



ANÁLISE SISTEMÁTICA DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DAS LIGNINAS TÉCNICAS

Keiti Gilioli Tosin e Matheus Poletto

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, Universidade de Caxias do Sul - Rua Francisco Getúlio Vargas 1130 - CEP 95070-560, Caxias do Sul, RS, Brasil (kgtosin@ucs.br; mpolett1@ucs.br).

RESUMO

A lignina vem despertando crescente interesse na pesquisa científica por suas propriedades únicas e ampla gama de aplicações. No entanto, sua análise técnica enfrenta desafios devido à sua estrutura complexa e variável. Este estudo busca investigar a relação entre a estrutura e as propriedades de duas ligninas técnicas: lignosulfonato de sódio e lignosulfonato de magnésio. Foram examinadas suas propriedades morfológicas, físicas, químicas e térmicas. Os resultados mostraram que o lignosulfonato de magnésio tende a possuir maior teor de grupos hidroxila fenólicos, o que pode reduzir a estabilidade térmica do composto. Além disso, o índice de combustão foi maior para o lignosulfonato de magnésio em comparação com o lignosulfonato de sódio. Dessa forma, a caracterização revelou que os grupos hidroxila fenólicos afetam significativamente as propriedades das ligninas técnicas, sendo cruciais para aplicações industriais.

Palavras-chave: lignosulfonato, caracterização, grupos fenólicos, combustão.

INTRODUÇÃO

A lignina tem despertado considerável interesse devido às suas propriedades biodegradáveis, renováveis e não tóxicas, sendo o polímero aromático mais comum na natureza e encontrado em grande parte nas paredes celulares de plantas vasculares e tecidos lenhosos, juntamente com a celulose e as hemiceluloses (1). Os lignosulfonatos são complexos compostos poliméricos aniônicos derivados da lignina, obtidos através da polpação sulfito ou bissulfito ácida da madeira. Nesse processo, lascas de madeira são submetidas a altas temperaturas e pressões, resultando na produção de um licor de lignina, que, quando fragmentado e sulfonatado, gera principalmente lignosulfonatos como subprodutos (2). Durante a polpação sulfito, os cátions Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ ou amônio têm a capacidade de substituir o hidrogênio no grupo sulfônico, dependendo do tipo de sal sulfito utilizado em conjunto com o ácido sulfônico. É nesse contexto que as reações de sulfonação e hidrólise desempenham um papel crucial na solubilização da lignina (3).

O lignosulfonato de sódio e de magnésio são amplamente empregados em diferentes setores da indústria. É importante destacar que as características do lignosulfonato podem ser influenciadas não apenas pelas condições do processo de polpação da lignina, mas também pelo tipo de madeira utilizada na síntese da lignina. Isso se deve à diversidade de grupos químicos e à distribuição da massa molar, que afetam as propriedades do lignosulfonato. Por apresentar uma natureza anfifílica, onde uma parte da molécula é solúvel em água e outra em lipídios, os lignosulfonatos são comumente utilizados como aditivos em diversas suspensões, melhorando a dispersão e a estabilidade. Essa versatilidade permite que o lignosulfonato seja utilizado em diversas aplicações industriais, como aglomerantes, aditivos para concreto e cerâmicas, retardantes de chama, entre outros (4).

Além disso, é reconhecido que as ligninas desempenham um papel crucial tanto como agentes formadores de rede quanto como componentes de reforço em formulações de poliuretanos. Essa segunda função é principalmente atribuída ao elevado teor de anéis aromáticos condensados na estrutura da lignina, que contribuem para sua rigidez (5). No entanto, devido à sua estrutura complexa e variável, são necessários estudos focados em sua caracterização. O presente trabalho tem como objetivo explorar a morfologia, estrutura e comportamento térmico de diferentes ligninas técnicas, a fim de possibilitar uma melhor seleção desses compostos para posteriormente serem aplicados em diferentes áreas da indústria.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os tipos de lignosulfonatos analisados neste trabalho foram o lignosulfonato de sódio (Ultrazine Na) e o lignosulfonato de magnésio (Borresperse 390), ambos fornecidos pela Borregaard Linotech Brazil.

Caracterização

As amostras de lignosulfonatos foram submetidas a secagem em estufa a 80°C por 8 horas antes das análises. A morfologia de cada tipo de lignina técnica foi examinada utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV - FEG) em um equipamento Tescan Mira 3 (República Tcheca) a 15 kV, além de espectroscopia por dispersão de energia (EDS).

