



OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE POLIÓIS DE LIGNINA ATRAVÉS DA LIQUEFAÇÃO

Pedro H. B. O. Nogueira¹, Vânia M. D. Pasa², Renata C.S.Araújo^{2*}

1 – Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, MG

2 – Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da UFMG, Belo Horizonte, MG

renatasa@ufmg.br

Resumo: Várias reações de liquefação de lignina foram conduzidas variando-se parâmetros como teor de solvente, catalisador e teor de lignina. O rendimento das reações foi determinado, encontrando-se valores acima de 80% para todas as reações. Observou-se que à medida que houve aumento do teor de lignina, o rendimento caiu. O teor de hidroxilas dos polióis liquefeitos foi determinado e observou-se uma variação entre 108 e 245 mg de KOH/g. Análises térmicas mostraram que o aumento de catalisador leva a uma redução da estabilidade térmica dos polióis. Observou-se que os polióis liquefeitos apresentaram grande variação de viscosidade e são materiais heterogêneos.

Palavras-chave: *Lignina, liquefação, biopolióis*

Study of lignin liquefaction reaction to obtain biopolyols

Abstract: Several reactions of lignin liquefaction were conducted varying parameters such as solvent content, catalyst and lignin content. The yield of the reactions was determined above 80% for all reactions. It was observed that as the lignin content increased, the yield fell. The hydroxyl content of the liquefied polyols was determined and a variation between 108 and 245 mg of KOH / g was observed. Thermal analyzes showed that the increase of the catalyst leads to a reduction in the thermal stability of the polyols. It was observed that the liquefied polyols presented great variation of viscosity and are heterogeneous materials.

Keywords: *Lignin, liquefaction, biopolyols.*

Introdução

A lignina é uma macromolécula que é parte constituinte de plantas, sendo fortemente investigada para ser usada como “building block” na síntese de bioresinas. Além de plantas, outras fontes de lignina são as indústrias de papel e celulose e biorefinarias. A lignina tem mostrado diversos usos como dispersante, emulsificante, aglutinante, adesivos e enchimentos [1, 2, 3].

A lignina possui uma estrutura macromolecular de fenilpropanos metoxilados que tornam a lignina um material de difícil solubilização e reatividade. Muitos trabalhos mostram a inserção da lignina em resinas fenólicas, epóxi e poliuretanos [4, 5, 6]. A lignina pode ser inserida com ou sem modificações químicas, mas estas vêm sendo realizadas visando uma melhor compatibilização com um sistema polimérico[7].

Um dos processos que vem sendo utilizado para melhorar a solubilidade e incorporação da lignina em polímeros é a liquefação. Muitos estudos já foram realizados [8, 9], mas como as fontes de lignina são diversas, é muito importante realizar a caracterização dos biopolióis de lignina liquefeita quando se pretende utiliza-los como precursores de polímeros.

Experimental

As reações de liquefação

As reações de liquefação da lignina foram realizadas a temperatura de 130°C por 1 hora (Fig. 1), sendo as condições mais comuns encontradas na literatura [8, 9]. Utilizou-se como solvente uma

mistura de glicerol e polietileno glicol - PEG 400 e como catalisador foi usado ácido sulfúrico. Os parâmetros temperatura e tempo de reação foram mantidos constantes e foram realizadas várias reações modificando-se a proporção de lignina em relação ao solvente, a proporção de PEG 400 e glicerol do solvente utilizado e também o percentual de catalisador.



Figura 1 – Montagem utilizada para a reação de liquefação.

Rendimento das reações de liquefação de lignina

O rendimento das reações de liquefação foi calculado baseando-se na quantidade de resíduo sólido gerada em cada reação, ou seja, do material que não foi liquefeito durante a reação. Cerca de 1 g do polioli liquefeito foi pesada e adicionado 20 mL de uma solução 80:20 v/v dioxano: água. A solução ficou sob agitação por 4 horas e filtrada posteriormente. O filtrado foi secado em estufa à vácuo por 12 horas e calculou-se:

$$\text{Teor de resíduo (\%)} = \frac{\text{Resíduo (g)} \times 100}{\text{Massa da matéria prima (g)}} \quad (1)$$

$$\text{Rendimento da liquefação (\%)} = 100 - \text{teor de resíduo (\%)} \quad (2)$$

