



MODIFICAÇÕES QUÍMICAS DA LIGNINA KRAFT: AVALIAÇÃO ESTRUTURAL E INTERAÇÕES COM AZUL DE METILENO

Wanderléia F. Silva (PG)^{1*}, Cecília B. Ferreira (PG)¹, Beatriz P. dos Santos (G)¹, Larissa N. N. de Miranda (PG)² e Maria Lúcia Bianchi (PQ)¹

¹ UFLA, Departamento de Química/ Instituto de Ciências Naturais, Lavras, Minas Gerais, Brasil, CEP 37203-202.

² UFLA, Departamento de Ciências Florestais/ Escola de Ciências Agrárias, Lavras, Minas Gerais, Brasil, CEP 37203-202.

*e-mail: wanderleia.silva3@estudante.ufla

RESUMO

Este estudo avaliou a modificação química da lignina kraft por meio das reações de fenolação e glioxalação, visando alterar sua estrutura e propriedades. As amostras obtidas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), que revelou mudanças morfológicas significativas: a lignina sem modificação (LSM) apresentou superfície mais irregular e porosa, enquanto a lignina fenolada (LF) mostrou densificação da estrutura e a glioxalada (LG) exibiu morfologia compacta e lisa. Para avaliar o impacto dessas modificações na superfície dos materiais, foi utilizado o corante azul de metileno (AM) como indicador da eficiência das modificações. Após 24 horas de contato, observou-se maior remoção de AM pela LSM (~96%), seguida da LF (~75%) e LG (~40%). Os resultados indicam que as alterações químicas afetam diretamente a estrutura da lignina, influenciando sua interação com a molécula de AM.

Palavras-chave: adsorção, fenol, glioxal, corante.

Introdução

A lignina kraft (LK) é um subproduto abundante da indústria de celulose e papel, constituída por uma estrutura aromática complexa e rica em grupos funcionais. Apesar de seu potencial como matéria-prima renovável, limitações como baixa reatividade e heterogeneidade estrutural dificultam sua aplicação em materiais de maior valor tecnológico. Modificações químicas têm sido utilizadas como estratégia para ajustar propriedades físico-químicas da lignina e ampliar suas possibilidades de uso (1).

Neste trabalho, LK foi submetida a reações de fenolação e glioxalação, visando alterar sua estrutura e superfície. As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e a remoção do corante azul de metileno foi empregada como indicador da eficácia das modificações promovidas.

Experimental

Matéria-prima

A lignina kraft utilizada foi cedida pela empresa Suzano. Trata-se de um subproduto do processo industrial de polpação da madeira de eucalipto pelo processo Kraft.

Modificações da lignina

Fenolação

A fenolação foi realizada em meio ácido, utilizando fenol como reagente e H₂SO₄ como catalisador, sob refluxo a 110 °C por 2 horas.

Após a reação, o produto foi precipitado em água destilada, filtrado, lavado até pH neutro e seco a 60 °C por 24 h, obtendo-se a LF.

Glioxalação

A glioxalação foi conduzida em meio básico (pH 12–12,5), com adição de solução aquosa de glioxal (40%) sob aquecimento a 60 °C por 8 horas. O produto foi precipitado em pH ácido, filtrado, lavado com água e seco a 60 °C por 24 h, obtendo-se a LG.

Caracterização das ligninas

A análise da morfologia das amostras foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), empregando o microscópio CLARA (TESCAN, 2021), um equipamento de ultra-alta resolução, operando com fonte de emissão por campo (FEG), modo STEM e configuração livre de campo magnético.

Testes de Adsorção de Azul de Metileno

Foram utilizados 10 mg de LSM, LF e LG. Cada amostra foi adicionada a 10 mL de solução aquosa de AM 25 mg·L⁻¹. As misturas foram mantidas sob agitação a 150 rpm por 24 horas, à temperatura ambiente. Após esse período, as amostras foram centrifugadas, e o sobrenadante foi analisado por UV-Vis a 665 nm, utilizando o equipamento Espectrofotômetro Micronal, modelo AJX-3000PC.

A concentração final foi determinada por meio de curva analítica, e os dados foram utilizados para calcular a porcentagem de remoção do corante e a capacidade de remoção (2).



Resultados e Discussão

A caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiu avaliar os efeitos das modificações químicas com fenol e glicol na estrutura superficial das amostras de lignina kraft. A Figura 1 apresenta as micrografias obtidas em diferentes ampliações.