A análise termogravimétrica das amostras de lignosulfonato foi conduzida utilizando o equipamento da Shimadzu, modelo TGA - 50 (Japão) com 10 mg. A análise foi realizada em atmosfera de nitrogênio, com um fluxo de gás de 50 mL/min, uma faixa de temperatura de 25°C a 800°C e uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Com esses resultados foram identificadas a taxa de perda de massa e as diferentes fases de degradação, com o objetivo de analisar os parâmetros de combustão das amostras. Entre os parâmetros considerados estão a temperatura de ignição (T_i), a temperatura de queima completa (T_B), o índice de combustão (S), o índice de ignição (D_i), o tempo correspondente à taxa máxima de degradação (t_m), o tempo de ignição (t_{ig}), a taxa máxima de degradação e a taxa média de degradação (6).

O índice de combustão (S) foi calculado utilizando a Equação 1, enquanto o índice de ignição (D_i) foi determinado conforme a Equação 2. Os parâmetros (dm/dt) representam a variação de massa ao longo do tempo no ponto de máxima degradação (max) e a média da variação de massa com o tempo ($médio$) durante todo o processo de degradação térmica (6,7).

$$S = \frac{(\frac{dm}{dt})_{max}(\frac{dm}{dt})_{médio}}{T_i^2 \times T_B} \quad (1)$$

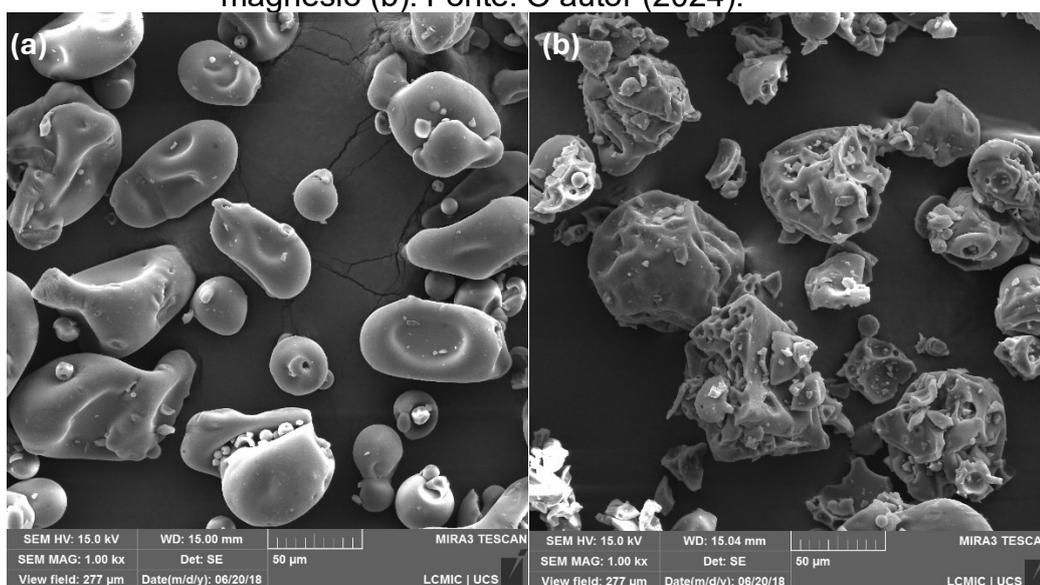
$$D_i = \frac{(\frac{dm}{dt})_{max}}{t_m \times t_{ig}} \quad (2)$$

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier foi realizada no modo de reflexão total atenuada (ATR) em um espectrofotômetro Nicolet IS10 Thermo Scientific (EUA). Foram utilizadas 32 varreduras, com uma resolução de 4 cm^{-1} , na faixa de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As morfologias das diferentes ligninas técnicas estão representadas na Figura 1, pelo lignosulfonato de sódio e lignosulfonato de magnésio, respectivamente. As imagens de MEV são apresentadas com uma magnificação de 1000x. Apesar da diferença entre as ligninas técnicas estar basicamente associada os cátions que substituem o hidrogênio no grupo sulfônico durante o processo de sulfitação, a morfologia das ligninas demonstra divergências (3).

Figura 1. Micrografias do lignosulfonato de sódio (a) e lignosulfonato de magnésio (b). Fonte: O autor (2024).

