



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
BACHARELADO EM QUÍMICA

KÁSSIA TEIXEIRA DA SILVA

**EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA DO ENDOCARPO DO COCO
SECO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS PELO PROCESSO ORGANOSOLVE**

FORTALEZA – CE

2017

KÁSSIA TEIXEIRA DA SILVA

**EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA DO ENDOCARPO DO COCO
SECO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS PELO PROCESSO ORGANOSOLVE**

Monografia apresentada à coordenação do Curso de Bacharelado em Química, como requisito parcial à obtenção do grau de bacharel em Química com Habilitação Industrial da Universidade Federal do Ceará.

Orientador Pedagógico: Prof. Dr. Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira

Orientador Profissional: Dr. Renato Carrhá Leitão.

FORTALEZA – CE

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S58e Silva, Kássia Teixeira da.
Extração e caracterização da lignina do endocarpo do coco seco assistida por micro-ondas pelo processo organosolve / Kássia Teixeira da Silva. – 2017.
44 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,
Curso de Ciências Biológicas, Fortaleza, 2017.

Orientação: Prof. Dr. Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira.

Coorientação: Prof. Dr. Renato Carrha Leitão.

1. Biomassa lignocelulósica. 2. Isolamento. 3. Resíduo agroindustrial. I. Título.

CDD 570

Monografia apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Bacharel em Química com Habilitação Industrial pela Universidade Federal do Ceará.

Kássia Teixeira da Silva

Monografia aprovada em _____/_____/_____

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira (Orientador Pedagógico)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Renato Carrhá Leitão (Orientador Profissional)
Embrapa Agroindústria Tropical

Me. Francisco de Assis Avelino de Figueiredo Sobrinho
Universidade Federal do Ceará (UFC)

À minha família e ao meu namorado.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por proporcionar minha chegada até aqui, por ter me sustentado e renovado as minhas forças a cada dia.

Aos meus pais Renato e Vilma, que mesmo tendo recebido pouca instrução, sempre investiram para que eu pudesse ir mais longe, dedicando a me instruir no que era certo. Se não fosse por eles, eu não seria quem eu sou hoje.

Aos meus irmãos Kátia e Júnior, que sem medir esforços me apoiaram em tudo e confiavam na minha capacidade de vencer os obstáculos da vida.

Ao meu sobrinho Káyronn, que por vezes precisou entender que eu não estava fazendo uma simples tarefa de casa, e à minha sobrinha Emy, minha maior alegria depois de um extenso dia de estudos e trabalho.

Ao meu namorado e melhor amigo Lucas Renan, por estar do meu lado desde o início dessa jornada. Agradeço por toda assistência, companheirismo, e por todo amor, compreensão e dedicação.

À minha discipuladora Roberta Linhares, minha maior intercessora, conselheira, mãe, que me adotou como filha espiritual e tem cuidado de mim com tanto amor.

Ao meu orientador, professor Diego Lomonaco, que diligentemente me aceitou como sua orientanda, sempre me inspirando com seu entusiasmo e dedicação.

À Professora Selma Elaine Mazzetto, por me acolher no seu grupo de pesquisa, abrindo as portas de seu laboratório. Agradeço por todos os ensinamentos, conselhos e repreensões que me fizeram crescer como orientando e como pessoa.

Ao grupo LPT – Laboratório de Produtos e Tecnologias em Processos, em especial aos meu estimados amigos Avelino, Jéssica, Ryan e Diego que tornaram possível a realização de diversas análises.

Agradeço em especial ao amigo Avelino que durante esse período tem sido incrivelmente solícito, sempre demonstrando disponibilidade e prontidão. Agradeço os seus conselhos e ensinamentos durante nossa parceria que apenas se iniciou.

Ao Dr. Renato Carrhá que cordialmente me recebeu na Embrapa e confiou a mim a realização deste trabalho.

A todos os ligminions do LTB – Laboratório de Tecnologia em Biomassa, que carinhosamente me acolheram a Embrapa, principalmente ao Neto, por sua disponibilidade e ensinamentos no decorrer desse período.

Ao CENAUREN que possibilitou a realização das análises de RMN 2D HSQC ^1H - ^{13}C .

À Universidade Federal do Ceará, que se tornou minha casa nesses anos, pelo espaço físico como pela excelente equipe de docentes que dela fazem parte.

Ao CNPq, pelo auxílio financeiro.

E, finalmente, agradeço a todas as pessoas que, cada um à sua maneira, foram extremamente importantes por toda a minha caminhada na vida acadêmica. Muitas dessas pessoas não foram aqui citadas, mas de alguma forma estiveram presente durante todo essa jornada, me impulsionando a chegar onde estou hoje.

“Descobrir consiste em olhar para o que todo mundo está vendo e pensar uma coisa diferente”.

(Roger Von Oech)

RESUMO

A busca por fontes renováveis alternativas e pelo reaproveitamento de subprodutos indesejados, a serem utilizados como matéria-prima, tem crescido nos últimos anos, visando a diminuição de resíduos gerados em uma linha de produção industrial. Dentre essas alternativas, a biomassa vegetal lignocelulósica torna-se uma solução promissora na geração de energia e produtos químicos mais ecológicos. A biomassa lignocelulósica é basicamente constituída de celulose, hemicelulose e lignina, sendo esta última o um polímero rico em unidades aromáticas de natureza fenólica, o que a torna atrativa para a produção de materiais de maior valor agregado. O isolamento da lignina da biomassa foi realizado pelo procedimento organosolve, sob catálise ácida e irradiação micro-ondas, onde foi possível a obtenção de lignina de pureza elevada, livre de cinzas e enxofre e um rendimento de 56 %. A caracterização da lignina foi realizada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear bidimensional HSQC ^1H - ^{13}C e cromatografia de permeação em gel, e suas propriedades térmicas foram determinadas por análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial. Através do estudo das análises estruturais e térmicas, pode-se constatar que o desenvolvimento desse trabalho promoveu a obtenção de lignina do pó do endocarpo do coco seco, transformando um resíduo agroindustrial em insumo químico para potenciais aplicações industriais.

Palavras-chave: Biomassa lignocelulósica. Isolamento. Resíduo agroindustrial.

ABSTRACT

The search for alternative renewable sources and the reuse of unwanted by-products, in order to at a reduction of waste generated in an industrial production line. Among these alternatives, a lignocellulosic plant biomass becomes a promising solution in the generation of energy and more ecological chemicals. The lignocellulosic biomass is basically composed of cellulose, hemicellulose and lignin, the latter being a polymer rich in aromatic units of phenolic nature, which makes it attractive for the production of materials of higher value added. The lignin isolation of the biomass was carried out using the organosolve procedure, under acid catalysis and microwave irradiation, where it was possible to obtain high purity lignin free of ash and sulfur and a 56% yield. The lignin characterization was performed by infrared absorption spectroscopy, two-dimensional ^1H - ^{13}C HSQC nuclear magnetic resonance and gel permeation chromatography, and its thermal properties were determined by thermogravimetric analysis and differential exploratory calorimetry. Through the study of the structural and thermal analyzes, it can be seen that the development of this work promoted the lignin of the dry coconut endocarp powder, transforming an agroindustrial residue into a chemical input for achievable industrial applications.

Keywords: Lignocellulosic biomass. Isolation. Agroindustrial residue.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Estrutura molecular da celulose (A), hemicelulose (B) e lignina (C).
- Figura 2 – Estrutura do coco seco.
- Figura 3 – Resíduos sólidos do coco.
- Figura 4 – Representação esquemática da disposição da celulose, hemicelulose e lignina na parede celular.
- Figura 5 – Representação das estruturas dos álcoois precursores das unidades fenilpropanóides da lignina.
- Figura 6 – Representação da estrutura da lignina.
- Figura 7 – Principais tipos de ligações entre as unidades fenilpropanóides presentes na molécula de lignina.
- Figura 8 – Rendimento de lignina obtido em razão do tempo e da concentração do catalisador.
- Figura 9 – Espectro de infravermelho da lignina organosolve.
- Figura 10 – Espectro de HSQC RMN ^1H - ^{13}C da lignina organosolve.
- Figura 11 – Representação química das subestruturas da lignina.
- Figura 12 – Cromatograma de permeação em gel da lignina organosolve.
- Figura 13 – Termograma e termograma derivativo da lignina organosolv.
- Figura 14 – Termograma de uma amostra de lignina organosolve obtido por DSC.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
1.1	Biomassa lignocelulósica.....	13
1.2	Endocarpo do coco seco (ECS).....	16
1.3	Lignina.....	18
1.3.1	<i>Métodos de extração de lignina.....</i>	<i>22</i>
1.3.2	<i>Uso do micro-ondas na extração de lignina.....</i>	<i>23</i>
2	OBJETIVOS.....	25
2.1	Objetivo geral.....	25
2.2	Objetivos específicos.....	25
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	26
3.1	Materiais utilizados.....	26
3.2	Extração de lignina pelo método organosolve.....	26
3.3	Métodos de análise.....	27
3.3.1	<i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).....</i>	<i>27</i>
3.3.2	<i>Ressonância magnética nuclear bidimensional ^1H-^{13}C.....</i>	<i>28</i>
3.3.3	<i>Cromatografia de permeação de gel (GPC).....</i>	<i>28</i>
3.3.4	<i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....</i>	<i>29</i>
3.3.5	<i>Análise termogravimétrica.....</i>	<i>29</i>
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
4.1	Extração de lignina pelo método organosolve.....	30
4.1.1	<i>Estudo da concentração do catalisador e do tempo de reação no rendimento de lignina</i>	<i>30</i>
4.1.2	<i>Caracterização da lignina organosolve.....</i>	<i>31</i>
4.1.2.1	<i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).....</i>	<i>31</i>
4.1.2.2	<i>Ressonância magnética nuclear bidimensional ^1H-^{13}C.....</i>	<i>32</i>
4.1.2.3	<i>Cromatografia de permeação em gel (GPC).....</i>	<i>34</i>
4.1.2.4	<i>Análise termogravimétrica (TGA).....</i>	<i>36</i>
4.1.2.5	<i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....</i>	<i>37</i>

5 CONCLUSÃO.....39

REFERÊNCIAS.....40

1 INTRODUÇÃO

Essencialmente, é preciso buscar alternativas que evitem ou diminuam a produção de resíduos em uma linha de produção industrial. Este direcionamento na redução do impacto negativo da atividade química ao ambiente, é chamado Química Verde e, gradativamente, vem sendo incorporado ao meio acadêmico, no ensino, pesquisa (LENARDÃO, E. J. *et al*, 2003), bem como nas indústrias (MEIRELLES, S. 2014).

Esta crescente preocupação com o meio ambiente fortificou a busca por fontes renováveis alternativas e pelo reaproveitamento de subprodutos indesejados, a serem utilizados como matéria-prima, com o principal intuito de reduzir o uso de fontes fósseis, uma vez que não são renováveis, além de ter forte contribuição para a poluição ambiental (ALI, I.; BAHATHAM, H.; NAEBULHARAM R., 2017).

