá-lo no próprio ciclo, além de se conservar o máximo as características e propriedades químicas e morfológicas da lignina

Saccharum officinarum



Fonte: Shutters Stock (2022).

Colheita mecanizada da cana de açúcar

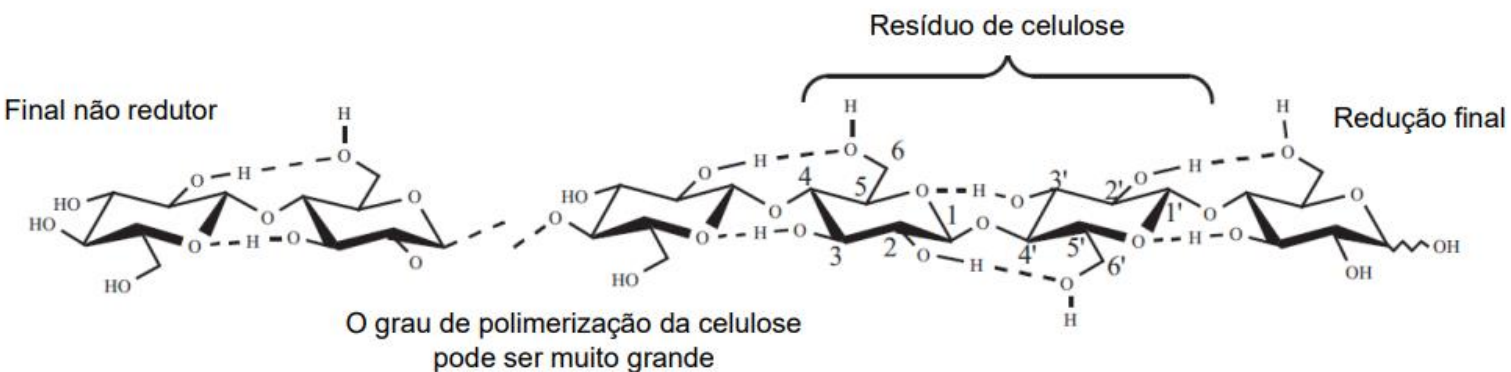


Fonte: CONAB (2020/21).

IV - MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

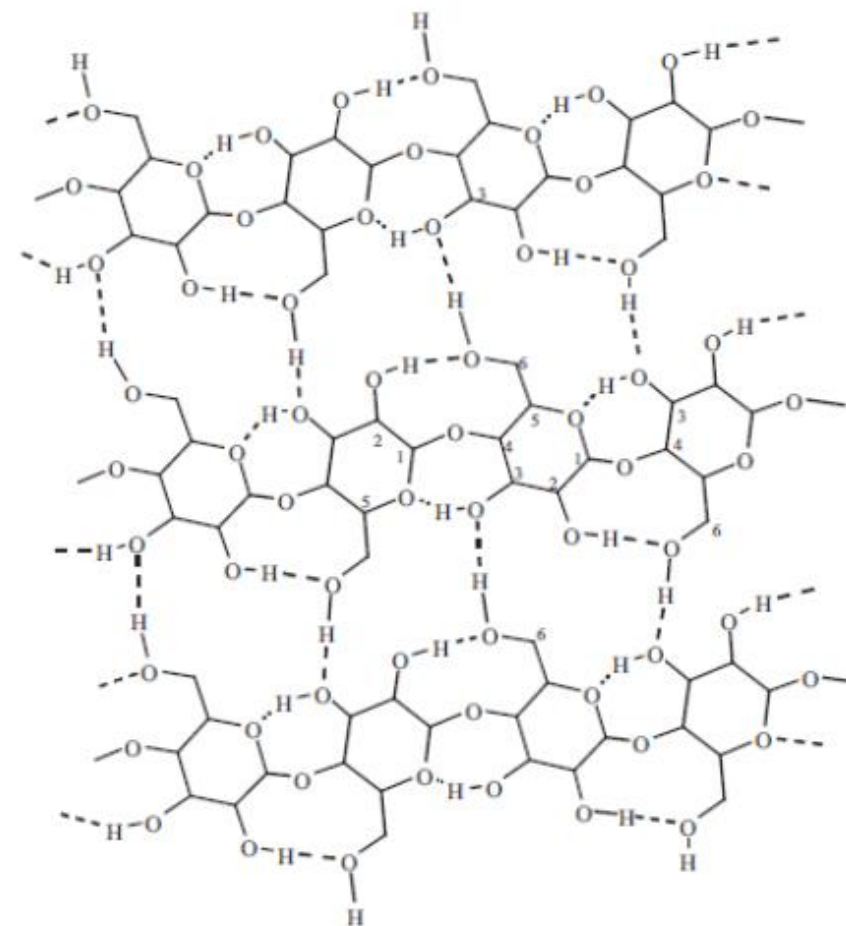
Celulose cristalina

Estrutura primária da celulose.



Fonte: Adaptada de Ek e Gellerstedt e Henriksson (2009).

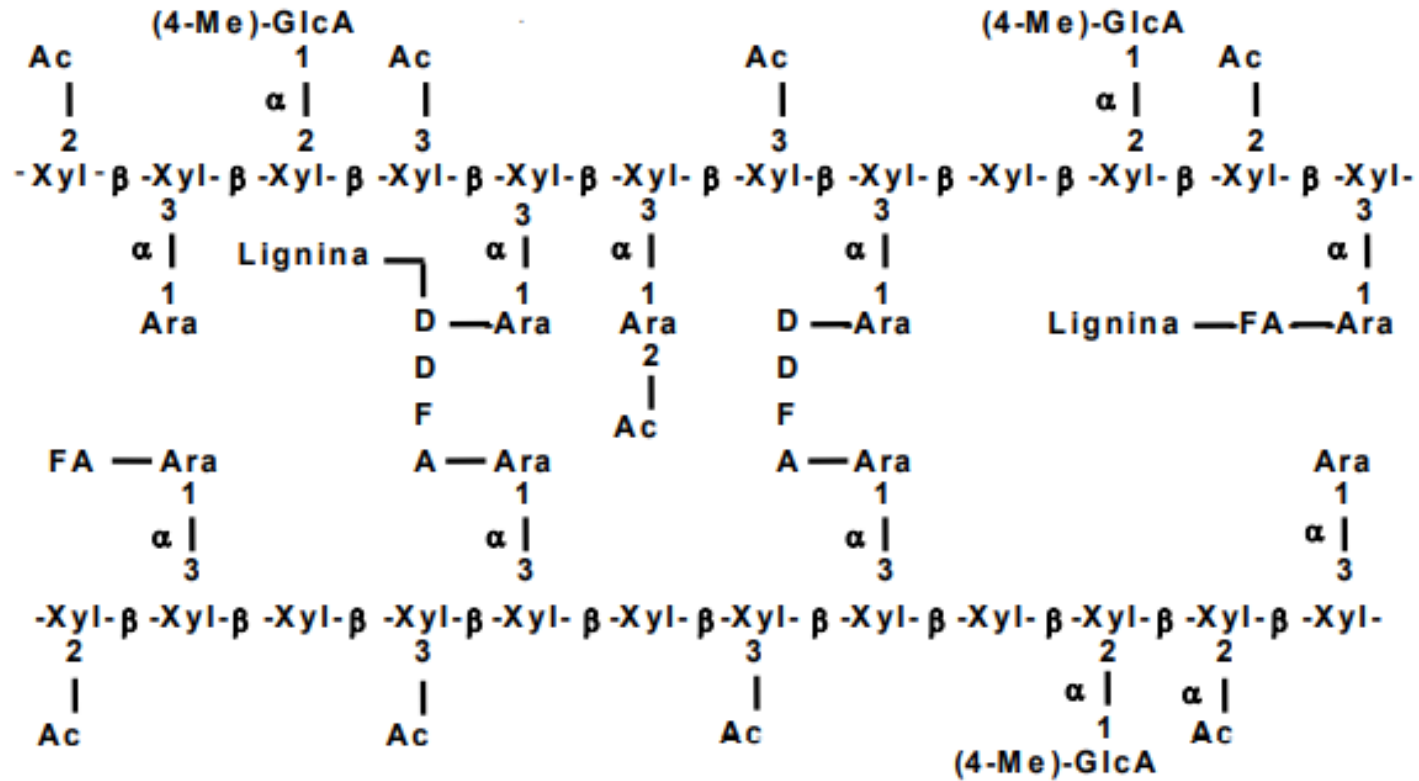
Ligações de hidrogênio entre cadeias de celulose.



Fonte: Adaptada de Ek e Gellerstedt e Henriksson (2009).

