

PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DA OXIDAÇÃO DA LIGNINA EM MEIO ÁCIDO ACÉTICO

Rodrigo Neder Alvarenga¹, Adilson Roberto Gonçalves¹

1 - Departamento de Biotecnologia – BEBIQ - Faculdade de Engenharia Química de Lorena – Cx Postal 116
- CEP 12600-970 – Lorena – SP – Brasil – rodrigoneder@yahoo.com.br – adilson@debiq.faenquil.br -
<http://www.debiq.faenquil.br/adilson>

Resumo

A lignina é uma macromolécula natural formada por unidades p-propilfenólicas com substituintes metoxil no anel aromático. A lignina oxidada possui propriedades quelantes muito fortes, tornando-se de grande utilidade no tratamento de efluentes de indústrias de metais pesados. O objetivo é o planejamento experimental da oxidação da lignina do bagaço de cana, obtida por explosão a vapor. No planejamento estudam-se várias variáveis ao mesmo tempo, que são: quantidade de lignina, catalisador, aditivos, tempo e temperatura de reação, o contato prévio dos reagentes e fluxo de oxigênio. Os experimentos foram realizados em um balão de fundo redondo de 500 mL de três bocas, munido de um condensador, sob aquecimento em banho de óleo de silicone, com 200 mL de ácido acético glacial. Foi feita uma análise gravimétrica superficial da lignina oxidada. Conclui-se que para uma maior quantidade de lignina, a utilização de catalisador, aditivos, maior tempo, sem contato prévio, diminui a massa da lignina. Para uma menor quantidade de lignina, o uso de catalisador, em menor tempo, com contato prévio e sem fluxo de oxigênio, obtém-se uma maior massa. Conclui-se que o planejamento experimental é uma ferramenta em que se podem eliminar variáveis.

Abstract

Lignin is a natural macromolecule composed by p-propylphenolic units with methoxyl substitutes in the aromatic ring. The oxidated lignin has strong chelating properties, making it a very important material in the effluent treatment containing heavy metals. The objective of this work is the experimental design of the oxidation of sugarcane bagasse lignin extracted by steam explosion. A lot of variables are studied at the same time: quantity of lignin, catalyst, additives, reaction time and temperature, the previous contact of reagents and oxygen flux. The experiments were carried out in a round bottom flask, provided with a condenser, under a heating bath of silicon oil, with 200 mL glacial acetic acid. A gravimetric analysis of the oxidated lignin was done. In superficial analysis, for a high quantity of lignin, catalyst utilization, additives, in a longer time, without the previous contact, the lignin mass is decreased. For a low quantity of lignin, use of a catalyst, in less time, with previous contact and without oxygen flux, a larger mass is obtained. From this data it was concluded that the experimental design is a tool which can eliminate variables.

Palavras-chave: Planejamento Experimental, Oxidação, Lignina

Área do Conhecimento: III – Engenharias

INTRODUÇÃO

A lignina é um polímero tridimensional, constituído de unidades de fenilpropano associadas por ligações estáveis do tipo C-C, aril-éter e aril-aril (HIGUCHI, 1990; D'ARCE et al., 1985; FRANZIDIS e PORTEUS, 1981), e é uma macromolécula heterogênea natural, altamente complexa e ramificada. Depois da celulose ela é a macromolécula orgânica mais abundante dentro dos materiais lignocelulósicos. A lignina é utilizada quase integralmente na indústria de polpação como combustível devido ao seu alto poder calorífico de cerca de 30 kJ/g (LORA et al., 1997).

Entre as aplicações da lignina, incluem-se a obtenção de fertilizantes, estimuladores do crescimento de plantas, quelantes, derivados para fins medicinais, antioxidantes (GOLDSTEIN, 1981), combustíveis substituídos ao óleo diesel (SCHUCHARDT et al., 1993), adesivos (BENAR et al., 1995) entre outros.

Métodos de oxidação da lignina em meio ácido empregam principalmente o sistema Amoco, utilizado na auto-oxidação de alquilbenzenos, p-aldeídos e ácidos carboxílicos, catalisada por metais como cobalto e manganês (SHELDON e KOCHI, 1981). A reação se processa via transferência inicial de 1 elétron do substrato para o catalisador metálico e concomitante formação de um intermediário cátion radical.