O consumo de energia e produtos químicos orgânicos tem expandindo incessantemente nos últimos anos (MAITY, 2015) o que, por consequência, provoca a deterioração do meio ambiente devido às emissões de gases causadores do efeito estufa pelo uso em larga escala de combustíveis fósseis. Isso tem motivado a exploração de recursos renováveis para a produção sustentável de eletricidade, calor, combustíveis, polímeros, entre outros (ROSTRUP-NIELSEN, 2005).

Entre as alternativas sustentáveis, a biomassa vegetal lignocelulósica torna-se uma solução promissora na geração de energia e produtos químicos mais ecológicos (BERNDES *et al.*, 2003; SANDERSON, 2011; WEN *et al.*, 2011), sobretudo para Brasil, que possui uma imensa superfície do territorial, localizada majoritariamente em regiões tropicais e chuvosas, fornecendo excelentes condições para a produção e o uso da biomassa em larga escala.

1.1 Biomassa lignocelulósica

Diferentemente dos recursos advindos do petróleo, que são limitados na sua natureza e composição, a biomassa lignocelulósica constitui a maior fonte de carboidratos naturais e é constituída por microfibrilas de celulose envolvidas por uma matriz amorfa de hemicelulose e lignina (GHAFAR; FAN, 2013).

A celulose é um polímero formado por unidades monoméricas de glicose unidas por ligações glicosídicas, através de uma cadeia linear uniforme com unidade monomérica $(C_6H_{12}O_5)_n$. A estrutura constitui uma parte amorfa e outra cristalina, sendo esta mais

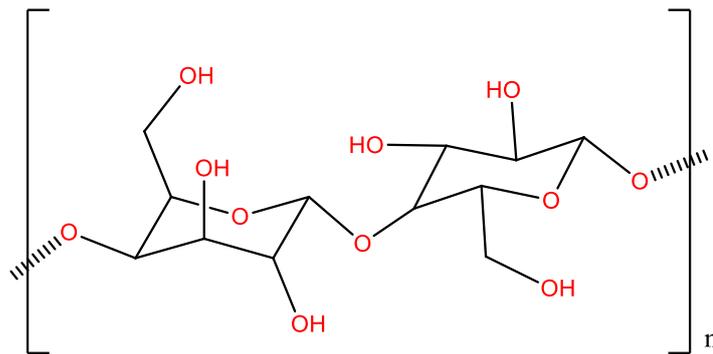
resistente à hidrólise alcalina, ácida e/ou enzimática, devido às ligações de hidrogênio intra e intermolecular de grupamentos hidroxilas, o que lhe confere um arranjo estável e organizado (PAN, 2011), Figura 1 (A).

A hemicelulose é amorfa e rica em açúcares como: xilose, arabinose, glicose, manose, dentre outros (PAN, 2011), Figura 1 (B). Ela está localizada entre as regiões cristalinas da celulose, interagindo com ela e com a lignina, devido à presença de grupos hidroxila.

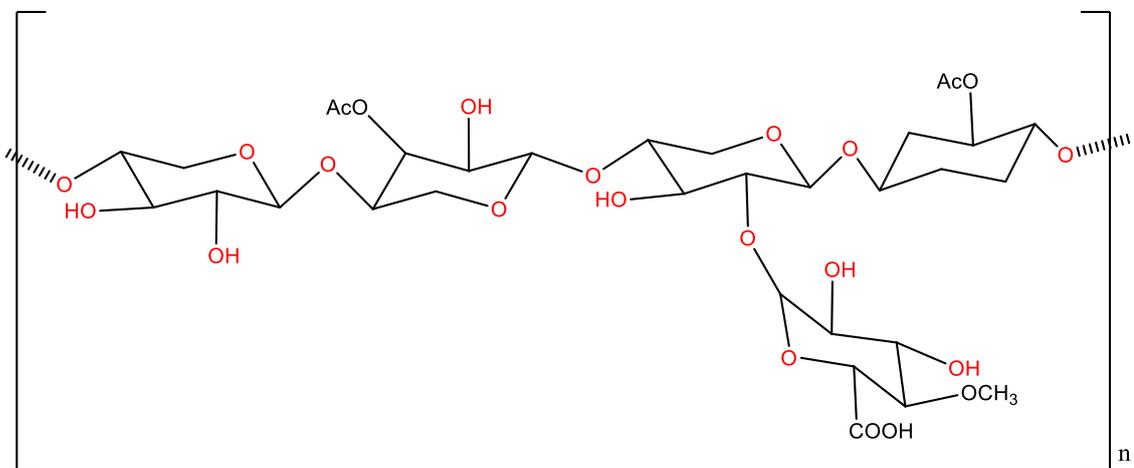
A lignina, segundo polímero natural mais abundante depois da celulose, é amorfa e rica em polímeros aromáticos de natureza fenólica (DUVAL; LAWOKO, 2014; PAN, 2011), Figura 1 (C), o que a torna atrativa para a produção de resinas fenólicas, por exemplo.

Figura 1 - Estrutura molecular da celulose (A), hemicelulose (B) e lignina (C).

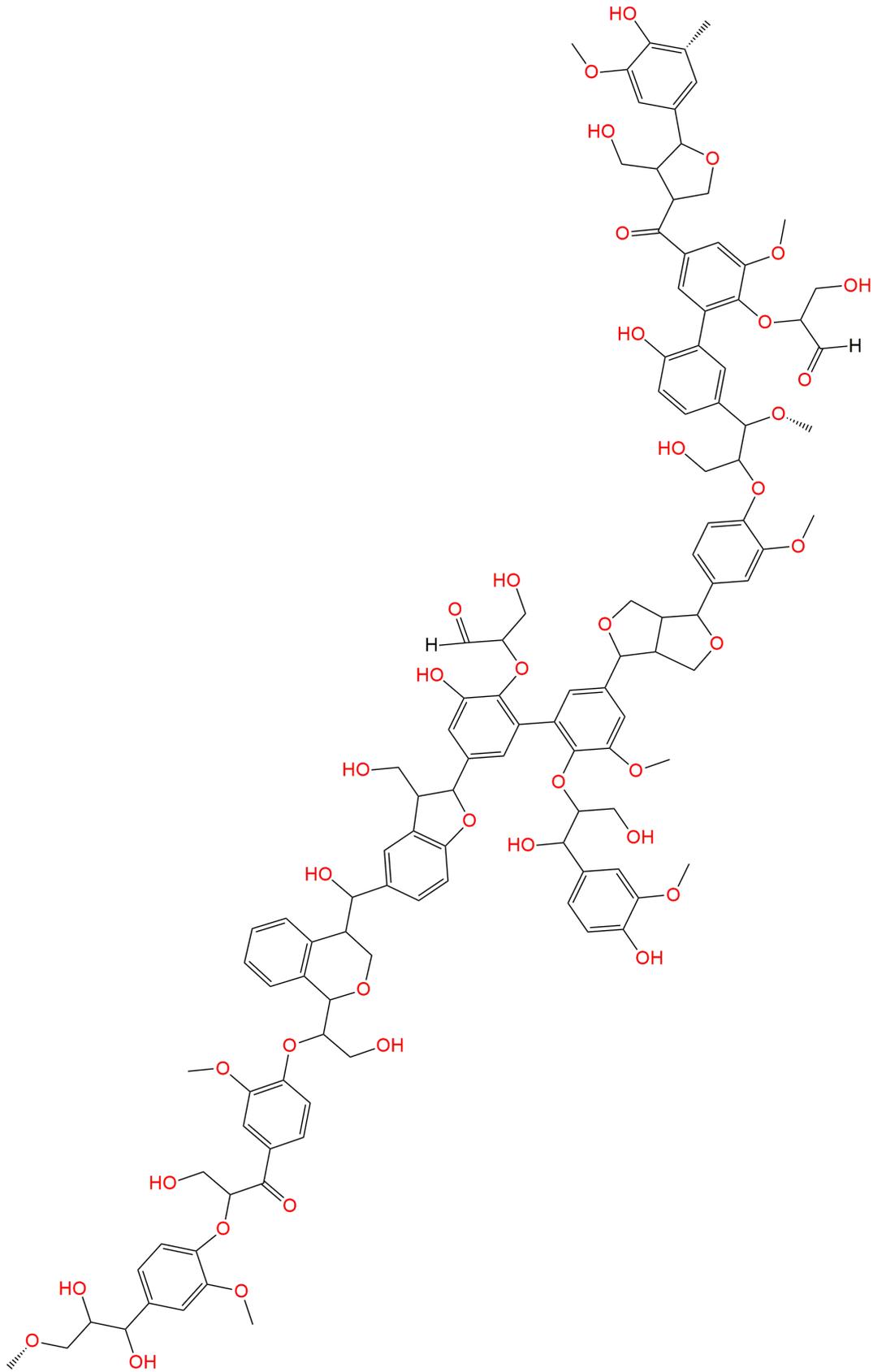
(A)



(B)



(C)



Fonte: O autor

Há uma série de fatores que conferem características excepcionais que tornam a lignina um precursor para uma ampla variedade de produtos, como estabilidade térmica, devido a presença de anéis aromáticos, presença de grupos funcionais reativos permitindo fácil preparação de enxerto de copolímeros, além da possibilidade de uma gama de transformações químicas, possibilitando grande variedade de materiais a serem produzidos (MOUSAVIOUN; DOHERTY, 2009).

Por essa razão, a lignina pode ser utilizada na indústria química em aplicações mais nobres, como em formulações cosméticas (VINARDELL; UGARTONDO; MITJANS, 2008), produção de vanilina (CYBULSKA et al., 2012), como substituinte do fenol na produção de resinas e adesivos (QIAO et al., 2015; ZHANG et al., 2013), como precursor de materiais à base de carbono (carvão ativado) e adsorventes (DUVAL; LAWOKO, 2014), como copoliol na síntese de poliuretanos (BERNARDINI et al., 2015; CINELLI; ANGUILLES; LAZZERI, 2013; LEE; DENG, 2015).

Além disso, a utilização da biomassa, principalmente de resíduos agroindustriais, de forma a reduzir a exploração de recursos não-renováveis, como os componentes fósseis, favorece a redução da poluição ambiental, preservando o meio ambiente de modo a garantir um futuro melhor para as próximas gerações.

1.2 Endocarpo do coco seco (ECS)

Dentre os materiais da biomassa disponíveis, destaca-se o endocarpo do coco seco (ECS), um dos componentes desta fruta. O coco seco é constituído basicamente por três partes: a parte mais externa, espessa e fibrosa do fruto denominada de mesocarpo; o endocarpo que é a camada intermediária, altamente sólida e rígida e que envolve a parte comestível do fruto; e a polpa, parte sólida comestível (MATTOS et al., 2004), Figura 2.