Hemicelulose amorfo

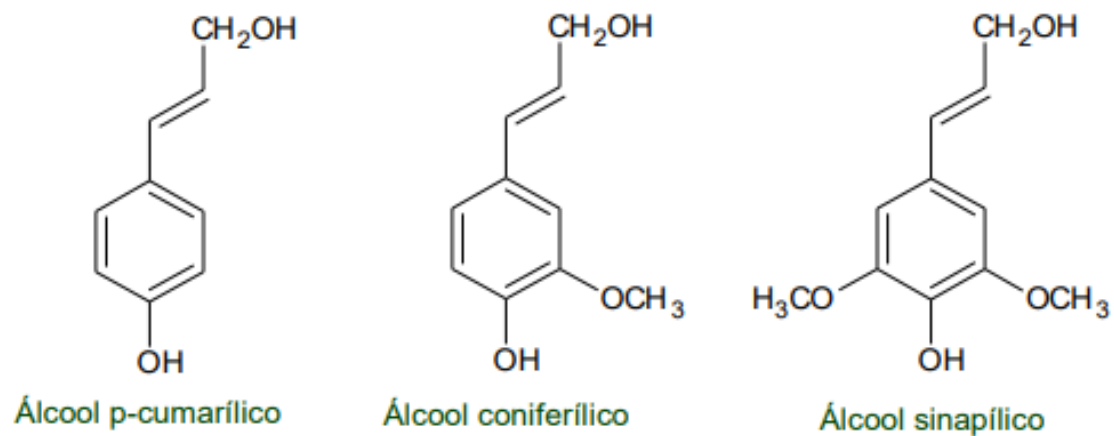
Representação esquemática de uma xilana de gramínea mostrando alguns grupos substituintes Xyl = D-xilopiranosose; Ara = L arabinofuranose; (4Me) - GlcA = ácido (4-O-metil) -D-glicopirranurônico; Ac = acetil; FA = ácido ferúlico; DDFA = ácido desidroferúlico.



Fonte: McDougall et al. (1993).

Precursores da Lignina

Unidades de fenilpropano precursoras da lignina.

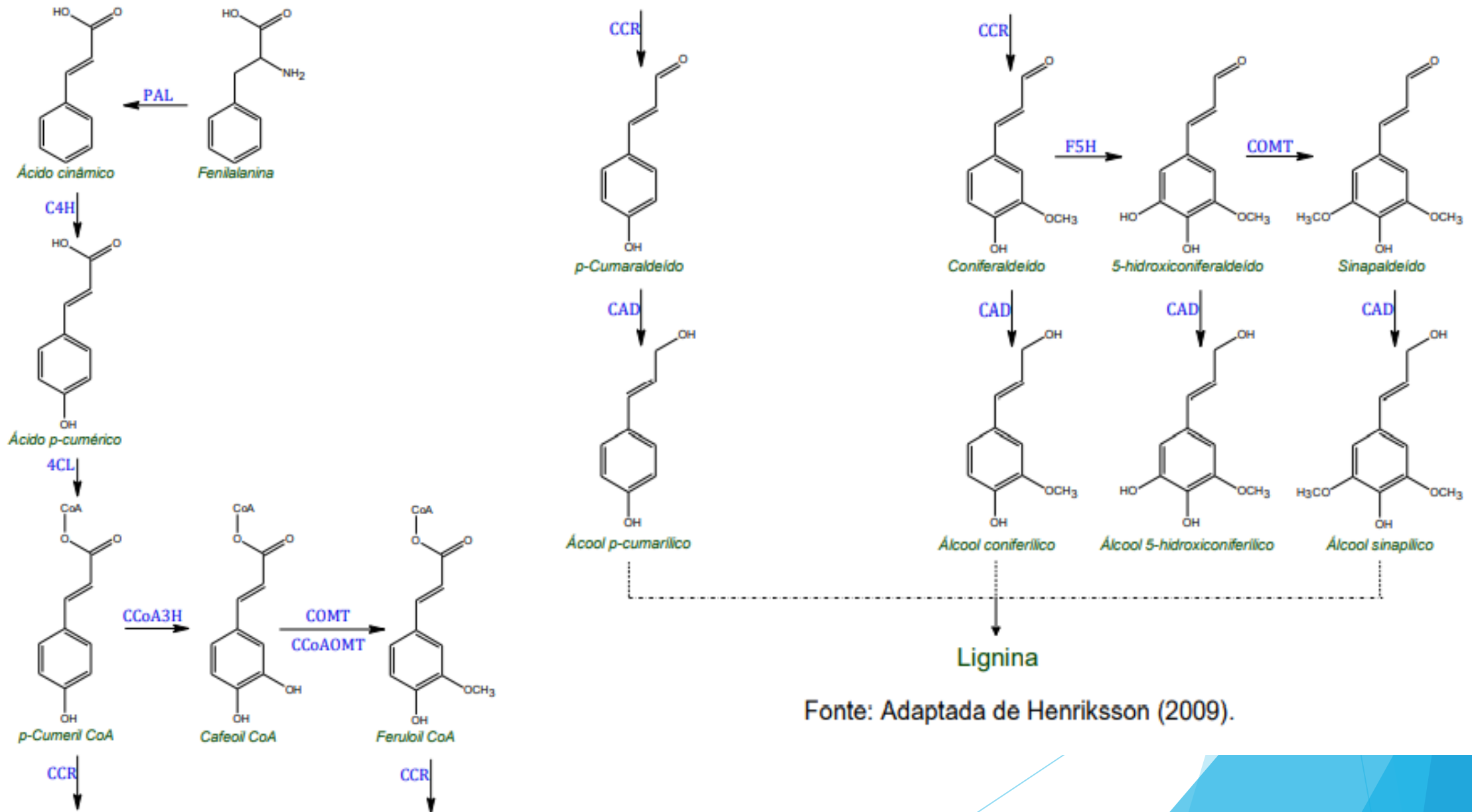


Fonte: Gambarato (2014).

Ligninas extraídas de gramíneas mostram em sua composição os grupos p-cumaril (H) e também grupos guaiacil (G) e siringil (S) (HENRIKSSON, 2009).

A biossíntese dos precursores da lignina ocorre a partir da fenilalanina devido ao poder redutor de duas moléculas de NADPH e respectivo consumo de um ATP no processo (HENRIKSSON, 2009; FREUDENBERG, 1959).

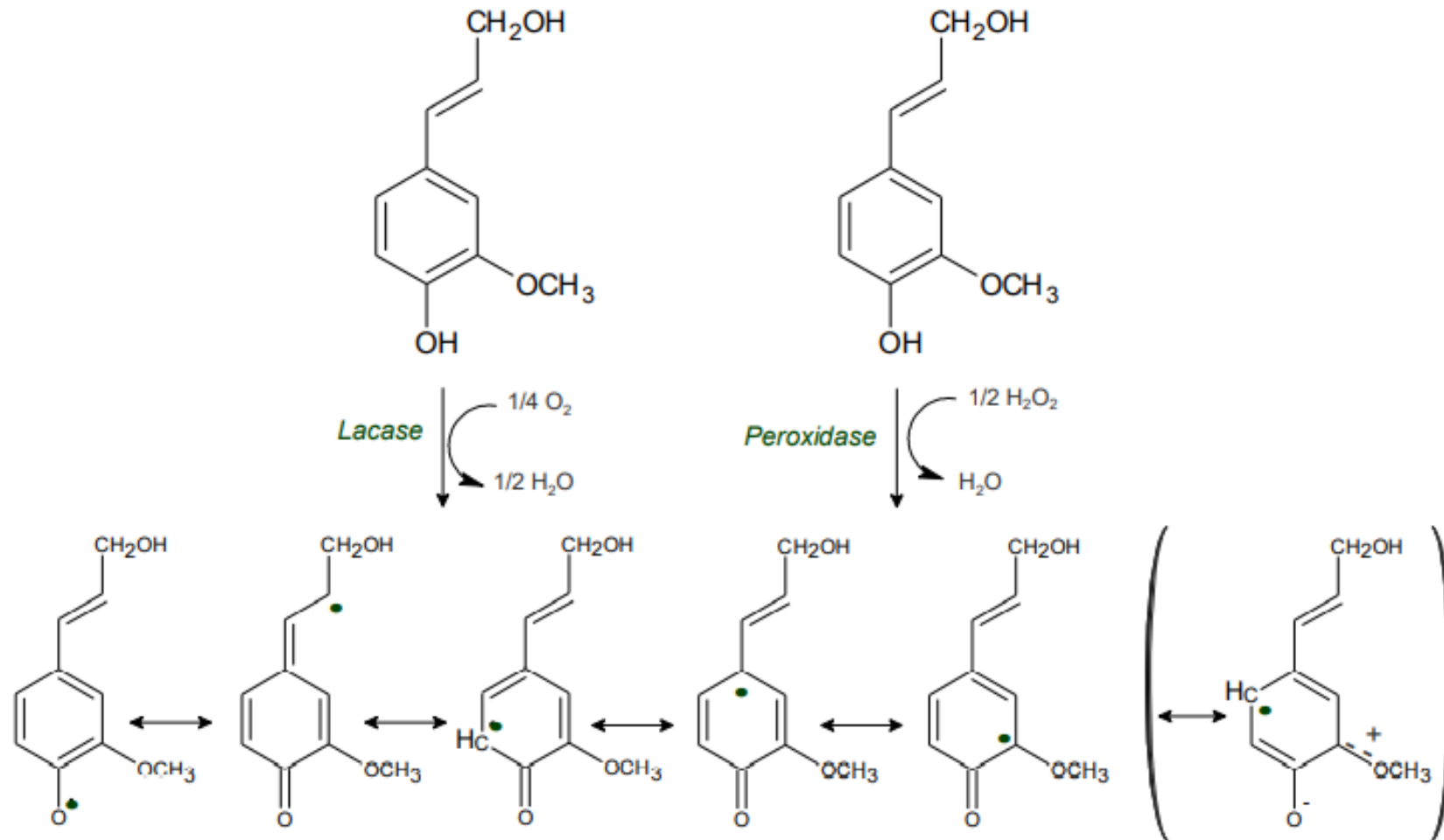
Biossíntese dos precursores da lignina.



