



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**OBTENÇÃO DE NANOLIGNINA DE RESÍDUOS FIBROSOS
DO DENDÊ (*Elaeis guineensis*): AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ANTI-UV**

IZABEL DE MENEZES NOGUEIRA

FORTALEZA

2016

IZABEL DE MENEZES NOGUEIRA

**OBTENÇÃO DE NANOLIGNINA DE RESÍDUOS FIBROSOS
DO DENDÊ (*Elaeis guineensis*): AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ANTI-UV**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química.

Orientadora: Dra. Morsyleide Freitas Rosa

FORTALEZA

2016

Esta Dissertação foi aprovada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química, área de concentração Química, outorgada pela Universidade Federal do Ceará, em cuja Biblioteca de Ciências e Tecnologia/UFC encontra-se à disposição dos interessados.


Izabel de Menezes Nogueira

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 05/02/2016.

EXAMINADORES:


Dra. Morsyleide de Freitas Rosa ✓
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – (EMBRAPA)


Prof. Dr. Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira
Universidade Federal do Ceará – UFC


Dr. Men de Sá Moreira de Souza Filho.
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – (EMBRAPA)

Dedico,
À minha avó, Ana América.

AGRADECIMENTOS

A Deus e Nossa Senhora, nunca estive só.

À minha mãe Rita Ivete, que com suas palavras e cuidados sempre me incentivou a nunca desistir perante as dificuldades me apoiando nas minhas vitórias e nos meus fracassos sempre me ensinando a seguir em frente. Amo muito a senhora!

Ao meu pai, José Jacinto, por ter sido sempre exemplo de inteligência e honestidade. Obrigada por tudo sempre pai, amo-te!

À minha irmã, Jéssica, se fazendo presente em todos os momentos, mesmo de longe, e vibrando pelo meu sucesso. Obrigada por tudo minha irmã linda! Amo-te!

Às minhas tias Claudete e Bernadete por todas as formas de ajuda e compreensão para que eu pudesse realizar este trabalho. Amo vocês!

Às minhas primas Maria e Ana, por estarem sempre comigo. Amo vocês!

À minha orientadora Morsyleide, muito obrigada pela presença, apoio e pelo verdadeiro colo de mãe, admiro-a demais.

À Lílian, Ana Cassales e D. Francisca, o apoio de vocês foi importantíssimo, muito obrigada!

Ao João Paulo e ao Eden, obrigada por todos os direcionamentos e sugestões. Vocês são ótimos!

Aos pesquisadores, Renato, Henriette e Cléa, pelo carinho e atenção.

Aos membros da banca, Prof. Diego Lomonaco e Prof. Men de Sá pelas contribuições e sugestões para a realização deste trabalho.

A todos os meus amigos do Laboratório de Tecnologia da Biomassa, André, Aurélio, Ana Cláudia, Avelino, Celso, Diego, Edla, Edna, Elígenes, Fábila, Fábio, Gabi, Gleyciara, Háliison, Helder, Isabele, Jean, Juliana, Amanda Kelly, Lyndervan, Maria José, Matheus, Menta, Michael, Milena, Nágila, Neto, Niédja, Paulo, Rayanne, Rose, Socorro, Tales, Tayanne, Tito, Vanessa, Vitória, Will, Yale e Yana. Todos vocês têm um lugar no meu coração, obrigada pelo melhor ambiente de trabalho, obrigada por terem sido como uma família!

Às minhas amigas e intercessoras, Naira, Marília, Ciça, Lari e Paula. Obrigada por tudo meninas, amo vocês!

Aos meus amigos Monique e Érico, vocês são maravilhosos, amo vocês!

Às minhas amigas de longa data, Maria, Tainã, Rayane e Bruna, obrigada pelos incentivos e apoio, vocês são parte de mim!

À Lorena e ao Dr. Kirley Canuto do Laboratório de Produtos Naturais da Embrapa pela

realização e apoio nas análises de RMN.

Ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) - Pernambuco pelas análises de MET.

À Profa. Nágila Ricardo do Laboratório de Polímeros - UFC pela análise de GPC.

Ao professor Diego Lomonaco do Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos - UFC pelas análises de DSC.

“Você tem que ser maior que você mesmo,
nunca maior que os outros”.

Francisco Belmino Romero

RESUMO

O dendê (*Elaeis guineensis*) é a fonte de biomassa que apresenta a maior produtividade em óleo por área cultivada. São produzidas 5,00 ton por hectare em um ano, enquanto a soja, por exemplo, apresenta produção de apenas 0,72 ton por hectare, no mesmo período. A diversidade de usos e elevada produtividade resultam num crescimento contínuo da demanda pelo dendê. Atualmente, o óleo de sua polpa é o mais produzido e comercializado óleo vegetal no mundo, responsável por cerca de 34% da oferta global, gerando uma quantidade significativa de biomassa como resíduo do processamento. Um dos principais constituintes dessa biomassa é a lignina que, apesar de ser o segundo polímero mais abundante na natureza e a maior fonte renovável de fenólicos da terra, ainda é considerada rejeito e utilizada como combustível em caldeiras. Com o objetivo de melhor aproveitar o potencial da biomassa lignocelulósica, realizou-se, no presente trabalho, a caracterização da lignina recuperada, através do método de polpação acetosolv, proveniente da prensagem de fibras do mesocarpo do dendê. Para sua obtenção em escala nanométrica utilizou-se ultrassom de alta potência. O material resultante foi aplicado em filmes com matriz de PVOH. A lignina recuperada apresentou elevada pureza (91,2%), alta polidispersividade ($M_w/M_n = 8,82$), estrutura com característica de monômero majoritário de *p*-hidroxifenila (81,24%) e temperatura de transição vítrea de 32°C. As condições de 20 minutos de ultrassonicação e 5 lavagens foram as mais adequadas para obtenção de nanolignina, obtendo-se 51,8% de formação de nanoestruturas estáveis (potencial zeta -54 mV) e corroborando com os tamanhos encontrados na análise da micrografia eletrônica de transmissão. Observou-se também que o aumento do número de lavagens resultou em nanoligninas com diâmetros modais e valores de potencial zeta mais elevados, indicando uma boa estabilidade. Foi possível obter nanodispersões estáveis lignina. As nanoligninas obtidas foram aplicadas de maneira eficaz em filmes com matriz de PVOH. Todos os filmes confeccionados apresentaram ação anti-UV.

Palavras-chave: lignina, ultrassom, filmes, PVOH

ABSTRACT

Palm oil (*Elaeis guineensis*) is the biomass source that has the highest productivity. 5 tons per hectare are produced in a year, when compared to 0.72 tons of soy per hectare in the same period. The diversity of applications and high productivity result in palm oil demand growth. Currently, the oil of the pulp is the most produced and traded vegetable oil in the world, accounting for about 34% of global supply and generating a significant amount of biomass as processing waste. A major constituent of this biomass is lignin which, despite being the second most abundant polymer in nature and the most renewable source of phenolic on earth, is still considered waste and used as fuel in boilers. Thus, in order to increase the potential of biomass, this study characterized the recovered lignin, through the pulping acetosolv method, obtained from the pressing of mesocarp of palm fibers. High power ultrasound was used aiming to obtain nanolignin. The resulting material was applied to films with PVOH matrix. The recovered lignin showed high purity (91.2%), high polydispersity ($M_w / M_n = 8.82$), main characteristic structure of the monomer *p*-hydroxyphenyl (81.24%) and glass transition temperature of 32°C. The experimental conditions (20 minutes for ultrasonication and 5 washes) were the most suitable for obtaining nanolignin, yielding 51.8 % of stable nanostructures (zeta potential -54 mV) using high power ultrasound, and confirming the sizes found in MET micrographs. It was also observed that increasing the number of washes resulted in nanolignins with smaller modal diameters and higher zeta potential values, indicating good stability. It was possible to obtain lignin stable nanodispersions. The obtained nanolignins were effectively applied in PVOH matrix films. All films presented anti-UV action.

Keywords: lignin, ultrasound, films, PVOH, anti- UV.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Componentes lignocelulósicos presentes nas fibras da prensagem do mesocarpo do dendê.

Figura 2 - Estrutura molecular parcial da celulose.

Figura 3 - Estrutura molecular parcial da hemicelulose.

Figura 4 – Representação da estrutura da lignina.

Figura 5- Estrutura dos três principais monômeros da lignina.

Figura 6- Possíveis sítios reativos em uma unidade monomérica guaiacila de lignina.

Figura 7- Efeito de cavitação em uma bolha.

Figura 8 – Fluxograma de obtenção da lignina (Lig.1).

Figura 9 - Lignina (Lig.1) recuperada a partir do licor negro.

Figura 10 - Fluxograma de obtenção das soluções aquosas de nanolignina.

Figura 11 - Procedimento de ultrassom: a) Lignina dispersa em água b) Lignina após 8 ultrassonicações.

Figura 12 - Nanoligninas em solução aquosa, 1ª à 5ª lavagens.

Figura 13 – Fluxograma de obtenção dos filmes de PVOH e nanolignina.

Figura 14 - Obtenção dos filmes por *casting*: (a) distribuição da solução em placa de vidro com lâmina de MYLAR, (b) espalhamento da solução, (c) solução espalhada para secagem.

Figura 15 - Curva de calibração de poliestireno para determinação da massa molar da lignina.

Figura 16 - DSC da amostra de lignina.

Figura 17 - Análise termogravimétrica da amostra de lignina.

Figura 18 - Micrografias da amostra de lignina.

Figura 19 – Micrografias da amostra de lignina insolúvel.

Figura 20 - Espectro de RMN 2D HSQC da amostra de lignina.

Figura 21 - Representação estrutural da unidade p-hidroxifenil.

Figura 22 - Espectros de FTIR para lignina e lignina insolúvel.

Figura 23 - Gráfico de Análise Estabilidade por Tamanho Modal de Partícula a temperatura ambiente ($\cong 25^{\circ}\text{C}$).

Figura 24 - Gráfico de Análise de Estabilidade por Tamanho Modal de Partícula a em geladeira $\cong 8^{\circ}\text{C}$.

Figura 25 - Gráfico de Análise de Estabilidade por Potencial Zeta a temperatura ambiente ($\cong 25^{\circ}\text{C}$).

Figura 26 - Gráfico de Análise de Estabilidade por Potencial Zeta da amostra em geladeira ($\cong 8^{\circ}\text{C}$).

Figura 27 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão da Nanolignina 1. (a 0,2 μm ; b 0,1 μm)

Figura 28 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão da Nanolignina 2. (a 0,2 μm ; b 0,1 μm).

Figura 29 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão da Nanolignina 3 (a 0,2 μm ; b 0,1 μm).