Dosagem de Hidroxilas

A dosagem de hidroxilas foi realizada inicialmente conforme previsto na norma ASTM D4274-11 Polyurethane raw materials: Determination of hydroxyl numbers of polyols – Test method D – Imidazole catalyzed phthalic anhydride pressure bottle. No entanto, o erro na determinação do teor de hidroxilas foi muito grande, possivelmente devido à dificuldade na reação de acetilação ocorrer na mesma extensão. Então utilizou-se outra metodologia descrita na literatura [8]. Obtem-se um reagente ftálico misturando-se 150g de anidrido ftálico, 24,2g de imidazol e 1000g de 1,4dioxano. Adiciona-se 1g da amostra a 25 mL do reagente ftálico em dois balões e ao terceiro usa-se somente o reagente, sendo um branco. Submete-se esse sistema a uma temperatura de 110°C por 20min sob refluxo. Após o aquecimento e resfriamento, adiciona-se a cada balão 50 mL de 1,4 dioxano PA e 25 mL de água destilada. Ao término das adições dos reagentes, a mistura formada deve ser titulada com a solução padronizada de NaOH 1 mol/ L.

Análises termogravimétricas

As análises termogravimétricas foram realizadas em atmosfera dinâmica de nitrogênio nos equipamentos TGA Q50 no LEC – Laboratório de Combustíveis da UFMG. As curvas termogravimétricas foram obtidas em atmosfera dinâmica de N₂ a 100 mL/min, usando uma taxa de aquecimento de 10°C/min, na faixa de temperatura de 30 até 750°C.

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

As análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho dos polióis e dos poliuretanos foram realizadas no equipamento Bomem-Hartmann & Braun MB series no LEC – Laboratório de Combustíveis da UFMG. Utilizou-se o acessório com célula de diamante

Reologia

O comportamento reológico dos polióis liquefeitos sintetizados foi determinado no reômetro Haake. Rheostress 60 da Thermo Electron Corporation usando o sensor: PP35 a 25.00 °C, ± 0.10 °C.

Resultados e Discussão

Após a obtenção dos polióis liquefeitos de lignina foi realizada a determinação do teor de resíduos e rendimento da liquefação. A tabela 1 mostra os resultados da liquefação e, dos polióis sintetizados somente dois apresentaram rendimento de liquefação inferior a 90 %.

Destacam-se duas variações na tabela. Primeiramente a variação do teor de lignina. Observou-se que à medida que se aumentou o teor de lignina, a extensão da liquefação reduziu, produzindo mais sólidos. Isso pode ser justificado diante da maior adição de lignina, ocorrendo maior dificuldade de reação. No entanto, aumentando-se em 100% a massa de lignina e mantendo-se os outros parâmetros da reação com a amostra 3,0 / 2,0 / 0,1 ainda se obteve mais de 90% de rendimento da reação.

Segundo observou-se que com o aumento de catalisador houve redução significativa do teor de hidroxilas.

Para avaliar o efeito do glicerol na reação de liquefação foram realizadas duas formulações sem sua adição P7 e P8 e formulações aparentemente iguais, porém com um certo teor de glicerol no solvente P12 e P3. Neste caso o solvente de liquefação foi somente o PEG400. Não se observou redução de rendimento significativo na reação sem a presença do glicerol. No entanto o teor de hidroxila sem glicerol é muito menor, apresentando os valores mais baixos entre os polióis. Isso é esperado, pois o glicerol, por ser um triol, eleva bastante o teor de hidroxilas do polioli.

Os teores de hidroxila apresentaram valores entre 108 e 245 mg KOH/g, podendo levar a síntese de materiais rígidos e semirrígidos.

Tabela 1 – Formulações da reações de liquefação e valores obtidos na dosagem de hidroxilas e rendimento da reação

Proporção solvente / lignina/ catalisador	Nome da amostra	Dosagem de OH mg de KOH/g	Rendimento (%)
3,0 / 1,0 / 0,1	P1	164,90	96,10
3,0 / 1,5 / 0,1	P4	172,5	94,11
3,0 / 2,0 / 0,1	P5	159,9	91,48
3,0 / 2,5 / 0,1	P6	155,0	88,82
3,3 / 1,0 / 0,1	P7	118,7	90,44
3,3 / 1,0 / 0,3	P8	108,8	92,50
3,0 / 1,0 / 0,2	P10	219,4	90,88
3,0 / 1,0 / 0,3	P11	168,4	92,5
3,3 / 1,0 / 0,1	P12	244,5	87,63
3,3 / 1,0 / 0,2	P2	240,6	96,47
3,3 / 1,0 / 0,3	P3	158,3	94,33

As curvas TG dos polióis liquefeitos não apresentaram grandes diferenças na estabilidade térmica, somente as formulações com diferentes teores de catalisador mostraram modificação. À medida que o teor de catalisador aumentou, a estabilidade térmica reduziu, conforme mostra a figura 2.