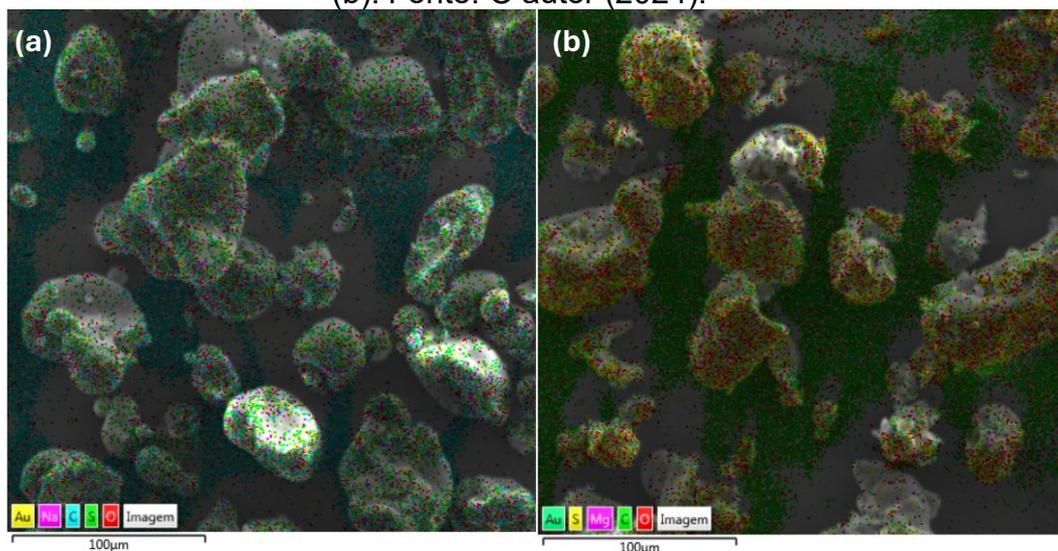


A distribuição das partículas em ambos os tipos de lignosulfonato apresenta formato praticamente esférico. No entanto, ao analisar o lignosulfonato de sódio, observa-se que as partículas apresentam uma superfície mais lisa e uniforme. Por outro lado, ao visualizar a microscopia do lignosulfonato de magnésio, as partículas exibem uma superfície mais enrugada e texturizada. A superfície lisa do lignosulfonato de sódio pode favorecer processos em que uma menor fricção ou um comportamento de fluxo mais uniforme é desejado, enquanto a superfície enrugada do lignosulfonato de magnésio pode ser vantajosa em aplicações que requerem uma maior interação ou adesão com outros componentes.

Além disso, os compostos de magnésio tendem a possuir uma estrutura mais compacta em comparação com os compostos de sódio. Dessa forma, o tamanho das partículas das amostras também varia, onde o lignosulfonato de magnésio apresenta partículas maiores em comparação ao lignosulfonato de sódio.

A Figura 2 apresenta o EDS das amostras, proporcionando uma visualização detalhada da dispersão dos componentes presentes nas ligninas técnicas.

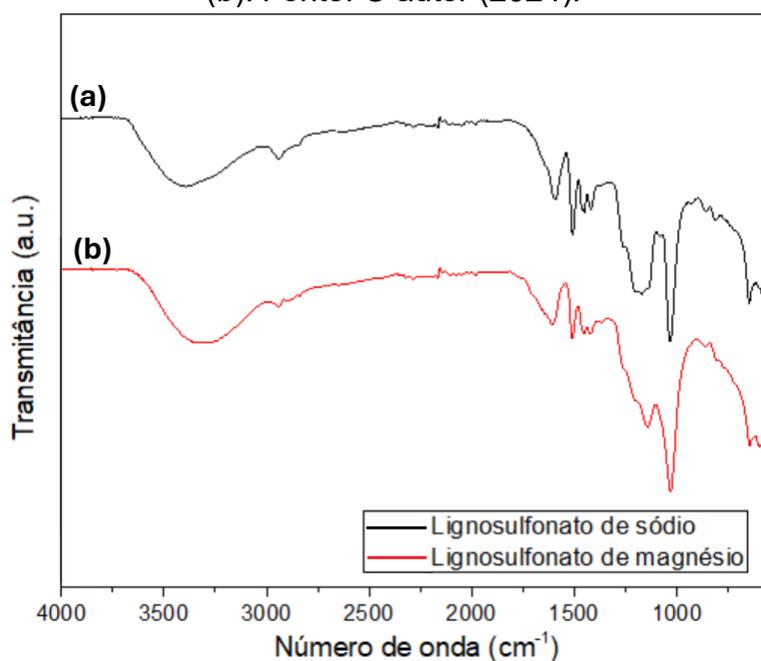
Figura 2. EDS do lignosulfonato de sódio (a) e lignosulfonato de magnésio (b). Fonte: O autor (2024).



