

Modificação química da lignina kraft de eucalipto com tratamento térmico do licor negro

Êmilly Wakim de Almeida¹; Iara Fontes Demuner¹; Nicolle De Filippo Brumano¹;
Matheus Fernandes de Carvalho Reis¹; Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho¹;
Angélica de Cassia Oliveira Carneiro¹

1 Universidade Federal de Viçosa, Viçosa/MG, Brasil

Resumo: Técnicas para aumentar a reatividade e homogeneidade da lignina kraft de eucalipto são importantes para a fabricação de produtos à base de lignina. Este estudo avaliou o efeito do tratamento térmico do licor negro na composição química de lignina kraft. O licor negro foi tratado termicamente a temperaturas de 175, 200 e 225 °C em tempos de reação de 30, 90 e 150 min. As ligninas foram extraídas e caracterizadas por sua composição química e elemental e Py-CG-MS. O tratamento térmico promoveu desmetilação e desmetoxilação da lignina. Para o tratamento de 225 °C e 150 min, foi observado redução no conteúdo de lignina solúvel, oxigênio e hidrogênio, bem como aumento na lignina insolúvel e teor de carbono. Também houve redução na relação S/G e aumento no teor de catecol e metoxicatecol. Conclui-se que a lignina modificada termicamente é mais reativa e pode ser utilizada em aplicações de alto valor agregado.

Palavras-chave: Desmetilação, desmetoxilação, reatividade.

Chemical modification of eucalypt kraft lignin with thermal treatment of black liquor

Abstract: Techniques to increase the reactivity and homogeneity of eucalyptus kraft lignin are important for manufacturing lignin-based products. This study evaluated the effect of heat treatment of black liquor on the chemical composition of kraft lignin. The black liquor was heat treated at temperatures of 175, 200 and 225 °C in reaction times of 30, 90 and 150 min. Lignins were extracted and characterized by their chemical and elemental composition and Py-GC-MS. Heat treatment promoted demethylation and demethoxylation of lignin. For the treatment at 225 °C and 150 min, a reduction in the content of soluble lignin, oxygen and hydrogen was observed, as well as an increase in insoluble lignin and carbon content. There was also a reduction in the S/G ratio and an increase in catechol and methoxycatechol content. It is concluded that thermally modified lignin is more reactive and can be used in high added value applications.

Keywords: Demethylation, demethoxylation, reactivity.

1. INTRODUÇÃO

A polpação kraft é a tecnologia mais utilizada em todo o mundo para conversão de madeira ou biomassa lignocelulósica em celulosepolpa celulósica. Durante o processo, uma solução aquosa de sulfeto de sódio (Na₂S) e hidróxido de sódio (NaOH) a uma temperatura de 155 °C a 175 °C, é usada para degradar e solubilizar a macromolécula de lignina e separar as fibras. O licor residual gerado pelo processo

kraft é denominado licor negro e consiste em componentes orgânicos e inorgânicos resultantes das reações do processo.

Fragmentos de lignina e frações derivadas de carboidratos (principalmente hemiceluloses), degradados por reações catalisadas por álcalis, são os principais componentes da fração orgânica do licor negro (Demuner *et al.*, 2019). Atualmente, o licor negro é enviado para o ciclo de recuperação química para recuperar os reagentes inorgânicos utilizados na polpação e gerar vapor e energia para o processo.

Aproximadamente 50 milhões de toneladas de lignina são produzidas anualmente em todo o mundo, das quais 98% a 99% são incineradas para produzir energia no processo kraft, e 1 – 2% são lignosulfonatos gerados no processo sulfito (Mohan *et al.*, 2006; Norgren e Edlund, 2014). A maior parte do licor negro gerado no processo kraft, permanecerá sendo queimado para geração de energia e recuperação de reagentes do processo. No entanto, parte da lignina presente neste licor pode tornar-se um subproduto valioso.

A lignina kraft é um subproduto com potencial de agregação de valor no conceito de biorrefinaria das fábricas de celulose kraft (Thakur *et al.*, 2014; Kumar *et al.*, 2020). Isolar a lignina do licor negro é um passo importante na conversão de uma fábrica de celulose em uma biorrefinaria, aumentando assim a receita da fábrica e aumentando o valor da lignina através da fabricação de subprodutos (Zhu *et al.*, 2020).

