

# Influência da temperatura na oxidação de lignina kraft para a produção de ácidos carboxílicos

Yago Silva de Oliveira<sup>1</sup>, Anna Paula Garcia Nascimento<sup>2</sup>, Raquel Bombarda Campanha<sup>3</sup>, Larissa Andreani<sup>4</sup>, Clenilson Martins Rodrigues<sup>5</sup>

## Resumo

A lignina apresenta uma estrutura macromolecular interessante, levando a perspectivas de utilização desta matéria-prima na obtenção de produtos de alto valor agregado. Este trabalho destaca a utilização de lignina kraft para a obtenção de ácidos carboxílicos, que podem ser utilizados na produção de polímeros, produtos farmacêuticos, solventes, entre outros. O efeito da temperatura na conversão de lignina, no rendimento e na seletividade dos ácidos oxálico, cítrico, malônico, succínico e acético foi avaliado. Verificou-se incremento na conversão de lignina com valores de até 96% em temperaturas mais elevadas. O rendimento geral de ácidos carboxílicos foi maior com o aumento da temperatura reacional, enquanto a seletividade sofreu decréscimo nas mesmas condições, indicando que altas taxas de conversão de lignina não estão relacionadas, necessariamente, com a maior especificidade de obtenção de ácidos carboxílicos. No entanto, foram observadas exceções para os casos de conversão do ácido succínico e, especialmente, para o ácido acético.

**Termos para indexação:** lignina kraft, reação de oxidação, ácidos carboxílicos.

## Introdução

Aproximadamente 100 milhões de toneladas de lignina são geradas por ano mundialmente, das quais grande parte consiste em lignina residual proveniente de processos de produção de pastas celulósicas e papel (Fabbri et al., 2023). Pelo fato de possuir alto poder calorífico, a lignina tem sido empregada como matéria-prima na cogeração de energia na forma de eletricidade e vapor. Entretanto, tendo em vista suas interessantes propriedades funcionais, a lignina oferece perspectivas de utilização na obtenção de produtos de alto valor agregado, tais como compostos químicos renováveis, ligantes, dispersantes, emulsificantes e sequestrantes (Química..., 2010). Dentre as opções citadas, destaca-se a obtenção de ácidos carboxílicos como uma forma mais racional de se agregar valor à cadeia de produção dessa macromolécula aromática. De forma geral, os ácidos carboxílicos e seus derivados podem ser utilizados na produção de polímeros, produtos farmacêuticos, solventes, aditivos alimentares e produtos biocidas.

A maioria dos ácidos carboxílicos é produzida por processos de oxidação utilizando catalisadores de sais metálicos, tais como Co, Mn, Fe e Cu, na presença de oxigênio (O<sub>2</sub>) ou peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) como agentes oxidantes. Embora processos de produção de ácidos carboxílicos sejam bem consolidados e estejam em fase de produção industrial (Solmi et al., 2019), grande parte emprega reagentes de origem petroquímica. No entanto, processos industriais sustentáveis que contribuam com a utilização da lignina na lógica de biorrefinarias são ainda muito incipientes. A principal razão é a complexidade da macromolécula de lignina e a ocorrência de modificações não seletivas durante seu isolamento, tornando a matéria-prima heterogênea e recalcitrante (Hasegawa et al., 2011).

<sup>1</sup> Graduado em Engenharia Química, Embrapa Agroenergia, yagoso97@gmail.com

<sup>2</sup> Graduada em Engenharia Química, Embrapa Agroenergia, anna.nascimento@colaborador.embrapa.br

<sup>3</sup> Química, mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Embrapa Agroenergia, raquel.campanha@embrapa.br

<sup>4</sup> Química, doutora em Físico-Química, Embrapa Agroenergia, larissa.andreani@embrapa.br

<sup>5</sup> Químico, doutor em Química, Embrapa Agroenergia, clenilson.rodrigues@embrapa.br

Portanto, é muito desafiador obter produtos químicos de alto valor comercial a partir de lignina altamente transformada. A literatura mostra que a conversão de lignina a ácidos carboxílicos ainda é obtida em rendimentos baixos a moderados. Por exemplo, Ma et al. (2014) apresentaram uma rota de produção de ácidos carboxílicos a partir de lignina proveniente de biorrefinaria com rendimentos de 14%, valor próximo ao obtido por Vega-Aguilar et al. (2021) para a oxidação de lignina kraft.

Frente ao exposto, o projeto “Produção renovável de ácidos carboxílicos por solvólise catalítica a partir do reaproveitamento de lignina kraft industrial” (LIGNOXIACIDS) estuda rotas de produção de ácidos carboxílicos a partir de lignina kraft, avaliando o efeito de pH, tempo, temperatura e catalisadores na produção desses compostos-alvo. Os resultados apresentados aqui são um excerto de uma ampla etapa de *screening* de processos oxidativos de lignina executados no âmbito desse projeto.