Fonte: Adaptada de Henriksson (2009).

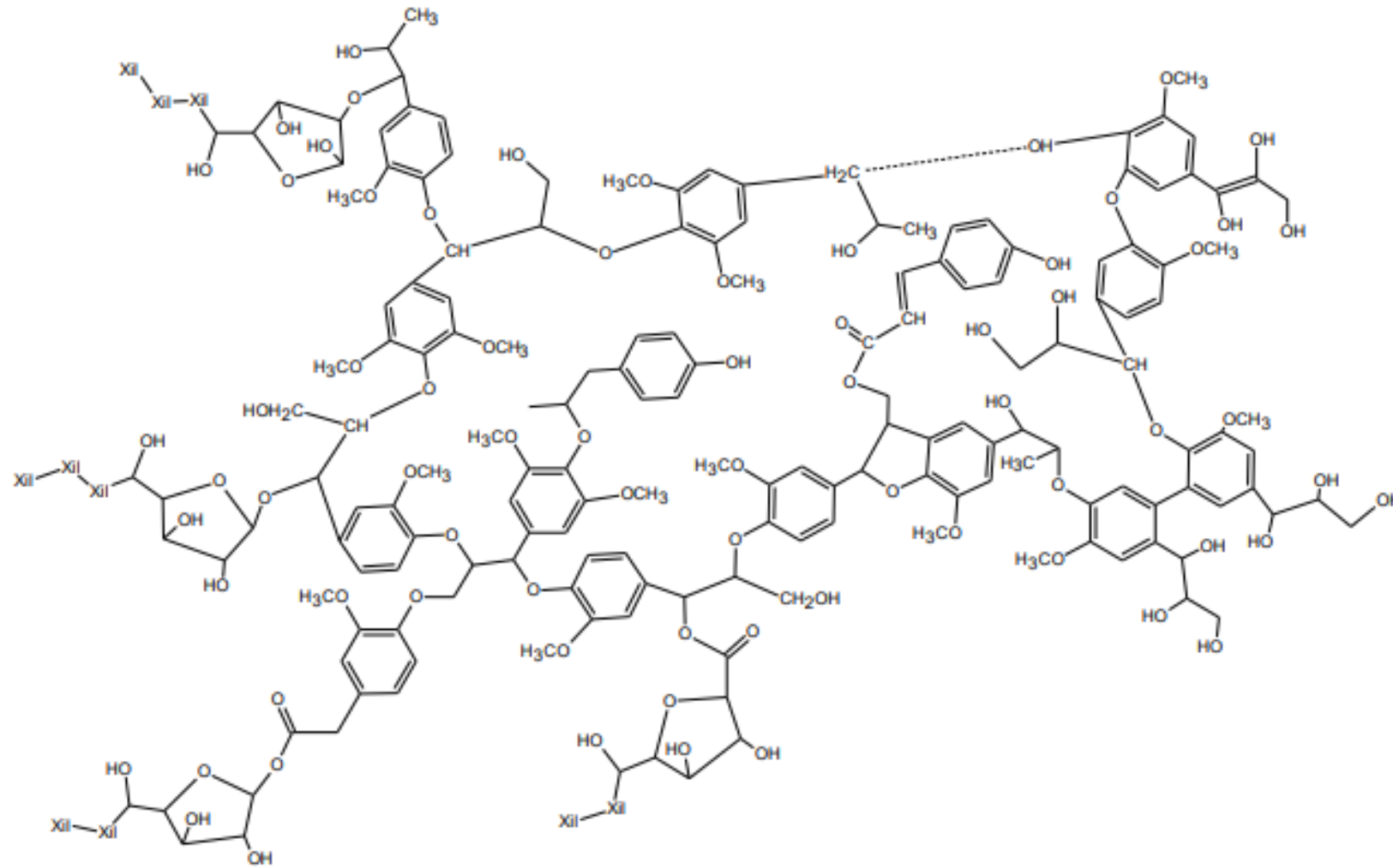
Polimerização por eliminação de um próton e um elétron gerando radicais fenóxi (GONÇALVES, 1995)

Geração enzimática de estruturas de ressonância do radical fenóxi.



Fonte: Henriksson (2009).

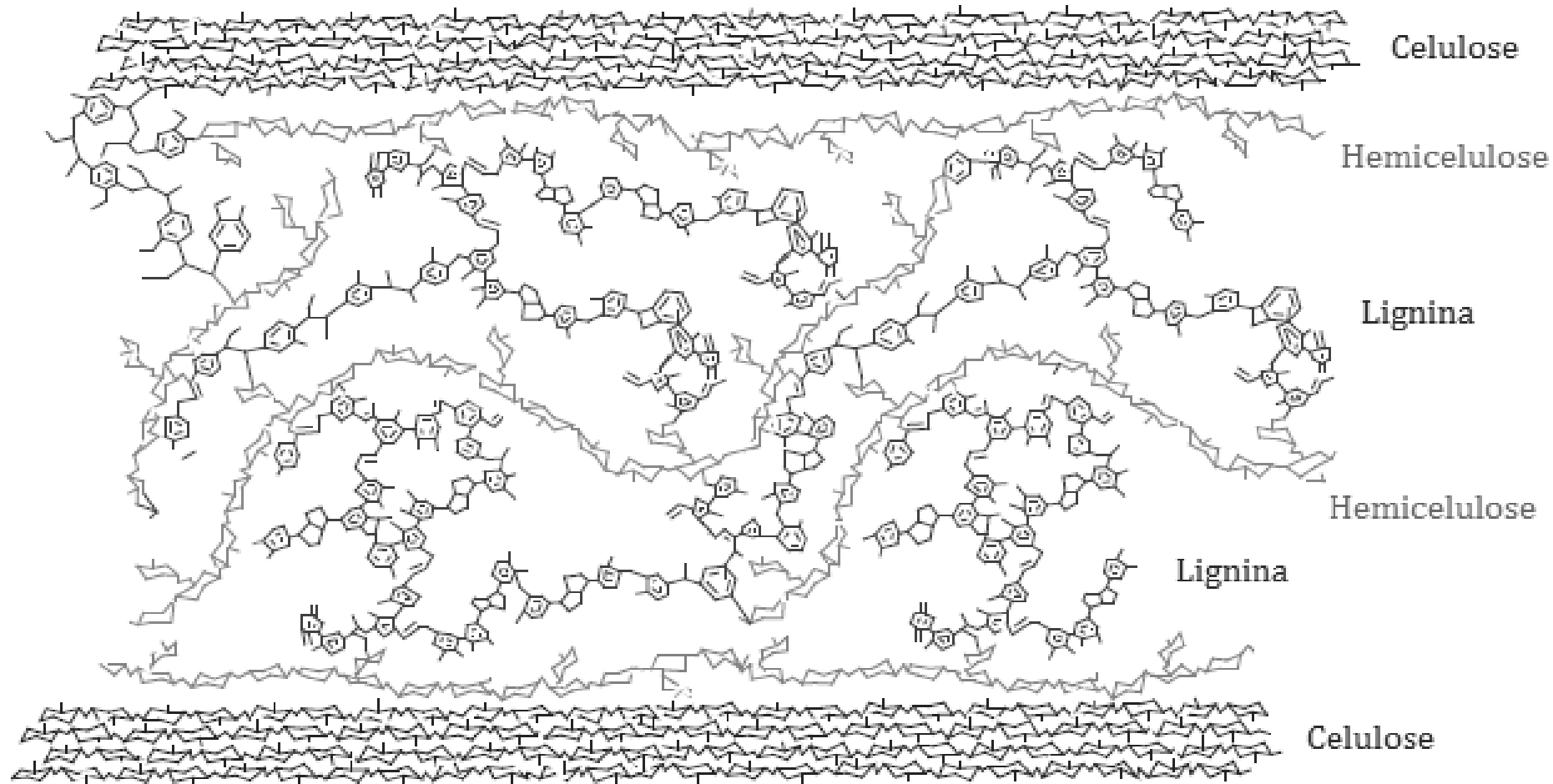
Estrutura da lignina da palha de trigo.



