

PROCESSO DE EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DA LIGNINA KRAFT

Francisco P.A. Júnior *¹, Bárbara Jaqueline Alves Rocha ¹ Tatiana B. R. Nery²,

¹ Bolsistas de Iniciação Científica da Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC
² Orientador de Iniciação Científica da Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC
francisco_junior.pereira@hotmail.com/

RESUMO

A lignina por muitos anos tem sido utilizada como combustível para a geração de energia na indústria da celulose. No entanto com o aumento da capacidade produtiva há excedentes de lignina que pode ser aproveitada na obtenção de outros materiais ou como aditivos poliméricos. As ligninas mais comumente utilizadas e aproveitadas para síntese de subprodutos são as ligninas isoladas dos processos de produção de polpa celulósica como o Kraft. O objetivo geral deste trabalho foi realizar a extração e caracterização de lignina para uma possível utilização como aditivos poliméricos.

Palavras-chave: *lignina, extração, kraft, polímeros.*

1. INTRODUÇÃO

A lignina é o segundo polímero mais abundante na natureza (15 - 36% da massa seca da madeira) sendo uma macromolécula quimicamente complexa formada por unidades fenilpropânicas ligadas entre si por vários tipos de ligações, como por exemplo, ligações éter e carbono-carbono, tendo diversos grupos funcionais (Figura 1).

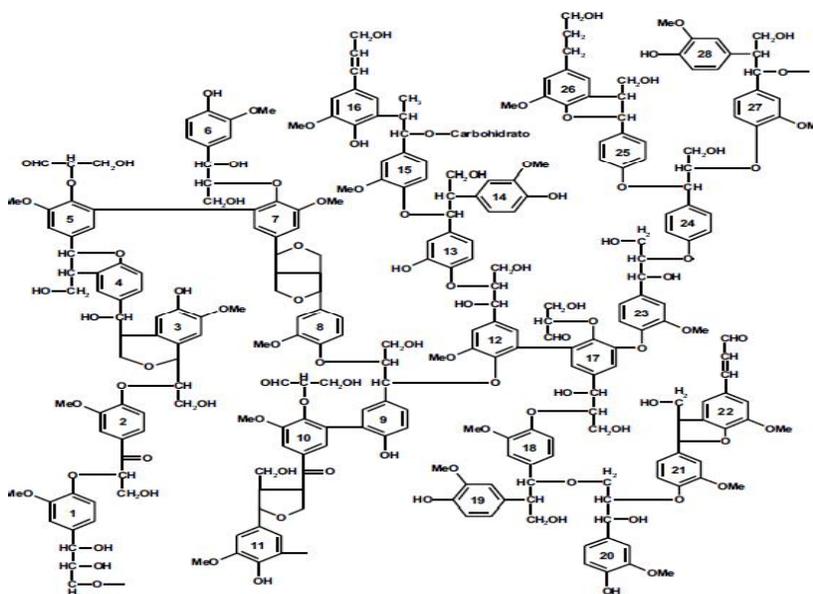


Figura 1 - Modelo estrutural da Lignina Kraft



A sua estrutura depende da espécie e idade da madeira, do tipo de solo do qual a madeira é proveniente, das condições de processamento, do método de extração entre outros¹. É um polímero de fácil obtenção e relativamente barato, sendo obtido comercialmente como subproduto da indústria de papel, na forma de sulfonato de lignina².

Os métodos de isolamento da lignina, descritos na literatura, de um modo geral, podem ser divididos entre aqueles que são baseados na hidrólise ou solubilização da celulose e hemicelulose por reagentes químicos, resultando na lignina como material insolúvel e aqueles baseados na dissolução ou remoção da lignina e subsequente tratamento da solução resultante, de onde o produto pode ser recuperado.

A polpação alcalina é o método extensamente mais usado e tem duas variações, que são conhecidos por processo kraft e processo básico ou soda. O hidróxido de sódio é o principal reagente em ambos os casos, sendo que o processo kraft tem o sulfito de sódio como componente adicional³.