## Materiais e métodos

**Reações de oxidação** - A lignina kraft, cedida pela empresa Suzano, foi pesada, transferida para frascos com tampa, solubilizada em NaOH 0,25 M (em proporção fixa) e mantida sob agitação em temperatura ambiente por 24 horas. Em seguida, a solução foi transferida para vasos do tipo *Hastelloy C276* e seu pH foi ajustado com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 M. Por fim, várias condições de solvólise empregando  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram avaliadas (não detalhadas por questões de sigilo). Os vasos foram fechados e a agitação e o aquecimento do reator foram acionados. Cada vaso foi mantido por 1 hora em cada temperatura estudada, a saber: 60 °C, 100 °C, 140 °C e 180 °C. Finalizado o tempo, o aquecimento do reator foi interrompido e uma alíquota do meio reacional foi imediatamente separada para a avaliação da conversão de lignina por espectrofotometria no ultravioleta (UV). O restante da amostra foi centrifugado e filtrado utilizando volume conhecido de água destilada para as etapas de transferência e filtragem. Alíquotas dos filtrados foram retiradas para determinação dos ácidos carboxílicos por HPLC-RID.

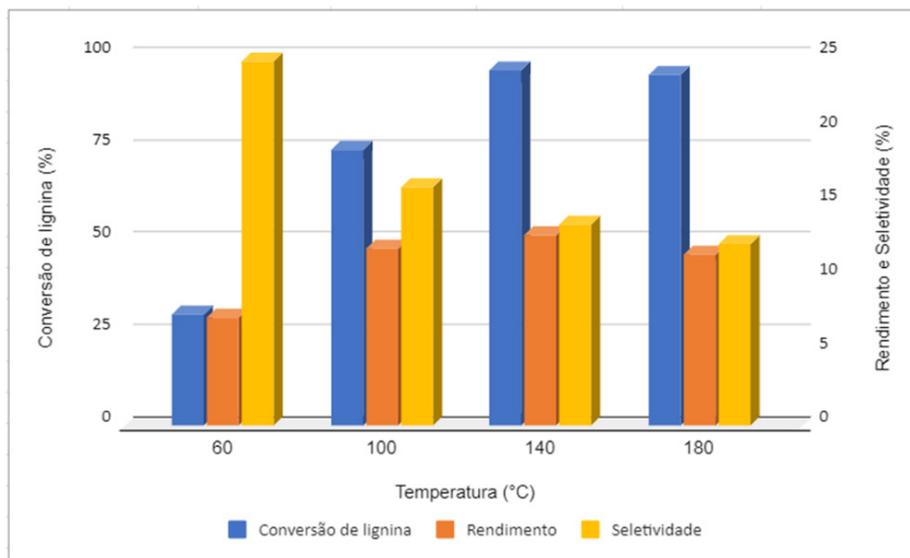
**Conversão de lignina** - As alíquotas do meio reacional foram solubilizadas em NaOH 0,25 M e analisadas por espectrofotometria no UV em 240 nm (Cary 60, Agilent). A quantificação foi baseada na curva de calibração feita com a lignina kraft solubilizada em NaOH 0,25 M.

**Quantificação dos ácidos carboxílicos** - Os ácidos carboxílicos foram identificados e quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) usando um cromatógrafo Agilent 1290 Infinity, equipado com detector de índice de refração (RID) em coluna Aminex® HPX-87H (300 x 7,8 mm) com pré-coluna (30 x 4,6 mm). A eluição isocrática com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 mM foi realizada a 45 °C por 40 min., com vazão de 0,6 mL/min. e volume de injeção de 10  $\mu\text{L}$ . Os ácidos carboxílicos foram identificados com base nos tempos de retenção e os ácidos oxálico, cítrico, malônico, succínico e acético foram quantificados a partir das curvas de calibração preparadas com padrões analíticos dos compostos de interesse. As amostras foram previamente centrifugadas a 10.000xg por 10 min., e os sobrenadantes foram injetados no sistema HPLC-RID.

## Resultados e discussão

As reações, realizadas em vasos reacionais fechados, atingiram pressões variadas para as reações efetuadas em 60 °C, 100 °C, 140 °C e 180 °C, respectivamente. Verificou-se que a reação realizada a 60 °C possuía uma coloração mais próxima à da lignina original em comparação com as demais reações, dando indícios de que as condições utilizadas foram insuficientes para a oxidação completa da lignina.