Figura 30 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão da Nanolignina 4. (a 0,2 μm ; b 0,1 μm).

Figura 31 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão da Nanolignina 5. (a 0,2 μm ; b 0,1 μm).

Figura 32 - Filmes obtidos.

Figura 33 - Espectrograma de UV-vis dos filmes.

Figura 34 - DSC dos filmes.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição da amostra de lignina.

Tabela 2 - Propriedades de Peso molecular da lignina

Tabela 3 - Sinais de referência (FERNÁNDEZ-COSTAS *et al*, 2014) e sinais experimentais da lignina.

Tabela 4 - Proporção relativa dos monômeros da lignina.

Tabela 5 - Bandas de absorção para as amostras de lignina e de lignina insolúvel.

Tabela 6 - Percentual de Nanoestruturas e Potencial Zeta em relação ao tempo de ultrassonicação.

Tabela 7 - Valores de FPS atribuídos aos filmes.

Tabela 8 - Valores de Tg, temperaturas e entalpia de fusão dos filmes.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DLS	Espalhamento dinâmico de luz (Dynamic Light Scattering)
DRX	Difração de Raio-x
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura (Differential Scanning Calorimetry)
FAO	Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (Food and Agriculture Organization)
FPS	Fator de Proteção Solar
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel (Gel Permeation Chromatography)
Lig. 1	Lignina
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
\bar{M}_n	Massa molar média numérica
\bar{M}_w	Massa molar média ponderada
NL 1	Nanolignina proveniente do primeiro processo de lavagem
NL 2	Nanolignina proveniente do segundo processo de lavagem
NL 3	Nanolignina proveniente do terceiro processo de lavagem
NL 4	Nanolignina proveniente do quarto processo de lavagem
NL 5	Nanolignina proveniente do quinto processo de lavagem

PVOH Álcool polivinílico

RMN Ressonância Magnética Nuclear

TGA Análise Termogravimétrica (Thermogravimetric Analysis)

Sumário

AGRADECIMENTOS.....	5
1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS.....	21
2.1 <i>Geral</i>	21
2.1.1. <i>Específicos</i>	21
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	22
3.1 <i>Materiais Lignocelulósicos</i>	22
<i>Dendê</i>	23
3.1.1 <i>Celulose</i>	23
3.1.2 <i>Hemicelulose</i>	24
3.1.3 <i>Lignina</i>	25
<i>Processos de extração da lignina</i>	28
<i>Caracterização da lignina</i>	29
<i>Aplicações da lignina</i>	30
3.1.4. <i>Nanolignina</i>	32
<i>Obtenção da nanolignina</i>	32
<i>Caracterização da nanolignina</i>	33
3.1.5. <i>Álcool Polivinílico - PVOH</i>	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1. <i>Reagentes e soluções</i>	37
4.2. <i>Polpação acetosolv</i>	37
4.3. <i>Obtenção da lignina</i>	38
4.4. <i>Obtenção da nanolignina</i>	40
4.5. <i>Obtenção dos filmes</i>	43

5. CARACTERIZAÇÕES.....	45
5.1. Caracterização da Lignina	45
5.1.1. Teor de umidade.....	45
5.1.2. Teor de cinzas.....	45
5.1.3. Determinação do teor de Lignina Klason	46
5.1.4. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	47
5.1.5. Análise Termogravimétrica (TGA).....	47
5.1.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	47
5.1.7 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	48
5.2. Caracterização da Nanolignina	49
5.2.1. Potencial Zeta	49
5.2.2 Distribuição de Tamanho de Partícula (DLS).....	49
5.3. Caracterização dos Filmes.....	50
5.3.1. Análise do Fator de Proteção Solar.....	50
5.5.3.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	50
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
6.1 Lignina	50
6.1.1 Teores de umidade, de cinzas e de lignina solúvel e insolúvel	50
6.1.2. Análise Termogravimétrica (TGA).....	51
6.1.3. Calorimetria diferencial exploratória (DSC).	52
6.1.3. Análise Termogravimétrica (TGA).....	53
6.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	54
6.1.5. Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	55
6.1.6. Cromatografia de permeação em Gel (GPC)	58
6.1.7. Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	59
6.2. Nanolignina.....	61
6.2.1 Distribuição de tamanho de partícula (DLS).....	62
6.2.2. Análise de Potencial Zeta.....	64

6.2.3. <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>	66
6.3. <i>Filmes de PVOH e nanolignina.</i>	68
6.3.1 <i>Espectroscopia na Região do UV visível.</i>	69
6.3.2 <i>Calorimetria diferencial exploratória (DSC).</i>	71
7. CONCLUSÃO	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

1. INTRODUÇÃO

Capaz de aliviar preocupantes problemas econômicos e ambientais, a energia proveniente da biomassa lignocelulósica traz uma nova dinâmica ao mundo agro e oferece uma alternativa à evolução industrial em um contexto mais coerente e sustentável (MORAIS *et al.*, 2013).

Um segmento que vem impulsionando pesquisas voltadas ao uso da biomassa lignocelulósica é a agroenergia. Isso pode ser percebido à luz do extenso debate em curso sobre o desenvolvimento de biorrefinarias e da integração dos processos de conversão de biomassa para a produção de energia, calor, biocombustíveis, materiais e produtos químicos de valor agregado a partir de biomassa (STEWART, 2008).

O dendezeiro, vegetal de onde é retirado o fruto que produz o óleo de palma ou óleo de dendê, é a oleaginosa com maior relação entre produtividade de óleo por hectare (IPEA, 2010). Os frutos do dendezeiro, geram, durante seu processamento, cerca de 50% de resíduos sólidos, dentre os quais fazem parte as fibras da prensagem do dendê (FAO, 2013) que representam cerca de 12% do fruto e destacam-se por apresentarem uma elevada concentração de lignina (cerca de 30%) (SOUZA, 2014).

A lignina é encontrada principalmente na parede celular dos vegetais e representa o segundo polímero natural mais abundante depois da celulose, sendo ainda a principal fonte renovável de aromáticos da terra (RAGAUSKAS *et al.* 2014; DUTTA; WU; SAHA, 2014). Sabe-se que a lignina é um polímero natural complexo composto por macromoléculas tridimensionais de origem fenilpropânica representando cerca de 20 a 30% da constituição da biomassa lignocelulósica com grande potencial de exploração científico e econômico (LAMA *et al.*, 2015; AVÉROUS, 2015).

A principal fonte de lignina atual vem de licores de cozimento de fibras de madeira das indústrias de papel e celulose. Além de ser um excelente combustível para caldeiras (KURIAN *et al.*, 2013), a lignina extraída pode ser utilizada em formulações cosméticas (VINARDELL *et al.*, 2008); para produção de vanilina (CYBULSKA *et al.*, 2012), como substituinte do fenol em resinas fenol-formaldeído, como adsorvente (SOUSA *et al.*, 2010), como agente anti UV (QIAN; QIU; ZHU, 2015) dentre outras aplicações. O mercado existente ainda é pouco explorado em relação às grandes quantidades de ligninas industriais que são produzidas. Estima-se que a produção global de materiais à base de lignina seja superior a 50 milhões de toneladas por ano.

Entretanto, para que a lignina seja efetivamente utilizada como matéria-prima, ela precisa ser extraída da biomassa lignocelulósica de forma que não haja perda de seus componentes, preservando a sua característica aromática, com elevada seletividade e rendimento. Vários métodos de pré-tratamento têm sido propostos na literatura para separação e aproveitamento de

materiais lignocelulósicos. Tais técnicas são baseadas em processos mecânicos, físicos, químicos, biológicos ou na combinação destes. É razoável supor que as diferentes técnicas aplicadas na desconstrução da biomassa lignocelulósica podem provocar alterações na estrutura e funcionalidade dos seus constituintes.

Ainda há um grande espaço para aplicações inovadoras da lignina, sendo necessário o desenvolvimento de novos processos e tecnologias. Nesse particular, a nanotecnologia é capaz de adicionar particularidades químicas, físicas e biológicas à lignina que não ocorrem normalmente fora da escala nano, capazes de alcançar novos nichos econômicos e ampliar suas aplicações (RAGAUSKAS *et al* 2014). A obtenção de nanopartículas de lignina pode fornecer uma nova abordagem para uma aplicação de alto valor agregado de produtos à base de lignina. A nanolignina além de possuir diversos têm uma elevada área superficial e comporta-se de uma maneira diferente da lignina que não foi submetida a processos de nanoparticularização. Quando misturada a vários polímeros, a nanolignina pode interagir intimamente com a matriz polimérica, quando comparados com a lignina e estas nanopartículas podem aumentar o desempenho mecânico, estabilidade térmica e propriedades de barreira do compósito final (NAIR *et al* 2014).

Dentre os polímeros de interesse, o álcool polivinílico (PVOH), que é o polímero solúvel em água mais produzido no mundo, destaca-se pela sua ampla gama de aplicações. Além de biodegradável, é hidrofílico e apresenta excelente propriedade filmogênica (PANA *et al*, 2015).

No presente trabalho, licor negro, advindo de polpação acetosolv de fibras do mesocarpo do dendê, foi utilizado como fonte de lignina, posteriormente nanoestruturada via processo de ultrassom de alta potência. A lignina obtida e suas nanoestruturas foram caracterizadas estrutural e quimicamente e avaliadas quanto à ação anti-UV em filmes de álcool polivinílico (PVOH).

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Obter lignina proveniente do licor negro advindo do processo de polpação acetosolv de resíduos fibrosos do dendê e produzir nanolignina através de ultrassom de alta potência.

2.1.1. Específicos

- Caracterizar química e fisicamente a lignina recuperada;
- Determinar as condições adequadas para obtenção de nanolignina empregando ultrassom de alta potência;
- Caracterizar a nanolignina e aplicá-la em filmes de PVOH.
- Avaliar potencial anti-UV dos filmes produzidos.