O coco é o fruto do coqueiro (*Cocos nucifera*), uma planta de origem asiática, pertencente à família *Arecaceae* (família das palmeiras). A espécie é cultivada em cerca de 90 países. Possui grande incidência na Ásia, África, América Latina e no Pacífico, sendo encontrado frequentemente ao longo da linha costeira tropical.

Figura 2 - Estrutura do coco seco.



Fonte: Adaptado de <<https://mealplannerpro.com/member-recipes/1-Syn-Each-Coconut-Macarons--Slimming-World-846266>>

O Brasil é o quarto maior produtor mundial de coco, gerando uma produção em média de 1,9 milhões de toneladas por ano (IBGE, 2017) o que mostra o quanto essa cultura é consolidada no país. Dentre as principais regiões brasileiras produtoras, o Nordeste destaca-se, sendo responsável por cerca de 80% da produção nacional. (SEBRAE NACIONAL, 2016). Contudo, o principal problema relacionado à produção e comercialização desse fruto e seus derivados é a geração de grandes quantidades de resíduos sólidos, provenientes do seu processamento (LECHTENBERG, 2012).

De forma a agregar valor, minimizando o efeito negativo desse resíduo no ambiente, várias alternativas têm sido propostas, a exemplo de sua utilização na agricultura, na forma de substratos para a produção de mudas (CARRIJO et al., 2002), sendo a casca de coco verde viável para essa aplicação por apresentar alta porosidade, facilidade de produção, baixo custo e alta disponibilidade (SAMPAIO et al., 2008). Também, para produção de briquetes, contribuindo para a preservação da vegetação nativa, pela substituição à lenha, produção de enzimas, onde o pó da casca de coco verde se revelou ótimo indutor na produção de celulases, adsorção de metais pesados, isolamento acústico, com a fibra misturada ao aglomerado de cortiça expandido, na indústria automobilística, substituindo a espuma derivada do petróleo e na construção civil, em pranchas pré-moldadas ou em fibro-cimento.

Já o endocarpo do coco seco (ECS), contudo, é parcialmente empregado como fonte de energia em fornos industriais. Entretanto, o destino dado a esse resíduo não atende à quantidade produzida nas indústrias de processamento de coco seco, sendo este muitas vezes

descartado de forma imprópria no meio ambiente (AVELINO, F., 2017), Figura 3.

Figura 3 - Resíduos sólidos do coco.



Fonte: <http://wdn.com.ng/coconut-shells-can-produce-brake-pads-expert/>.

Além disso, a utilização do ECS como fonte de energia em fornos industriais representa um subaproveitamento desse material, visto que ele apresenta uma composição rica em celulose, lignina e hemicelulose, compostos que podem ser utilizados no desenvolvimento de produtos de alto valor agregado e com aplicações tecnológicas diversas, que acabam sendo desperdiçados quando queimados nos fornos (AVELINO, F., 2017).

O ECS é um agrossíduo lignocelulósico e representa, aproximadamente, de 15 a 20 % da massa total do coco. Em 2017, foram produzidos no Brasil, mais de 86 kt desse resíduo (IBGE, 2017), o qual, segundo a literatura possui em média, cerca de 30% em massa de lignina em sua composição (BLEDZKI; MAMUN; VOLK, 2010; LIYANAGE; PIERIS, 2015; RENCORET et al., 2013), o que representaria um valor de 2,58 kt de lignina que foram subaproveitadas ou descartadas de forma indevida.

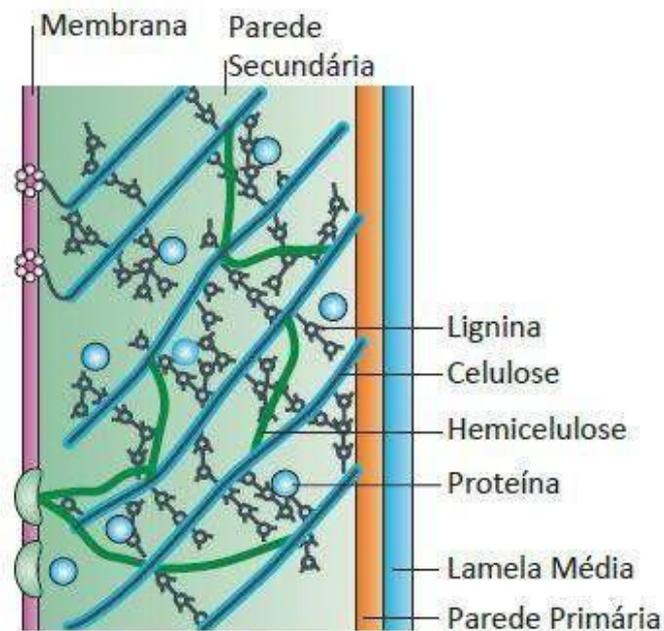
1.3 Lignina

A lignina é um biopolímero amorfo, formada por uma estrutura complexa com redes tridimensionais que confere às plantas resistência física e mecânica, e à degradação química e biológica (GOSSELINK, 2011). Encontra-se, geralmente, ligada à celulose e

hemicelulose através de ligação carbono-carbono e ligação do tipo éter e ester (MARQUES NETO, F. P., 2016).

Na parede celular, celulose, hemicelulose e lignina, organizam-se formando diferentes camadas: parede primária, secundária e as diferentes células encontram-se separadas pela lamela média (LM), que é uma camada fina que mantém as células coesas e é responsável pela integridade estrutural do tecido das plantas (OLIVEIRA, 2015), conforme é esquematizado na Figura 4.

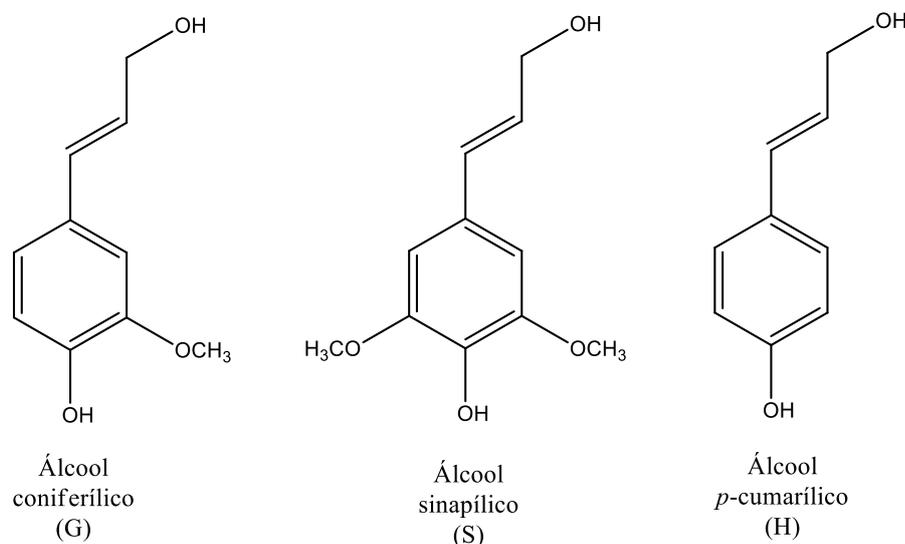
Figura 4 - Representação esquemática da disposição da celulose, hemicelulose e lignina na parede celular.



Fonte: OLIVEIRA, 2015

A lignina é o polímero natural mais abundante, depois da celulose, e a maior fonte natural de polifenóis da natureza (DUVAL; LAWOKO, 2014). Sua estrutura é formada, por unidades fenilpropanóides derivadas dos álcoois *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico (KLEIN et al., 2010; LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014), Figura 5.

Figura 5 - Representação das estruturas dos álcoois precursores das unidades fenilpropanoides da lignina.

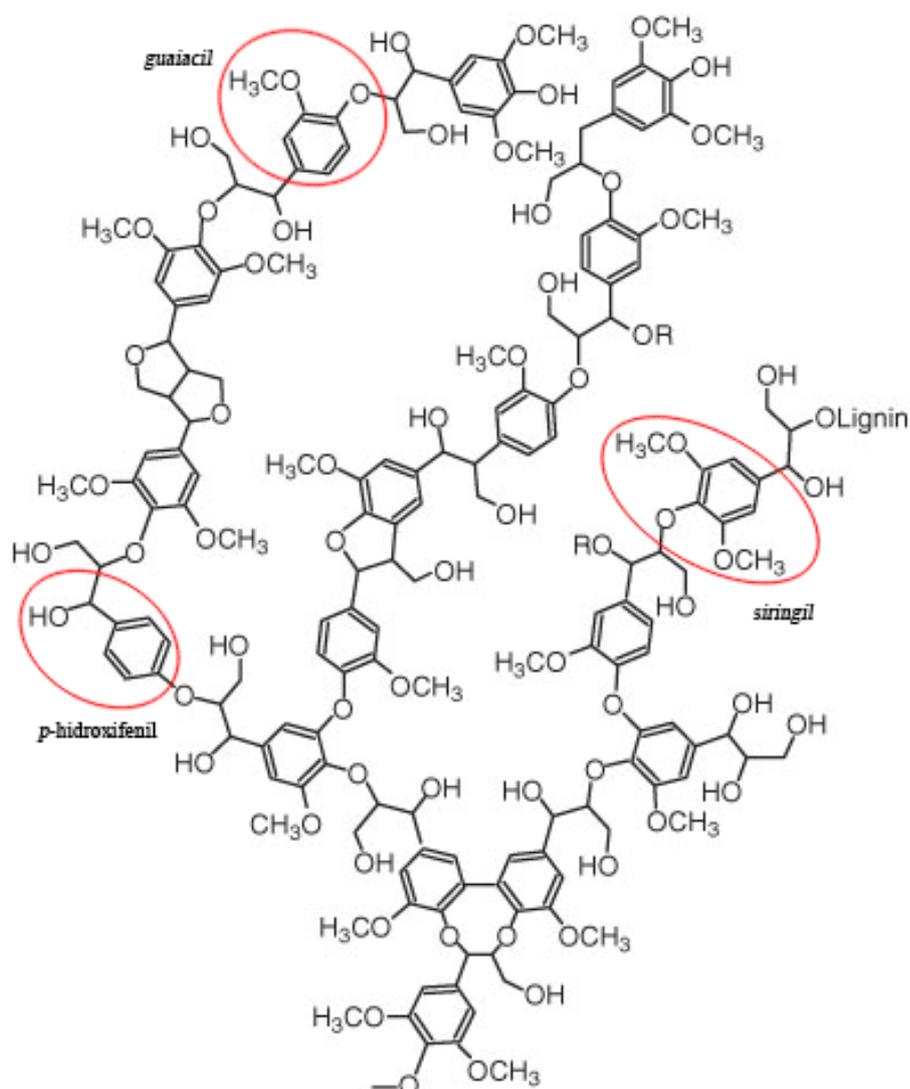


Fonte: O autor.