A facilidade de transferência de um elétron está diretamente relacionada ao potencial de ionização dos hidrocarbonetos aromáticos, sendo que substituintes doadores de elétrons tais como metoxil abaixam o potencial de oxidação de ligninas dissolvidas em ácido acético (FENGEL e WEGENER, 1989). Os produtos esperados na oxidação da lignina são mostrados na figura abaixo.

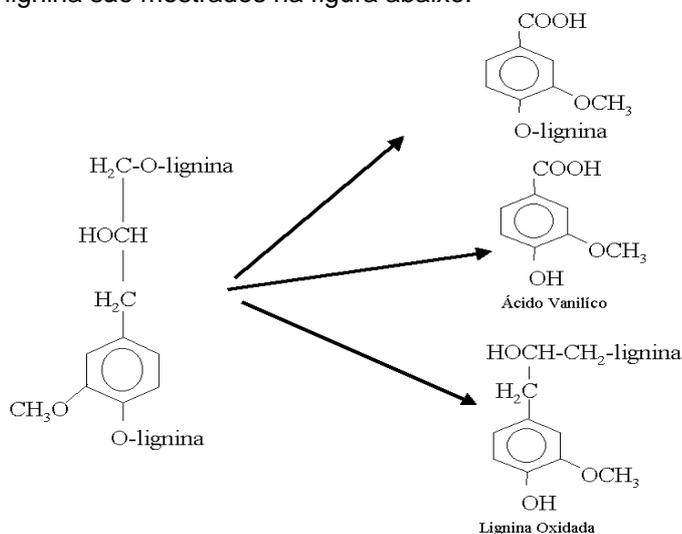


Figura 1 – Possíveis produtos da oxidação da lignina a partir de uma estrutura genérica

A lignina oxidada possui propriedades quelantes muito fortes, evidenciadas em outros trabalhos (COTRIM et al., 1995), devido a incorporação de grupos funcionais oxigenados. Isso torna a lignina oxidada de grande utilidade no tratamento de efluentes industriais.

O planejamento fatorial tem-se tornado uma ferramenta indispensável na química atual quando planejam-se experimentos com muitas variáveis e quando deseja-se estudar o efeito que cada variável exerce sobre o resultado final (BARROS NETO et al., 1995).

OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é o planejamento experimental da oxidação da lignina de bagaço de cana obtida por explosão a vapor em meio ácido acético para otimização da oxidação.

METODOLOGIA

1 – obtenção da lignina

A lignina utilizada foi a de bagaço de cana obtida por explosão a vapor, conforme descrita por (SILVA, 1995). A lignina foi extraída com NaOH e precipitada com HCl.

2 – oxidação da lignina em meio ácido acético

Será feito um planejamento experimental fracionário 2^{7-4} conforme mostra a tabela 1, a fim de se obter a otimização do processo de oxidação em sistema aberto de bancada.

Os experimentos de oxidação serão realizados em um balão de fundo redondo de 500 mL de três bocas, munido de um condensador de refluxo de bola, sob aquecimento em banho de óleo de silicone. Foram utilizados 200mL de ácido acético glacial. A quantidade de lignina, o uso de catalisadores e de aditivos, o tempo de reação, a temperatura de reação, o contato prévio dos reagentes, e o uso de fluxo de oxigênio, dependerá de cada reação. Os experimentos foram realizados em duplicata, e foi feito um sorteio da ordem de cada um deles. Antes das reações, a lignina ficou em estufa de 60°C por aproximadamente 2 horas. Os produtos foram armazenados em frascos escuros (para evitar fotodegradação).

Foi medido o volume de cada solução (produto), foram coletados 25 mL de cada (com pipeta volumétrica) e diluídos em 200 mL de água destilada para posterior filtração. Essas coletas e diluições foram feitas em triplicata.

Os papéis de filtro utilizados na filtração foram levados à estufa de 60°C por aproximadamente 12 horas, pesados e voltados à estufa por mais 2 horas e novamente pesados (este último procedimento foi repetido mais uma vez) a fim de se obter peso constante.