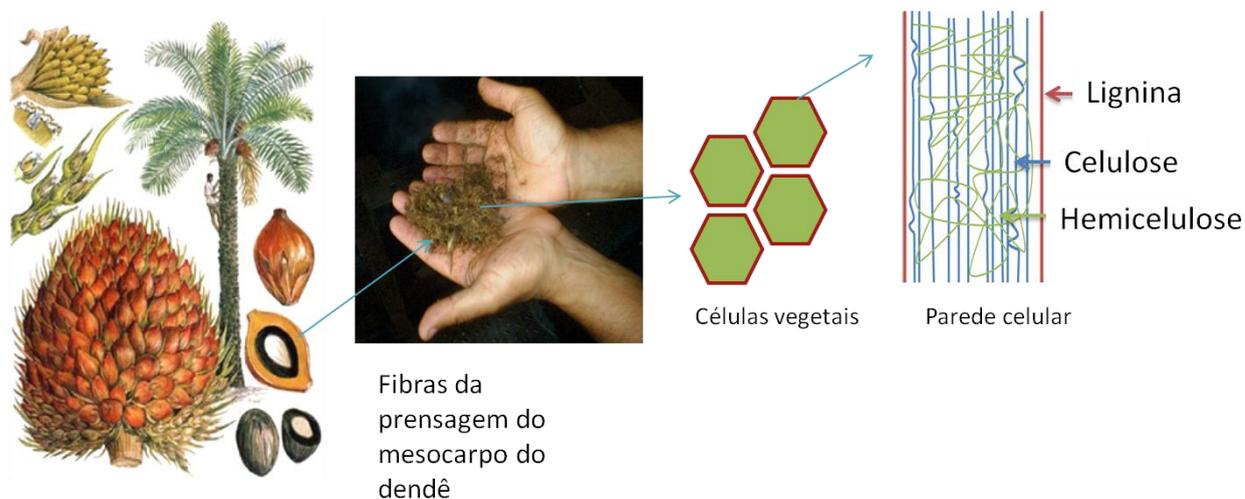
3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Materiais Lignocelulósicos

As fibras vegetais podem ser consideradas como compósitos de fibrilas de celulose mantidas coesas por uma matriz constituída de lignina e hemicelulose, presentes na parede de células vegetais, cuja função é agir como barreira natural à degradação microbiana e servir como proteção mecânica. (Figura 1). As principais características estruturais de tais fibras estão relacionadas à natureza da celulose e à sua cristalinidade. (STEWART, 2008)

A biomassa lignocelulósica consiste na maior fonte de carboidratos naturais do mundo. Ela é constituída por micro fibrilas celulósicas, as quais estão envoltas por uma matriz amorfa de polioses (hemicelulose) e lignina (RAMOS, 2003). As ligações presentes entre lignina e os carboidratos são de natureza covalente, composta por ligações tipo éter benzílico, éster benzílico e fenil-glicosídicas (HARMSSEN *et al.*, 2010).

Figura 1 - Componentes lignocelulósicos presentes nas fibras da prensagem do mesocarpo do dendê.



Fonte: Adaptado de MOSIER *et al.*, 2005 e MORAIS *et al.*, 2013.

O desenvolvimento de novas alternativas amplia as opções de agregação de valor e contribui para reduzir os impactos ambientais. A alta disponibilidade destes materiais somada à biodegradabilidade dos mesmos tem despertado interesse científico para a utilização destas matérias-primas para o desenvolvimento de diversos compósitos biodegradáveis (MARINELLI *et al.*, 2008).

Dendê

O dendê (*Elaeis guineensis*) é a oleaginosa com maior produtividade de energia por área (tonelada de óleo/hectare), propiciando maior renda (R\$/emprego, R\$/hectare) do que as demais oleaginosas. Também apresenta a melhor relação entre produtividade de óleo por hectare ocupado por família. (IPEA, 2010). Em 2005 a produção mundial de óleo extraído do dendê equiparou-se a da soja, o rendimento médio de óleo extraído da soja é 0,36 ton/ha/ano enquanto que o dendezeiro produz 3,68 ton/ha/ano, demandando uma área de plantação bem menor do que a soja (BASIRON, 2007). De acordo com dados da FAO (2015), a produção mundial de óleo de dendê em 2010 foi de 44.354.516 toneladas, o que representa um aumento de quase 30% frente à produção de 2005 (32.268.238 ton).

Os frutos do dendezeiro, cujo consumo anual do óleo tem crescido continuamente a uma taxa de 8% nos últimos 30 anos, geram, durante seu processamento, cerca de 50% de resíduos sólidos, dentre os quais as fibras da presagem do mesocarpo do dendê (FAO, 2015). Embora as fibras oriundas da prensagem do mesocarpo do dendê para extração do óleo, apresentem constituintes lignocelulósicos de alto valor agregado como a celulose e a lignina, a maior parte delas acaba sendo queimada na própria indústria de extração e beneficiamento do óleo (KURIAN *et al.*, 2013).

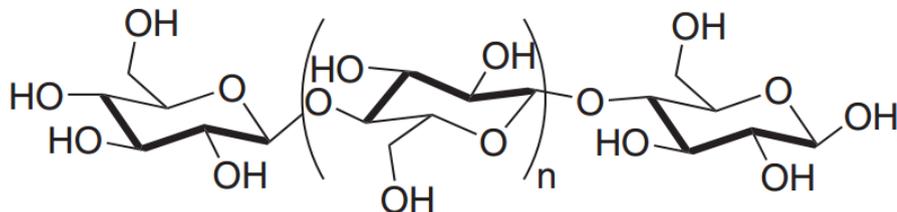
As fibras de dendê brutas apresentam um elevado teor de lignina de cerca de 30% (SOUZA, 2014) em relação a outras fontes vegetais como fibras das fibras do pseudocaule da bananeira (17,4%), fibras da casca de arroz (23%), fibras do bagaço da cana-de açúcar (23,3%) madeira de *P. trichocarpa e deltoides* (27%) (JOHAR *et al.*, 2012; GUIMARÃES *et al.*, 2009; RODRIGUES *et al.*, 1998; ZHOU *et al.*, 2011).

Desta forma, abrem-se oportunidades de aproveitamento integral destes materiais através de processos químicos e físicos para isolar tais constituintes lignocelulósicos e a aplicá-los de maneira inovadora.

3.1.1 Celulose

A celulose é o principal componente da parede celular dos vegetais, sendo caracterizada como um polímero linear de alto peso molecular, constituído exclusivamente por unidades de glicose, β -D-glicose, que contém três grupos hidroxila livres ligados aos carbonos 2, 3 e 6, os quais são responsáveis pelas interações intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio (KLOCK; MUÑIZ; HERNANDEZ, 2005) (Figura 2).

Figura 2 - Estrutura molecular parcial da celulose.



Fonte: Adaptado de KLOCK; MUÑIZ; HERNANDEZ (2005).

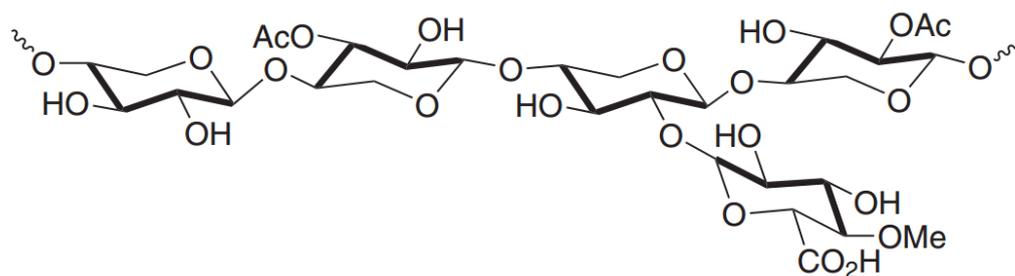
Tais interações intermoleculares são responsáveis pela formação da parede celular da fibra. Micelas, agrupamento das cadeias em feixes; microfibrilas, agregados de micelas; e fibrilas, agregados de microfibrilas que também podem ser chamados de macrofibrilas. As microfibrilas que compõem as fibras, resultantes do arranjo das moléculas de celulose, são constituídas de regiões altamente ordenadas, denominadas cristalinas e desordenadas, denominadas amorfas. As regiões cristalinas são resultados da ação combinada da biopolimerização e cristalização da celulose regida por processos enzimáticos. As regiões amorfas são resultados da má formação da estrutura devido à alteração no processo de cristalização (SILVA *et al.*, 2009; LAVOINE *et al.*, 2012).

Apesar de a celulose ser o constituinte majoritário dos materiais lignocelulósicos, ela também pode ser encontrada em outras fontes, tais como animais marinhos (tunicatos), algas, fungos, invertebrados e bactérias (LAVOINE *et al.*, 2012).

3.1.2 Hemicelulose

As hemiceluloses ou polioses são uma mistura de cadeias poliméricas de polissacarídeos de baixa massa molecular, ou baixo grau de polimerização, e amorfas, às quais estão associadas à celulose nos tecidos das plantas. (Figura 3)

Figura 3 - Estrutura molecular parcial da hemicelulose.



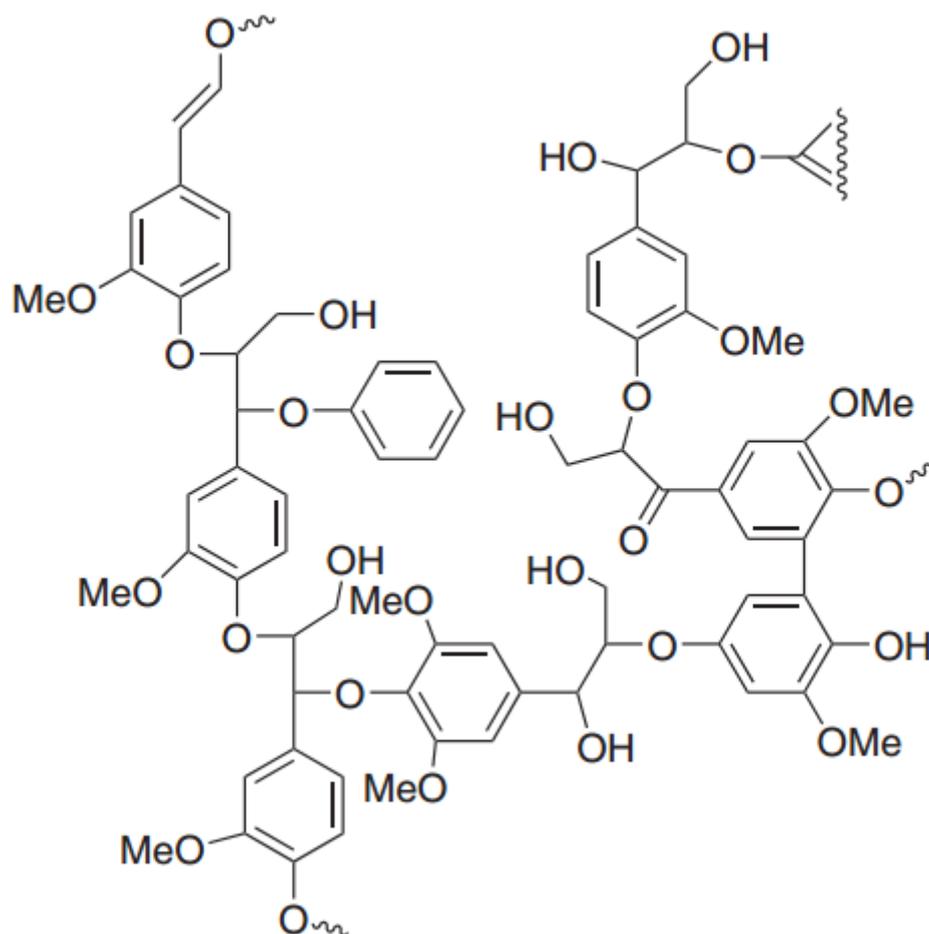
Fonte: ALVES, 2011.