As subestruturas fenólicas originadas a partir dos álcoois acima citados são denominados *p*-hidroxifenila (H, do álcool *p*-cumarílico), guaiacila (G, do álcool coniferílico) e siringila (S, do álcool sinapílico), podendo sofrer variação, dependendo do tipo de vegetal. Em árvores coníferas, por exemplo, a maior composição é de álcool coniferílico e pequenas quantidades de álcool *p*-cumarílico. Já em árvores folhosas, a composição predominantemente é de álcool coniferílico e sinapílico. Nas monocotiledôneas, como o coco, os três álcoois citados fazem parte da estrutura da lignina.

Essas unidades variam entre si pela presença do grupo metoxila e, devido à presença desses grupos fenólicos em sua molécula, a lignina possui uma ampla gama de aplicações na indústria química (LORA; GLASSER, 2002). As unidades fundamentais da lignina ligam-se através de reações de acoplamento radicalares, formando uma molécula tridimensional de arquitetura complexa que contém uma grande variedade de ligações (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014), conforme apresentado na Figura 6.

Figura 6 - Representação da estrutura da lignina.



Fonte: Adaptado de NOWICKI, H.; CARR, C.; CAPP, R., 2016.

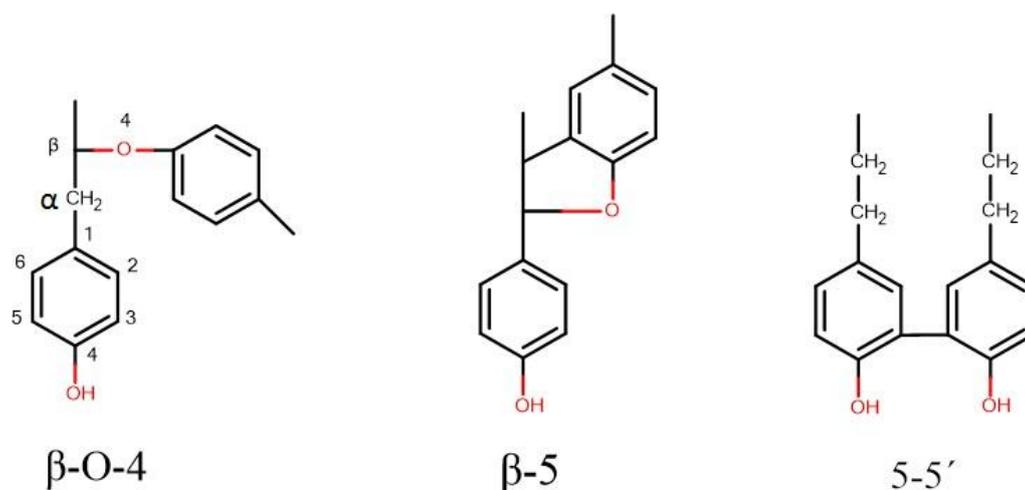
A lignina não possui uma estrutura química totalmente estabelecida. Isto se deve à sua complexidade, pois as unidades fenilpropanóides que a constituem podem variar de acordo com a espécie vegetal e do ambiente no qual ela está inserida e, até mesmo, dentro da mesma espécie, quando são analisadas partes diferentes do vegetal (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014; PINHEIRO, 2014; SALIBA et al., 2001) e ainda às alterações que sofre durante as práticas de seu isolamento, que normalmente modificam sua estrutura original.

As ligações destas unidades podem ocorrer via ligações do tipo éter através do oxigênio do grupo hidroxila do anel fenólico e da cadeia alifática, e ligações diretas C-C por condensação, sendo que as ligações do tipo éter são as que predominam (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014).

Outras ligações também são formadas durante o processo de polimerização, como

carbono-carbono entre as cadeias alifáticas, entre a cadeia alifática e o anel aromático e entre os anéis aromáticos (DOS SANTOS, 2001); e ligações do tipo éter entre as cadeias alifáticas e anéis aromáticos e entre anéis aromáticos (PILO-VELOSO; NASCIMENTO; MORAIS, 1993), Figura 7.

Figura 7 - Principais tipos de ligações entre as unidades fenilpropanóides presentes na molécula de lignina.



Fonte: SOBRINHO, 2017.

Estas ligações permitem à lignina ter uma estrutura mais “aberta”, ao passo que as ligações C-C tornam a lignina mais condensada, já que aproximam mais os monômeros entre si. O número dessas ligações presentes na estrutura da lignina e o arranjo molecular, afeta a sua reatividade (OLIVEIRA, 2015). A clivagem das ligações do tipo éter é responsável pela formação de novas hidroxilas, influenciando nas suas propriedades e na sua aplicação na síntese de produtos de alto valor agregado. A ocorrência desse grupo funcional proporciona diferentes possibilidades de modificação química, permitindo que a lignina atue como um insumo químico, principalmente na formação de produtos químicos aromáticos, como as resinas fenólicas. (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014).

1.3.1 Métodos de extração de lignina

A extração de lignina a partir de materiais lignocelulósicos é conduzida sob condições, nas quais a sua estrutura sofre clivagem dando origem a fragmentos de massa molecular menores, resultando em alterações das suas propriedades físico-químicas. Além da matéria-prima de origem, o método empregado na sua extração terá grande influência na sua composição e

propriedades. A principal fonte de obtenção de lignina é a indústria de papel e celulose, que produz lignina Kraft e lignossulfonatos. Estas ligninas possuem baixa pureza, alto teor de enxofre e cinzas e baixa reatividade, de tal maneira que diminui suas aplicações industriais (WILD et al., 2014), além de impor um alto custo de processo no seu uso como substituto do fenol em resinas (PINHEIRO et al., 2017).

Como proposta alternativa, destaca-se o processo organosolve, que baseia-se na utilização de solventes orgânicos para promover a quebra das ligações éter da lignina. Nesse processo, um dos solventes mais utilizados é uma solução aquosa de ácido acético glacial acompanhada do uso de um catalisador ácido em baixas concentrações. Após a hidrólise da biomassa, a lignina pode ser isolada do licor negro através de precipitação, obtendo-se uma lignina de pureza elevada, menor massa molar e maior hidrofobicidade, em relação à lignina obtida em outros processos reportados na literatura. (PAN et al., 2006).

Durante a deslignificação utilizando o processo organosolve, ocorre a clivagem das ligações éter entre as unidades formadoras da lignina. A utilização de catalisadores como o ácido clorídrico tende a aumentar o rendimento de extração, pois a presença dos íons hidrônio (H_3O^+) no sistema aumenta o grau de clivagem das ligações éter (PAN et al., 2006). Com isso é possível obter ligninas de pureza elevada, livre de enxofre e mais reativas (ZHAO; LIU, 2010), com unidades *p*-hidroxifenila e guaiacila como constituintes majoritários, indicando características que favorecem sua utilização na produção de resinas poliméricas.

1.3.2 *Uso do micro-ondas na extração de lignina*

Paralelamente, a utilização da irradiação por micro-ondas tem se sobressaído na síntese orgânica, e vem sendo investigada de forma a otimizar o processo de obtenção de lignina organosolve (YUNPU, W. et al., 2016) Estudos indicaram que o micro-ondas aumentou significativamente a taxa de reação e, ainda, elevou a eficiência da irradiação de energia térmica. Uma outra constatação resultante do aquecimento por micro-ondas é a diminuição do nível de energia de ativação e do tempo de reação quando comparado ao aquecimento convencional.

Além do mais, em comparação com o aquecimento convencional, o aquecimento assistido por micro-ondas exhibe várias vantagens: um processo rápido, altamente eficiente e seletivo; pode ser ativado ou desativado instantaneamente; e ainda, os dispositivos de micro-ondas são relativamente baratos e fáceis de operar em comparação com outros modos de aquecimento.

As micro-ondas são radiação eletromagnética não ionizante, que possuem uma frequência que vai de 300 a 300.000 MHz e que corresponde a comprimentos de onda de 1 mm a 1 m. O aquecimento por microondas é também chamado de aquecimento dielétrico, e existem dois mecanismos principais para a transformação de energia eletromagnética em calor. O primeiro é chamado rotação de dipolo, e relaciona-se com o alinhamento das moléculas (que tem dipolos permanentes ou induzidos) com o campo elétrico aplicado. Quando o campo é removido, as moléculas voltam a um estado desordenado, e a energia que foi absorvida para esta orientação nestes dipolos é dissipada na forma de calor. O segundo mecanismo é chamado de condução iônica, e o calor é gerado através de perdas por fricção, que acontecem através da migração de íons dissolvidos quando sob a ação de um campo eletromagnético (SANSEVERINO, 2002)

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral:

- Extrair e caracterizar a lignina a partir da biomassa do endocarpo do coco seco, com o intuito de transformar um resíduo agroindustrial em um potencial insumo químico na síntese de novos produtos com maior valor agregado, promovido por modificações químicas, com potencial aplicação na química de polímeros.

2.2 Objetivos específicos:

- Extrair a lignina do pó do endocarpo do coco seco (ECS) pelo método organosolv assistida por micro-ondas;
- Caracterizar a lignina do pó do ECS através das técnicas de Espectroscopia de Absorção na região de Infravermelho (FT-IR), Ressonância Magnética Nuclear Bidimensional (RMN 2D HSQC ^1H - ^{13}C), Cromatografia de permeação em gel (GPC), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA).

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O presente tópico tem como objetivo apresentar toda a metodologia experimental envolvida neste trabalho. Assim sendo, as atividades experimentais foram abordadas em duas grandes etapas, sendo estas: extração e caracterização da lignina a partir do pó do endocarpo do coco seco; e síntese e caracterização da resina benzoxazina.

3.1 Materiais utilizados

Os produtos químicos utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram: ácido acético glacial (Synth), ácido clorídrico (37%, Synth), anilina (Synth), formaldeído (Sigma-Aldrich), polietilenoglicol 400 (Synth), metanol (99,8%, Synth), diclorometano (Synth), dimetilsulfóxido-d₆ (99,96%, Sigma-Aldrich), tetrahidrofurano grau HPLC (Chromasolv, Sigma-Aldrich), clorofórmio-d (99,96%, Sigma-Aldrich), piridina (99%, Sigma-Aldrich), acetilacetato de cromo III (99,99%, Sigma-Aldrich), cicloexanol (99%, Sigma-Aldrich) e 2-cloro-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxafosfolano (95%, Sigma-Aldrich).