Provavelmente, a adição de catalisador levou a uma maior fragmentação da lignina em moléculas menores e menos estáveis termicamente.

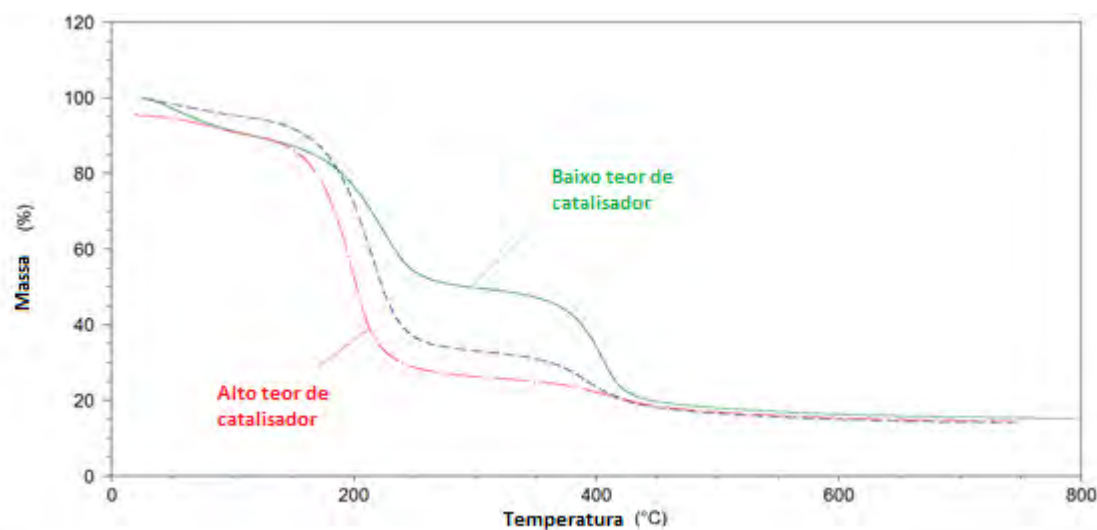


Figura 2 – Curvas TG dos polióis obtidos com diferentes teores de catalisador.

Os espectros de absorção de infravermelho dos polióis liquefeitos não apresentaram diferenças significativas entre si. Observou-se em todos os espectros absorções mais intensas referentes às ligações C-O de éter a 1100 cm^{-1} e O-H a 3450 cm^{-1} , esta foi a que apresentou maior variação devido à diferença do teor de hidroxilas de cada poliól (Fig. 3).

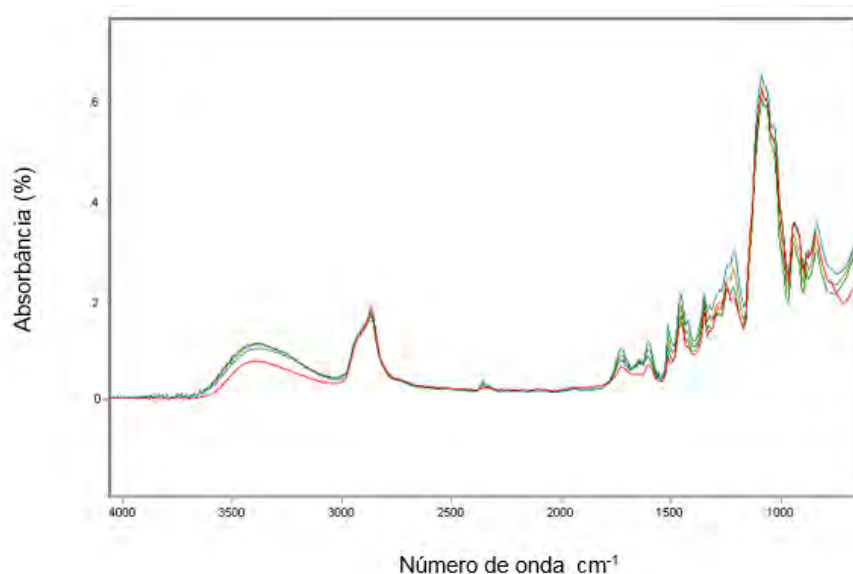


Figura 3 - Espectros de absorção de infravermelho para alguns polióis liquefeitos.