A hemicelulose, como substância química, contém exclusivamente a D-glucose como unidade fundamental, as polioses são polímeros, em cuja composição podem aparecer xilose, manose, glucose, arabinose, galactose, ácido galactourônico, ácidoglucourônico e ácido metilglucourônico condensados e em diversas proporções. (KLOCK; MUÑIZ; HERNANDEZ, 2005).

3.1.3 Lignina

A lignina faz parte da composição de materiais lignocelulósicos, variando em sua quantidade de acordo com o tipo de material. Seu percentual em massa seca nas plantas está entre 15 e 40% (GRAFFAR; FAN, 2013). Trata-se de um material hidrofóbico que possui uma estrutura tridimensional altamente ramificada, podendo ser classificada também como um polifenol, o qual é constituído por um arranjo irregular de várias unidades de fenilpropano que pode conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes no grupo fenil. (Figura 4)

Figura 4 – Representação da estrutura da lignina.



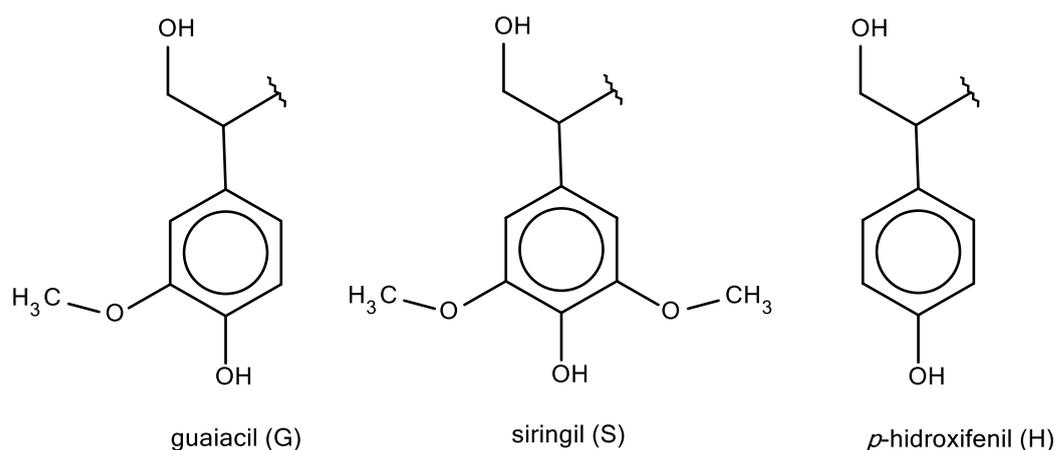
Fonte: Adaptado de TEJADO *et al.*, (2007)

Apresenta, ainda, a função de unir as células da parede vegetal, funcionando como um ligante natural nas fibras, conferindo-lhes maior rigidez nas paredes celulares. A lignina é mais resistente à maioria dos ataques biológicos que a celulose e outros polissacarídeos estruturais. A força de adesão entre as fibras de celulose e a lignina é ampliada pela existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os constituintes da celulose e da hemicelulose. Essas forças de adesão são rompidas quando as fibras vegetais são submetidas a tratamentos físicos e químicos que visam remover boa parte desse polímero orgânico para a obtenção da celulose e hemicelulose (LOPES; CUNHA; SOUZA. 2007). São tratamentos ácidos e básicos que removem a lignina e a hemicelulose, deixando a celulose mais acessível para suas diversas aplicações.

Apesar de existirem diferentes tipos de tratamentos para remoção de lignina dos materiais lignocelulósicos, ainda existe uma grande dificuldade na elucidação química de suas estruturas devido a não existência de um método bem estabelecido para isolá-la em sua forma nativa a partir das fibras vegetais (JOHN; THOMAS, 2008). No entanto, sabe-se que a lignina tem como precursores os álcoois, coniferílico, sinapílico e *p*-cumarílico que são também conhecidos

como os monômeros guaiacila, siringila e *p*-hidroxifenila, respectivamente (Figura 5). Essas unidades fenilpropânicas têm origem na polimerização desidrogenativa desses três álcoois (MARABEZI, 2009).

Figura 5- Estrutura dos três principais monômeros da lignina.



Fonte: Adaptado de LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L (2015).

As madeiras moles (gimnospermas) possuem basicamente o álcool coniferílico, as madeiras duras (angiospermas) possuem quantidades aproximadamente iguais dos álcoois coniferílico e sinapílico e as gramíneas possuem cerca de dois terços do álcool coniferílico e um terço do sinapílico. Há, ainda, a presença de grupamentos funcionais na estrutura da lignina, como metoxila, hidroxila (fenólica e alifática) e carbonila, que alteram a reatividade desse biopolímero em várias reações químicas (AZADI *et al.*, 2013).

Devido à complexidade na sua estrutura, às variações na natureza da protolignina ou lignina *in situ* (associada diretamente ao tecido da planta) e às mudanças relacionadas aos diferentes métodos de extração, há uma grande dificuldade em se estabelecer uma estrutura química para a lignina, levando a discussões em relação aos métodos de caracterização. (AZADI *et al.*, 2013; JOHN; THOMAS, 2008)

Observa-se recentemente um interesse crescente voltado à extração e aplicação desse importante biopolímero. Vários estudos vêm abordando possíveis aplicações inovadoras para a lignina, como seu uso em painéis com propriedades antifúngicas (ZHANG *et al.*, 2015), como inibidora de corrosão em aço (HUSSIN *et al.*, 2015), sua conversão catalítica em combustível aeronáutico (WANG *et al.* 2015) e, em especial, aplicações na sua forma nanoparticulada. (ZIMNIEWSKA *et al.*, 2012; NORGRÉN; EDLUND, 2014; GILCA; POPA; CRESTINI, 2015)

Processos de extração da lignina

Geralmente, os processos de extração da lignina são realizados de duas maneiras distintas, sendo uma delas obtida através da solubilização da lignina e da posterior separação do resíduo sólido. A outra forma de extração é efetuada através da hidrólise dos polissacarídeos e formação de um resíduo sólido constituído da lignina e de alguns carboidratos. Essas técnicas de isolamento podem ser denominadas de polpação (LANGE *et al.*, 2013) e serão descritas brevemente a seguir.

No processo Kraft, a biomassa é deslignificada quimicamente em um digestor, utilizando um agente deslignificante (licor branco) formado de uma mistura de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, e as fibras celulósicas são separadas em forma de polpa. Depois, as fibras são lavadas, branqueadas com ClO_2 , prensadas e secas, e o licor negro obtido da lavagem é colocado em uma caldeira a fim de produzir vapor, levando à formação de um resíduo constituído por carbonato de sódio e sulfeto de sódio. Esse sólido é dissolvido, formando um licor verde, e recaustificado para gerar novamente o licor deslignificante. (MATEOS-ESPEJEL *et al.*, 2011)

A polpação sulfito está baseada no uso de dióxido de enxofre aquoso na presença de sódio, magnésio ou cálcio como contra-íon, em que a lignina é sulfonada através da introdução de ácido sulfônico aos átomos de carbono α e conseqüentemente hidrolisada. Esse método pode ser realizado em uma grande faixa de pH, alterando-se apenas os reagentes e a sua dosagem (AZADI *et al.*, 2013).

A polpação alcalina livre de enxofre (soda) é aplicada geralmente em biomassa residual, como o bagaço e a palha de algumas espécies. A principal vantagem desse método é a obtenção de um material essencialmente livre de enxofre. Ainda, a adição de quantidades catalíticas de antraquinona durante o processo tem mostrado um efeito positivo na dissolução da lignina (KHRISTOVA *et al.*, 2006; MANSOURI; SALVADÓ, 2006).

Os processos denominados organosolv utilizam como agentes deslignificantes solventes orgânicos, em particular alcoóis (metanol e etanol), ácidos de baixo peso molecular (ácidos fórmico e acético) e misturas de solventes, como a água. As principais vantagens desses métodos são a ausência de enxofre durante a polpação e a geração de menor impacto ambiental, devido a maior recuperação dos solventes e ao uso de menores quantidades de água, energia e reagentes, sendo assim mais acessível que o método Kraft para pequenas e médias indústrias (MUTJÉ *et al.*, 2005).

As ligninas organosolv são caracterizadas pela sua elevada pureza, apresentando em geral baixo peso molecular, alta solubilidade em solventes orgânicos, baixa temperatura de transição vítrea e insolubilidade em água (VALLEJOS *et al.*, 2011). O processo também permite a

obtenção de uma fase sólida, rica em celulose, e de resíduos líquidos contendo produtos de degradação da hemicelulose, aumentando a viabilidade econômica dessas frações

A polpação organosolv utiliza uma mistura de solvente orgânico e água como licor de cozimento, em que o solvente atua na solubilização da lignina através da quebra desta em fragmentos menores, gerada pela clivagem das ligações α -aril éter e β -aril éter majoritariamente (XU *et al.*, 2006).

Esse processo pode ocorrer na presença ou não de catalisador. Na ausência deste, o licor de cozimento torna-se ácido, devido a presença do ácido acético. Em contrapartida, o processo catalisado pode ser ácido ou alcalino, dependendo da natureza dos promotores utilizados. Dentre os catalisadores ácidos estão o HCl, H₂SO₄ e o ácido oxálico, e dentre os básicos estão o NaOH e a NH₃ (RUZENE, 2005).

Os métodos denominados acetosolv e formacel utilizam, respectivamente, quantidades catalíticas de um ácido forte como ácido clorídrico em ácido acético ou em ácido fórmico, mostrando-se mais eficientes quanto à utilização mais completa da biomassa lignocelulósica. Dessa forma, tem-se a remoção de grande parte da lignina e da hemicelulose sem a degradação significativa da celulose, tornando-os produtos de maior valor agregado. (XU *et al.*, 2006).

Há ainda o emprego de micro-ondas para a recuperação da lignina, método realizado por Xie *et al.* (2015), utilizando bambu, madeira de pinho e uma mistura de glicerol e metanol (2:1) como solvente e ácido sulfúrico como catalisador. A lignina recuperada apresentou elevado teor de lignina de Klason (75 %).