Fonte: Adaptada de Sun, Lawther e Banks (1997).

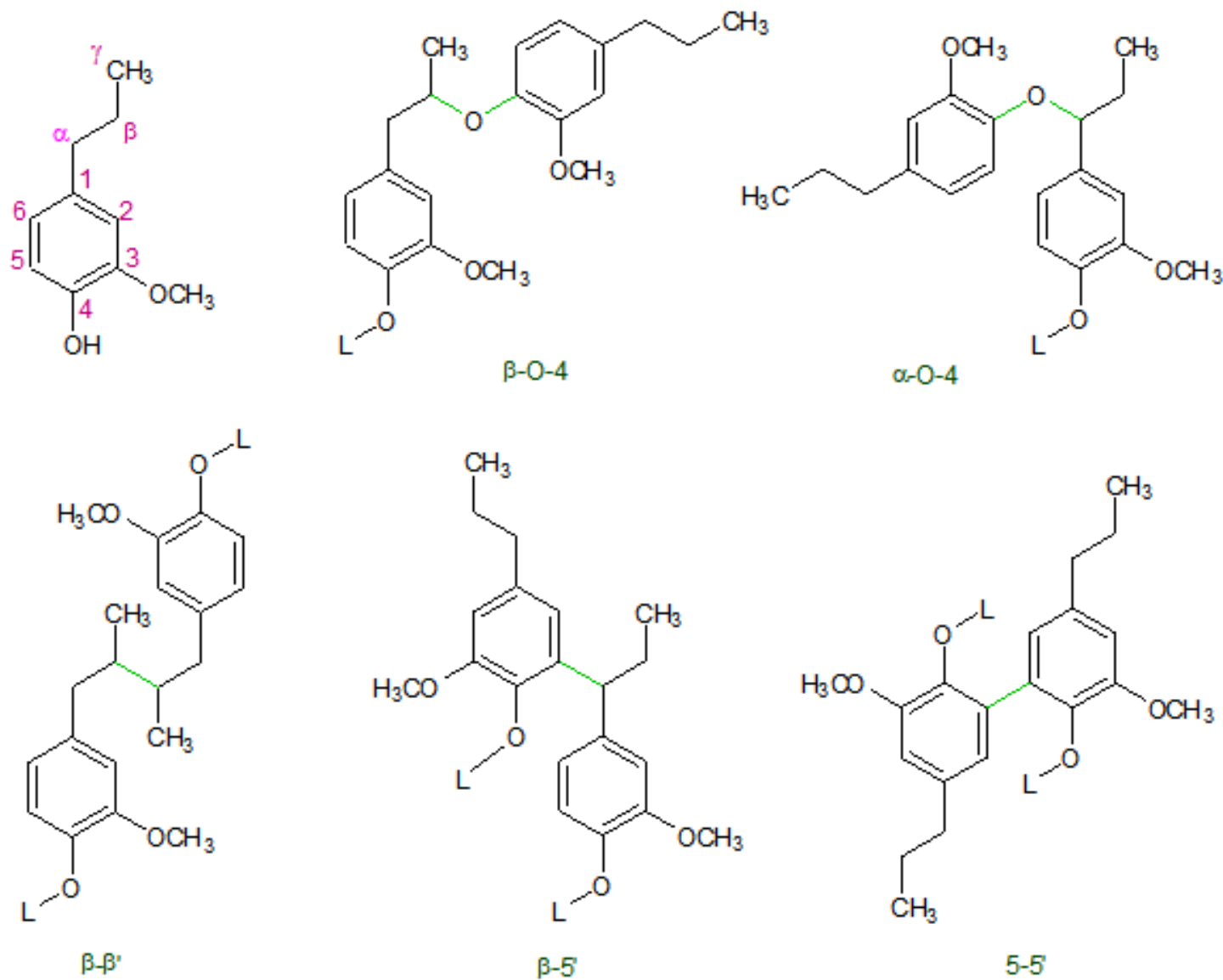
As ligações da lignina com a celulose e a hemicelulose são determinantes para a estrutura da parede dos materiais lignocelulósicos - modelo baseado nos estudos de Lawoko et al. (2003)

Distribuição da lignina e polissacarídeos em nível molecular.



Fonte: Henriksson (2009).

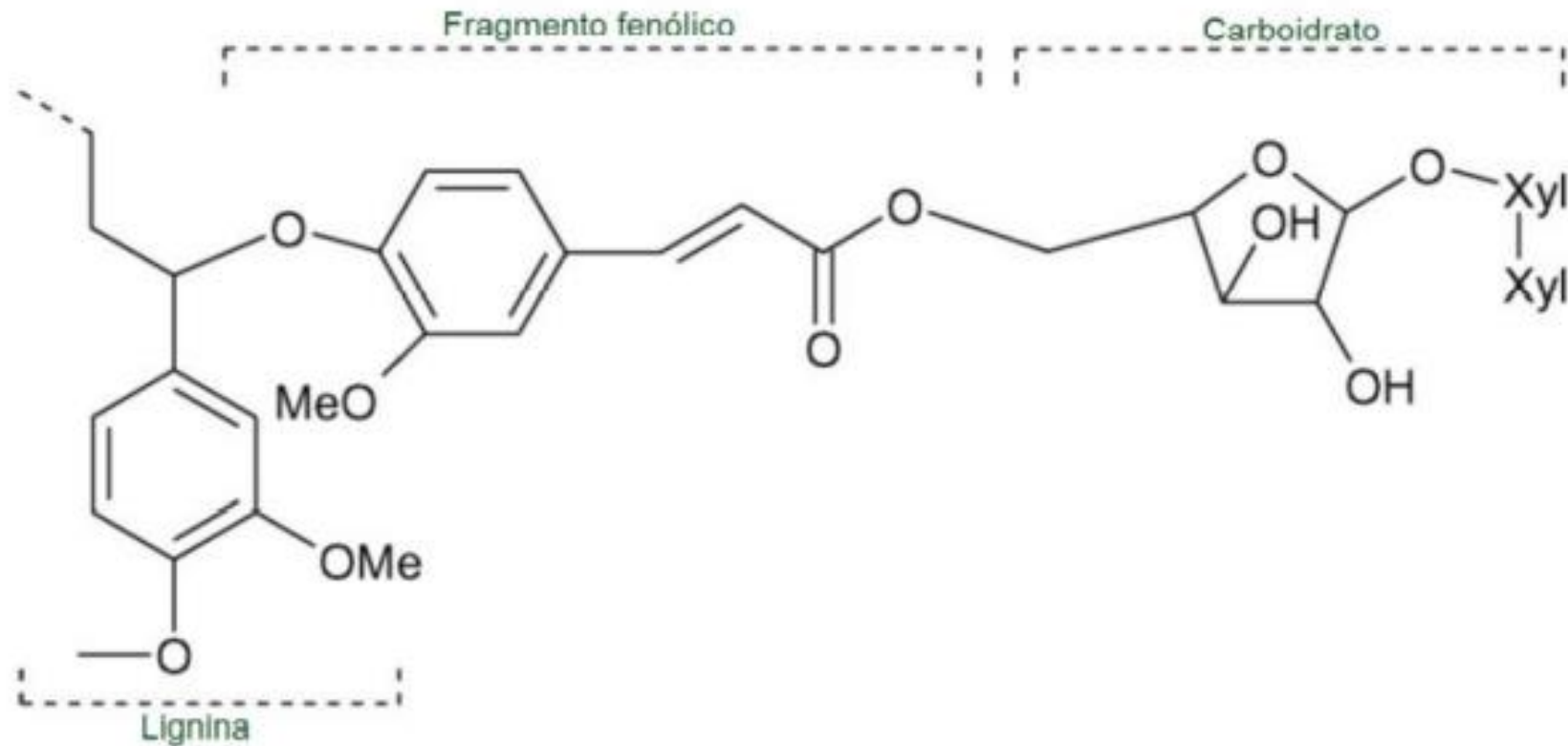
Estruturas contendo os principais tipos de lignina.