Tabela 1 – Planejamento Experimental Fracionário 2^{7-4} para os experimentos de oxidação

Variável	Nível (-)	Nível (+)
a) Quantidade de Lignina	0,5 g	2,0 g
b) Catalisador (Acetato de Cobalto Acetato, de Manganês e Ácido Bromídrico)	0	27 mmol de Co, 3 mmol de Mn e 1 mL de HBr
c) Aditivos (Anidrido Acético e Paraldeído)	0	10 mL de Anidrido e 10 mL de Paraldeído
d) Tempo de Reação	1 hora	5 horas
e) Temperatura da Reação	80°C	115°C
f) Contato Prévio dos Reagentes	0	18 horas
g) Fluxo de Oxigênio	0	60 mL/min

Ensaio	a	b	c	d	e	f	g
1	-	-	-	+	+	+	-
2	+	-	-	-	-	+	+
3	-	+	-	-	+	-	+
4	+	+	-	+	-	-	-
5	-	-	+	+	-	-	+
6	+	-	+	-	+	-	-
7	-	+	+	-	-	+	-
8	+	+	+	+	+	+	+

Após a filtração, o precipitado foi levado à estufa de 60°C, junto com o papel de filtro, para se fazer a análise gravimétrica (mesmo procedimento dos papéis de filtro), obtendo a massa de lignina oxidada.

Depois de pesado o precipitado, foi feita a raspagem e armazenamento do sólido para posterior análise no FTIR e do filtrado será feita análise no UV-visível.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A ordem para a realização dos experimentos foi a mostrada na tabela abaixo:

Tabela 2 – Sorteio dos experimentos

1) 4B	5) 7A	9) 2B	13) 6B
2) 1A	6) 6A	10) 4A	14) 8A
3) 2A	7) 3A	11) 5A	15) 3B
4) 7B	8) 5B	12) 8B	16) 1B

Foram realizados 9 experimentos cujos volumes totais recuperados após a reação foram:

$$V_{4B} = 190\text{mL}$$

$$V_{7B} = 218\text{mL}$$

$$V_{3A} = 186\text{mL}$$

$$V_{1A} = 180\text{mL}$$

$$V_{7A} = 215\text{mL}$$

$$V_{5B} = 210\text{mL}$$

$$V_{2A} = 183\text{mL}$$

$$V_{6A} = 214\text{mL}$$

$$V_{2B} = 195\text{mL}$$

A massa média dos papéis de filtro com a lignina foi subtraída da massa média dos papéis, obtendo assim as massas da lignina oxidada em cada experimento apresentadas a seguir. As determinações foram realizadas em triplicata.

Ensaio 4B

$m_1 = 0,158$ g
 $m_2 = 0,171$ g
 $m_3 = 0,169$ g
 $m_{\text{média}} = 0,166$ g
Desvio = 0,007

Ensaio 7B

$m_{10} = 0,061$ g
 $m_{11} = 0,059$ g
 $m_{12} = 0,061$ g
 $m_{\text{média}} = 0,060$ g
Desvio = 0,001

Ensaio 3A

$m_{19} = 0,058$ g
 $m_{20} = 0,052$ g
 $m_{21} = 0,054$ g
 $m_{\text{média}} = 0,055$ g
Desvio = 0,003

Ensaio 1A

$m_4 = 0,055$ g
 $m_5 = 0,053$ g
 $m_6 = 0,048$ g
 $m_{\text{média}} = 0,052$ g
Desvio = 0,003

Ensaio 7A

$m_{13} = 0,067$ g
 $m_{14} = 0,063$ g
 $m_{15} = 0,065$ g
 $m_{\text{média}} = 0,065$ g
Desvio = 0,002

Ensaio 5B

$m_{22} = 0,047$ g
 $m_{23} = 0,049$ g
 $m_{24} = 0,041$ g
 $m_{\text{média}} = 0,046$ g
Desvio = 0,004

Ensaio 2A

$m_7 = 0,19$ g
 $m_8 = 0,21$ g
 $m_9 = 0,21$ g
 $m_{\text{média}} = 0,20$ g
Desvio = 0,01