A partir do EDS é possível visualizar que os elementos químicos presentes nas ligninas técnicas foram igualmente distribuídos pela extensão da amostra em ambos os casos. Dessa maneira, é visto que a diferença no espectro ocorre basicamente pelos cátions Na^+ e Mg^+ . De maneira geral, ambos os tipos de lignosulfonato tiveram uma maior proporção de carbono, seguidos por oxigênio e enxofre. Essa distribuição já era esperada quando comparado com a literatura, uma vez que as ligninas apresentam um grande percentual de carbono por natureza (6).

A Figura 3 apresenta os espectros de FTIR para o lignosulfonato de sódio e o lignosulfonato de magnésio. O lignosulfonato contém muitos grupos hidroxila (OH) em sua estrutura, o que pode ser evidenciado pela análise espectral das amostras na banda mais intensa entre 3700 e 3000 cm^{-1} (7). Dessa forma, a banda em torno de 3450 cm^{-1} está principalmente associada a esses grupos. Além disso, a banda de absorção em 3423 cm^{-1} é atribuída aos grupos hidroxila em estruturas fenólicas e alifáticas (8,9). Comparando os diferentes tipos de lignosulfonato, é visto que o lignosulfonato de magnésio possui uma banda mais larga em relação ao lignosulfonato de sódio, indicando maiores quantidades de grupos hidroxila fenólicas e alifáticas.

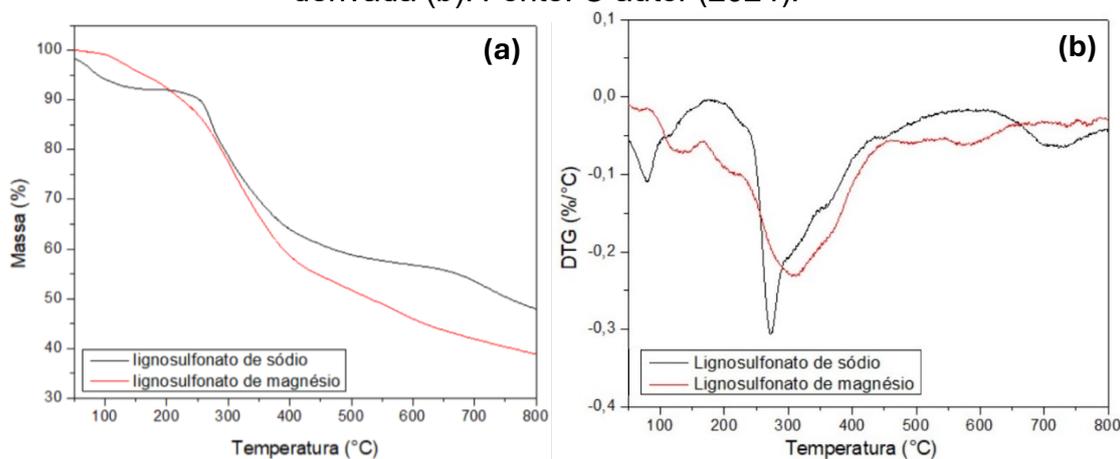
Figura 3. FTIR do lignosulfonato de sódio (a) e lignosulfonato de magnésio (b). Fonte: O autor (2024).