No entanto, a lignina kraft requer modificações para aumentar sua reatividade e ser utilizada na fabricação de polímeros e síntese química. A lignina kraft de eucalipto é considerada menos reativa que a de pinus, devido à sua maior proporção de lignina siringil/guaiacil (S/G). As posições orto do anel aromático podem ser substituídas por um ou dois grupos metoxil ($-OCH_3$), e estes grupos podem interferir na reatividade dos grupos hidroxila fenólicos livres (Okamoto *et al.*, 1996; Hu *et al.*, 2011).

Modificações químicas controladas precisam ser desenvolvidas para aumentar a compatibilidade da lignina com os materiais existentes (Bertella e Luterbacher, 2020). A desmetoxilação e a desmetilação são modificações promissoras pois resultam na modificação de estruturas da lignina, com formação de grupos fenólicos livres para formar grupos catecol e metoxicatecol (Okamoto *et al.*, 1996; Hu *et al.*, 2011). Sendo assim, o tratamento térmico do licor negro antes da extração da lignina pode ser realizado para obter um nível significativo de desmetilação e desmetoxilação na lignina kraft (Wikberg *et al.*, 2017; Leppävuori *et al.*, 2017).

O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito do tratamento térmico no licor negro proveniente da polpação kraft de eucalipto. Além disso, destacar as possíveis modificações na estrutura química da lignina kraft de eucalipto.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Tratamento térmico do licor negro e extração da lignina kraft

Foi utilizado um licor negro proveniente do cozimento kraft da madeira de eucalipto, oriundo de uma fábrica de celulose e papel. O tratamento térmico do licor negro kraft de eucalipto foi realizado em digestor Parr, modelo 4848 M. Foram analisadas diferentes condições operacionais de processo, sendo três temperaturas (175, 200 e 225°C) e três tempos de reação (30, 90, 150 min), que foram realizados em duplicata. Também foi determinado o rendimento do tratamento medindo-se o volume inicial (licor negro) e o volume final (licor tratado termicamente) resultantes do processo.

A lignina kraft foi extraída de licor negro original e licores tratados termicamente de acordo com a metodologia adaptada de Lin (1992). Os licores foram aquecidos em banho-maria sob agitação rápida e acidificação cuidadosa com ácido sulfúrico a 20% (em peso) até pH 2,0. O licor acidificado foi filtrado através de papel de filtro Whatman No. 4. Após sucessivas lavagens com água quente em pH 2,0, a lignina foi seca a 40 °C.

2.2 Caracterização das ligninas extraídas

Para caracterização da composição química das ligninas kraft extraída dos licores, a lignina total foi medida pela soma de lignina solúvel e insolúvel em ácido, que foram determinadas de acordo com as normas TAPPI UM 250 e TAPPI T 222 om-02, respectivamente.

A composição de açúcar, cinzas e metais foram medidos de acordo com as normas SCAN-CM 71:09, TAPPI T211 om-02, TAPPI T266 om-02, respectivamente.

A análise elementar foi realizada utilizando equipamento LECO modelo CHNS-O. As porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre foram determinadas no módulo TruSpec CHNS Micro e a porcentagem de oxigênio no módulo TruSpec Oxygen Add-On.

A pirólise acoplada a cromatografia gasosa e espectrometria de massa (Py-GC/MS), foi realizada em um pirolisador de microforno conectado a um aparelho GC-MS (Shimadzu, modelo QP2020), utilizando uma coluna capilar Ultra-ALLOY®. Os compostos liberados foram identificados comparando seus espectros de massa com a biblioteca espectral GC-MS (Willey e NIST), com dados da literatura (Barbosa *et al.*, 2014; Silva *et al.*, 2020). A razão S/G da lignina foi calculada dividindo a soma da porcentagem de área da lignina do tipo siringil (S) pela soma da porcentagem da área da lignina do tipo guaiacil (G).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As ligninas extraídas do licor negro de eucalipto original (referência) e dos licores tratados termicamente foram caracterizados quanto ao teor de lignina (solúvel, insolúvel e total), açúcares e cinzas (Tabela 1).