Ensaio 6A

$m_{16} = 0,193$ g
 $m_{17} = 0,204$ g
 $m_{18} = 0,193$ g
 $m_{\text{média}} = 0,197$ g
Desvio = 0,006

Ensaio 2B

$m_{25} = 0,211$ g
 $m_{26} = 0,208$ g
 $m_{27} = 0,208$ g
 $m_{\text{média}} = 0,209$ g
Desvio = 0,002

Os desvios foram baixos, permitindo uma melhor avaliação estatística desses resultados preliminares. Pode-se avaliar, superficialmente, através da análise gravimétrica da lignina oxidada, que quando se tem uma maior quantidade de lignina na reação, a utilização de catalisador, aditivos, um maior tempo de reação, sem um contato prévio e sem fluxo de oxigênio e na menor temperatura forneceram diminuição da massa, provavelmente aumentando a diluição da lignina oxidada. Quando se tem uma menor quantidade de lignina o uso de catalisador, menor tempo de reação, com contato prévio e sem fluxo de oxigênio contribuiu para uma maior massa de lignina. Ainda não há informações sobre as características dessa lignina, que serão avaliadas por espectroscopia no UV-visível e FTIR.

CONCLUSÃO

Conclui-se que através do planejamento experimental da reação variáveis que não interferem ou que prejudicam a oxidação podem ser eliminadas durante a realização desta pesquisa, após a avaliação das respostas adequadas. No caso, como foram obtidos apenas valores de massa, ainda não é possível eliminar as variáveis.

Agradecimento:

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq pelas bolsas e auxílios cedidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E., Planejamento e Otimização de Experimentos. Campinas, editora Unicamp, 1995, p. 9-19.
- BENAR, P., SCHUCHARDT, U., NIMZ, H. Phenol-Formaldehyde Resins containing Acetosolv and Formacell Lignins from Eucalyptus grandis, Resumos do Fourth Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignin and other Wood Components, Recife, p. 2, 1995.
- COTRIM, A. R., FERRAZ, A., SILVA, F. T. Chelating agents through oxidation of sugar cane bagasse lignin. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 5., Helsinki, 06-09 jun. 1995. Proceedings, v. 3, p. 313-318.

- D'ARCE, R. D., BOIN, C., MATTOS, W. R. S. Utilização de Resíduos Agroindustriais da Cana-de-Açúcar na Alimentação de Ruminantes. Piracicaba, Fundação de Estudos Agrários Luiz Queiróz – FEALQ, 1985.
- FENGEL, D., WEGENER, G. Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter, Berlin – New York, p.132-181.
- FRANZIDIS, J. P. & PORTEUS, A. Review of Recent Research on the Development of a Continuous Reactor D. L. & EMERT, G. H. (ed) Eules from Biomass and Wastes. Michigan, Ann Arbor Science, cap. 14, p.592, 1981.
- GOLDSTEIN, I. S. Organic chemicals from biomass. Boca Raton: CRC Press, 1981.
- HIGUCHI, T. Lignin biochemistry: biosynthesis and biodegradation. Wood Sci. Technol. v.24, pp 23-63, 1990.
- LORA, E. S., HAPP, J. F., CORTEZ, L. A. B. Caracterização e Disponibilidade da Biomassa in Tecnologias de Conversão Energética da Biomassa, L. A. B. CORTEZ e E. E. S. LORA (eds), EDUA/EFEI, p.5-37, 1997.
- SCHUCHARDT, U., RODRIGUES, J. A. R., CORTIM, A. R., COSTA, J. L. M. Liquefaction of hydrolytic eucalyptus lignin with formate in water, using batch and continuous flow reactors. BioresourceTechnology, New York, v. 44, p. 123-129, 1993.
- SHELDON, R. A. e KOCHI, J. K. Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds. Academic Press, New York , pp. 121-133, 315-328, 1981.
- SILVA, F. T. Obtenção de Insumos Químicos a partir do Aproveitamento Integral do Bagaço de Cana. Tese de Doutorado, Instituto de Química – UNICAMP, 1995.