Fonte: Adaptada de Gambarato (2014).

As ligninas encontram-se normalmente associadas a carboidratos principalmente hemiceluloses por ligações α -4. Complexo Lignina-Carboidrato (CLC) nas gramíneas os principais ligantes são os ácidos hidroxicinâmicos - p-cumárico e ferúlico - (BAUCHER et al., 1998)

Complexo Lignina-Fenólico-Carboidratos em palha de trigo.



Fonte: Sun, Lawther e Banks (1997).

V - SEPARAÇÃO DOS COMPONENTES LIGNOCELULÓSICOS POR PROCESSOS ACETOSOLV

Os componentes das frações da biomassa de vegetais podem ser amplamente utilizados, mas dependem da aplicação e da separação para estruturas moleculares o mais próximo dos originais (HU; RAGAUSKAS, 2012)

A maioria dos métodos de despolimerização seletivos concentram-se na manutenção das unidades de éter β -arílico, que são as principais ligações C-O-C ligado a estrutura nativa.

Condições de fracionamento mais suaves estudados por Bauer et al (1998), mostraram que usando-se uma extração leve com etanosolv a 80°C e 0,8 de fator de gravidade e refluxo, obteve-se um aumento nas unidades β' -O-4 e com um aumento na concentração de etanol percebeu-se um pequeno aumento na massa molar da lignina (ZIJLSTRA et al., 2020).

V.1 - MÉTODOS

Preparo da Amostra da Biomassa

Extratores - Soxhlet



Fonte: o Autor (2020).

Trituração na fazenda

Trituração
moinho de facas 30 mesh

Remoção de extraíveis
etanol 95 % (v/v) – 2h

Pré-secagem 48 h
ambiente

Secagem
105°C – 2 h

Polpação Acetosolv e Precipitação da Lignina

Sistema reacional para polpação Acetosolv da palha de cana.



- 500 mL ácido acético glacial/água 8:2 (v/v)
- 30 g da biomassa seca.
- Rotaevaporador sem adição de vácuo
- Reação 110 °C , agitação vigorosa 1 h.

Fonte: o Autor (2020).

Polpa Acetosolv de palha de cana.



Fonte: o Autor (2020).

Material retido no filtro
lavado com água deionizada pH neutro,

Pré-secagem ao ambiente

seco a 105 °C - 2 h

Concentração em Rotaevaporador



Fonte: o Autor (2020).

O filtrado foi levado à concentração em
Rotaevaporador sob vácuo a 70 °C até a
redução de 50% do volume inicial

Precipitação – Centrífuga – Lavagem para neutralizar

Pré-secagem ao ambiente

Secagem 105 °C - 2h.

Obtenção da Lignina Klason

- Amostra 2,0 g de palha - trituradas a 20 mesh
- Tratadas com 10,0 mL de H_2SO_4 72 % (m/m) em becker 100 mL
- Vigorosa agitação - banho 45 °C por 7 min.
- Interrupção da reação - adição de 50 mL de água deionizada
- Transferência para erlenmeyer de 500 mL com 275 mL água deionizada
- Autoclavado por 30 min 121 °C 1,5 bar
- Resfriamento – filtração - lavagem pH neutro.
- Pré-secagem ao ambiente
- Secagem 2h a 105 °C.

VI - CARACTERIZAÇÃO

Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)



Fonte:cdn.wotol.com/2BQ (2022)

1 mg de amostras
250 mg de KBr
70 aquisições de espectro

Análise na região do infravermelho ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$)

Espectrômetro de infravermelho Spectrum GX Perkin Elmer

Análise Elementar CHNS/O



Fonte: ebayimg.com/images (2022)

5 réplicas de cada amostra

Teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre

Teor de oxigênio foi determinado por diferença.

Laboratório Associado de Combustão e Propulsão do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE

Perkin Elmer PE 2400 série II CHNS/O

Determinação de Poder Calorífico Superior - PCS



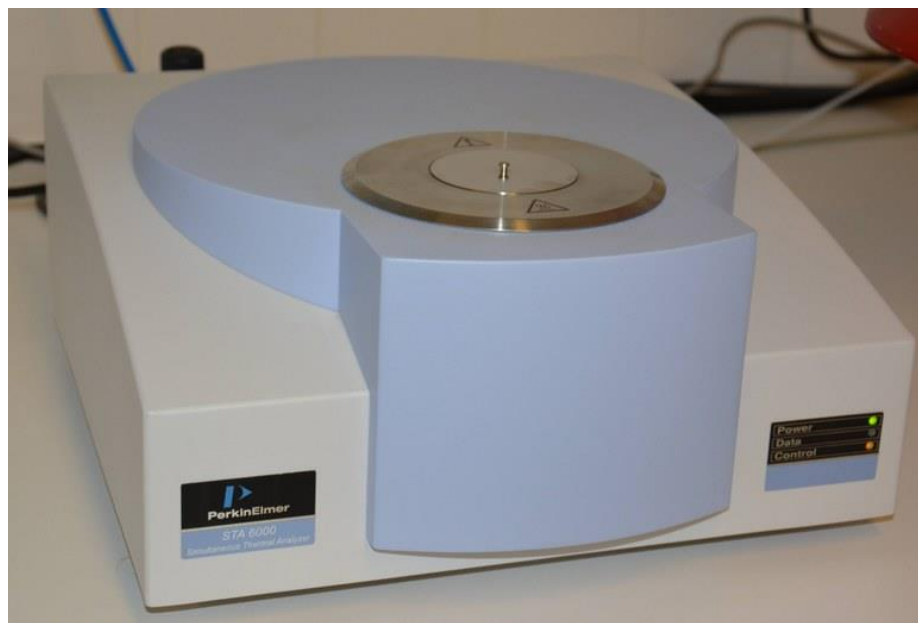
5 réplicas de cada amostra

bomba calorimétrica IKA modelo C200

Laboratório Associado de Combustão e Propulsão
do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE

Fonte: [ika.com/pt/Produtos-Lab-Eq](https://www.ika.com/pt/Produtos-Lab-Eq) (2022)

Análise Termogravimétrica



Fonte: jyu.fi/science/en/chemistry (2022)

2 mg das amostras em cadinhos de alumina

Fluxo de N_2 $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ como atmosfera

Aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ até $800 \text{ }^\circ\text{C}$,

Taxa de aquecimento de 5 , 10 e $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$

Software para curvas TGA e derivada DTG

Analizador Simultâneo STA-6000 Perkin Elmer

Determinação dos parâmetros termodinâmicos

Parâmetros termodinâmicos da degradação das ligninas sob atmosfera inerte, a Energia de Ativação (E_a) foi calculada por meio da equação de Ozawa-Flynn-Wall, descrita por Silva e Oliveira (2018):

$$\ln\beta = C\alpha - \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

A entalpia, fator pré-exponencial, energia livre de Gibbs e entropia foram calculadas conforme as Equações (SILVA e OLIVEIRA, 2018):

$$\Delta H^0 = E_a - RT \quad (2)$$

$$A = \frac{\left\{ \beta \times E_a \times \exp\left[\frac{E_a}{RTm^2}\right] \right\}}{RTm} \quad (3)$$

