

Oxidação da Lignina Obtida da Polpação Etanol/Água Pressurizada da Palha de Cana-de-Açúcar

Adilson Roberto Gonçalves^{1*} (PQ), Lais Puls Ferretti¹ (PG) (adilson@debiq.fauenquil.br)

¹Departamento de Biotecnologia – Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Cx. Postal 116, CEP 12.600-970, Lorena-SP

Palavras Chave: oxidação da lignina; polpação etanol/água, palha de cana-de-açúcar

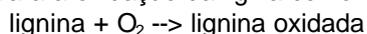
Introdução

A oxidação utilizando oxigênio molecular e o sistema catalítico Co/Mn/Br tem sido aplicada com sucesso a ligninas obtidas de diversas fontes¹. A lignina oxidada é o principal produto que possui propriedades quelantes e pode ser utilizado no tratamento de efluentes que contêm metais pesados². A fonte de lignina livre de enxofre e com menor massa molar é tipicamente um processo organosolv de polpação, através do qual a madeira ou outro material lignocelulósico é submetido à ação de solventes orgânicos que dissolvem a lignina, obtendo-se a polpa celulósica. Esses processos organosolv podem ser catalisados e realizados sob pressão³. Neste trabalho foi estudada a oxidação da lignina obtida por polpação etanol/água de palha de cana-de-açúcar, um resíduo lignocelulósico que, ao lado do bagaço da cana, passa a ter grande importância devido à proibição das queimadas anteriores à colheita da cana.

Resultados e Discussão

A polpação etanol/água da palha foi realizada sob pressão de argônio segundo metodologia padrão¹ e a lignina precipitada por abaixamento do pH com H₂SO₄ até 2 e filtração. A lignina (0,15 g) foi dissolvida em 100 mL de ácido acético glacial e adicionados 1,15 mL de HBr (33% m/v), 0,026 g de Mn(OAc)₂, 0,21 g de Co(OAc)₂ e 10 mL de anidrido acético. O sistema foi aquecido entre 50-115°C sob refluxo, mantendo-se um borbulhamento de O₂ a 60 mL.min⁻¹. As reações em triplicata foram mantidas por 2,5 h e ao longo do experimento alíquotas de 5 mL foram retiradas que foram diluídas em ácido acético e feita a leitura em UV-Visível.

Foi feita uma aproximação de cinética de primeira ordem para a oxidação da lignina como:



A variação da absorbância a 280 nm foi utilizada como medida indireta da concentração de lignina oxidada em solução para assim poder ser calculada a constante de velocidade k de oxidação na forma:

$\ln(A_{280}) = kt + C$, onde C é a constante referente à concentração inicial de lignina.

Os valores de k variaram de 0,039 a 0,145 h⁻¹, havendo uma correlação entre a menor pressão de polpação (0,5 MPa) e os maiores valores de k. A menor pressão fornece uma lignina menos modificada e reticulada, mais susceptível à oxidação. Através dos valores de k a diversas temperaturas, pôde-se calcular a estimativa da energia de ativação para esse sistema, através da equação simples de Arrhenius. O gráfico de Ln k em função de 1/RT forneceu como inclinação Ea que foi de 1.0 kJ.mol⁻¹ para a lignina obtida a 0,5 MPa e 4.1 kJ.mol⁻¹ para a obtida a 1.5 MPa, com fatores de correlação entre 0,85 e 0,90. Esses valores são maiores aos obtidos para a oxidação de ligninas obtidas de bagaço de cana, que variaram de 0.6-1.0 kJ.mol⁻¹, conforme ref. 1.

Conclusões

A oxidação com o sistema catalítico O₂/Co/Mn/Br se mostrou adequado também para a oxidação da lignina organosolv de palha da cana. Os valores obtidos de Ea mostram que essa lignina é mais reticulada que a de bagaço de cana. A aproximação a uma cinética de primeira ordem pode não ser o modelo mais adequado, mas as correlações obtidas neste trabalho foram satisfatórias.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pela FAPESP. Os autores agradecem também à FAPESP e ao CNPq pelas bolsas concedidas.

¹ Gonçalves, A. R.; Benar, P.; Costa, S.M.; Ruzene, D.S.; Moriya, R.Y.; Luz, S.M.; Ferretti, L.P. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **2005**, 121-24, 821.

² Gonçalves, A.R., Soto-Oviedo, M.A., *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **2002**, 98-100, 365.

³ Sarkanen, K.V., *Tappi J.*, **1990**, 73, 215.