

Nova modificação química de lignina extraída de bagaço de cana de açúcar

Rafael B. R. D. S. Taques (IC)¹, Rossimiriam P. Freitas(PQ).¹

Rafaeltaque@gmail.com

¹ Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

RESUMO

A lignina, biopolímero abundante no bagaço de cana-de-açúcar, confere rigidez e proteção à planta original, mas seu alto teor limita por exemplo, a produção de etanol de segunda geração a partir desta biomassa. Assim, sua remoção apresenta inúmeras vantagens, uma vez que agrega valor aos resíduos nacionais abundantes e promove mais sustentabilidade em biorrefinarias. Neste estudo, a lignina foi extraída do bagaço de cana por processo alcalino com hidróxido de sódio e caracterizada por FTIR e RMN. Em seguida, passou por modificação via reação de eterificação com linker de cadeia longa, via mecanismo S_N2. O linker foi sintetizado a partir de tetraetilenoglicol, que foi mesilado, gerando assim bons grupos abandonadores. Após a reação de eterificação, o novo material obtido a partir da lignina apresentou novas propriedades e será utilizado em estudos para preparação de filmes protetores, revestimentos e matrizes poliméricas.

Palavras-chave: bagaço de cana, lignina, eterificação, tetraetilenoglicol

Introdução

A lignina, componente estrutural do bagaço de cana-de-açúcar, representa cerca de 15-30% da biomassa lignocelulósica (1). Embora seja um desafio na produção de etanol 2G (2), sua estrutura aromática e grupos funcionais reativos a tornam matéria-prima valiosa para materiais sustentáveis (3). No Brasil, onde a produção anual de bagaço ultrapassa 150 milhões de toneladas (4), sua valorização alinha-se aos princípios da economia circular.

As principais aplicações da lignina incluem: (i) biopolímeros, com aumento de 30% no módulo elástico (5); (ii) adesivos verdes, substituindo até 50% do fenol em resinas (6); (iii) carvões ativados com área superficial >1000 m²/g para armazenamento de energia(7); e (iv) revestimentos anticorrosivos com eficiência >90% (7). Dessa forma, este trabalho tem como objetivo investigar a extração, caracterização e modificação da lignina presente no bagaço de cana-de-açúcar.

Os principais monômeros da Lignina no Bagaço

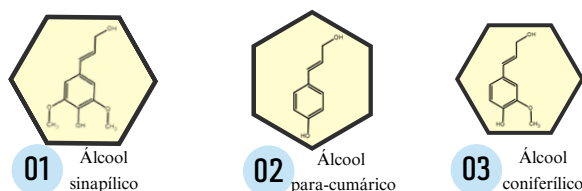


Figura 1. Monômeros fenólicos presentes na lignina

Experimental

Extração da Lignina

Primeiramente, o bagaço de cana-de-açúcar foi triturado e, em seguida, submetido a uma lavagem a quente para remover hemicelulose e açúcares residuais. Para o processo de extração e deslignificação, o material foi tratado com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 10% m/m, sendo a mistura mantida a 100 °C por 1h30min. Após a reação, a mistura foi filtrada a vácuo, separando-se a fase sólida (rica em celulose) da fase líquida (contendo lignina). A lignina foi então precipitada pela adição de ácido sulfúrico concentrado até o pH chegar em 4, com o sistema mantido em banho de gelo. O material precipitado foi filtrado novamente e armazenado em dessecador à temperatura ambiente por uma semana para secagem.

Preparação do linker

O linker utilizado foi o tetraetilenoglicol dimesilado. Para sua preparação, solubilizou-se o tetraetilenoglicol em diclorometano (DCM) e adicionou-se cloreto de mesila (MsCl), seguido de adição lenta (gotejamento) de trietilamina (TEA). A reação foi mantida sob agitação por 24 horas à temperatura ambiente, resultando na formação do bis-metanosulfonato de tetraetilenoglicol, caracterizado por RMN de ¹³C e de ¹H.