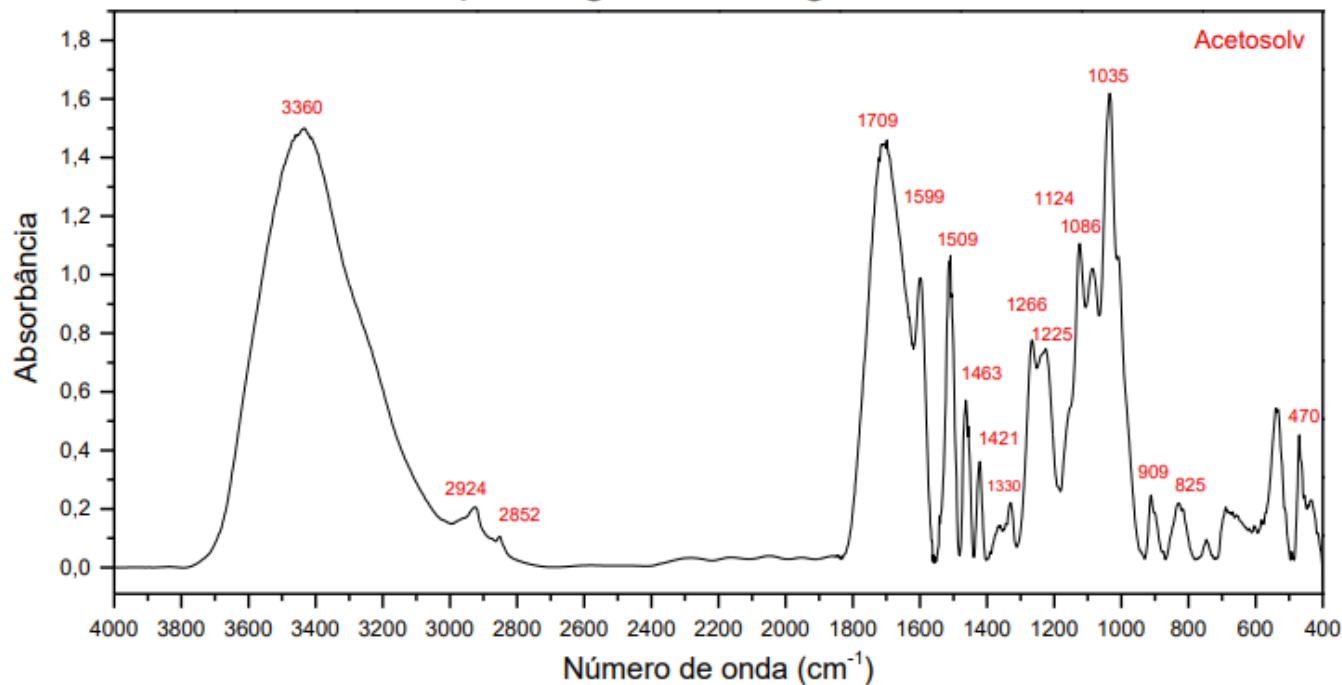
$$\Delta G^0 = E_a + R \times Tm \times \ln\left[\frac{Kb \times Tm}{H \times A}\right] \quad (4)$$

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{Tm} \quad (5)$$

VII - RESULTADOS E DISCUSSÃO

ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Espectrograma da lignina Acetosolv.



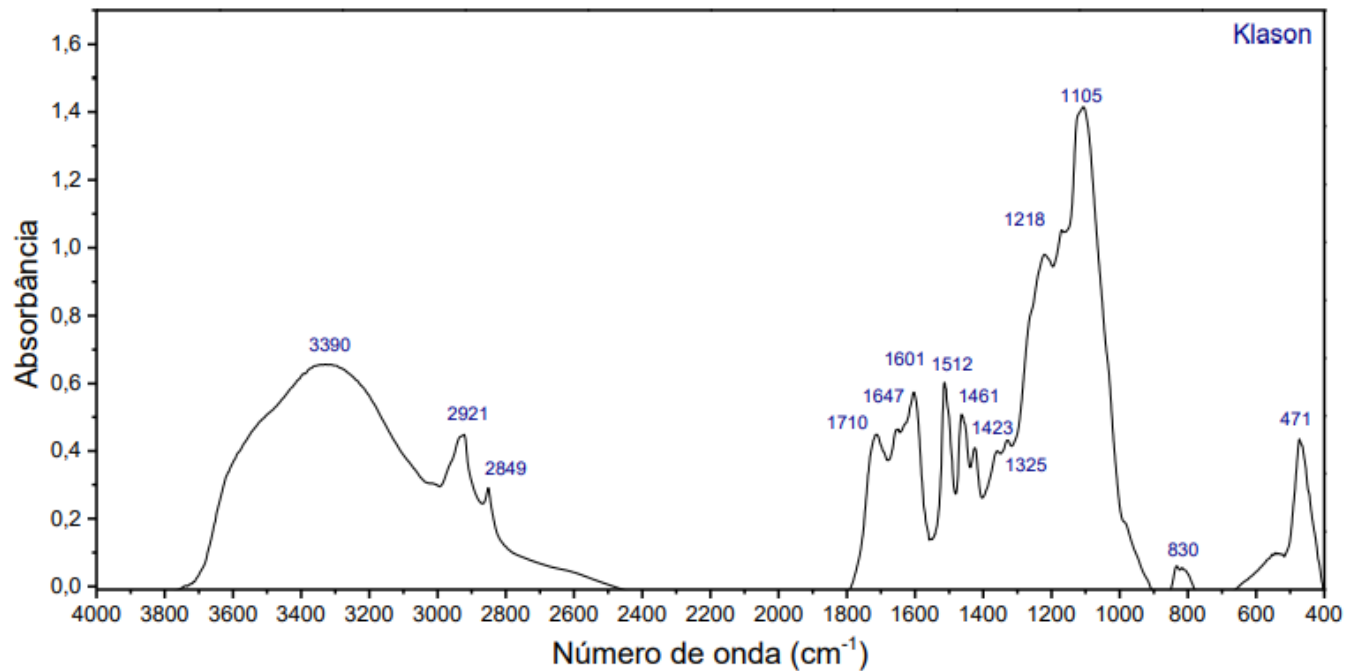
Fonte: O Autor (2020).

Espectrograma típico de ligninas HGS

- 3360 cm⁻¹ - hidroxilas e umidade.
- 2924 cm⁻¹ e 2854 cm⁻¹ - estiramento C-H metileno alifáticos
- Região da impressão digital da lignina em 1800 e 800 cm⁻¹
- 1709 cm⁻¹ - Estiramento (C=O e COOH) não conjugadas
- 1509 cm⁻¹ - vibrações do anel aromático
- 1266 cm⁻¹ - vibrações de unidades G
- 909 cm⁻¹ - ligação beta 1-4 em carboidratos
- 825 cm⁻¹ - ligações C-H fora do plano (2, 5,6) G, (2,6) S, (2, 3, 5) H.

Espectrograma da lignina técnica Klason para comparação de resultados

Espectrograma da lignina Klason.



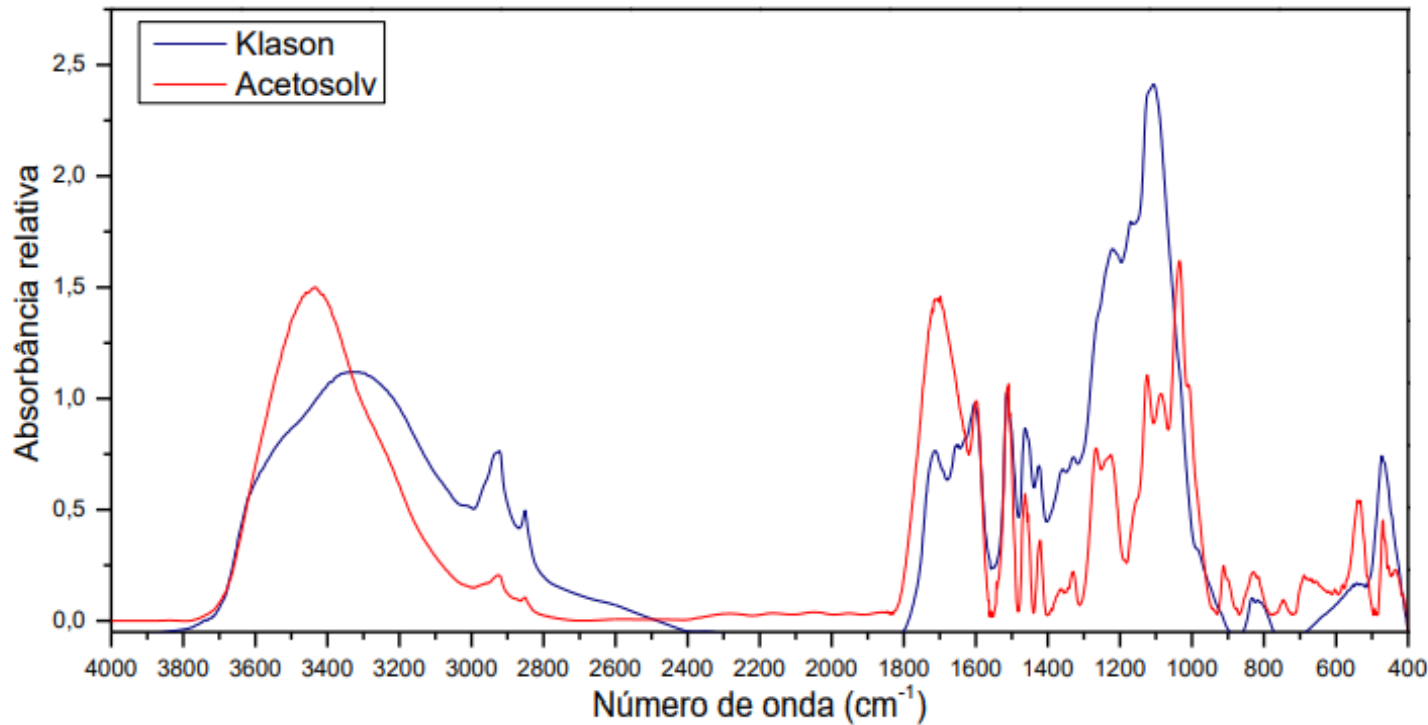
Fonte: O Autor (2020).