3.2 Extração da lignina pelo método organosolve

Os endocarpos do coco seco (ECS) foram fornecidos pela empresa Ducoco Produtos Saudáveis para a Embrapa Agroindústria Tropical. A estes foi submetido um pré-tratamento e, em seguida, foram devidamente caracterizados através de análise lignocelulósica (SOBRINHO, 2017)

Todos os experimentos subsequentes foram realizados utilizando um sistema de reação assistido por micro-ondas Milestone Star Synth. Em um balão de fundo redondo com 250 mL de capacidade, foram introduzidos 10 g do pó do ECS, 100 mL de solução de ácido acético/água (9:1, v/v) e o catalisador (HCl) em diferentes concentrações (0,0; 0,5; 1,0 ou 2,0% v/v). As extrações foram realizadas a 110°C durante tempos de reação variados (5, 10, 20 ou 30 minutos), sob refluxo, pressão atmosférica e sem a aplicação de agitação magnética durante o aquecimento. O programa de temperatura utilizado consistiu em uma rampa de aquecimento de 3 minutos, com uma potência máxima de 850 W.

Ao final da reação, as amostras foram deixadas resfriando durante 10 minutos. O licor negro foi separado do resíduo sólido por filtração (papel de filtro com diâmetro de poro médio de 28 μm), o qual foi lavado com ácido acético quente (60 °C). O licor negro resultante foi concentrado utilizando um evaporador rotativo e precipitado em água destilada a 60 °C, utilizando uma proporção de licor para água de 1:10 (v/v) e deixando a mistura descansar à temperatura ambiente durante 24 horas. Após esse tempo, a lignina foi filtrada a vácuo (papel de filtro com diâmetro de poro médio de 8 μm), lavada com água destilada para remoção do ácido até o filtrado atingir pH 6 e seca em uma estufa a 105 °C por 24 horas. A lignina isolada foi submetida a uma lavagem com água quente para remoção de hemicelulose, açúcares, proteínas, cinzas e outros resíduos (PARK et al, 2008; EL MANSOURI e SALVADÓ, 2006).

Considerando que o teor de lignina presente no ECS foi de 33,7 % (SOBRINHO, 2017), o rendimento de lignina foi calculado de acordo com a equação:

$$\eta = \frac{m_{LigOb}}{m_{LigECS}} \times 100 \%$$

onde η é o rendimento de lignina do processo de extração (%); m_{LigOb} é a massa, em gramas, de lignina obtida no processo extração e m_{LigECS} é a massa de lignina contida no pó do ECS.

As ligninas foram caracterizadas quanto ao teor de grupos funcionais presentes, especificamente, de hidroxilas totais e fenólicas, utilizando as técnicas de FT-IR e HSQC ^1H - ^{13}C , como também quanto à distribuição de suas massas molares através da análise de GPC. Esses parâmetros foram utilizados como resposta para determinação de uma condição adequada de temperatura e de tempo de extração. Quanto às propriedades térmicas da lignina, determinou-se com base nas técnicas de DSC e TGA.

3.3 Métodos de análise

3.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier

Os dados de FT-IR foram obtidos usando um espectrômetro de modelo Perkin Elmer FT-IR/NIR FRONTIER, usando um acessório atenuado de reflectância total (ATR) com superfície de cristal de seleneto de zinco (ZnSe). Os espectros foram adquiridos entre 4000 e 550 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} usando a média aritmética de quatro varreduras. O conteúdo relativo dos grupos funcionais foi calculado com base na metodologia descrita por

Bykov (2008). Este parâmetro é a relação entre a área total das bandas de grupo funcional e a área da banda de estiramento das ligações C=C de anel aromático (1510 cm^{-1}). A banda a 1510 cm^{-1} foi considerada como referência, uma vez que é atribuída à vibração do anel aromático, que se espera que seja constante durante o processo de extração de lignina (BYKOV, 2008).

3.3.2 Ressonância magnética nuclear bidimensional HSQC ^1H - ^{13}C

As análises de HSQC ^1H - ^{13}C foram realizadas a $25\text{ }^\circ\text{C}$ num espectrômetro Bruker Avance DPX 300 300 MHz. Foram dissolvidas 50 mg da amostra a ser analisada em $500\text{ }\mu\text{L}$ de DMSO- d_6 . O pico do solvente central foi utilizado como referência interna (DMSO $\delta\text{H}/\delta\text{C}$ 2,49/39,5). Para auxiliar na atribuição dos constituintes de lignina, foi realizado experimento bidimensional heteronuclear de HSQC (heteronuclear single quantum coherence spectroscopy). Uma análise semiquantitativa das integrais de volume dos picos cruzados presentes nos espectros de HSQC foi realizada usando o software TopSpin 3.5 pl 7.

3.3.3 Cromatografia de permeação de gel (GPC)

As análises de cromatografia de permeação de gel (GPC) foram realizadas usando um instrumento Shimadzu (LC-20AD, Kyoto, Japão) a $40\text{ }^\circ\text{C}$ usando uma configuração que compreendem duas colunas analíticas idênticas em série (colunas lineares Phenogel, $7.38\text{ mm} \times 300\text{ mm}$, Phenomenex, Torrance, CA, EUA), uma taxa de fluxo de $1,0\text{ mL min}^{-1}$ e THF de grau HPLC (Chromasolv, Sigma-Aldrich) como eluente. As amostras foram monitoradas usando um detector UV-Vis (Shimadzu SPD-M20A) a 280 nm . Cerca de 2 mg de amostras de lignina foram dissolvidos em 2 mL de THF e depois foram filtrados usando filtro de politetrafluoroetileno (PTFE) de $0,22\text{ }\mu\text{m}$. Em seguida, injetou-se $100\text{ }\mu\text{L}$ da solução filtrada no sistema GPC. A calibração padrão foi realizada com padrões de poliestireno Phenomenex ALO-2761 (Phenomenex, Torrance, CA, EUA, faixa M_w 362 - $2,52 \times 10^6\text{ g mol}^{-1}$).

3.3.4 Calorimetria exploratória diferencial

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas utilizando um calorímetro Mettler-Toledo DSC 823e. As amostras de cerca de 10 mg foram adicionadas a cadinhos de alumínio, que foram fechados com tampa perfurada. Estas foram submetidas a um aquecimento de 25 a 90 °C, onde a temperatura foi mantida constante durante 10 minutos, depois resfriadas de 90 a 0 °C, onde a temperatura foi mantida constante durante 3 minutos e aquecida novamente de 0 a 250 °C, sob atmosfera de N₂ (taxa de fluxo de 50 mL min⁻¹) a uma taxa de varredura de 20 °C min⁻¹.

3.3.5. Análise termogravimétrica (TGA)

As medições termogravimétricas (TGA) foram realizadas utilizando um analisador termogravimétrico Mettler-Toledo TGA/SDTA851e. Cerca de 10 mg foram aquecidas de 30 a 900 °C sob atmosfera de N₂ (taxa de fluxo de 50 mL min⁻¹) a uma taxa de varredura de 10 °C min⁻¹. Todos os dados obtidos foram analisados usando o software Mettler-Toledo STARe versão 13.0.

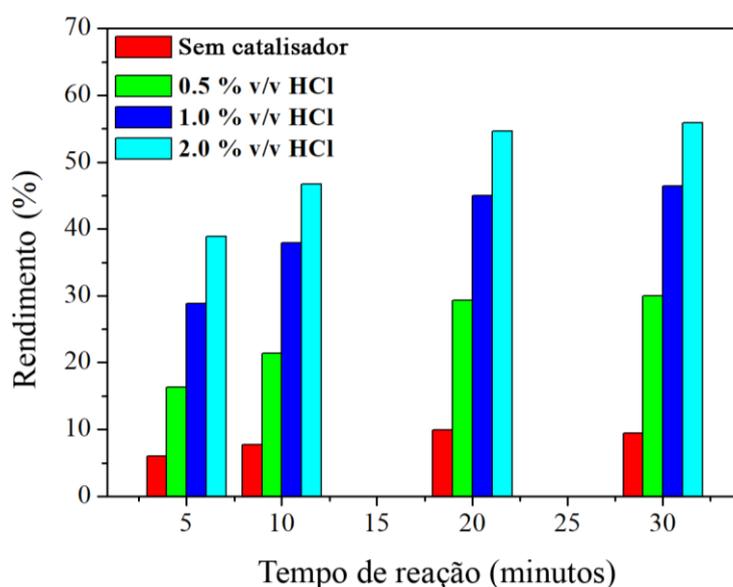
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Extração da lignina pelo método organosolv assistida por micro-ondas

4.1.1. Estudo da concentração do catalisador e do tempo de reação no rendimento de lignina

Inicialmente, avaliou-se o efeito da concentração do catalisador que variou entre 0,0, 0,5, 1,0 e 2,0 % v/v e tempos de reação de 5, 10, 20 e 30 minutos, no rendimento da extração de lignina. Os resultados obtidos estão destacados na Figura 8.

Figura 8 - Rendimento de lignina obtido em razão do tempo e da concentração do catalisador.



Fonte: O autor.

O gráfico da Figura 8 mostra que os parâmetros mencionados acima influenciaram o rendimento da reação de obtenção da lignina. O baixo rendimento obtido pela não utilização de um catalisador, mostra a fraca capacidade do ácido acético de produção de íons H_3O^+ , os quais são responsáveis por promover a protonação de ligações de éter presentes na estrutura de lignina, catalisando a hidrólise e aumentando a quantidade de lignina isolada. No entanto, o uso de HCl como catalisador, mostrou rendimento de lignina mais elevado.

A Figura 8 também mostra que o aumento na concentração do catalisador combinado com o aumento do tempo de reação provocou um aumento no rendimento de lignina. Tempos de reação mais longos geralmente fornecem maiores probabilidades de ocorrer colisões efetivas entre os reagentes, o que aumenta a taxa de reação neste caso, representada pelo rendimento de lignina.

No entanto, é possível observar que não houve uma diferença significativa entre os rendimentos em 20 e 30 minutos. Isso pode ser atribuído a fatores cinéticos, sugerindo que, a partir de 30 minutos, o processo de deslignificação atinge um patamar, onde a quantidade de lignina extraída é praticamente constante. Portanto, a condição de 2,0% v/v de catalisador combinado com 20 minutos de reação foi escolhida para os próximos passos deste trabalho, uma vez que gerou uma maior quantidade de lignina em um curto tempo de reação.