A lignina, no cenário mundial industrial, vem sendo usada quase que exclusivamente como fonte de energia a partir de sua queima. No entanto, muitos esforços têm sido realizados com o objetivo de se utilizar a lignina como material para indústrias químicas⁴. Como consequência, a lignina e seus derivados têm sido usados na produção de resinas fenólicas; adesivos; estabilizante para plásticos e borrachas; compatibilizante em compósitos; agente de superfície ativa e precursor para carvão ativado e adsorvente⁸. Vem também sendo usada como dispersante em herbicidas, argilas e pigmentos e como aditivo para concreto^{6,7}.

2. METODOLOGIA

A separação da lignina presente no licor negro se dá por precipitação através de centrifugação. Foi utilizado o método de precipitação da lignina proposto por Kim et. al., por ser o método mais citados em artigos que realizam extração de lignina. Segundo a literatura, este método é o mais eficiente alcançando rendimento de 75 a 85% da massa de lignina presente no licor.

O licor negro utilizado neste trabalho foi doado pela VERACEL CELULOSE S.A., localizada no extremo Sul da Bahia. Atualmente a VERACEL utiliza todo o licor negro para gerar energia através da queima em caldeira. O método proposto por Kim et al. consiste nas seguintes etapas:

- a. Filtração à vácuo do licor negro para a retirada de impurezas grosseiras e materiais fibrosos. Para facilitar a filtração faz-se necessário a dissolução do licor em água, na proporção de 5 mL do licor negro em 500mL de água;
- b. Acidificação do filtrado com solução de ácido sulfúrico 1N até se atingir um pH próximo de 2;
- c. Separação através de centrifugação. Centrifuga-se o licor durante 15 minutos, a 3000 rpm
- d. Purificação da lignina obtida através do processo de lavagem com solução de hidróxido de sódio 1N e água deionizada;
- e. Secagem da lignina. Embora recomenda-se o uso de um liofilizador, a lignina obtida foi seca em estufa a vácuo em temperatura de 40C° por 1 hora.

As amostras de ligninas foram quantificadas pela massa seca e analisadas termicamente através do TGA e DSC. Estas análises foram realizadas em parceria com a UFBA.

A termogravimetria (TG) é uma técnica termoanalítica na qual a variação de massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura (T) ou tempo (t),

enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. As medidas são realizadas numa determinada atmosfera, geralmente gás nitrogênio (para condição de atmosfera inerte), ou em ar ou gás oxigênio (para uma atmosfera oxidante), onde a massa da amostra é monitorada por uma termobalança eletrônica altamente sensível ⁵. É utilizada para caracterizar a decomposição e estabilidade térmica dos materiais, bem como para examinar as cinéticas dos processos físico-químicos que ocorrem na amostra.

DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) é a técnica pela qual se mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, termicamente inerte, em função da temperatura a uma programação controlada de temperatura. A palavra “diferencial” enfatiza as medidas que envolvem tanto a própria substância como o material de referência (termicamente estável).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A diluição do licor facilita o processo de filtração, esta etapa inicial permite a retirada de eventuais resíduos sólidos oriundos do processo. O licor utilizado neste experimento não apresentou sólidos retidos na membrana filtrante.

O pH do licor kraft diluído é de aproximadamente 10,5. Para trazer este valor a um pH próximo de 2 foi utilizado um valor médio de 30 mL de ácido para 5 mL de licor diluído em 500mL de água (Figura 2 (a)). Pode se observar que após a acidificação do licor já ocorre uma rápida precipitação da lignina (Figura 2 (b)).

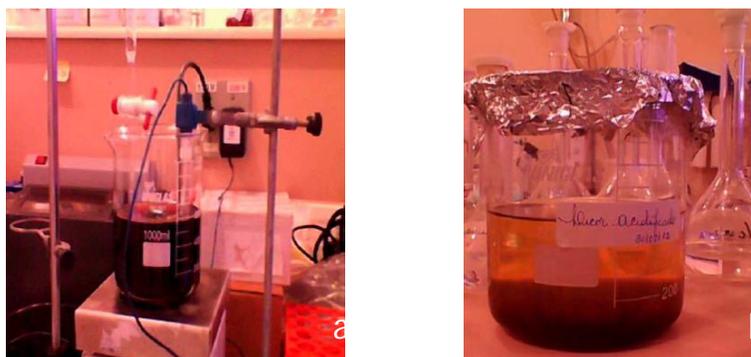


Figura 2. Ilustração da titulação do licor negro com ácido sulfúrico 1N (a); e Decantação rápida da massa de lignina precipitada (b).