Tabela 1. Caracterização da lignina kraft extraída quanto ao teor de lignina (solúvel, insolúvel e total), açúcares e cinzas.

Temperatura e tempo	Constituintes					
	Lignina solúvel	Lignina insolúvel	Lignina Total	Carboidratos	Cinzas	
Referência	5,64	91,3	96,94	0,88	2,06	
175 °C	30'	5,84	90,51	96,35	1,32	2,17
	60'	6,14	91,02	97,16	1,07	1,71
	150'	6,02	91,32	97,34	0,94	1,50
200 °C	30'	6,07	91,15	97,22	0,80	1,96
	60'	5,97	91,41	97,38	0,80	1,56
	150'	5,16	92,40	97,56	0,69	1,42
225 °C	30'	2,89	95,17	97,24	0,54	1,87
	60'	2,01	96,03	98,04	0,55	1,34
	150'	1,63	96,63	98,26	0,40	1,15

Os tratamentos a 200 e 225 °C apresentaram aumento no valor de lignina total, chegando a 98,26%, e redução nos valores de carboidratos e cinzas, devido à degradação que ocorre durante o tratamento térmico. O tratamento térmico mais drástico (225 °C e 150 min) apresentou menor teor de lignina solúvel (1,63%) e maior teor de lignina insolúvel (96,63%).

De acordo com Yasuda *et al.* (2001), produtos de degradação de baixo peso molecular e derivados hidrofílicos da lignina formam a fração solúvel da lignina. Como o tratamento térmico promoveu o aumento das unidades G, pela disponibilidade da posição C-5 do anel aromático. Com isso, tem-se a formação de ligações mais fortes

(C-C) e mais condensadas, resultando em baixa clivagem e degradação durante a hidrólise ácida (Sjöström, 1993).

A análise elementar das ligninas extraídas tanto do licor negro original quanto dos licores tratados termicamente é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Composição elementar e poder calorífico das ligninas kraft extraídas.

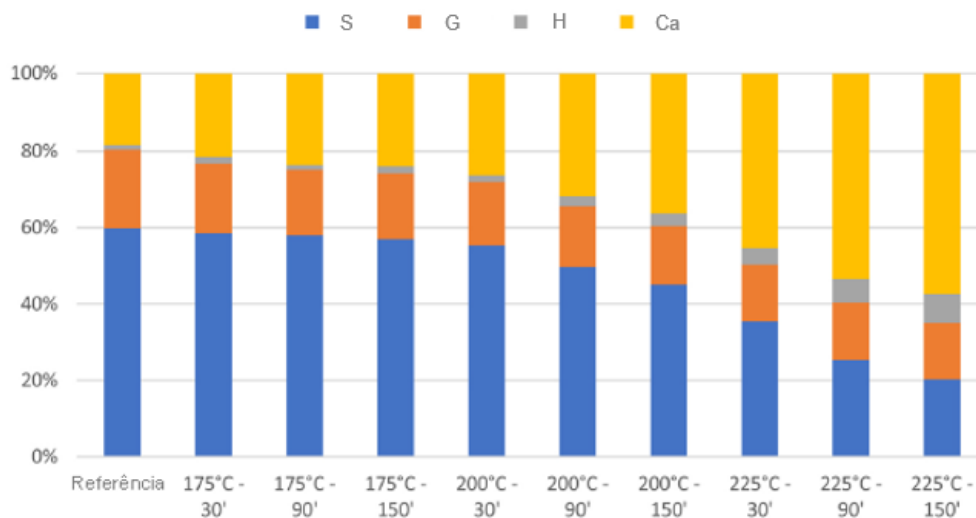
Temperatura e tempo	Composição elementar (%)				
	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Oxigênio	Enxofre
Referência	63,52	5,68	0,12	27,63	3,01
175 °C	30'	64,03	5,66	0,14	28,12
	60'	64,20	5,85	0,14	27,67
	150'	65,36	5,61	0,09	27,01
200 °C	30'	65,13	5,81	0,11	27,06
	60'	66,30	5,63	0,11	26,07
	150'	66,39	5,32	0,11	26,22
225 °C	30'	67,14	5,28	0,17	25,75
	60'	69,43	5,07	0,13	24,21
	150'	70,73	4,94	0,13	23,02

O teor de nitrogênio encontrado nas ligninas isoladas variou entre 0,09 e 0,17%. A variação no teor de enxofre foi de 1,06 – 3,01%. De acordo com Doherty et al. (2011), a lignina kraft possui uma porcentagem de enxofre entre 1 e 3%, presentes como grupos tiol alifáticos.