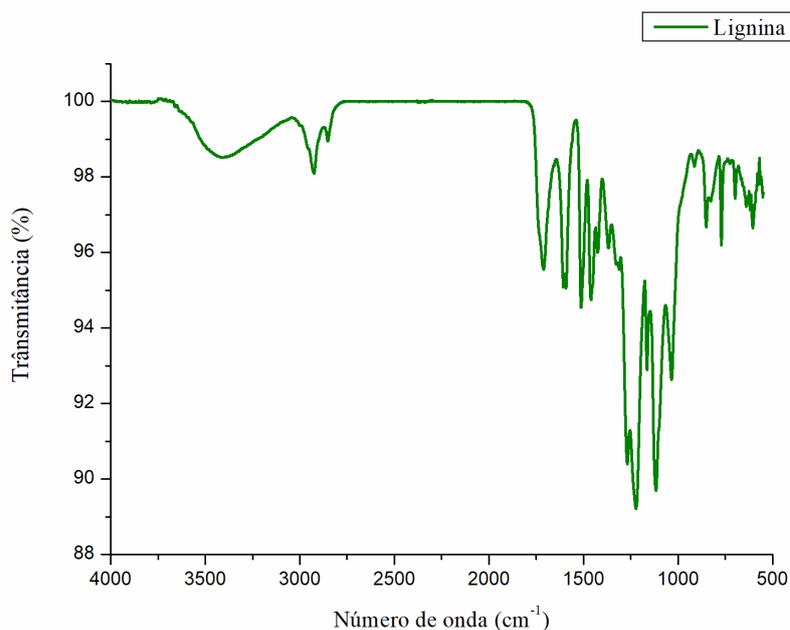
4.1.2. Caracterização da lignina organosolve

4.1.2.1. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Os principais grupos funcionais e ligações químicas características da lignina organosolve, foram investigadas por espectroscopia de infravermelho. A Figura 9 apresenta as bandas características de ligações químicas pertencentes à lignina e foram atribuídas de acordo com Faix. Entre elas, destacam-se as bandas na região de 3460 cm^{-1} referentes ao estiramento O-H de hidroxilas fenólicas e alifáticas, também entre 3000 e 2842 cm^{-1} , característica de grupos metilênicos, e em 1593 e 1510 cm^{-1} , concernentes ao estiramento C=C de anel aromático. Bandas de absorção referentes à ligação C-H de aromáticos podem ser observadas em 1459 e 1420 cm^{-1} . A presença dessas bandas indica que sua estrutura central ainda permaneceu inalterada após o processo de deslignificação. (Faix, 1991).

A composição em relação às unidades monoméricas (guaiacil, siringil e *p*-hidroxifenil) pode ser determinada a partir do espectro de FT-IR. Na Figura 9, as bandas de absorção em 1330 e 1123 cm^{-1} caracterizam unidades siringil, enquanto que as de 1510 , 1268 e 1031 cm^{-1} com intensidade relativamente alta relacionam-se às unidades de guaiacil (CONSTANT et al., 2016). Além disso, a banda em 853 cm^{-1} foi atribuída à vibração da ligação C-H referente à deformação assimétrica fora do plano nas posições 2, 5 e 6 das unidades guaiacil.

Figura 9 - Espectro de infravermelho da lignina organosolve



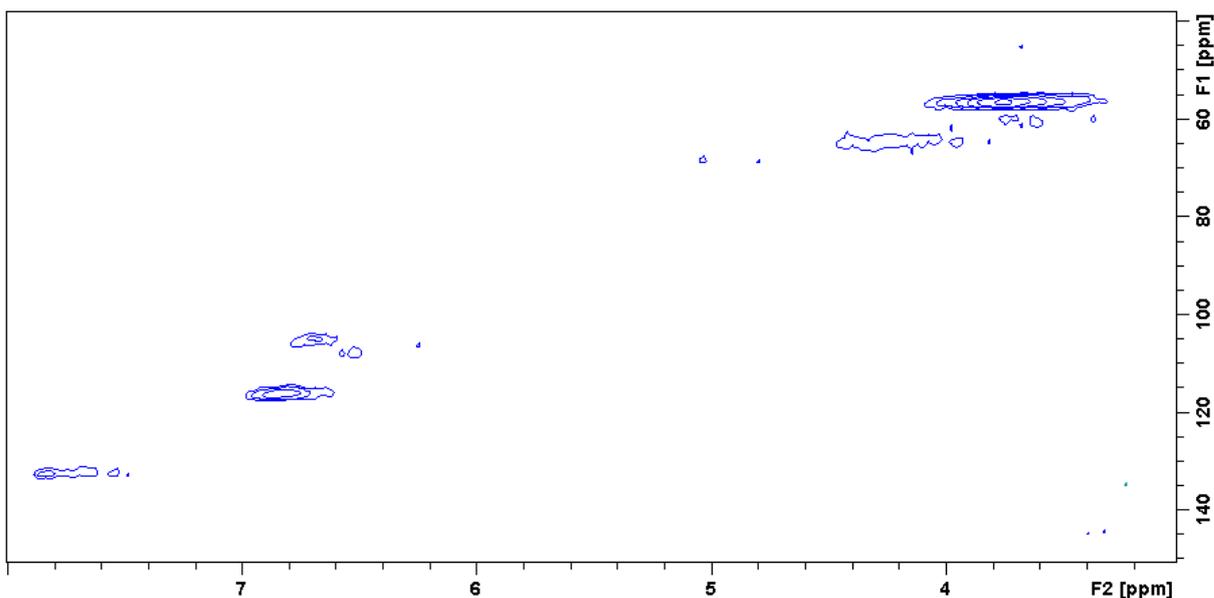
Fonte: O autor

As absorções em 1708, 1268, 1163 e 1123 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento C=O, e comumente são atribuídas a carboidratos residuais ligados à lignina. No entanto, a presença de uma banda em 1163 cm^{-1} , também pode ser atribuída à vibração C=O de ésteres conjugados, constituindo uma banda típica para ligninas HGS. Além disso, a banda que aparece em 831 cm^{-1} é outra característica espectral importante das ligninas HGS e pode ser atribuída às vibrações aromáticas C-H fora do plano em unidades H.

Embora seja indicada a presença de unidades H na lignina organosolv, sua intensidade sugere que a quantidade deste monômero em sua estrutura é muito baixa. Portanto, a diferença entre as intensidades das bandas características das unidades H, G e S propõe que as unidades G e S são os principais constituintes das ligninas organosolve.

4.1.2.2. Ressonância magnética nuclear bidimensional HSQC ^1H - ^{13}C

Para obtenção de informações complementares sobre a estrutura da lignina, realizou-se a análise por RMN 2D HSQC ^1H - ^{13}C . A Figura 10 mostra a região aromática das principais subestruturas presentes na lignina ($\delta_{\text{C}}/\delta_{\text{H}}$ 100-140/6.0-8.0), onde os *cross-peaks* foram atribuídos de acordo com a tabela 1.

Figura 10 - Espectro de RMN ^1H - ^{13}C HSQC da lignina organossolv

Fonte: O autor.

Tabela 1 - Atribuições dos sinais nos espectros de RMN 2D HSQC ^1H - ^{13}C da lignina organossolve.

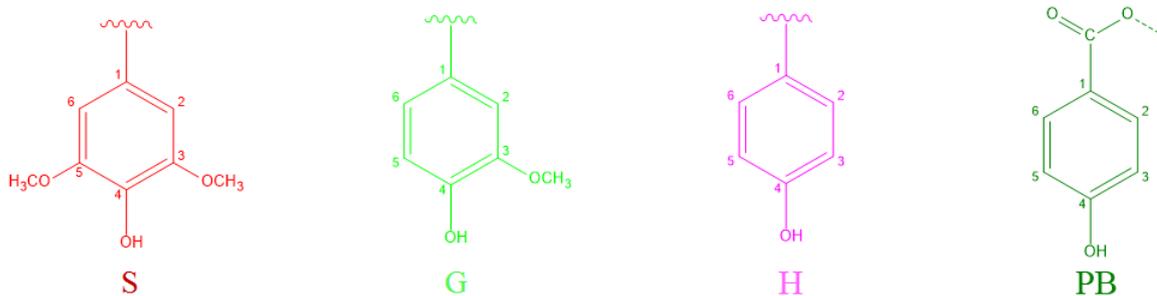
Legenda	$\delta_{\text{C}}/\delta_{\text{H}}$ (ppm)	Atribuição
S _{2,6}	104/6,67	C ₂ -H ₂ e C ₆ -H ₆ de siringil
G ₂	111,6/6,98	C ₂ -H ₂ de guaiacil
G ₅	115,2/6,69	C ₅ -H ₅ de guaiacil
PB _{2,6}	131,2/7,68	C _{2,6} -H _{2,6} de p-hidroxibenzoato
PB _{3,5}	114,3/6,61	C _{3,5} -H _{3,5} de p-hidroxibenzoato

Fonte: RENCORET et al., 2013.

A Figura 10 mostra as unidades monoméricas, tais como siringil (S), guaiacil (G) e *p*-hidroxibenzoato (PB) como seus constituintes principais. No entanto, os *cross-peaks* relacionados à unidade *p*-hidroxifenil (H), atribuída na tabela 1 às correlações para C_{2,6}-H_{2,6} ($\delta_{\text{C}}/\delta_{\text{H}}$ 127.8/7.20) e C_{3,5}-H_{3,5} ($\delta_{\text{C}}/\delta_{\text{H}}$ 114.9/6.76), não foram observados.

Contudo, observa-se quantidades significativas de unidades PB, formadas a partir da oxidação das cadeias fenilpropanóides de unidades H (Figura 11). Portanto, o fato de que as unidades H estavam presentes na lignina na sua forma oxidada (unidades PB) sugere que as unidades *p*-substituídas foram modificadas durante o processo organossolve, o que está de acordo com os resultados descritos por Constant et al., 2016.

Figura 11 - Representação química das subestruturas da lignina



Fonte: O autor.