Caracterização da lignina

Alguns dos fatores que mais influenciam na produção de materiais contendo lignina são o peso molecular e a dispersão dos fragmentos originados após a extração desta (AZADI *et al.*, 2013). Logo, é importante que o método de isolamento permita a extração de uma lignina com propriedades físicas e químicas semelhantes às da protolignina original (SALIBA *et al.*, 2001), já que essas propriedades são alteradas, em maior ou menor grau, pelas reações de oxidação e de redução inerentes ao método de isolamento realizado.

A análise de grupos funcionais tais como metoxilas, hidroxilas e carbonilas e a determinação de grupos siringila, guaiacila e p-hidroxifenila, presentes na estrutura da macromolécula, é fundamental para um conhecimento aprofundado da natureza de uma lignina. A partir desse conhecimento, pode-se interferir quimicamente, se necessário, em seus grupos funcionais, a fim de se obter derivados que possam ser utilizados em diferentes aplicações (GHAFFAR; FAN, 2014).

Dentre as técnicas mais utilizadas para a determinação do peso molecular da lignina está a cromatografia de permeação em gel (GPC) (AZADI *et al.*, 2013). Análises térmicas e elementares também podem ser utilizadas a fim de determinar a composição química da lignina (MOHAMAD IBRAHIM *et al.*, 2011).

Para a determinação do teor de lignina em materiais lignocelulósicos, o método Klason é o mais utilizado. Nesse procedimento, os carboidratos presentes são solubilizados em uma solução de ácido sulfúrico 72% m/m. posteriormente, a solução é diluída para uma concentração de 3% m/m de ácido e mantida em refluxo para precipitar a lignina, em seguida ela é então lavada, secada e pesada (TAPPI, 2011).

A ressonância magnética nuclear (RMN) mostra-se também como uma eficiente ferramenta analítica para a elucidação estrutural destes biopolímeros complexos. Recentes avanços na química analítica e na espectroscopia nas regiões de infravermelho e ultravioleta melhoraram a compreensão estrutural dessa macromolécula natural, contribuindo para um maior entendimento da mesma, abrindo assim um leque de aplicações das ligninas e sua biomassa relacionada (GRAFFAR; FAN, 2013).

Aplicações da lignina

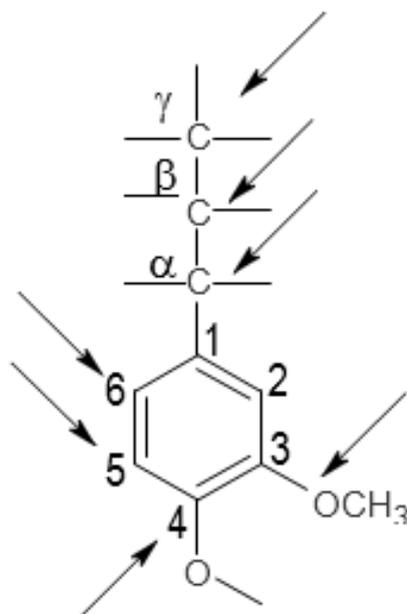
Tradicionalmente, ligninas do tipo Kraft e sulfito têm sido aplicadas como dispersantes e ligantes. Ligninas livres de enxofre, no entanto, oferecem a vantagem de poderem ser aquecidas sem a liberação do odor irritante gerado no processamento das ligninas Kraft comerciais, além de apresentarem grande versatilidade industrial, podendo ser utilizadas em resinas epóxi, fenólicas e de isocianato. Além disso, como a lignina livre de enxofre aproxima-se da estrutura da lignina *in situ*, ela pode ser melhor aplicada que as sulfonatadas em processos antioxidantes e antimicrobianos (LORA; GLASSER, 2002). Ainda, esse biopolímero pode atuar como estabilizante de plásticos e borrachas, funcionando como antioxidante, alterando as propriedades mecânicas ou estabilizando termicamente o material (SILVA, *et al.*, 2009).

Devido a sua natureza fenólica, a lignina pode ser utilizada em substituição ao fenol em resinas fenol-formaldeído, as quais funcionam como adesivo para compensados e similares. Tem-se, portanto, a substituição dessas resinas sintéticas, comumente derivadas do petróleo (GHAFFAR; FAN, 2014; STEWART, 2008), por um produto menos prejudicial ao meio ambiente. Para esse propósito, ligninas organosolv, soda e sulfonadas têm sido utilizadas (GHAFFAR; FAN, 2014).

A lignina possui uma série de possíveis sítios reativos que estão presentes tanto na cadeia lateral das unidades fenilpropânicas, quanto nos próprios anéis aromáticos (Figura 6). Estes

sítios podem sofrer uma série de diferentes reações dependendo das condições experimentais nos processos de extração de lignina (deslignificação), abrindo oportunidades para sua utilização em síntese orgânica e química fina (BOTARO, 1996).

Figura 6- Possíveis sítios reativos em uma unidade monomérica guaiacila de lignina.



Fonte: Adaptado de (BOTARO, 1996).

Devido à sua estrutura rica em fenóis e grupos cromóforos reporta-se também o uso da lignina como agente anti-UV em tecidos têxteis (ZIMNIEWSKA *et al.*, 2012), como aditivo para aumentar o fator de proteção de protetores solares comerciais (QIAN; QIU; ZHU, 2015) aglutinantes em argamassa e em sistemas de construção, sequestrante de metais em solução e *in vivo*, aditivo de plásticos biodegradáveis e como copolímero de poliuretano visando melhorar suas propriedades térmicas e mecânicas. (GHAFAR; FAN, 2014).

Geralmente, a qualidade e as propriedades do produto final no qual foi utilizada a lignina são dependentes da fonte e da pureza desta. Comumente, quanto mais homogênea for, menos problemas são encontrados durante a aplicação do material produzido, provavelmente devido ao baixo teor de impurezas e/ou a uma menor heterogeneidade química e estrutural, levando ao um comportamento mais uniforme durante o processo de aplicação (STEWART, 2008).

3.1.4. Nanolignina

O termo “nanopartícula” está relacionado a uma partícula que independente da sua constituição, forma, tipos de interações e aplicações, apresenta um tamanho nanométrico. Desta forma, nanomaterial é definido como um material produzido que seja composto por partes estruturais e funcionais que possuam mais de uma dimensão e cujo tamanho seja inferior a 100 nm (KREYLINGA; SEMMLER-BEHNKEA; CHAUDHRYB, 2010).

No entanto, o termo é também utilizado para descrever partículas que nem sempre se enquadram nesta definição mais restrita. Pois, certas partículas e sistemas coloidais são considerados nanoparticulados por apresentarem características físico-químicas específicas associadas ao pequeno tamanho das partículas ou por serem desenvolvidos com técnicas que permitam a produção de nanopartículas ou nanoemulsões com tamanhos na ordem dos 500nm ou inferiores (ATTARIA *et al*, 2016). Este fato demonstra que as nanopartículas são definidas dependendo do ramo em que estão sendo aplicadas.

A nanotecnologia pode expandir os efeitos químicos, físicos e biológicos da lignina que não ocorrem normalmente fora da escala nano, podendo afetar propriedades eletrônicas, óticas, magnéticas, mecânicas ou mesmo de reatividade química (GILCA; POPA; CRESTINI, 2015)

Obtenção da nanolignina

Schilling (1993) obteve lignina kraft nano/microparticulada (~300 nm) por hidroximetilação tendo como foco a produção de tintas à base de água, com rendimento de aproximadamente 10%. Através de reação de epoxidação de lignina comercial (tipo Protobind), nanopartículas de lignina foram produzidas. (GILCA; POPA, 2013). Ambas nanoligninas, provenientes da hidroximetilação e da epoxidação foram usadas em sistemas biocidas na proteção de madeira (GILCA; POPA; CRESTINI, 2015). Porém, tais tratamentos necessitam muitas vezes de catalisadores e costumam gerar resíduos orgânicos em sua cadeia produtiva além de apresentar baixo rendimento. (JIANG *et al*, 2015).

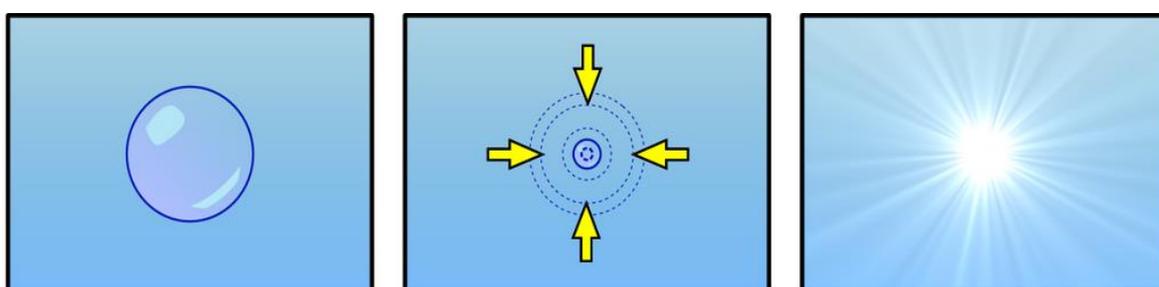
Nanoprecipitação, método utilizado por Yang *et al* (2015) utilizando trigo como matéria prima, produziu efetivamente nanolignina empregando etilenoglicol, como agente polimerizante e precipitante, em solução ácida diluída e obteve rendimento de 10%.

Zimniewska *et al* (2012) obtiveram nanolignina proveniente de lignina kraft, visando a indústria têxtil e tratamentos de fibra utilizando tratamento de ultrassom. Após os tratamentos da

fibra foram observadas propriedades antiestáticas, antibacterianas e absorção da radiação ultravioleta, antes não encontradas na lignina.

O ultrassom é um processo que utiliza a energia proveniente de ondas sonoras que são transmitidas em frequência superior a capacidade auditiva do ouvido humano. Está dividido em duas áreas: baixa potência com frequências maiores que 25 kHz e alta potência abrangendo frequências inferiores a 25 kHz. Estas ondas sonoras geram vibrações que causam uma variação na pressão no líquido gerando a cavitação (LORIMER; MASON, 1990). (Figura 7).

Figura 7- Efeito de cavitação em uma bolha.



Fonte: Adaptado de LORIMER; MASON (1990).

O ultrassom de alta potência é caracterizado pela alta frequência, deslocamentos pequenos e alta aceleração de suas ondas. A principal utilidade para este tipo de ondas ultrassônicas está nos banhos de limpeza, soldas, reações químicas, emulsificações, etc. A extração por ultrassom apresenta ainda como vantagens a alta reprodutibilidade da técnica, a possibilidade de utilização para uma ampla faixa de tamanho de amostra, a rapidez no processamento da amostra e o baixo custo. (LI *et al* 2015)

O emprego de ultrassom para a obtenção de nanolignina vem sendo utilizado como alternativa eficiente, ecologicamente viável e economicamente interessante, pois não produz resíduos e necessita de pouco tempo de exposição para gerar nanoestruturas (GILCA; POPA; CRESTINI, 2015).

