

CONVERSÃO DO HIDROLISADO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM MATERIAIS TERMOPLÁSTICOS

Gabriela Fernanda Palma Scaglia

Prof. Dr. Antonio Aprigio da Silva Curvelo

Instituto de Química de São Carlos/ Universidade de São Paulo

gabriela_scaglia@usp.br

Objetivos

Modificar o hidrolisado de bagaço de cana-de-açúcar (resíduo) através de reações com óxido de propileno (PO), dianidrido piromelítico (PMDA) e 1-bromododecano. Além disso, modificar a lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar usando carbonato de propileno (PC) e realizar esterificação com anidrido de cadeia longa e diferentes ácidos carboxílicos. Caracterizar os produtos obtidos por TGA, FTIR e HPSEC.

Métodos e Procedimentos

Extração da lignina

A lignina (L0) foi extraída pelo processo soda.

Hidroxialquilação

- Utilizou-se uma solução de 16g de KOH em 54mL de etanol para solubilizar o resíduo. Após 12h, o material foi transferido para um reator de 1L, onde o etanol evaporou. PO foi adicionado, e a reação foi realizada a 150°C e sendo interrompida após estabilização da pressão. O produto (L1O) foi acidificado, centrifugado e seco.

- Utilizou-se 30g de lignina, 150mL de PC e 3g de K₂CO₃ em um reator 1L a 100°C por 3h. Após resfriamento, o produto (L1C) foi precipitado com HCl, lavado, e seco.

L1O e L1C com PMDA

- Utilizou-se 5g de L1O, 5 g de PMDA e 0,25 g de DMAP em 25mL de THF, sob refluxo por 2h a 50°C. Após evaporar o THF, o produto foi lavado com água acidificada, seco. A reação utilizando o 1-bromododecano e o produto anterior seguiu o mesmo procedimento descrito acima.

- Utilizou-se 10g de (L1C), 10g de PMDA, 0,5g de DMAP e 50mL de THF em um sistema de refluxo, agitando a 50°C por 1h30min. Após adicionar 3mL de etanol, a reação continuou por mais 30min e, ao resfriar, o produto foi acidificado, precipitado e seco em estufa.

Esterificação da L1C com ácidos carboxílicos

- Utilizou-se 1g de L1C para 6,3g de ácido palmítico, e 1g de L1C para 14,2g de ácido esteárico. Ambas ocorreram em balão sob agitação a 120°C por 20h.

- Utilizou-se 2g de lignina (L0 ou L1C) para 1,2g de ácido adípico. Ambas as reações ocorreram em balão sob agitação a 120 °C por 8h.

- Utilizou-se 5g de lignina (L0 ou L1C) e 10,4g de ácido adípico dissolvidos em 90mL de DMF. Após dissolver, adicionou-se 7,5g de DCC e 1,4g de DMAP solubilizado em 10mL de DMF. As reações ocorreram à temperatura ambiente sob agitação. Após 48h, as soluções foram filtradas para remover subprodutos, precipitadas com HCl 1M, filtradas novamente e secas na estufa.

L1C com anidrido (2-Dodecen-1-il)succínico

-Utilizou-se 5g de lignina (L0 ou L1C), 2,7g de anidrido (2-Dodecen-1-il)succínico dissolvido

em 100mL de THF, e 0,5g de DMAP. As reações ocorreram sob agitação a 60°C. Após 3h, o THF foi evaporado, e o produto foi seco em estufa.

Resultados

Ambas as hidroxialquilações, com PO e PC, resultaram em produtos visualmente diferentes em relação ao material utilizado inicialmente, bem como as caracterizações realizadas indicaram diferenças na estrutura.

As reações com PMDA também apresentaram diferenças visuais do material utilizado inicialmente. Os produtos dessas reações apresentaram características mais flexíveis e puderam ser moldados sob pressão e aquecimento. Os resultados das análises de HPSEC e de TGA mostraram a presença significativa de contaminantes de baixa Massa Molar nos produtos das reações, indicando que o processo realizado necessita de melhorias. No entanto, as análises de HPSEC também indicaram a presença de frações de elevada Massa Molar, comparado com os derivados antes da reação com o PMDA. Esse aumento na Massa Molar sugere a eficácia do processo utilizando o PMDA.

As reações somente com os ácidos carboxílicos não apresentaram muitas diferenças físicas, e apesar das análises por TGA e HPSEC indicarem a presença de contaminantes, os resultados de FTIR indicaram alguma mudança.

A reação utilizando o ácido adípico com o DCC apresentou maiores diferenças visuais e táteis, e os resultados de FTIR também indicaram diferenças estruturais, e os resultados de HPSEC indicaram aumento das massas molares médias.

A reação com (2-Dodecen-1-il)succínico apresentou um produto com características visuais muito parecidas com os produtos das reações com PMDA, e os resultados de FTIR indicaram mudanças estruturais e os resultados de HPSEC indicaram aumento das massas molares médias.

Conclusões

Em resumo, as modificações da lignina com PO e PC resultaram em produtos visualmente diferentes do material original, com mudanças estruturais confirmadas por caracterizações. Reações com PMDA produziram materiais mais flexíveis e moldáveis, embora a presença de contaminantes de baixa massa molar indique necessidade de aprimoramento. No entanto, essas reações também mostraram aumento na massa molar, sugerindo eficácia. As reações com ácidos carboxílicos e DCC mostraram diferenças visuais e estruturais, com aumento das massas molares médias. A reação com (2-Dodecen-1-il)succínico apresentou resultados semelhantes aos do PMDA. Esses achados indicam que as modificações foram eficazes, mas o processo ainda precisa de ajustes.

Agradecimentos

A todos aqueles que contribuíram, de alguma forma, para a realização deste trabalho, em especial ao Profº Dr. Antônio Aprígio da Silva Curvelo, a USP e a CNPq.

Referências

- GOUVEIA, J. R., et al. Kraft lignin-containing polyurethane adhesives: the role of hydroxypropylation on thermomechanical properties, *The Journal of Adhesion*, 97:15, 1423-1439, 2021.
- KOBUSSEN, GREGORY A., et al. Multi-part composition having staged viscosity prior to hardening. 27 Junho 2019.
- GORDOBIL, O.; ROBLES, E.; EGUÉS, I.; LABIDI, J.. Liginin-ester derivatives as novel thermoplastic materials. *RSC Advances*, 2016.
- DUVAL, A.; BENALI, W.; AVÉROUS, L. Turning lignin into a recyclable bioresource: transesterification vitrimers from lignins modified with ethylene carbonate. *Green Chem.*, 2024,26, 8414-8427.