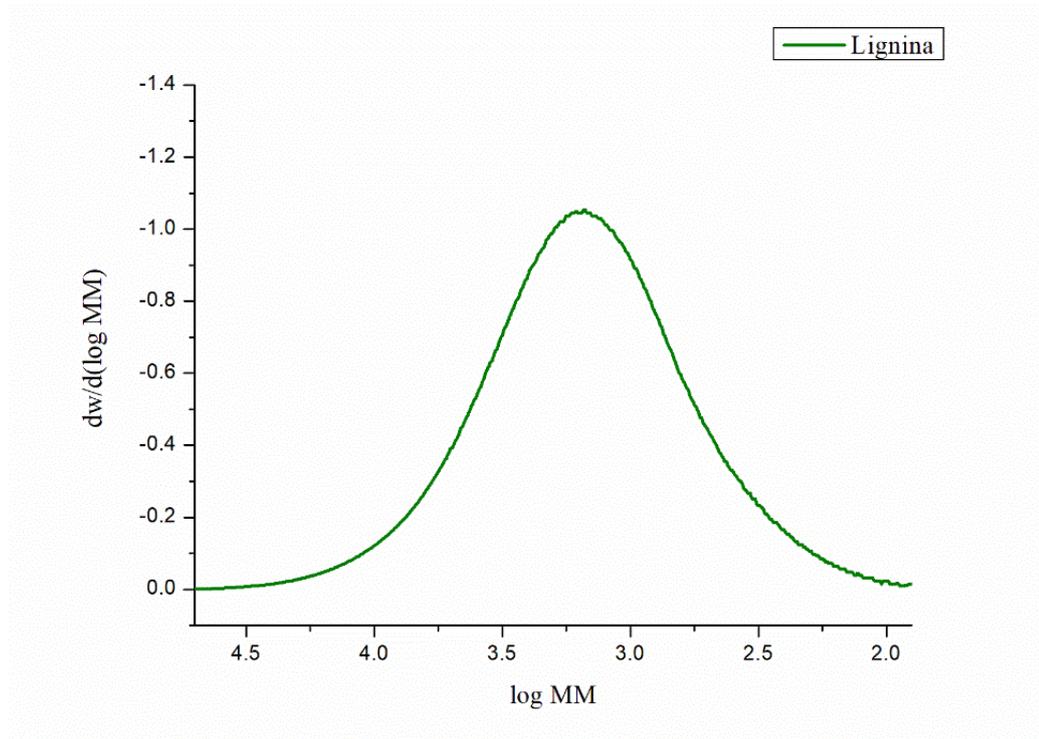
Além disso, as características espectrais mostradas nos espectros de HSQC ^1H - ^{13}C corroboram com os espectros de FT-IR, onde houve a presença de uma banda de absorção em 1163 cm^{-1} , que foi atribuída à vibração $\text{C}=\text{O}$ de ésteres conjugados. A existência desta banda deve-se, provavelmente, à presença de unidades de PB na estrutura da lignina, que tem um grupo éster conjugado com o anel aromático, como mostrado na Figura 11. Esta característica foi confirmada nos espectros de HSQC ^1H - ^{13}C através da presença de *cross-peaks* $\text{C}_{2,6}$ - $\text{H}_{2,6}$ ($\delta_{\text{C}}/\delta_{\text{H}}$ 131,2/7,68) e $\text{C}_{3,5}$ - $\text{H}_{3,5}$ ($\delta_{\text{C}}/\delta_{\text{H}}$ 114,3/6,61) relacionados às unidades PB.

Também é evidente que, em todos os espectros de HSQC ^1H - ^{13}C , os *cross-peaks* relacionados às unidades G e S apresentaram intensidades mais altas, o que está de acordo com os espectros FTIR, uma vez que as bandas em 1330 e 1123 cm^{-1} (unidade S) e 1510 , 1268 e 1031 cm^{-1} (unidade G) destacaram-se, através da sua intensidade. A partir da área dos *cross-peaks* desta análise, pode-se calcular a proporção relativa entre os monômeros. Os valores obtidos para unidades siringil, guaiacil e *p*-hidroxibenzoato foi de 21,5 %, 53,6 % e 24,9 %, respectivamente.

4.1.2.3. Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A distribuição da massa molecular da lignina representada pelo cromatograma obtido por GPC é mostrada na Figura 12. Os valores de massa molecular média numérica (M_n), massa molecular média ponderada (M_w) e polidispersidade (M_w/M_n) obtidos foram de 958 g mol^{-1} , 2327 g mol^{-1} e 2,38, respectivamente. A distribuição da massa molecular, os valores de M_w , M_n e M_w/M_n de uma amostra de lignina nos fornece uma resposta da severidade do processo de extração (combinação de temperatura e tempo de reação) utilizado para promover o fracionamento da biomassa (CONSTANT et al., 2016).

Figura 12 – Distribuição de massas moleculares da lignina organosolve



Fonte: O autor

De uma maneira geral, foi possível observar a obtenção de lignina de baixa massa molecular ($M_w < 2400 \text{ g mol}^{-1}$), o que condiz com o intervalo esperado para ligninas organosolve ($2800\text{-}1000 \text{ g mol}^{-1}$), mostrando que a utilização do HCl como catalisador do processo gerou ligninas mais fragmentadas (CONSTANT et al., 2016).

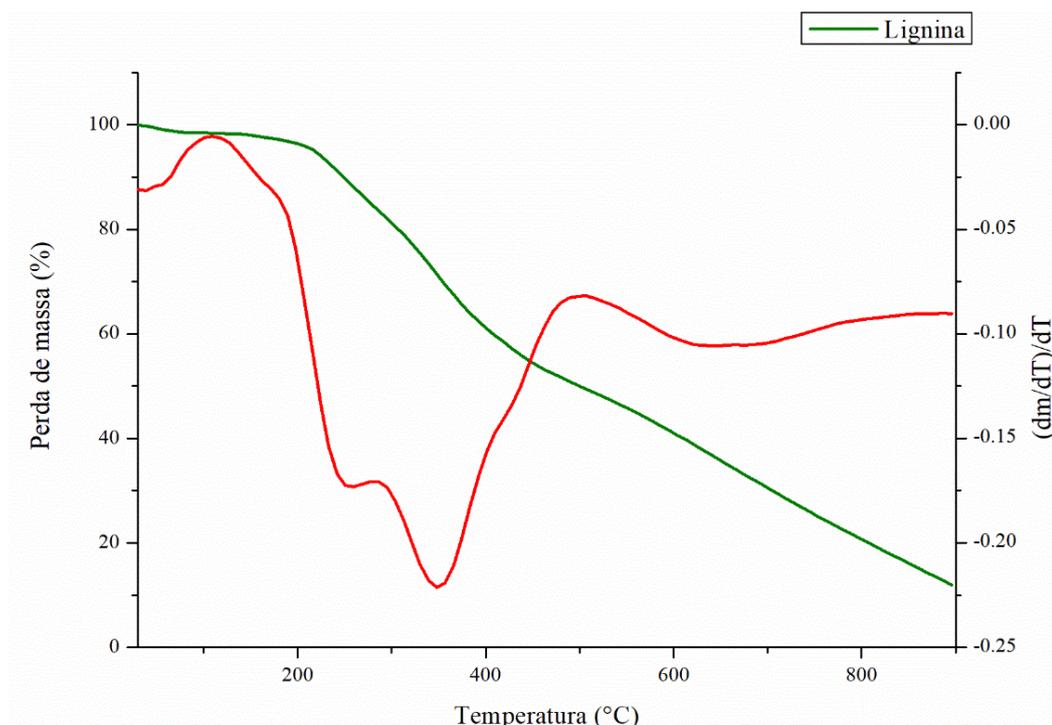
Este comportamento pode ser explicado pela habilidade de ácidos, como o mencionado neste trabalho, de protonar o átomo de oxigênio das ligações de éter arílico, promovendo sua clivagem pelo ataque nucleofílico das moléculas de água. Assim, se a reação de hidrólise for facilitada pela ação do catalisador, uma maior quantidade de ligações de aril éter será clivada, gerando fragmentos com baixo peso molecular.

Os valores de massa molar média numérica (M_n) e massa molar média ponderada (M_w) menores contribuem fortemente para a reatividade da lignina, pois indicam teores elevados de hidroxilas fenólicas e alifáticas sugerindo no processo de extração houveram clivagens de ligações do tipo éter para estruturas de peso molecular menores. Além disso, o índice de polidispersidade da lignina apresentou fragmentos com baixa heterogeneidade em termos de peso molecular, o que favorece sua aplicação como insumo na indústria química (EL MANSOURI; YUAN; HUANG, 2011; ZHAO; LIU, 2013).

4.1.2.4. Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica da lignina é uma propriedade que depende fortemente da sua massa molecular, do seu teor de carboidratos e da quantidade de ligações químicas fracas na sua estrutura. Portanto, é possível estabelecer uma ligação entre a estabilidade térmica da lignina e sua estrutura macromolecular, o que determina o desempenho dos produtos à base de lignina. A Figura 13 mostra o termograma (TG) e o termograma derivativo (DTG) de uma amostra da lignina obtida.

Figura 13 - Termograma (linha verde) e termograma derivativo (linha vermelha) da lignina organosolve.



Fonte: O autor

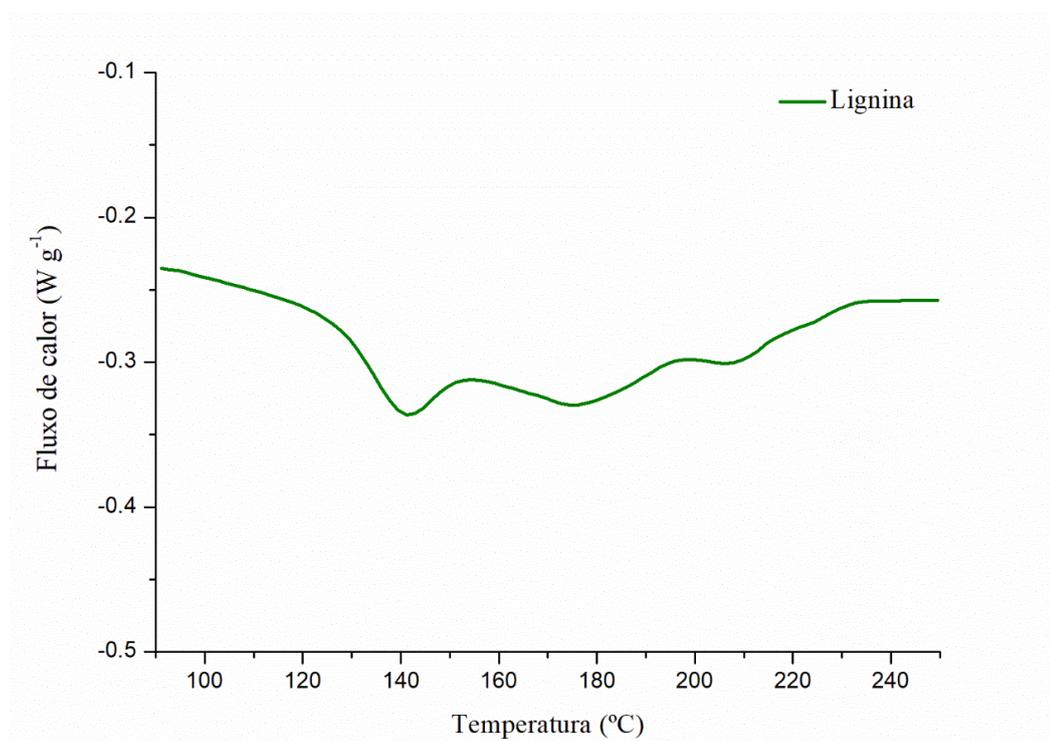
A Figura 13 mostra, através da curva de DTG, que a degradação da lignina ocorre em múltiplos estágios. O evento térmico que ocorre entre 130 e 160 °C pode ser atribuído à degradação de açúcares residuais provenientes da hemicelulose (HUIJGEN et al., 2014). A presença desses açúcares residuais foi confirmada pelo espectro de FT-IR com o aparecimento de uma banda de absorção em 1741 cm^{-1} , relativa ao estiramento da ligação C=O de cetonas e ésteres, geralmente, presentes em carboidratos. Além disso, o pico do DTG para esse evento foi relativamente fraco, o que indica a existência de um baixo teor de açúcares residuais na lignina obtida.