As duas bandas fracas em torno de 2900 - 2950 cm^{-1} e 2850 - 2900 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento de CH em grupos metoxila aromáticos, bem como em grupos metila e metileno alifáticos das cadeias laterais das ligninas técnicas analisadas. A banda na faixa de 1610 - 1595 cm^{-1} está ligada ao estiramento C=C do anel aromático na unidade siringila, enquanto a banda em torno de 1515 - 1507 cm^{-1} resulta do estiramento C=C do anel aromático na unidade guaiacila (9,10). Porém, foram notadas variações na intensidade dessas bandas entre as duas amostras. O lignosulfonato de magnésio mostrou uma banda larga, porém não intensa, em 1610 - 1600 cm^{-1} e uma banda média em 1515 - 1507 cm^{-1} . Já o lignosulfonato de sódio apresentou bandas intensas em 1600 cm^{-1} e 1507 cm^{-1} . Isso sugere diferenças na estrutura molecular das ligninas técnicas estudadas, devido às diferentes ligações entre os grupos hidroxila fenólicos e as unidades siringila e guaiacila que formam os lignosulfonatos. Além disso, o lignosulfonato de magnésio exibiu uma banda em 1143 cm^{-1} , atribuída à deformação no plano C-H aromático de unidades guaiacila (11).

A estrutura complexa da lignina provoca múltiplas etapas de decomposição. A degradação da lignina inicia-se a 250 °C em atmosfera inerte. A análise termogravimétrica dos lignosulfonatos e sua primeira derivada estão apresentadas na Figura 4.

Figura 4. Curva termogravimétrica das ligninas técnicas (a) e sua primeira derivada (b). Fonte: O autor (2024).



A decomposição térmica do lignosulfonato gerou diversos compostos voláteis, que podem causar interferências nas curvas DTG para ambas as ligninas técnicas analisadas. Esses compostos voláteis podem incluir água, monóxido de carbono, dióxido de carbono e voláteis orgânicos, como formaldeído, metano e metanol (12). Quando analisadas as curvas de TGA é visto que a estabilidade térmica do lignosulfonato de sódio é melhor quando comparada ao lignosulfonato de magnésio, apesar de seu início de degradação ser mais rápido.

A primeira etapa de perda de massa, ocorrendo entre 50 - 150°C, é atribuída à evaporação da umidade absorvida. A segunda etapa de perda de massa ocorre entre 150 - 500°C para ambas as amostras. Durante essa fase, há uma decomposição significativa dos grupos contendo oxigênio e uma reorganização do material carbonáceo. Essa degradação térmica está relacionada à decomposição inicial de fenóis, guaiacol e siringol, liberando alquilas, como metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono. Além disso, pequenas moléculas contendo enxofre e sódio também são liberadas, formando novas estruturas carbonáceas (12). Para o lignosulfonato de magnésio, o próximo pico de degradação ocorre por volta de 400 - 600 °C, enquanto para o lignossulfonato de sódio, esse pico se encontra entre 600-800 °C. Isso pode ser devido à reação entre o carbono e os sais inorgânicos contendo sódio e à decomposição final dos grupos residuais contendo oxigênio (13).

A Tabela 1 apresenta os dados de temperatura de 3% de perda de massa, temperaturas de degradação máximas e o teor de cinzas remanescentes à 600 °C para as ligninas técnicas.

Tabela 1. Teor de cinzas e temperaturas associadas e degradação térmica das ligninas técnicas. Fonte: O autor (2024).

Amostras	T _{3% PD} (°C)	T _{pico 1} (°C)	T _{pico 2} (°C)	T _{pico 3} (°C)	Teor de cinzas (600 °C) (%)
Lignosulfonato de sódio	69	80	272	720	48,5
Lignosulfonato de magnésio	134	136	308	575	38,6

Geralmente, as reações de decomposição térmica ocorrem em temperaturas inferiores para o lignosulfonato de magnésio em comparação ao lignosulfonato de sódio. Apesar do lignosulfonato de magnésio apresentar temperaturas de decomposição superiores inicialmente, ao longo do processo de decomposição esse comportamento se torna inverso. Isso ocorre pelo maior teor de grupos fenólicos hidroxila presente no lignosulfonato de magnésio. A presença elevada desses grupos pode aumentar a reatividade térmica da amostra, levando ao processo de degradação térmica em temperaturas mais baixas (14).

Ademais, o maior conteúdo de massa residual para o lignosulfonato de sódio a 800°C pode ser explicado pela formação de sais de sódio durante a degradação térmica desse composto (14). Para as ligninas, a quantidade de resíduo restante a 800 °C é aproximadamente 39% em massa sob condições de nitrogênio. Isso indica que a lignina é um material que forma carvão em condições pirolíticas. A formação do carvão ocorre principalmente devido à desidratação da estrutura, que leva à formação de ésteres, seguida por rearranjos e, por fim, pela criação de estruturas aromáticas condensadas (15).