Houve um aumento no teor de carbono e uma redução nos teores de hidrogênio, oxigênio e enxofre com o aumento da temperatura e tempo de reação. Esse resultado indica que o tratamento térmico promoveu a desmetilação (clivagem de grupos $-CH_3$) e desmetoxilação (clivagem dos grupos $-OCH_3$) da lignina kraft de eucalipto, diminuindo a conteúdo de hidrogênio e oxigênio e, proporcionalmente, aumentando o conteúdo de carbono. Wikberg et al. (2017) também observaram uma desmetilação significativa e desmetoxilação em lignina kraft de madeira de eucalipto após tratamento térmico de licor negro antes da extração da lignina.

Na análise de pirólise acoplada a cromatografia gasosa e espectrometria de massa, os compostos fenólicos identificados foram classificados em quatro categorias: fenol (H), catecol (Ca), guaiacil (G) e siringil (S), conforme a Figura 1.

Figura 1. Efeito do tratamento térmico nas porcentagens de compostos fenólicos



A proporção de lignina com ausência de grupos metoxílicos (tipo H) aumentou com o aumento da temperatura e do tempo de reação. Esta tendência mostra que a desmetoxilação da lignina kraft de eucalipto ocorreu durante o processo térmico tratamento. No tratamento realizado nas condições mais drásticas (225 °C e 150 min), houve aumento significativo na lignina do tipo H (495%) e na lignina do tipo catecol modificada (214%) e redução na lignina tipo S (66%) e na lignina tipo G (28%), mostrando que a desmetilação e desmetoxilação ocorreram durante o tratamento térmico.

Os valores da relação S/G da lignina variaram de 1,38 a 3,38. Não houve variação significativa entre os valores de S/G da referência e dos tratamentos de 175 e 200 °C. No entanto, foi observada uma redução de 53% na relação S/G do tratamento de referência (relação S/G da lignina: 2,92) em comparação com o tratamento de 225 °C e 150 min (relação S/G da lignina: 1,38).

4. CONCLUSÃO

- O tratamento térmico promoveu a desmetilação e desmetoxilação da lignina kraft de eucalipto. Observou-se redução nos teores de lignina solúvel, oxigênio e hidrogênio e aumento nos teores de lignina insolúvel e carbono.
- Houve uma redução de 53% na relação S/G e aumento significativo na lignina tipo H (495%) e lignina do tipo catecol modificada (214%) no tratamento de 225 °C e 150 min.

- A lignina kraft modificada é mais reativa devido a mudanças em sua composição química e pode ser utilizada na produção de produtos à base de lignina de alto valor agregado.

5. AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa (UFV), ao Departamento de Engenharia Florestal (DEF), ao Laboratório de Painéis e Energia da Madeira (LAPEM), à Fundação de Amparo à pesquisas de Minas Gerais (FAPEMIG), à Sociedade de Investigações Florestais (SIF), à Fundação de Coordenadora de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES) ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico Tecnológico (CNPq), à Empresa Brasileira de Pesquisa e Inovação (EMBRAPPI) e à Fundação Arthur Bernardes (FUNARBE) pelo apoio e contribuições.

6. REFERÊNCIAS

DEMUNER, I.F.; COLODETTE J.L.; DEMUNER A.J.; JARDIM, C.M. Biorefinery review: wide-reaching products through kraft lignina. **BioResources**. v.14. p.7543–7581, 2019.

MOHAN, D.; PITTMAN JR., C.U.; STEELE, P.H. Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on kraft lignin—a biosorbent. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.297, n.2, 2006.

NORGREN, M.; EDLUND, H. Lignin: Recent advances and emerging applications. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**. v.19, n.5, p.409–416, 2014.

THAKUR, V.K.; THAKUR, M.K.; RAGHAVAN, P.; KESSLER, M.R. Progress in green Polymer composites from lignin for multifunctional applications: a review. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**. V.2, n.5, p.1072–1092. 2014.