Os testes em regime estacionário são utilizados para determinação da viscosidade aparente, obtenção das curvas de escoamento e do comportamento do fluido. As análises reológicas dos polióis liquefeitos de lignina mostraram uma oscilação considerável nos valores das viscosidades durante o teste, demonstrando que os polióis liquefeitos que, macroscopicamente pareciam homogêneos, não estavam (Fig. 4). Quanto maior o teor de lignina na formulação dos polióis, maior o teor de sólidos (tabela 1), também foi maior a dispersão das medidas de viscosidade. Foi possível observar um grande aumento da viscosidade do biopoliol com o aumento do teor de lignina. A

viscosidade que inicialmente era de aproximadamente 1,3 Pa.s para o polioli P1 com teor de lignina 1,0 se eleva a 3,85 Pa.s para a formulação P4 com teor de 1,5 de lignina.

Nos fluidos pseudoplásticos a tensão de cisalhamento diminui com o aumento da taxa de deformação. Esse comportamento pode ser explicado pela modificação da estrutura de cadeias longas de moléculas com o aumento do gradiente de velocidade. Estas cadeias tendem a se alinhar paralelamente às linhas de corrente, diminuindo a resistência ao escoamento. O alinhamento de partículas ou moléculas permite que estas escorreguem umas sobre as outras de forma mais fácil, reduzindo assim a viscosidade aparente.

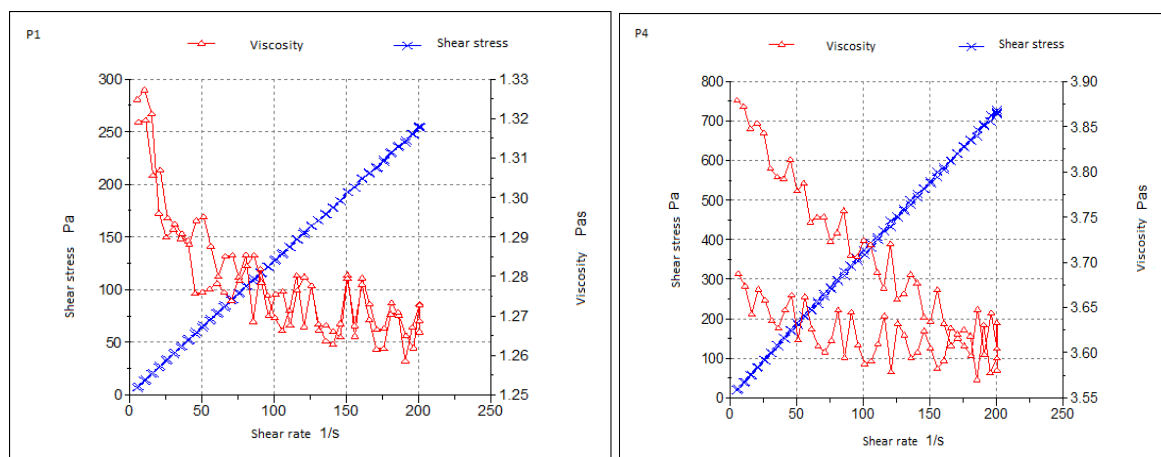


Figura 4 - Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento para P1 e P4.

Conclusões

A reação de liquefação da lignina apresentou valores de rendimento elevados (acima de 90%) para a maioria dos biopolióis obtidos. O teor de catalisador demonstrou grande redução na estabilidade térmica e no teor de hidroxilas dos biopolióis, sendo, portanto, o parâmetro mais influente dentre aqueles estudados. Com os biopolióis liquefeitos de lignina será possível realizar a síntese de polímeros semirrígidos e rígidos como poliuretanos e epóxi.

Agradecimentos

FAPEMIG - Fundação de apoio à pesquisa de Minas Gerais.

LEC - Laboratório de Combustíveis do Departamento de Química da UFMG

Referências Bibliográficas

1. G. Milczarek, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2010, 638, 178
2. X. Kong, Z. Xu, L. Guan, M. Di, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2014, 48, 75
3. P. Dongre, M. Driscoll, T. Amidon, B. Bujanovic, *Energies*, 2015, 8, 7897
4. A Tejado, C. Pena, J. Labidi, J. M. Echeverria, I. Mondragon, *Bioresource Technology*, 2007, 98, 1655.
5. N. E Mansouri, Q. Yuan, , F. Huang, *BioResources*, 2011, 6, 2492.
6. V. K.Thakur, M. K.Thakur, P.Raghavan, M. R Kessler, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2, 1072.
7. S. Laurichesse, L. Avérous, *Progress in Polymer Science*, 2014, 39, 1266.
8. E. M. Hassan, N. Shukry, *Industrial Crops and Products* , 2008, 27, 33
9. Y. Jin , R. Yanqiao, C. Xuemin, X. Cheng, C., L. Qiufeng ,*Bioresource technology*, 2011, 102, 3581