A centrifugação foi realizada 3000 rpm e 4600 rpm, a primeira rotação foi mais eficiente e precipitou maior massa de lignina (Figura 3)



Figura 3 - Massa de lignina após centrifugação.

A lignina precipitada foi seca em estufa a 40°C por aproximadamente 1h (Figura 4). O valor médio de lignina extraída foi de 3g para cada 5ml do licor negro. Após seca a lignina foi triturada e armazenada em ambiente seco. As amostras foram encaminhadas para análises de TG e DSC.



Figuras 4 - Torta de Lignina após 1h na estufa a 40°C

Aproximadamente 6mg da amostra seca de lignina foi utilizada para análise de TG e DSC. A análise de TG da lignina obtida do licor kraft, apresentada na Figura 5, apresentou uma perda de massa devido a evaporação de água e de outras substâncias de baixa massa molar, quando submetido a uma temperatura inferior a 100°C. Após 200°C, temos o início da reação de pirólise da lignina. A 1000°C, a amostra mantém aproximadamente 5% de sua massa residual.

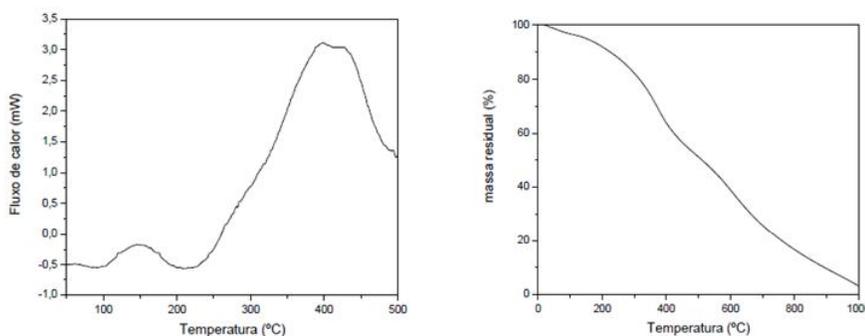


Figura 5 - Análise TG e Curva de DSC da lignina extraída do licor kraft, taxa de aquecimento 10°C/min, fluxo de N₂ de 20 mL/min.

A curva DSC da lignina extraída do licor kraft pode ser observada na Figura 5. Um pico endotérmico ocorre entre 0 e 100°C, este pico pode estar relacionado com a perda de água adsorvida na amostra. Entre 350 e 450°C temos picos endotérmicos sobrepostos, relativos a processos ocorridos na reação de pirólise da lignina.

4. CONCLUSÃO

O rendimento apresentado na extração da lignina foi satisfatório, aproximadamente 60% do licor negro, o que indica que este subproduto da indústria de celulose é rico em lignina e que pode ser melhor aproveitado para fins mais nobres do que a queima em caldeira. As curvas TGA mostram que a lignina apresenta boa estabilidade térmica na



forma pura. As análises de TG e DSC devem ser repetidas para blendas com outros polímeros para que possa ser avaliada a relação fotoprotetora da lignina, além da compatibilidade polimérica.

REFERÊNCIAS

1. H. F. Dos Santos Quim. Nova. 2001, 24, 480-490.
2. F. Ysambertt, N. Delgado, T. González, B. Bravo, G. Chávez, N. Márquez; M. Infante. Ciência. 2009, 17, n3.
3. Kongkyu Kim, Marquita k. Hill, Arhur L Fricke. Tappi J. 1987, 70, n12, 112-116.
4. L. M Sandra em Anais do 19º CBECiMat, São Paulo. 2010.
5. M. F. Silva. MsC Thesis. Maringá. 2009.
6. Mishra, S. B.; mishra, A. K.; kaushik, N. K.; khan, M. A. J Mater Process Technol. 2007, 183, 273-276.
7. Suhas, P. J. M. C.; Carrott, M. M. L. R., Bioresour Technol. 2007, 98, 2301- 2312.
8. Wu, R.; Li, W.; Wang, X.; Bian, X.; Wang, Y., Bioresour Technol, in press. 2008, 100, 2569-74