Caracterização da nanolignina

As técnicas utilizadas para caracterizá-la visam confirmar a estrutura, o tamanho e o peso de suas partículas, destacando-se dentre elas a microscopia de transmissão eletrônica (TEM) (ZIMNIEWSKA *et al.*, 2012), a ressonância magnética nuclear (RMN) (GILCA; POPA; CRESTINI, 2015), o espalhamento dinâmico de luz (DLS) (CHENG *et al.*, 2012) e o potencial zeta (KONG; PARK, 2011).

O potencial zeta é medido em relação a uma barreira potencial superficial situada entre as partículas carregadas de uma suspensão coloidal que influencia sua estabilidade em solução. Esse potencial leva em consideração forças de van der Waals, bem como forças de repulsão causadas pela sobreposição da dupla camada elétrica formada em torno de cada partícula. Esta dupla camada é formada em resposta a dissociação do grupo da superfície ativa e/ou de espécies carregadas sobre a superfície. Logo, quanto mais negativa ou positiva estiver a superfície das uma partícula em dispersão, maior será a repulsão entre elas dificultando a sua coalescência, aumentando assim a sua estabilidade. Desta forma, consideram-se estáveis as partículas com potencial zeta maiores que + 30 mv e inferiores a -30 mv (KUZNIATSOVA *et al*, 2007)

A descrição das interações eletrostáticas entre as partículas dispersas em sistemas coloidais determina o comportamento e a estabilidade física destes sistemas dispersos. Desta forma o potencial zeta é importante para qualificar o material para o uso em indústrias farmacêuticas, de cosméticos, de alimentos, de pintura, para a biomedicina, purificação de resíduos, tratamento de água ou para a produção de substâncias químicas para a agricultura. Além disso, medições do potencial zeta são utilizadas para a otimização de vários processos que envolvam estabilidade coloidal e emulsional (KUZNIATSOVA *et al.*, 2007).

Espalhamento de luz dinâmico (*Dinamic Light Scattering – DLS*) é uma técnica não-invasiva, bem estabelecida para medir o tamanho e distribuição de tamanho de partículas e moléculas tipicamente na região do submicron, e com tecnologias mais recentes, tamanhos mesmo inferiores a 1 nm. O conceito usa a ideia de que pequenas partículas em suspensão se movem aleatoriamente. O movimento aleatório dessas pequenas partículas em um fluido, como consequência dos choques das moléculas do fluido nas partículas é conhecido como movimento browniano” (KLAPISZEWSKI *et al*, 2013).

Partículas maiores movimentam-se mais lentamente que partículas menores se a temperatura é a mesma. Quando uma fonte de luz como um laser, que possui uma frequência conhecida é incidida sobre partículas em movimento, a luz é espalhada, mas em uma frequência diferente. Dessa forma, relaciona-se o tamanho das partículas com a mudança na frequência da luz, devido à maior velocidade média de partículas menores, há uma maior mudança na frequência comparada a partículas maiores e é essa diferença que é usada para caracterizar um histograma de distribuição de tamanho de uma amostra de partículas. (KLAPISZEWSKI *et al*, 2013).

3.2. Álcool Polivinílico - PVOH

O álcool polivinílico (PVOH) é um polímero sintético, biodegradável, hidrofílico, excelente agente filmogênico, não tóxico e resistente à maioria dos compostos e solventes

orgânicos. (PANA *et al*, 2015) É o polímero solúvel em água mais produzido no mundo, onde 1,250 kt foram produzidas em 2007. (LEJA; LEWANDOWICZ, 2010)

Embora seja polímero do álcool vinílico, é processado a partir do acetato de vinila, que é mais estável que o álcool vinílico. O processo consiste em duas etapas: a polimerização do acetato de vinila, e a hidrólise (alcoólise) do poli(acetato de vinila). A segunda etapa é a mais importante, pois é nela que se define a grade do PVOH, quanto ao seu grau de polimerização, definindo suas futuras propriedades e por consequência suas aplicações (CLARIANT, 1999).

O PVOH possui uma ampla gama de aplicações baseadas em sua reatividade e suas propriedades físicas. Sua reatividade confere a ele a possibilidade de acetilação, fiação e endurecimento de fios de PVOH, esponjas de PVOH, agente ligante em tecidos e fibra de vidro não-tecidos, pinturas e coberturas fotossensíveis em chapas de impressão; ligante fotossensível para pigmento luminescentes e colóide protetor para partículas de pigmento em televisores. (LEJA; LEWANDOWICZ, 2010) (CLARIANT, 1999).

Por sua vez, suas propriedades físicas permitem outras aplicações, tais como: emulsificante, agente de colagem (*sizing agent*) na indústria têxtil e de papel, ligante e plastificante temporário em cerâmicas, plastificante em blendas, coberturas protetoras e removíveis, roupas e acessórios de proteção contra solventes orgânicos, agente de liberação de moldes em *casting* e laminação de resinas, produção de detergentes e produtos de limpeza, produtos fitossanitários, segundo branqueador em galvanoplastia e como banho de resfriamento para o aço indústria de metais, massa de enchimento (tintas tipo primer para madeira, em vernizes, aquarelas e tintas de emulsão) na indústria de tintas, argamassas e adesivos na indústria de construção civil, cosméticos (delineadores, máscaras faciais, cremes esfoliantes e abrasivos), microencapsulação e, principalmente, processamento como termoplástico, em extrusão ou injeção, na produção de filmes para embalagens. (CLARIANT, 1999)

A adição de lignina e nanolignina em filmes de PVOH apresenta-se como uma nova abordagem para uma aplicação de alto valor agregado de produtos à base de lignina. (NAIR *et al*, 2014; PANA *et al*, 2015). Nanopartículas tem uma elevada área superficial e comportam-se frequentemente de maneira diferenciada em relação às partículas em uma escala de tamanho superior. Quando misturada a diversos polímeros as partículas de tamanho nano (>100nm) podem interagir de maneira mais efetiva com a matriz do polímero quando comparada aos seus correspondentes de maiores tamanhos de partícula. (NAIR *et al*, 2014).

A adição da lignina a filmes e blendas proporciona melhora das propriedades térmicas e no desempenho mecânico dos mesmos, esta melhora tem sido atribuída à formação de fortes ligações de hidrogênio intermoleculares entre os grupos hidroxila do PVOH e as hidroxilas fenólicas presentes na estrutura da lignina. (XU *et al*, 2013). Características como a

elevada hidrofobicidade e interação intermolecular da lignina (3% m/m) com a matriz diminuíram a permeabilidade ao vapor de água em filmes de ágar, além de melhorar as propriedades mecânicas dos filmes. (SHANKAR; REDDY; RHIM, 2015)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes e soluções

A água usada em todas as soluções foi purificada a partir de um sistema de osmose reversa. Os reagentes foram da marca Vetec, de grau analítico e o álcool polivinílico utilizado foi o P.S., também da Vetec. A solução acetosolv foi preparada pela mistura de 88,00 mL de CH₃COOH (99,7%) com 1,34 mL de uma solução de HCl (37%, d = 1,19 g mL⁻¹) 0,3% (m/m) e 6,22 mL de água destilada.

4.2. Polpação acetosolv

As fibras da prensagem do mesocarpo do dendê, após extração do óleo, foram fornecidas por uma usina de extração de biodiesel em Tailândia, no Pará, contactada pela Embrapa Amazônia Oriental.

Para o processo de extração da lignina, foi empregado o método acetosolv, que possui diversas vantagens como a geração de um menor impacto ambiental e a produção de uma lignina estruturalmente mais próxima da lignina *in situ*.

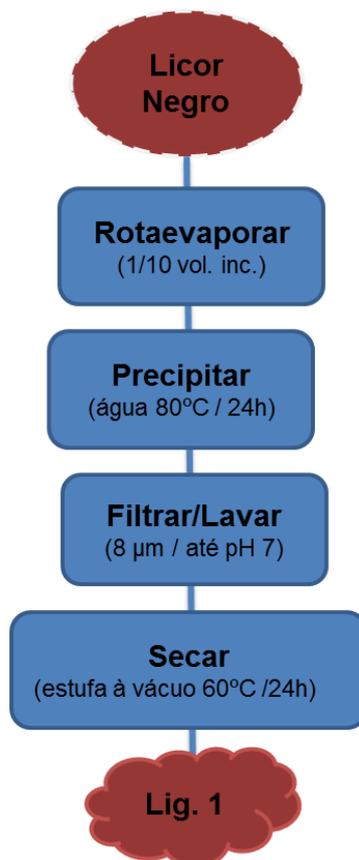
Para tal, 10,0 g de fibras moídas advindas da prensagem do mesocarpo do dendê foram adicionadas a 95,0 mL de solução acetosolv (ácido acético 93% (m:m), ácido clorídrico 0,3% (m:m) e água destilada 6,7% (m:m)), numa relação biomassa/solvente de 1:10 (m:v) (BENNAR *et al.*, 1992).

O sistema permaneceu em refluxo em balão de fundo chato, à pressão atmosférica e à temperatura de 115°C, por 3 h. A polpa resultante foi filtrada em papel de filtro (diâmetro de poros de 28µm), obtendo-se as fibras celulósicas e o licor negro ácido contendo a lignina.

4.3. Obtenção da lignina

O procedimento para obtenção da lignina encontra-se de acordo com o fluxograma elucidado na Figura 8.

Figura 8 - Fluxograma de obtenção da lignina (Lig.1).



Fonte: A autora.

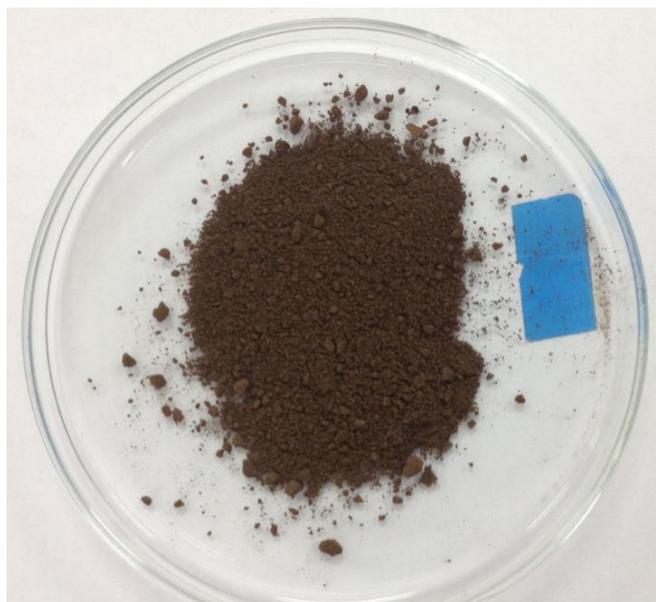
Os 15 litros de licor negro obtidos do processo de deslignificação foram concentrados, 500 mL por vez, até aproximadamente 50 mL, utilizando-se um evaporador rotativo a 60°C. A lignina resultante foi precipitada em água destilada quente (80°C) em uma proporção de 1:10 em volume de lignina rotaevaporada para água destilada utilizada para a precipitação. A mistura foi deixada em repouso por 24 h a temperatura ambiente.