Espectrograma típico de ligninas HGS

- 3390 cm^{-1} - hidroxilas e umidade.
- 2921 cm^{-1} e 2849 cm^{-1} - estiramento C-H metileno alifáticos
- Região da impressão digital da lignina em 1800 e 800 cm^{-1}
- 1710 cm^{-1} - Estiramento (C=O e COOH) não conjugadas
- 1512 cm^{-1} - vibrações do anel aromático
- 1218 cm^{-1} - vibrações de unidades G (condensada)
- 1105 cm^{-1} - ligação beta 1-4 em carboidratos
- 830 cm^{-1} - ligações C-H fora do plano (2, 5, 6) G, (2, 3, 5) H.

Espectrogramas das ligninas Acetosolv e Klason normalizados a 1510 cm⁻¹

Espectrogramas sobrepostos das ligninas estudadas



Fonte: O Autor (2020).

- 1800 cm⁻¹ a 1600 cm⁻¹ Acetosolv com maior quantidade de (C=O e COOH)
- Produto menos oxidado e modificado
- 1400 cm⁻¹ a 1000 cm⁻¹ Klason mais condensada
- Maior teor de carboidratos residuais na lignina Klason
- Processo Acetosolv produz uma lignina com menos resíduos, menos condensada e mais pura que a lignina Klason
- Mais adequada para modificações químicas que levem a produtos de alto valor agregado.

ANÁLISE ELEMENTAR CHNS/O

Composição Elementar das Ligninas.

Composição Elementar (%)					
	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Enxofre	Oxigênio
Klason	50,59	4,39	6,76	1,17	37,08
Acetosolv	58,61	5,61	2,21	1,31	32,25
Fórmula Atômica					
	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Enxofre	Oxigênio
Klason	4,22	4,39	0,48	0,04	2,32
Acetosolv	4,88	5,61	0,16	0,04	2,02
Fórmula C ₉					
	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Enxofre	Oxigênio
Klason	9,00	9,37	1,03	0,08	4,95
Acetosolv	9,00	10,35	0,29	0,08	3,71

Fonte: O autor (2020).

- Teor de carbono 58,61%
- Bom isolamento Acetosolv - baixo teor de carboidratos
- Matriz lignocelulósica teor de carbono de 44%
- Lignina - teor de carbono a partir de 57,9%
- Baixos teores (N e S) eficiência do processo
- Fórmula C₉ Acetosolv [C₉H_{10,35}O_{3,7}]
- Fórmula C₉ Klason [C₉H_{9,37}O_{4,95}]

PODER CALORÍFICO SUPERIOR - PCS

PCS das Ligninas.

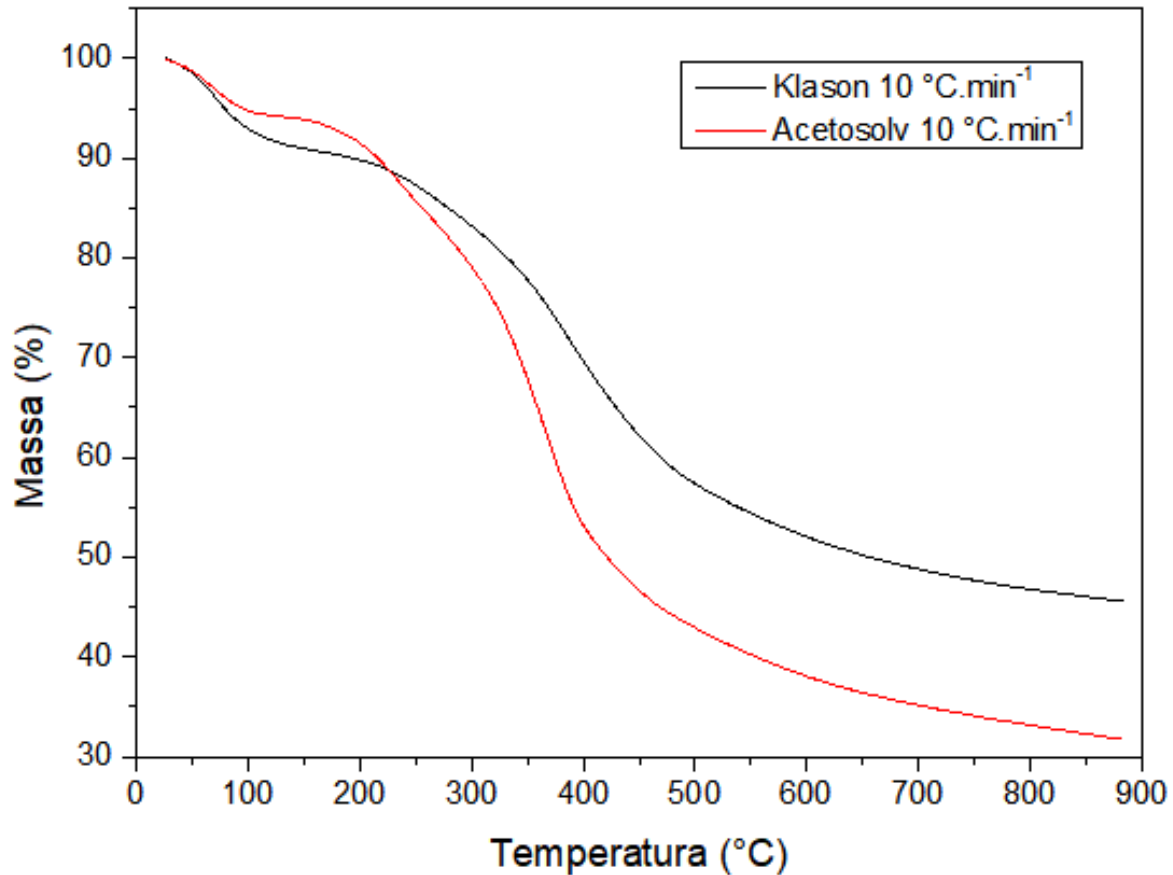
	Poder Calorífico Superior (kJ.g ⁻¹)
Lignina Acetosolv	21,76 ± 0,26
Lignina Klason	18,36 ± 0,03

Fonte: O autor (2020).

- PCS de 21,76 kJ.g⁻¹ Lignina Acetosolv – 20% maior
Viabilização das biorrefinarias
- PCS 18,36 kJ.g⁻¹ lignina Klason - 18,5% menor
Maior presença de carboidratos
- PCS (18,10 kJ.g⁻¹ – GAMBARATO, 2014)

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Comparação dos termogramas das ligninas estudadas.

