

Valorização de Ligninas: Preparação e Caracterização de Ésteres de Lignina

Mariana Benatti Catozzi

Prof. Dr. Antonio Aprigio da Silva Curvelo

Universidade de São Paulo

maricatozzi19@usp.br

Objetivos

A lignina é o segundo biopolímero mais abundante e principal fonte de compostos aromáticos da Terra. Por apresentar uma estrutura com diferentes grupos funcionais e diversas estruturas aromáticas, é uma molécula promissora para produção de novos biopolímeros. Por esse motivo considera-se vantajoso encontrar uma aplicação de maior valor agregado a esta macromolécula, geralmente utilizada como combustível, a fim de minimizar os custos de produção da cadeia de papel e celulose, gerando produtos mais competitivos economicamente. Dessa forma, o presente trabalho visa encontrar uma nova aplicação para a lignina, através da:

- produção de derivados oxialquilados da lignina Kraft, utilizando carbonato de propileno;
- reação e caracterização dos derivados oxialquilados com haleto orgânico.

Métodos e Procedimentos

Para determinar a melhor condição de reação, foi realizado um planejamento experimental 2^3 (Figura 1), utilizando como variáveis a quantidade de carbonato de propileno, quantidade de catalisador e tempo de reação. Para a obtenção dos derivados de lignina, reagiu-se 1 g de lignina Kraft (~5 mmol OH g⁻¹), 10-50 eq. de carbonato de propileno e 0.05-0.15 de carbonato de potássio à 170°C durante 0.5-3.0 horas. Ao final da reação, o produto foi precipitado e lavado com água até total

remoção do reagente. O produto isolado foi seco em estufa à 45°C (KUHNEL et al., 2017).

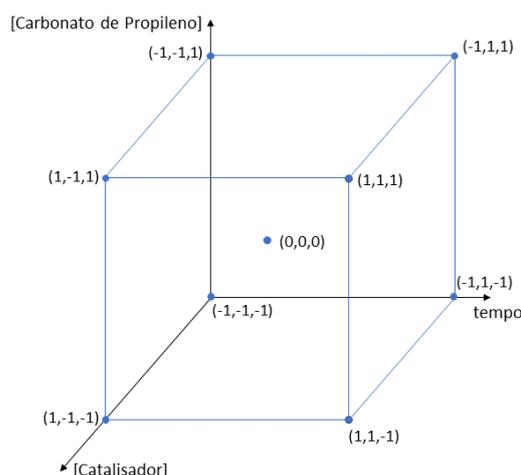


Figura 1. Planejamento Fatorial.

Em um trabalho realizado por *Antonino et. al* (Antonino, et. Al, 2022) verificou-se a utilização de DBU como alternativa de catalisador para a produção de novos derivados de lignina com carbonato de propileno. Dessa forma, foram realizadas novas reações em maior escala, utilizando DBU como catalisador.

Para identificação e caracterização dos derivados obtidos foram utilizadas as técnicas de Análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise por Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

Resultados

Ao comparar os rendimentos obtidos nas reações com os diferentes catalisadores, foi

observado um aumento no rendimento da reação de 26,9% para 56,8% ao utilizar o DBU como catalisador. Os espectros de infravermelho dos derivados obtidos quando comparados com a lignina original (Figura 2) mostraram uma nova banda por volta de 1790 cm^{-1} , banda característica de carbonatos e um aumento na intensidade das bandas de 3000 a 2800 cm^{-1} de estiramento C-H de grupos metil e metileno, e da banda de estiramento C-O na região de 1116 cm^{-1} e em 1121 cm^{-1} .

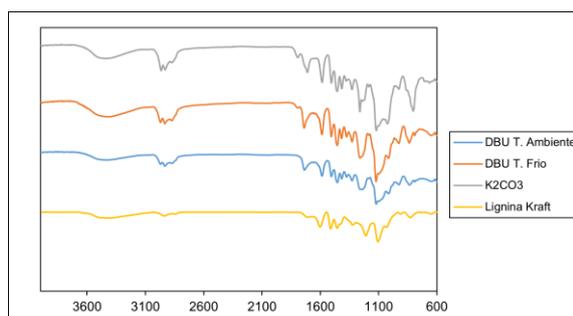


Figura 2. Espectros de infravermelho da lignina Kraft e das ligninas carbonatas com ambos os catalisadores.

A análise térmica indicou uma diminuição da estabilidade dos derivados quando comparado com a lignina Kraft utilizada. A Figura 3 apresenta o TGA da lignina Kraft e do produto obtido a partir da reação com o haleto. Este, por sua vez, apresenta uma perda significativa de massa entre 21-220°C, devido a presença de fragmentos de derivados de enxofre provenientes do processo de polpação Kraft.

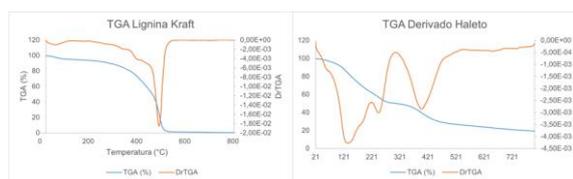


Figura 3. TGA da lignina Kraft e do produto obtido da reação com o haleto orgânico.

As análises de RMN indicaram um aumento significativo na presença de hidrogênios alifáticos, tanto para a lignina carbonata quanto para a lignina com haleto. O aumento foi crescente conforme foram reagidos compostos com maior número de carbonos. A Figura 4 mostra o espectro obtido para o derivado final, já com o haleto orgânico.



Figura 4. HSQC Lignina Kraft Carbonatada e Alquilada.

Conclusões

Com este trabalho foi possível identificar a eficiência da utilização do carbonato de propileno na síntese de ligninas oxialquiladas, de forma que o DBU se mostrou a melhor opção de catalisador, quando comparado com o carbonato de potássio. Além, foi possível notar que os derivados produzidos, tanto sem haleto quanto com haleto, possuem uma estabilidade térmica inferior a lignina Kraft utilizada e que nos primeiros eventos térmicos, ocorre a perda de compostos voláteis derivados de enxofre, proveniente do processo de polpação Kraft. Entretanto, pelas análises realizadas utilizando RMN de ^1H e HSQC, foi possível identificar a eficácia da inserção de novas cadeias alifáticas à molécula de lignina original. É de interesse a realização de novas reações utilizando novos halletos orgânicos com diferentes tamanhos de cadeia e em ligninas provenientes de outros processos de polpação, a fim de verificar a eficiência desse procedimento na produção de ésteres de ligninas de diversas fontes.

Referências Bibliográficas

- KUHNEL, I.; SAAKE, B.; LEHNEN, R.. Oxyalkylation of lignin with propylene carbonate: Influence of reaction parameters on the ensuing bio-based polyols. *Industrial Crops and Products*, v. 101, p. 75-83, 2017.
- KUHNEL, I.; PODSCHUN, J.; SAAKE, B.; LEHNEN, R.. Synthesis of lignin polyols via oxyalkylation with propylene carbonate. *De Gruyter*, v. 69, ed. 5, p. 531-538, 2014.
- L. D. Antonino, G. E. S. Garcia, J. R. Gouveia, A. N. B. Santos, M. P. da Silva Bisneto, D. J. dos Santos, J. Polyurethane adhesives from castor oil and modified lignina via reaction with propylene carbonate *Appl. Polym. Sci.* 2022, e52477.