KUMAR, A.; KUMAR, J.; BHASKAR, T. Utilization of lignin: a sustainable and ecofriendly approach. **Journal of the Energy Institute**. v.93. p.235–271, 2020.

ZHU, W.; WESTMAN, G.; THELIANDER, H. Investigation and characterization of lignina precipitation in the LignoBoost process. **Journal of Wood Chemistry and Technology**. v.34, n.2, p.77–97, 2014.

OKAMOTO, T.; TAKEDA, H.; FUNABIKI, T.; TAKATANI, M.; HAMADA, R. Fundamental studies on the development of lignin-based adhesives, I. Catalytic demethylation of anisole with molecular oxygen. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**. v.58, p. 237–242, 1996.

HU, L.; PAN, H., ZHOU, Y.; ZHANG, M. Methods to improve lignin's reactivity as a phenol substitute and as replacement for other phenolic compounds: a brief review. **BioResources**. v.6, n.3, p. 3515 – 3525, 2011.

BERTELLA, S.; LUTERBACHER, J.S. Lignin functionalization for the production of novel materials, **Trends in Chemistry**. v.2, n.5, p.440-453, 2020.

WIKBERG, H., LEPPÄVUORI, J.; OHRA-AHO, T.; LIITIÄ, T. CatLignin – reactive lignin for phenol replacement in resins, in: **Proceedings of Nordic Wood Biorefinery Conference**, Stockholm, Sweden, 2017, pp. 94–97.

LEPPÄVUORI, J.; WIKBERG, H.; OHRA-AHO, T.; KANERVA, H.; LIITIÄ, T. CatLignin–Reactive lignin for wood adhesives, in: Proceedings of 19th International Symposium on Wood, Fibre and Pulping Chemistry, Porto Seguro, 2017, pp. 137–141.

S.Y. LIN, Commercial spent pulping liquors, in: C.W. Dence, S.Y. Lin (Eds.), **Methods in Lignin Chemistry**, Springer-Verlag, Berlin, 1992, pp. 75–80.

Technical Association of the Pulp and Paper Industry – TAPPI. **Standard UM 250**: Acid-soluble Lignin in Wood and Pulp, TAPPI Standard Method, Atlanta, 2000.

Technical Association of the Pulp and Paper Industry – TAPPI. **Standard T 222 om-02**: Acid Insoluble Lignin in Wood and Pulp, TAPPI Standard Method, Atlanta, 2002.

Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee. **SCAN-CM 71:09**: Pulp Carbohydrate Composition, Scan Test Methods, Stockholm, 1993.

Technical Association of the Pulp and Paper Industry – TAPPI. **Standard T211 om-02**: Ash in Wood, Pulp, Paper and Paperboard, TAPPI Standard Method, Atlanta, 2002.

Technical Association of the Pulp and Paper Industry – TAPPI. **Standard T 266 om-02**: Determination of Sodium, Calcium, Copper, Iron and Manganese in Pulp and Paper by Atomic Absorption Spectroscopy, TAPPI Standard Method, Atlanta, 2006.

BARBOSA, L.C.A.; MALTHA, C.R.A.; SILVA, V.L.; COLODETTE J.L. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PI-CG/EM). **Química Nova**, v.31, n.8, 2008.

SILVA, S.H.F.; GORDOBIL, O.; LABIDI, J. Organic acids as a greener alternative for the precipitation of hardwood kraft lignins from the industrial black liquor. **International Journal of Biological Macromolecules**. v.142, p. 583–591, 2020.

YASUDA, S.; FUKUSHIMA, K.; KAKEHI, A. Formation and chemical structures of acid-soluble lignin I: sulfuric acid treatment time and acid-soluble lignin content of hardwood. **Journal of Wood Science**. v.47, p. 69–72. 2001.

SJÖSTRÖM, E. Wood Chemistry: Fundamentals and Applications. **Academic Press Inc.**, San Diego, 1993.

Doherty, W.O.S.; Mousavioun, P.; Fellows, C.M. Value-adding to cellulosic ethanol: lignin polymers. **Industrial Crops and Products**. v.33, n.2, p.259–276, 2011.