A Tabela 2 apresenta os parâmetros de combustão calculados para as ligninas técnicas. Para uma melhor análise, foi considerado apenas o maior pico de degradação das amostras.

Tabela 2. Parâmetros de degradação obtidos a partir da análise térmica das ligninas técnicas. Fonte: O autor (2024).

Amostra	T _i (°C)	T _B (°C)	t _{ig} (min)	t _m (min)	(dm/dt) _{max} (%/min)	(dm/dt) _{médio} (%/min)	S x10 ⁻⁷ (% ² min ⁻² °C ⁻³)	D _i x10 ⁻³ (%min ⁻³)
Lignosulfonato de sódio	252,7	519,7	11,7	12,8	5,5	1,3	2,1	3,70
Lignosulfonato de magnésio	204,4	545,5	10,0	15,3	4,9	1,5	3,2	3,20

Como visto na análise termogravimétrica, o lignosulfonato de sódio começa a degradar em temperaturas mais baixas. A temperatura de ignição desse composto também é inferior à do lignosulfonato de magnésio, porém para o menor pico de degradação. Apesar do índice de ignição (D_i) se demonstrar próximo para ambos os tipos de lignosulfonato, o índice de combustão (S) do lignosulfonato de magnésio é cerca de 35 % maior quando comparado ao lignosulfonato de sódio.

A grande quantidade e a rápida liberação de matéria volátil são fatores que ajudam a acelerar a ignição do material, podendo explicar a taxa de combustão mais elevada do lignosulfonato de magnésio. Além disso, o maior conteúdo de grupos fenólicos hidroxila na estrutura desse composto pode também desempenhar um papel na aceleração do processo de degradação térmica, uma vez que o índice de combustão corresponde à reatividade da amostra (16).

CONCLUSÃO

Os métodos empregados neste estudo para caracterizar as ligninas técnicas revelaram diferenças na estrutura e nas propriedades dos lignosulfonatos analisados. A análise morfológica indicou que ambas as amostras consistem em partículas esféricas com uma ampla distribuição de tamanhos. O FTIR mostrou uma estrutura similar para as duas ligninas técnicas, embora o lignosulfonato de magnésio tenha maior tendência a apresentar grupos hidroxila fenólicos e alifáticos em sua estrutura. Além disso, as ligninas técnicas tiveram três etapas de perda de massa durante a degradação térmica. O lignosulfonato de magnésio exibiu menor estabilidade térmica e maior índice de combustão em comparação com o lignosulfonato de sódio, provavelmente devido à maior reatividade dos grupos hidroxila fenólicos durante a decomposição térmica. Dessa forma, é possível compreender as diferenças nas propriedades das ligninas técnicas, de modo a facilitar a sua seleção em aplicações industriais.

REFERÊNCIAS

- (1) WANG, F.; YANG, X.; ZOU, Y. Effect of the maleation of lignosulfonate on the mechanical and thermal properties of lignosulfonate/poly(ϵ -caprolactone) blends. JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, v. 133, n. 5, 2015.

doi.org/10.1002/app.42925.