A conversão de lignina após as reações de oxidação e os resultados de rendimento e seletividade obtidos estão apresentados na Figura 1 (eixos esquerdo e direito, respectivamente). Fica claro que a temperatura afeta a conversão de lignina, aumentando de 29,94% a 60 °C para 74,73% a 100 °C e atingindo um platô de aproximadamente 96% de consumo da lignina inicial nas reações a 140 °C e 180 °C. O efeito da temperatura na despolimerização de lignina pode ser explicado pela maior liberação de radicais hidroxila do  $H_2O_2$  em altas temperaturas aumentando, em consequência, o poder oxidante do peróxido de hidrogênio durante as reações (Xiang; Lee, 2000).



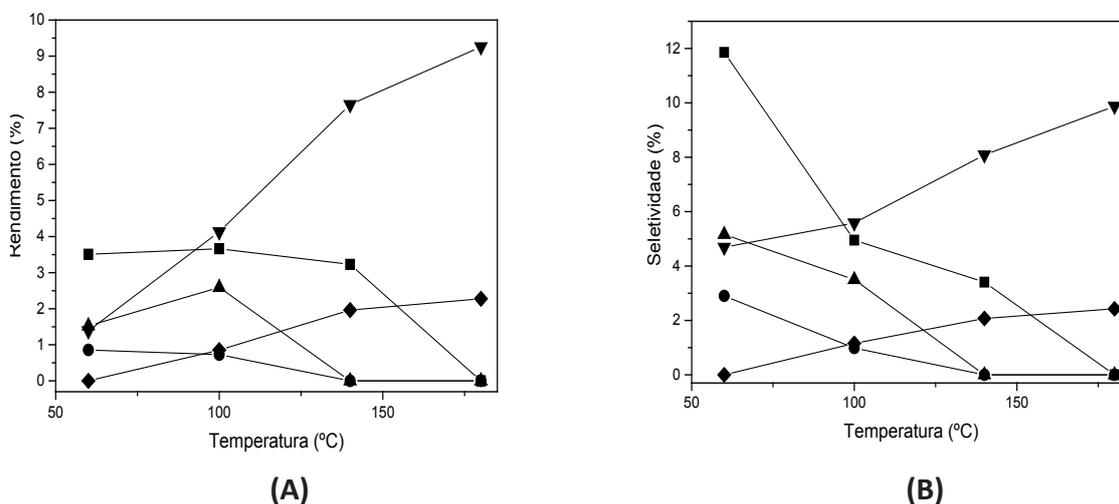
**Figura 1.** Conversão de lignina (ordenada à esquerda), rendimento e seletividade (ordenados à direita) da oxidação de lignina kraft realizada em diferentes temperaturas.

Os meios reacionais foram analisados por HPLC-RID e, a partir dos tempos de retenção ( $t_R$ ) dos picos cromatográficos observados, foram identificados os ácidos oxálico ( $t_R = 6,847$  min.), cítrico ( $t_R = 8,168$  min.), tartárico ( $t_R = 8,712$  min.), málico ( $t_R = 9,721$  min.), malônico ( $t_R = 10,087$  min.), succínico ( $t_R = 11,981$  min.), fórmico ( $t_R = 14,104$  min.), fumárico ( $t_R = 14,672$  min.), acético ( $t_R = 15,388$  min.) e levulínico ( $t_R = 16,612$  min.). Destaca-se, ainda, a ocorrência de picos que não puderam ser identificados por HPLC-RID e que serão investigados futuramente por outras técnicas de caracterização. Dos ácidos carboxílicos identificados, os ácidos oxálico, cítrico, malônico, succínico e acético apresentaram comportamento interessante frente ao aumento da temperatura de oxidação. Optou-se, portanto, por realizar a quantificação desses cinco ácidos carboxílicos.

A Figura 1 (eixo direito) apresenta o rendimento total dos ácidos carboxílicos quantificados em relação à quantidade de lignina inicialmente adicionada à reação. Observou-se aumento no rendimento de 7,28% para 11,96% quando a temperatura reacional aumentou de 60 °C para 100 °C. No entanto, a partir dessa temperatura, não foi observada alteração pronunciada no rendimento total de ácidos carboxílicos. A Figura 1 (eixo direito) também apresenta a seletividade, calculada com o objetivo de avaliar quanto da lignina convertida resultou em ácidos carboxílicos previamente identificados. Verificou-se que com o aumento da temperatura e do grau de conversão houve redução na seletividade, ou seja, o maior grau de conversão de lignina não resulta em maior obtenção de ácidos carboxílicos, tendo em vista que outros fragmentos de baixa massa molar também são formados (Vega-Aguilar et al., 2021).