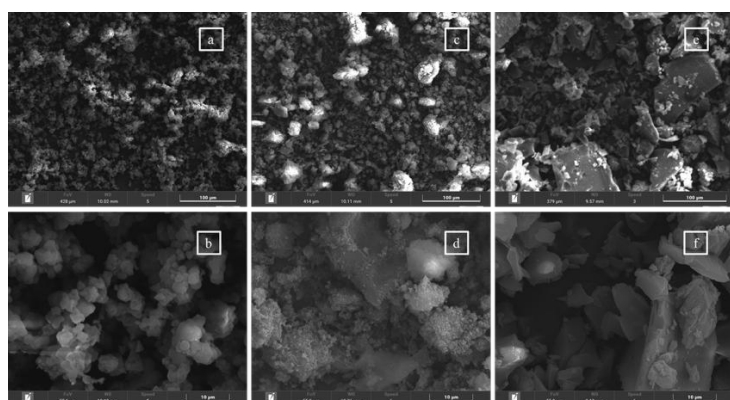


Figura 1. Imagem de MEV das amostras de lignina: (a) LSM ampliada 650×; (b) LSM ampliada 5000×; (c) LF ampliada 650×; (d) LF ampliada 5000×; (e) LG ampliada 650×; (f) LG ampliada 5000×.

As micrografias revelam que os tratamentos químicos promoveram mudanças morfológicas distintas. A lignina sem modificação apresenta superfície irregular e menos compacta, enquanto a lignina fenolada mostra maior homogeneidade e aglomeração. A amostra glicolada exibe estrutura lisa e densa, indicando maior reticulação. A ausência de poros visíveis em todas as amostras destaca o papel das modificações no controle da morfologia superficial.

A Figura 2 mostra o resultado visual da remoção do corante azul de metileno após 24 horas de contato com as diferentes ligninas. O AM foi utilizado para indicar a ocorrência das modificações.

Os resultados mostram que a lignina sem modificação (LSM) apresentou maior capacidade de remoção (~95%), o que pode estar relacionado à maior disponibilidade de grupos fenólicos livres (1) e à menor compactação da superfície, favorecendo a interação com o corante. A fenolação, embora introduza novos grupos funcionais, resultou em uma superfície mais densa (3), possivelmente dificultando o acesso aos sítios ativos (~75%). A glicolação promoveu reticulação estrutural e maior compactação (4), o que pode ter bloqueado regiões ativas, restringindo a difusão do corante na matriz (~40%).

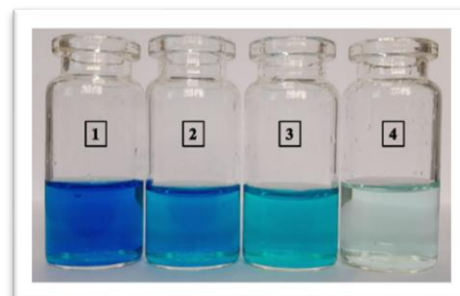


Figura 2. Comparação visual das soluções de azul de metileno ($25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) após 24 h de contato com as amostras: [1] controle, sem lignina; [2] LG; [3] LF; [4] LSM.

Esses resultados confirmam que as modificações químicas impactam diretamente na morfologia da lignina kraft. O comportamento adsorptivo do azul de metileno funcionou como ferramenta útil para verificar a eficácia dessas transformações estruturais.

Conclusões

As modificações químicas da lignina kraft alteraram sua morfologia superficial e influenciaram seu desempenho funcional. A adsorção do corante permitiu observar os efeitos estruturais das modificações. Os resultados destacam o potencial da lignina kraft como material versátil e sustentável, com propriedades ajustáveis por modificações direcionadas.

Agradecimentos

UFLA, DQI, CAPQ, CNPq, CAPES e FAPEMIG.

Referências

1. C. Song; C. Gao; P. Fatehi; S. Wang; C. Jiang; F. Kong, *Int. J. Biol. Macromol.* **2023**, *240*, 124368.
2. L. F. B. de Araújo; S. E. Mazzetto; D. Lomonaco; F. Avelino, *Int. J. Biol. Macromol.* **2022**, *220*, 1267–1276.
3. F. Taleb; M. Ammar; M. Mosbah *et al.*, *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 11048.
4. Van Nieuwenhove; T. Renders; J. Lauwaert; T. De Roo; J. De Clercq; A. Verberckmoes, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 18789–18809.