Em seguida foi filtrada a vácuo em funil de Büchner e papel de filtro (diâmetro de poros 8 µm) e lavada com água destilada até pH da água de lavagem, aproximadamente 7,0. O material obtido foi seco em estufa a 60°C durante 24 h e

armazenado em dessecador a vácuo, obtendo-se assim, aproximadamente 6g por pesagem, totalizando 189,6g de lignina (Lig.1) (Figura 9).

Posteriormente o material foi analisado em seu teor de cinzas e umidade, lignina klason, RMN, GPC, FTIR, MEV, TGA e DSC.

Figura 9 - Lignina (Lig.1) recuperada a partir do licor negro.

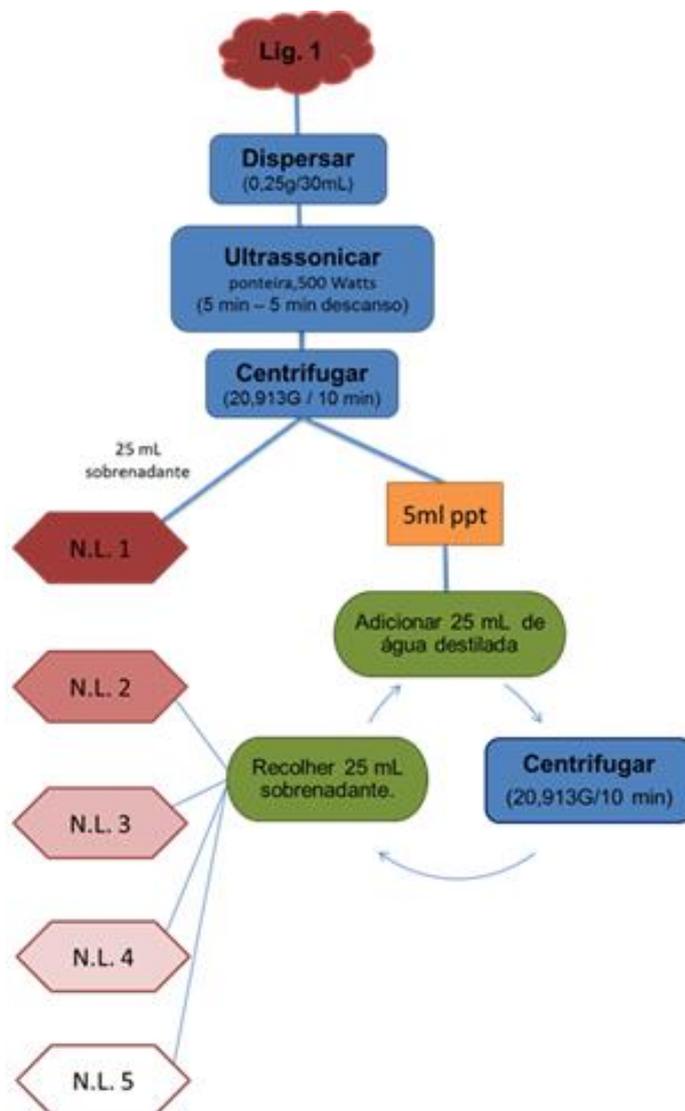


Fonte: A autora.

4.4. Obtenção da nanolignina

Os procedimentos realizados para a obtenção da nanolignina estão ilustrados de acordo com o fluxograma da Figura 10.

Figura 10 - Fluxograma de obtenção das dispersões de nanolignina.



Fonte: A autora.

Foi realizada uma varredura de ultrassonicação, ultrassom de ponteira (Unique DES500, 50/60Hz, 500 Watts), por tempo de exposição para verificar o tempo ótimo a ser empregado nos experimentos posteriores. Foram realizadas oito ultrassonicações de 5 minutos, intercaladas por 5 minutos de descanso (Figura 11)

Figura 11 - Procedimento de ultrassom: a) Lignina dispersa em água b) Lignina após 8 ultrassonicações.

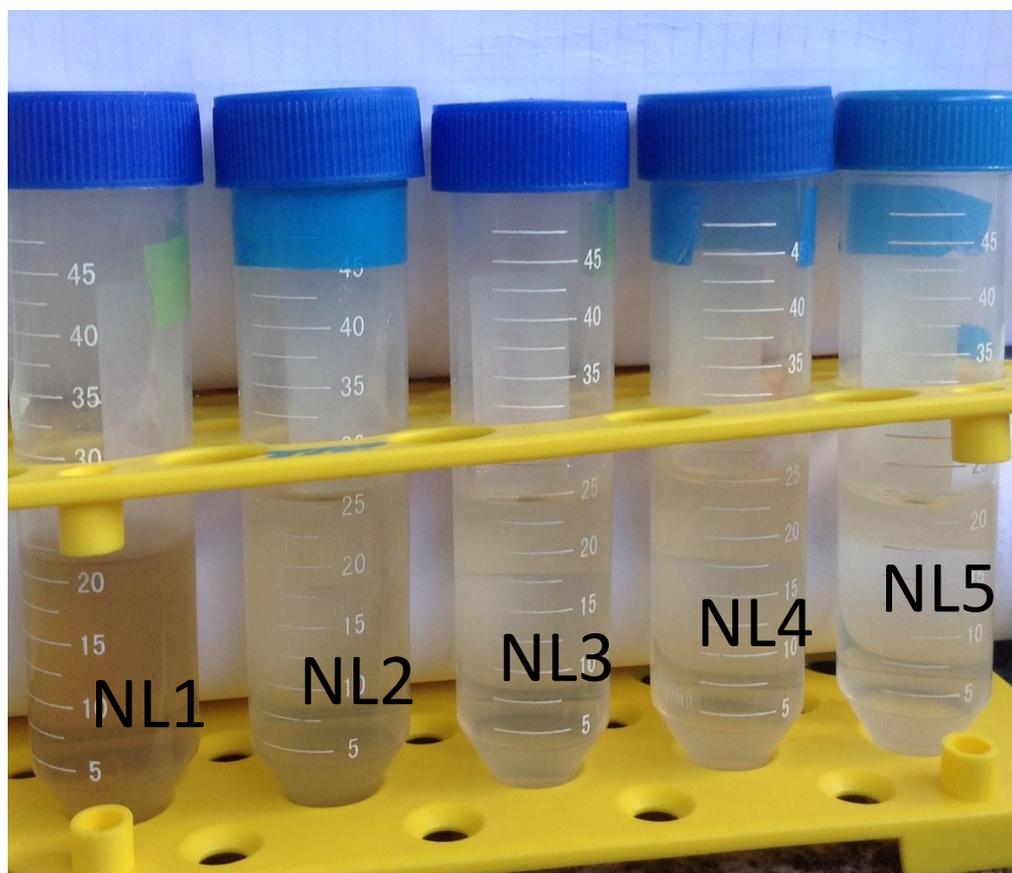


Fonte: A autora.

Após os ciclos de ultrassom a dispersão (30ml) foi centrifugada e lavada por cinco vezes com água destilada (25 ml) gerando assim as amostras de nanolignina NL1, NL2, NL3, NL4 e NL5 (Figura 12). Para avaliar a possível variação do tamanho das nanopartículas com as sucessivas lavagens.

25 mL do conteúdo sobrenadante de cada lavagem foram recolhidos e dividido em duas alíquotas, em tubos de falcon de 20ml (12,5 ml em cada). Uma das alíquotas de cada lavagem permaneceu resfriada ($\sim 8^{\circ}\text{C}$) e a outra à temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$), visando o posterior acompanhamento da influência da temperatura na sua estabilidade, em relação ao tempo de estocagem. O experimento foi acompanhado por medidas de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) e Potencial Zeta (Malvern Zetasizer 3000 NanoZS).

Figura 12 - Nanoligninas em solução aquosa, 1ª à 5ª lavagens.

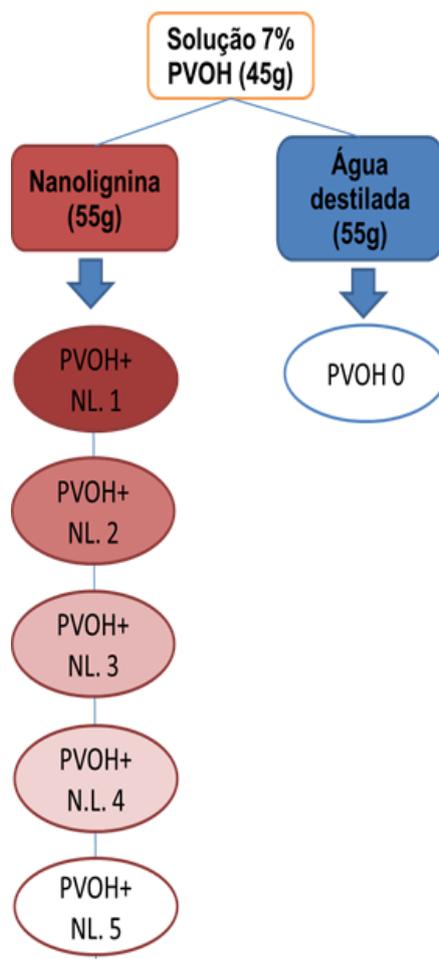


Fonte: A autora.

4.5. Obtenção dos filmes

Os filmes foram produzidos de acordo com o fluxograma presente na Figura 13.