A Figura 2A apresenta o rendimento de cada um dos ácidos quantificados. O ácido oxálico manteve rendimento relativamente constante de cerca de 3,5% nas reações realizadas entre 60 °C e 140 °C. Porém, a 180 °C, seu rendimento reduziu-se a zero. O ácido cítrico apresentou rendimento bastante baixo, menor que 1%, e apenas para as reações feitas a 60 °C e 100 °C. O rendimento de ácido malônico

aumentou de 1,53% para 2,59% quando a temperatura aumentou de 60 °C para 100 °C. No entanto, para as temperaturas mais elevadas, não foi detectada a presença desse ácido. O ácido succínico, ao contrário, não foi formado na reação mais branda. Porém com o aumento de temperatura passou de 0,85% para 2,28% quando a temperatura reacional aumentou de 100 °C para 180 °C. Incremento expressivo foi observado para o rendimento de ácido acético com o aumento de temperatura, que partiu de 1,39% a 60 °C para 9,26% a 180 °C.



**Figura 2.** Rendimento (A) e seletividade (B) de ácidos carboxílicos após reações de oxidação de lignina kraft em diferentes temperaturas, em que: (■) ácido oxálico; (●) ácido cítrico; (▲) ácido malônico; (◆) ácido succínico; e (▼) ácido acético.

A Figura 2B detalha a seletividade das diferentes reações de oxidação para cada um dos ácidos carboxílicos em relação à quantidade de lignina convertida. Destaca-se que, a 60 °C, o ácido oxálico possuía seletividade relevante, de cerca de 12%, indicando que parte considerável da lignina oxidada estava sendo convertida em ácido oxálico. Com o aumento da temperatura reacional, foi observada redução na seletividade para este ácido. Efeito diverso foi observado para o ácido acético, que apresentou aumento na seletividade com o aumento de temperatura, atingindo aproximadamente 10% quando aplicada a temperatura reacional de 180 °C. As diferenças nos valores de seletividade e rendimento de ácidos carboxílicos observadas neste estudo dão indicativos de que é possível modular as condições reacionais para a obtenção de determinados ácidos carboxílicos de interesse.

## Conclusão

As reações de oxidação de lignina kraft realizadas em pH específico por 1 hora e na ausência de catalisadores indicaram que a conversão de lignina, nas condições avaliadas, aumentou com o aumento de temperatura, assim como o rendimento geral dos ácidos carboxílicos quantificados. A seletividade, por sua vez, reduziu com o aumento de temperatura e o conseqüente grau de conversão de lignina. O somatório do rendimento dos ácidos carboxílicos quantificados atingiu o valor máximo de 12,85% a 140 °C, valor próximo aos encontrados na literatura para este tipo de processo. A seletividade e o rendimento de cada um dos ácidos carboxílicos indicou que é possível modular as condições reacionais para a obtenção de ácidos carboxílicos de interesse em maior quantidade. A atribuição dos picos, efetuada por HPLC-RID, será confirmada por outras técnicas cromatográficas, bem como a caracterização de picos cromatográficos que não foram identificados pela técnica descrita neste trabalho.

## Referências bibliográficas

- FABBRI, F.; BISCHOF, S.; MAYR, S.; GRITSCH, S.; BARTOLOME, M. J.; SCHWAIGER, N.; GUEBITZ, G. M.; WEISS, R. The biomodified lignin platform: a review. **Polymers**, v. 15, n. 7, p. 1694-1724, 2023.
- HASEGAWA, I.; INOUE, Y.; MURANAKA, Y.; YASUKAWA, T.; MAE, K. Selective production of organic acids and depolymerization of lignin by hydrothermal oxidation with diluted hydrogen peroxide. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 2, p. 791-796, 2011.
- MA, R.; GUO, M.; ZHANG, X. Selective conversion of biorefinery lignin into dicarboxylic acids. **Chemsuschem**, v. 7, n. 2, p. 412-415, 2014.
- QUÍMICA Verde no Brasil: 2010-2030. Brasília, DF: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Brasília, 2010.
- SOLMI, M. V.; SCHMITZ, M.; LEITNER, W. CO<sub>2</sub> as a building block for the catalytic synthesis of carboxylic acids. In: ALBONETTI, S.; PERATHONER, S.; QUADRELLI, E. A. (Ed.) **Horizons in sustainable industrial chemistry and catalysis**. [S.L.]: Elsevier, 2019. (Studies in Surface Science and Catalysis, 178). p. 105-124.
- VEGA-AGUILAR, C. A.; BARREIRO, M. F.; RODRIGUES, A. E. Lignin conversion into C<sub>4</sub> dicarboxylic acids by catalytic wet peroxide oxidation using titanium silicalite-1. **Industrial Crops and Products**, v. 173, 2021. 114155.
- XIANG, Q.; LEE, Y. Y. Oxidative cracking of precipitated hardwood lignin by hydrogen peroxide. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 84-86, n. 1-9, p. 153-162, 2000.