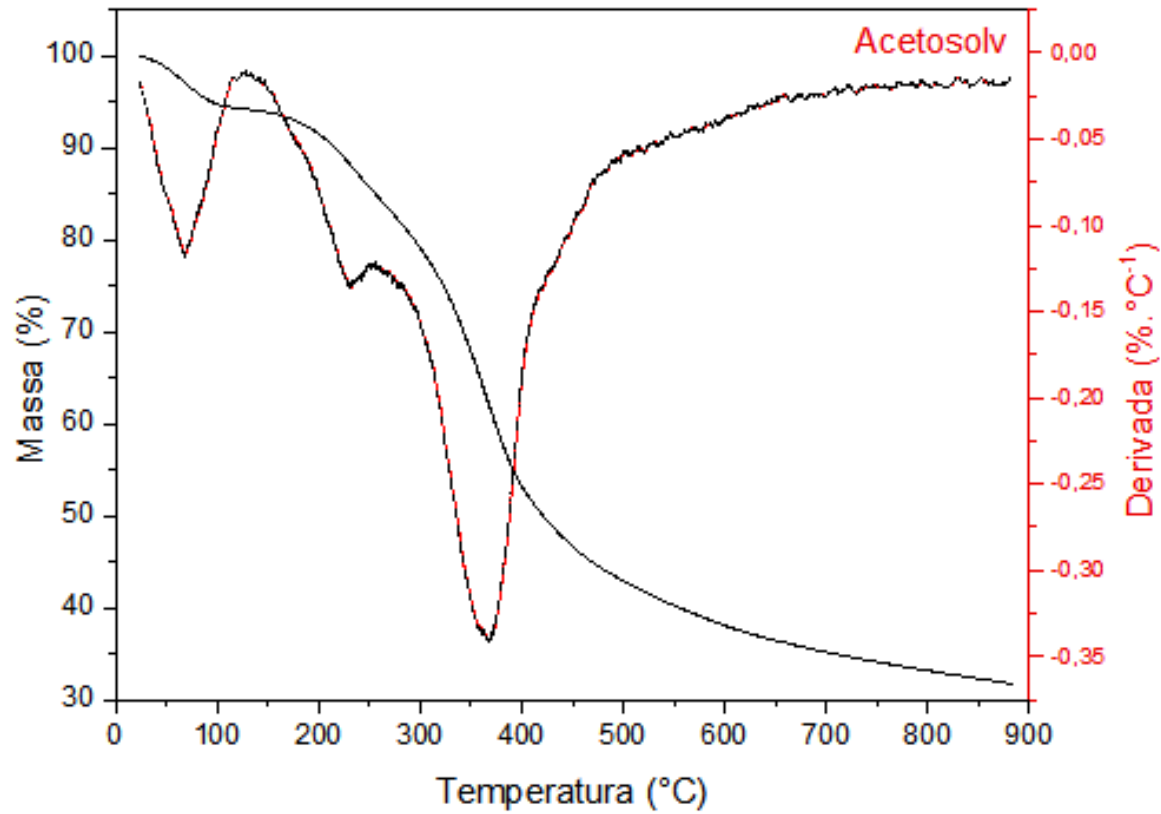


Fonte: O autor (2020).

- Acetosolv apresenta menos umidade intrínseca, considerando-se a perda de massa que ocorre em torno de 100 °C
- Resultado corrobora os valores encontrados na análise elementar Klason com um teor mais elevado de oxigênio (mais higroscópica)
- Acetosolv - degradação (aprox. 170 °C)
- Klason - degradação (aprox. 210 °C)
- Acetosolv perda de massa 170 °C a 310 °C e 310 °C a 450 °C
- Klason perda de massa 210 °C a 385 °C e 385 °C a 540 °C
- Carvão residual a Acetosolv apresenta um valor menor do que a lignina Klason
- Acetosolv melhor para produtos de maior valor agregado
- Klason melhor para combustível em caldeiras industriais.

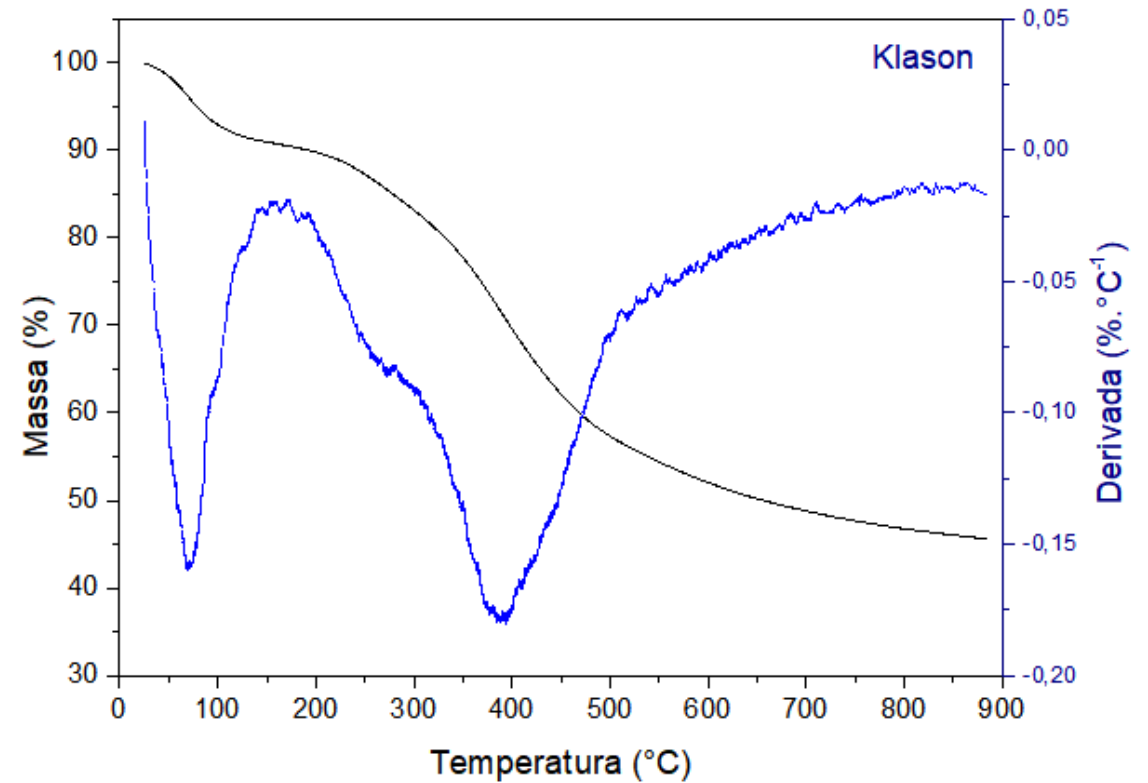
ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA - DTG

Termograma com DTG da Lignina Acetosolv.



Fonte: O autor (2020).

Termograma com DTG da Lignina Klason.



Fonte: O autor (2020).

PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

. Parâmetros Termodinâmicos da Lignina Acetosolv.

Lignina Acetosolv					
Conversão	Ea (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	Delta H (kJ/mol)	Delta G (kJ/mol)	Delta S (J/mol)
0,2	30,737	0,70403	26,461	194,14	-260,87
0,3	27,943	0,37943	23,251	194,65	-266,65
0,4	32,520	1,03987	27,511	193,84	-258,77
0,5	40,696	6,00843	35,484	192,64	-244,50
0,6	46,482	20,26196	41,112	191,93	-234,64
0,7	44,861	14,44052	39,339	192,12	-237,69
0,8	32,080	0,94475	26,322	193,91	-260,73
0,9	18,803	0,04616	12,571	196,77	-286,56

Fonte: O autor (2020).

Parâmetros Termodinâmicos da Lignina Klason.

Lignina Klason					
Conversão	Ea (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	Delta H (kJ/mol)	Delta G (kJ/mol)	Delta S (J/mol)
0,2	7,100	0,00178	3,279	208,06	-309,94
0,3	9,302	0,00348	4,708	206,57	-305,53
0,4	16,033	0,02045	11,015	203,58	-291,46
0,5	19,211	0,04371	13,897	202,59	-285,59
0,6	22,672	0,09686	17,129	201,68	-279,32
0,7	23,661	0,12102	17,881	201,44	-277,83
0,8	21,354	0,07176	15,293	202,01	-282,60
0,9	16,000	0,02029	9,536	203,59	-293,71

Fonte: O autor (2022).

A energia de ativação - energia média das ligações rompidas durante o processo de termodegradação (pirólise - atmosfera inerte.)

- Ea Acetosolv (40,69 kJ.mol⁻¹) (111 % superior) - Ea Klason (19,21 kJ.mol⁻¹)
- Acetosolv possui uma estrutura química mais termoestável nas condições analisadas, sob 50 % de conversão
- Constante pré-exponencial (6,00 s⁻¹ Acetosolv e 0,04 s⁻¹ Klason)
- Entalpia (35,48 kJ.mol⁻¹ Acetosolv e 19,21 Klason)
- A estabilidade de ligações inviabiliza a Acetosolv como combustível em caldeiras
- Bioprodutos de alto valor agregado, como Adesivos (FENG, 2015), compostos fenólicos monoaromáticos (KABIR et al., 2019), espumas de formaldeído de fenol (LI et al., 2016) e espuma de poliuretano rígido (MAHMOOD et al., 2016)

VIII - CONCLUSÕES

- Foi possível obter-se a lignina da palha da cana de açúcar através da polpação Acetosolv - validado pelos resultados apresentados pelas análises de FTIR e CHNS/O.
- A lignina Acetosolv apresentou-se menos oxidada, o que verifica-se pelo menor teor de oxigênio e maior teor de carbono conforme a análise elementar e o maior poder calorífico
- O estudo termodinâmico através da análise TGA-DTG, demonstrou que a lignina obtida pela polpação Acetosolv apresenta uma maior energia de ativação, um maior coeficiente pré-exponencial e uma maior variação de entalpia, parâmetros que demonstram uma lignina mais estável durante a pirólise.

IX - TRABALHOS FUTUROS

Os resultados deste trabalho sugerem que será possível obter produtos químicos de valor agregado a partir da lignina Acetosolv, devido a sua pureza e estabilidade térmica, podendo esta ser utilizada nos estudos de novos produtos nas áreas de tratamento de efluentes, biopolímeros e em substituição parcial de derivados fósseis para obtenção de resinas poliuretanas e baquelíticas.