Os dois eventos térmicos subsequentes podem ser atribuídos à degradação da lignina, já que esta se decompõe em uma ampla faixa de temperatura, podendo se estender de 200 a 500, devido à existência de diferentes grupos funcionais oxigenados que possuem diferentes estabilidades térmicas, assim como pela existência de fragmentos de massas moleculares diferentes (BREBU; VASILE, 2010).

4.1.2.5. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A medida foi realizada para determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) da lignina, que é um parâmetro importante que está diretamente envolvido na processabilidade dos polímeros que determinam suas aplicações potenciais (LANGE et al., 2016). A lignina é um polímero amorfo que se comporta como um material termoplástico, apresentando uma temperatura de transição vítrea (T_g), a qual indica o início da mobilidade das cadeias moleculares (IBRAHIM et al., 2011). A T_g pode variar dependendo do método de isolamento, água adsorvida, massa molecular e histórico térmico e pode ser determinada utilizando a técnica de DSC.

Figura 14 - Termograma de uma amostra de lignina organosolve obtido por DSC.



Fonte: O autor

A determinação desse parâmetro em amostras de ligninas isoladas, normalmente é difícil devido à heterogeneidade da sua estrutura e massa molecular e pode apresentar diferentes valores dependendo da espécie da planta e do processo de extração utilizado (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014). A curva DSC mostrada na Figura 14 mostra a varredura, onde a T_g da lignina foi detectada a uma temperatura de 130 °C.

O valor de M_w , obtido pela cromatografia de permeação em gel, relativamente baixo, indica uma grande quantidade de hidroxilas fenólicas e alifáticas, que favorecem a ocorrência de fortes interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio, o que dificultaria a mobilidade térmica na estrutura da lignina, resultando em alta T_g (PINHEIRO, 2014).

5. CONCLUSÃO

O desenvolvimento desse trabalho promoveu a obtenção de lignina do pó do endocarpo do coco seco, transformando um resíduo agroindustrial em insumo químico para ponteciais aplicações industriais.

Desenvolveu-se uma metodologia considerada adequada para a extração de lignina pelo procedimento organossolve, sob catálise ácida e irradiação micro-ondas, o qual resultou em um rendimento de 56 %, com pureza elevada, livre de cinzas e enxofre.

O espectro de FT-IR apresentou bandas de absorção características da molécula e confirmada pela análise de RMN 2D HSQC ^1H - ^{13}C onde os principais monômeros constituintes da lignina eram unidades guaiacil, *p*-hidroxibenzoato e siringil.

A distribuição de massa molar investigada por GPC revelou uma lignina de baixa massa molecular ($M_w < 2400 \text{ g mol}^{-1}$), o que condiz com o intervalo esperado para ligninas organossolve (2800-1000 g mol^{-1}). Além disso, o índice de polidispersidade apresentou fragmentos com baixa heterogeneidade de massa mola, o que favorece sua aplicação como insumo na indústria química.

A análise de TGA exibiu um comportamento de degradação térmica característica de molécula de lignina e determinou-se por DSC a temperatura de transição vítrea (T_g), a qual indica o início da mobilidade das cadeias moleculares, que foi de 130 °C.

REFERÊNCIAS

ALI I, BAHATHAM H, NAEBULHARAM R. A comprehensive kinetics study of coconut shell waste pyrolysis. *Bioresour Technol*, 2017.

AVELINO, F.; ALMEIDA, S. L.; DUARTE, E. B.; SOUSA, J. R.; MAZZETTO, S. E.; FILHO, M. S. M. S. **Thermal and mechanical properties of coconut shell lignin-based polyurethanes synthesized by solvent-free polymerization.** *Polymers*, 2017.

BERNARDINI, J. et al. Optimizing the lignin based synthesis of flexible polyurethane foams employing reactive liquefying agents. *Polym Int*, 2015.

BERNES et al., The contribution of biomass in the future global energy supply: a review of 17 studies. *Biomass Bioenergy*, 2003

BLEDZKI, A. K.; MAMUN, A. A.; VOLK, J. Barley husk and coconut shell reinforced polypropylene composites: The effect of fibre physical, chemical and surface properties. *Composites Science and Technology*, 2010.

BYKOV, I. Characterization of natural and technical lignins using FTIR spectroscopy. *Construction*, 2008.

CARRIJO, O. A.; LIZ, R. S.; MAKISHIMA, N. Fibra da casca do coco verde como substrato agrícola. *Horticultura Brasileira*, 2002.

CINELLI, P.; ANGUILLES, I.; LAZZERI, A. Green synthesis of flexible polyurethane foams from liquefied lignin. *European Polymer Journal*, 2013.

CONSTANT, S. et al. New insights into the structure and composition of technical lignins: a comparative characterisation study. *Green Chem.*, 2016.

CYBULSKA, I. et al. Comparative study of organosolv lignin extracted from Prairie cordgrass, switchgrass and corn stover. *Bioresource Technology*, 2012.

DOS SANTOS, H. F. Análise conformacional de modelos de lignina. *Química Nova*, 2001.

DUVAL, A.; LAWOKO, M. A review on lignin-based polymeric, micro- and nano-structured materials. *Reactive and Functional Polymers*, 2014.

FAIX, O. Classification of Lignins from Different Botanical Origins by FT-IR Spectroscopy. *Holzforschung*, 1991.

GHAFFAR, S. H.; FAN, M. Structural analysis for lignin characteristics in biomass straw. *Biomass and Bioenergy*, 2013.

GOSSELINK, R. J. A. Lignin as a renewable aromatic resource for the chemical industry. 2011.

IBGE. Levantamento sistemático da produção agrícola, 2017. Disponível em: [ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistemtico_da_Producao_Agricola_\[mensal\]/Fasciculo/lspa_201701.pdf](ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistemtico_da_Producao_Agricola_[mensal]/Fasciculo/lspa_201701.pdf). Acesso em: 10/11/2017

KLEIN, A. P. et al. Accelerated solvent extraction of lignin from *Aleurites moluccana* (Candlenut) nutshells. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2010.

LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Progress in Polymer Science*, 2014.

LECHTENBERG, D. Coconut shells as an alternative fuel. *Alternative Fuels*, 2012.

LEE, A.; DENG, Y. Green polyurethane from lignin and soybean oil through non-isocyanate reactions. *European Polymer Journal*, 2015.

LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C. C. “Green chemistry” – os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Quim. Nova*, 2003.

LIYANAGE, C. D.; PIERIS, M. A Physico-Chemical Analysis of Coconut Shell Powder. *Procedia Chemistry*, 2015.

LORA, J. H.; GLASSER, W. G. Recent industrial applications of lignina: a sustainable alternative to nonrenewable materials. *Journal of Polymers and the Enviroment*, 2002.

MAITY, S. K. Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part I. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015.

MARQUES NETO, F. P. Características da lignina e da polpa celulósica de resíduos fibrosos do dendê pré-tratadas por explosão a vapor. Dissertação de mestrado, 2016.

MARTINS, C. R.; JUNIOR, L. A. J. Coconut production and comercialization in Brazil in relation to international trade: panorama 2014. Comitê Local de Publicações da Embrapa Tabuleiros Costeiros Local Publication Committee. Aracajú: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/897921>>.

MATTOS, A. L. A. et al. Beneficiamento da casca de coco verde. Embrapa Agroindústria Tropical, 2004.

MEIRELLES, S. Química verde: a indústria química e seus impactos na indústria da construção. Congresso nacional de excelência em gestão, 2014.

MOUSAVIOUN, P.; DOHERTY, W. O. S. Chemical and thermal properties of fractionated bagasse soda lignina. Elsevier, 2009.

NOWICKI, H.; CARR, C.; CAPP, R. Lignin Waste Transformed into Coconut-like Activated Carbon. *Water Conditioning & Putification Magazine*, 2016.

OLIVEIRA, Oxidação de lignina proveniente de resíduos lignocelulósicos agroindustriais para obtenção de compostos químicos aromáticos de maior valor agregado. Tese de doutorado, 2015.

PAN, H. Synthesis of polymers from organic solvent liquefied biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011.

PILÓ-VELOSO, D.; NASCIMENTO, E. A. DE; MORAIS, S. A. L. DE. Isolamento e análise estrutural de ligninas. *Química Nova*, 1993.

PINHEIRO, F. G. C. et al. Optimization of the acetosolv extraction of lignin from sugarcane bagasse for phenolic resin production. *Industrial Crops and Products*, 2017.

PINHEIRO, F. G. C. Produção de lignossulfonatos a partir da lignina extraída do bagaço da cana-de-açúcar. Universidade Federal do Ceará, 2014.

QIAO, W.; LI, S.; GUO, G.; HAN, S.; REN, S.; MA, Y. Synthesis and characterization of phenol-formaldehyde resin using enzymatic hydrolysis lignin. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015.

RENCORET, J. et al. Structural characterization of lignin isolated from coconut (*Cocos nucifera*) coir fibers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Making fuels from biomass. *Science*, 2005.

SAMPAIO, A. R. et al. Produção de mudas de tomateiro em substratos contendo fibra de coco e pó de rocha. *Horticultura Brasileira*, 2008.

SANDERSON, K. Lignocellulose: a chewy problem. *Nature*, 2011.

SANSEVERINO, A. M. Microondas em síntese orgânica. *Quim. Nova*, 2002.

SEBRAE NACIONAL. O cultivo e o mercado do coco verde. Disponível em: <https://www.sebrae.com.br/sites/PortalSebrae/artigos/o-cultivo-e-o-mercado-do-coco-verde,3aba9e665b182410VgnVCM100000b272010aRCRD>. Acesso em 15/11/2017.

SOBRINHO, F. A. A. F. Poliuretanos à base de lignina do endocarpo do coco seco como potencial sistema de liberação controlada de fertilizantes. Dissertação de mestrado, 2017.

VINARDELL, M. P.; UGARTONDO, V.; MITJANS, M. ET AL. Potential applications of antioxidant lignins from different sources. *Industrial Crops and Products*, 2008.

WEN, J. et al. Homogeneous lauroylation of ball-milled bamboo in ionic liquid for bio-based composites production. Part I: modification and characterization. *Industrial Crops and Products*, 2011.

WILD, P. J. et al. Lignin pyrolysis for profitable lignocellulosic biorefineries. *Biofuels Bioprod. Biorefin*, 2014.

YUNPU, W. et al. Review of microwave-assisted lignin conversion for renewable fuels and chemicals. Elsevier, 2016.

ZHANG, W. et al. Preparation and properties of lignin–phenol–formaldehyde resins based on different biorefinery residues of agricultural biomass. Industrial Crops and Products, 2013.

ZHAO, X.; LIU, D. Kinetic Modeling and Mechanisms of Acid-Catalyzed Delignification of Sugarcane Bagasse by Aqueous Acetic Acid. Bioenergy Research, 2013.