- (2) DANNER, T.; JUSTNES, H.; GEIKER, M.; LAUTEN, R. A. Phase changes during the early hydration of Portland cement with Ca-lignosulfonates. *CEMENT AND CONCRETE RESEARCH*, p. 50-60, 2015. doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.12.004.
- (3) HUANG, C.; MA, J.; ZHANG, W.; HUANG, H.; YONG, Q. Preparation of Lignosulfonates from Biorefinery Lignins by Sulfomethylation and their Application as a water reducer for concrete. *POLYMERS*, v. 10, n. 8, p. 841, 2018. doi.org/10.3390/polym10080841.
- (4) ZHOU, S.; DAI, F.; XIANG, Z.; SONG, T.; LIU, D.; LU, F.; QI, H. Zirconium–lignosulfonate polyphenolic polymer for highly efficient hydrogen transfer of biomass-derived oxygenates under mild conditions. *APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL*, v. 248, p. 31-43, 2019. doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.011.
- (5) MAGINA, S.; GAMA, N.; CARVALHO, L.; BARROS-TIMMONS, A.; EVTUGUIN, D. Lignosulfonate-Based Polyurethane Adhesives. *MATERIALS*, v. 14, n. 22, p. 7072, 2021. doi.org/10.3390/ma14227072.
- (6) PROTÁSIO, T.; SCATOLINO, M.; ARAUJO, A. C.; OLIVEIRA, A. F.; FIGUEIREDO, I. C.; ASSIS, M. R.; TRUGILHO, P. F. Assessing Proximate Composition, Extractive Concentration, and Lignin Quality to Determine Appropriate Parameters for Selection of Superior Eucalyptus Firewood. *BIOENERGY RESEARCH*, v. 12, n. 3, p. 626-641, 2019. doi.org/10.1007/s12155-019-10004-x.
- (7) XIANG-GUO, L.; BAO-GUO, M.; LI, X.; ZHEN-WU, H.; XIN-GANG, W. Thermogravimetric analysis of the co-combustion of the blends with high ash coal and waste tyres. *THERMOCHIMICA ACTA*, v. 441, p. 79-83, 2006. doi.org/10.1016/j.tca.2005.11.044.
- (8) YAN, M.; HUANG, W.; LI, Z. Chitosan cross-linked graphene oxide/lignosulfonate composite aerogel for enhanced adsorption of methylene blue in water. *INT J BIOL MACROMOL*, v. 136, p. 927–35. doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.144.
- (9) KUBO, S.; KADLA, J. Hydrogen bonding in lignin: A fourier transform infrared model compound study. *BIOMACROMOLECULES*, v. 6, 2005. doi.org/10.1021/bm050288q.
- (10) POPESCU, C.; VASILE, C.; POPESCU, M.; SINGUREL, G.; POPA, MUNTEANU, B. analytical methods for lignina characterization. *SPECTROSCOPIC STUDIES*, v. 40, 2006.

- (11) POLETTI, M.; ZATTERA, A. Materials produced from plant biomass. Part III: Degradation kinetics and hydrogen bonding in lignin. *MATERIALS RESEARCH*, v. 16, p. 1065–70, 2013. doi.org/10.1590/S1516-14392013005000112.
- (12) SIDDIQUE, M.; SOOMRO, S.; AZIZ, S. Characterization and optimization of lignin extraction from lignocellulosic biomass via green nanocatalyst. *BIOMASS CONVERS BIOREFIN*, 2022. doi.org/10.1007/s13399-022-03598-4.
- (13) LEMES, A. p.; SOTO-OVIEDO, M. A.; WALDMAN, W. R. Lignosulfonate on the Thermal and Morphological Behavior of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *POLYM. ENVIRON.*, 2010. doi.org/10.1007/s10924-010-0170-7.
- (14) PANG, J.; ZHANG, W.; ZHANG, H.; ZHANG, J.; ZHANG, H.; CAO, G. Sustainable nitrogen-containing hierarchical porous carbon spheres derived from sodium lignosulfonate for high-performance supercapacitors. *CARBON*, V. 132, P. 280–93, 2018. doi.org/10.1016/j.carbon.2018.02.077.
- (15) WATKINS, D.; NURUDDINN, M.; HOSUR, M.; TCERBI-NARTEHT, A.; JEELANI, S. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. *JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH AND TECHNOLOGY*, 2015. doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.10.009.
- (16) PRIEUR, B.; MEUB, M.; WITTEMANN, M.; KLEIN, R.; BELLAYER, S.; FONTAINE, G.; BOURBIGOT, S. Phosphorylation of lignin to flame retard acrylonitrile butadiene styrene (ABS). *POLYMER DEGRADATION AND STABILITY* Polymer, v. 127, p. 32-43, 2016. doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.01.015.

SYSTEMATIC ANALYSIS OF THE STRUCTURAL PROPERTIES OF TECHNICAL LIGNINS

ABSTRACT

Lignin has been attracting increasing interest in scientific research due to its unique properties and wide range of applications. However, its technical analysis faces challenges due to its complex and variable structure. This study aims to investigate the relationship between the structure and properties of two technical lignins: sodium lignosulfonate and magnesium lignosulfonate. Their morphological, physical, chemical, and thermal properties were examined. The results showed that magnesium lignosulfonate tends to have a higher content of phenolic hydroxyl groups, which may reduce the thermal stability of the compound. Additionally, the combustion index was higher for magnesium lignosulfonate compared to sodium lignosulfonate. Thus, the characterization revealed that phenolic hydroxyl groups significantly affect the properties of technical lignins, being crucial for industrial applications.

Keywords: lignosulfonate, characterization, phenolic groups, combustion.