Síntese do novo material

A lignina extraída foi solubilizada em DMSO e tratada com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH 0,05 M). Em seguida, o linker mesilado foi adicionado lentamente (por gotejamento), e a reação foi conduzida por 24 horas a 60 °C.



Resultados e Discussão

Extração da lignina.

A lignina foi isolada do bagaço de cana-de-açúcar e caracterizada por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e ressonância magnética nuclear (RMN). O processo de extração, otimizado para maximizar o rendimento e a pureza, permitiu a obtenção de 2,576 g de lignina a partir de 12,500 g de bagaço, representando 20,6% de extração em relação à massa total do bagaço. A quantificação pelo método de Klason revelou que o bagaço contém aproximadamente 25% de lignina. Logo, o rendimento de extração foi de 82,4% da quantidade total de lignina presente no bagaço. Esse resultado atesta a eficiência do método de extração empregado.

Reação de modificação.

A lignina extraída foi submetida à reação de eterificação utilizando bis-metanossulfonato de tetraetilenoglicol como agente de funcionalização. Durante a otimização do processo, identificou-se como principal desafio a baixa solubilidade da lignina em solventes orgânicos convencionais. Após avaliação sistemática, verificou-se que o dimetilsulfóxido (DMSO) apresentou a melhor eficiência de solubilização, permitindo a homogeneização do sistema reacional.

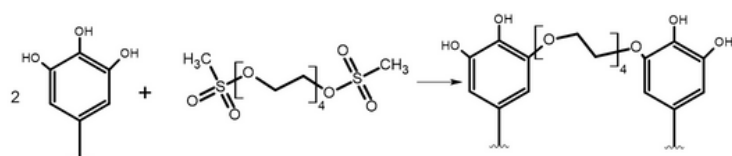


Figura 2. reação de eterificação da lignina com tetraetilenoglicol. A nova lignina funcionalizada demonstra solubilidade em solventes orgânicos como acetato de etila, clorofórmio e diclorometano, mas permanece insolúvel em água. Além disso, possui capacidade de formação de filmes, mostrando potencial para aplicações como revestimentos e materiais biodegradáveis. Sua estrutura modificada permite essas propriedades diferenciadas em comparação com a lignina original.

Conclusões

O estudo demonstrou a eficiência do processo de extração e modificação da lignina do bagaço de cana, obtendo um material funcionalizado com solubilidade em solventes orgânicos e capacidade de formar filmes. Os resultados comprovam o potencial desta lignina modificada para aplicações sustentáveis em materiais biodegradáveis, oferecendo uma alternativa verde para aproveitamento de resíduos agroindustriais.

Agradecimentos

Departamento de Química (DQ), CNPq e Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH-ANP) pelo apoio essencial ao desenvolvimento dessa pesquisa.

Referências

1. B. H. Ogata, "Caracterização das frações celulose, hemicelulose e lignina de diferentes genótipos de cana-de-açúcar e potencial de uso em biorrefinarias", Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista (UNESP), [s.d.].
2. CONAB, "Safrá Brasileira de Cana-de-Açúcar", 2024; Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana>.
3. J. Vilella; K. Hofsetz, "Bagaço de cana-de-açúcar no Brasil: produção e disponibilidade no cenário atual", in Anais do Galoá Proceedings, 2019.
4. D. Kai et al., "Towards lignin-based functional materials in a sustainable world", Green Chem. 2016, 18, 1175-1200.
5. C. S. Souza, "Derivatização química e caracterização de uma lignina do bagaço da cana-de-açúcar", Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, 2024.
6. A. Tejado et al., "Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis", Bioresour. Technol. 2007, 98, 1655-1663.
7. M. J. Suota et al., "Lignin functionalization strategies and the potential applications of its derivatives - A Review", BioRes. 2021, 16(3); DOI: <http://dx.doi.org/10.15376/biores.16.3.Suota>.