Figura 13 – Fluxograma de obtenção dos filmes de PVOH e nanolignina



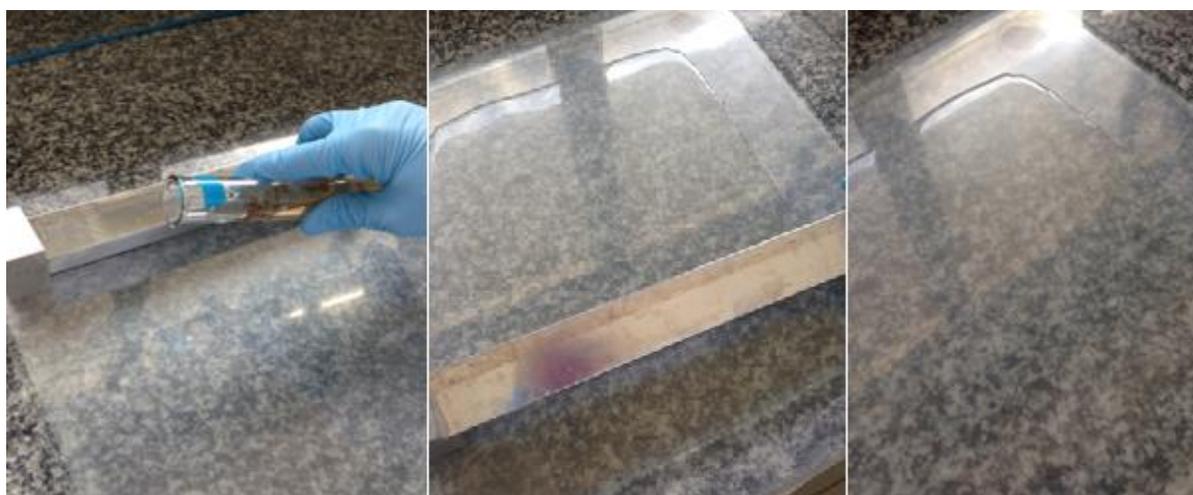
Fonte: A autora.

A solução matriz de álcool polivinílico (PVOH) foi obtida da dissolução de 70g de PVOH em 930g de água destilada, a 80 °C sob forte agitação por uma hora, em seguida a solução foi degaseificada utilizando bomba à vácuo. Para exatidão nos cálculos da proporção matriz/nanolignina, o conteúdo de sólidos foi medido em balança de infravermelho. Cada solução possui 7% de PVOH em massa (7g PVOH/100g solução).

Para confecção dos filmes 45g da solução filmogênica de PVOH foram adicionados a 55g de cada uma das nanoligninas obtidas previamente (NL1, NL2, NL3, NL4 e NL5) e a uma solução filmogênica foi adicionada água destilada para obtenção do filme de controle na mesma proporção.

A obtenção dos filmes deu-se por *casting* (Figura 14). Em placa de vidro, de dimensões 30 cm x 30 cm, com lâmina de MYLAR (filme de poliéster comercial), a solução foi espalhada com ajuda de barra ajustada para altura inicial da solução de 1 mm. Os filmes secaram em bancadas no laboratório a temperatura de 25 °C, 74% U.R. por 24 h. Após a secagem, os filmes foram devidamente cortados e acondicionados em dessecador, com umidade relativa de $55 \pm 5\%$ e temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

Figura 14 - Obtenção dos filmes por *casting*: (a) distribuição da solução em placa de vidro com lâmina de MYLAR, (b) espalhamento da solução, (c) solução espalhada para secagem.



Fonte: A autora.

5. Caracterizações

5.1. Caracterização da Lignina

5.1.1. Teor de umidade

As análises do teor de umidade foram realizadas em balança de infravermelho (Marte - ID50), utilizando-se 1,0 g de massa de amostra de lignina. O experimento foi realizado em duplicata e o teor de umidade (H₂O%) na amostra foi calculado através da Equação 1.

$$\frac{MA-MAS}{MA} \times 100\% = H_2O\% \quad (1)$$

em que, MA é a massa da amostra da lignina úmida e MAS é a massa de amostra seca.

5.1.2. Teor de cinzas

O procedimento para a determinação do teor de cinzas na amostra foi realizado em duplicata. Para isso, dois cadinhos foram colocados em um forno mufla (Quimis, Q318M24), a temperatura foi elevada a 600 °C e mantida durante 2 h, a fim de remover qualquer traço de umidade. Os cadinhos foram então resfriados até temperatura ambiente, em dessecador a vácuo, e pesados. Adicionou-se 1,0 g da amostra de lignina (Fig. 1) seca em cada um deles e calcinou-se à temperatura de 600 °C durante 3 h. O material (cadinho+cinza) foi resfriado em dessecador a vácuo até temperatura ambiente (cerca de 1h) e pesado. A Equação 2 foi utilizada para a determinação do teor de cinzas na amostra (TC%).

$$\frac{MCC-MC}{MAS} \times 100\% = TC\% \quad (2)$$

em que MC é a massa do cadinho seco e MCC é a massa do cadinho+cinza (após a calcinação).

5.1.3. Determinação do teor de Lignina Klason

Esta metodologia foi utilizada para determinação da pureza da lignina (Fig. 1), para tal utilizou-se a norma TAPPI T222 om⁻¹¹, com modificações, mais conhecida como método de Klason, em triplicata (TAPPI, 2011). Para a filtragem desse material, foi utilizado um funil de vidro sinterizado tipo 4 (diâmetro de poros entre 10 e 16 µm), previamente seco em estufa (J.Prolab, Estufa bacteriológica JP101) a 100 °C por 4 h, resfriado em dessecador e pesado em balança de grau analítico, obtendo-se a massa do funil seco (MF). Após este procedimento, o resíduo (lignina) foi filtrado sob vácuo, lavado com água destilada e levado juntamente com o funil para uma estufa a 100 °C durante 18 h. O material foi então transferido para dessecador a vácuo, onde permaneceu por cerca de 30 minutos até temperatura ambiente, sendo depois pesado, obtendo-se a massa do funil+lignina (MFL). Para a determinação do teor de lignina insolúvel (TLI%), utilizou-se a Equação 3:

$$\left(\frac{MFL-MF}{MA} \times 100\%\right) - TC\% = TLI\% \quad (3)$$

No início da filtração da lignina insolúvel, antes do procedimento de lavagem, recolheu-se uma alíquota do filtrado para posterior determinação de lignina solúvel. O material foi mantido em frasco Schott e foi refrigerado (cerca de 10 °C) até o momento da análise, para evitar degradação.

Para o cálculo do teor de lignina solúvel (TLS%), utilizou-se o método de Goldschimid (1971), em que foi determinado o valor da absorbância do filtrado na região do UV nos comprimentos de onda a 215 e 280 nm, usando um Espectrômetro UV-Vis da Thermo Electron Corporation, modelo BioMate 3. A Equação 4 foi empregada para calcular o TLS% :

$$\left(\frac{MLS}{MA}\right) \times 100\% = TLS\% \quad (4)$$

em que MLS é a massa de lignina solúvel, obtida a partir da concentração de lignina solúvel (CLS) da Equação 5.

$$\text{CLS} = \frac{4,53 \times \text{Abs}_{215} - \text{Abs}_{280}}{300} \quad (5)$$

Para os cálculos de MLS, considerou-se a diluição inicial de 323 mL, utilizada na metodologia de extração, e uma segunda diluição de 1:8 realizada no momento da análise.

Para a expressão dos resultados das análises dos teores de umidade, cinzas e lignina solúvel e insolúvel calculou-se o desvio padrão dos valores obtidos.

5.1.4. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise foi realizada no Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos - UFC. Para a análise de DSC, realizou-se uma varredura de – 15 a 130 °C, numa taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e vazão de gás nitrogênio de 50,0 mL min⁻¹, utilizando-se um equipamento da marca TA, modelo DSC Q 20, em uma panela hermética de alumínio, utilizando 6 mg de amostra (Lig.1).

5.1.5. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise foi realizada no Laboratório de Tecnologia da Biomassa da Embrapa Agroindústria Tropical. Para a análise de TGA, realizou-se uma varredura de 30 a 900 °C, numa taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e vazão de gás nitrogênio de 40,0 mL min⁻¹, utilizando-se um equipamento da marca PerkinElmer, modelo STA 6000 Simultaneous Thermal Analyzer. A massa de amostra (Lig. 1) utilizada nas análises de TGA foi de 12 mg.

5.1.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

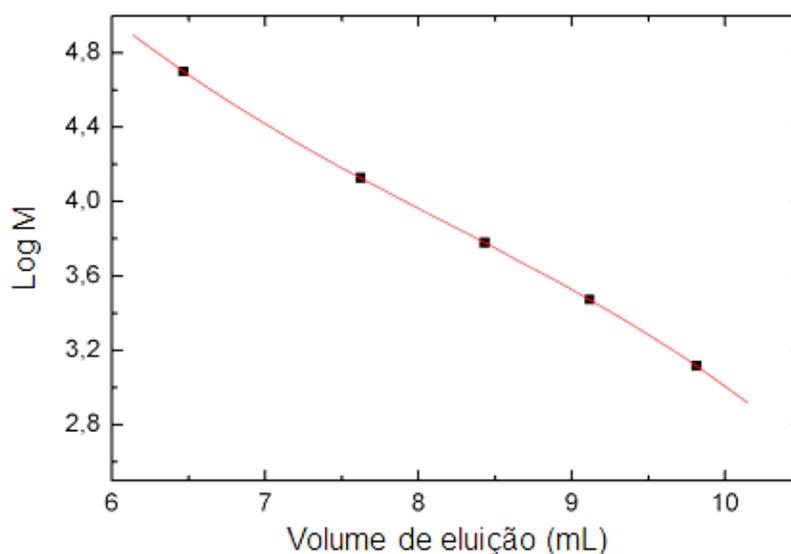
As microscopias foram obtidas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) em Recife - PE. Para essa análise, as amostras foram submetidas à secagem em aparelho de secagem ao ponto crítico (EMS, modelo 850), montadas em

stubs, metalizadas com platina (camada com 60 nm de espessura) em evaporadora EMS e fotografadas em Microscópio Eletrônico de Varredura Zeiss DSM 940A, sob uma voltagem de aceleração de 15 kV.

5.1.7 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A análise de GPC foi realizada no Laboratório de Polímeros, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará. A distribuição da massa molar da lignina (Lig. 1) foi realizada através de cromatografia de permeação em gel (GPC), usando um cromatógrafo LC-20AD da marca Shimadzu, equipado com detector SPD-20A UV-Vis, usando-se o comprimento de onda de 254 nm. O solvente utilizado como fase móvel foi o THF (grau HPLC). O volume de injeção das amostras foi de 20 μ L e o fluxo de fase móvel de 1 mL/min em uma coluna da Shimadzu, modelo GPC 803. O volume eluído foi de 10 ml. A temperatura utilizada na análise foi de 40 °C. O solvente utilizado para solubilizar a lignina foi o THF. Foram utilizados cinco padrões de poliestireno com massas molares variando de 1300 a 50000 g/mol para fazer a curva de calibração (Figura 15)

Figura 15 - Curva de calibração de poliestireno para determinação da massa molar da lignina.



Fonte: A autora.

5.1.8 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A análise foi realizada no Laboratório Multiusuário de Química de Produtos Naturais da Embrapa Agroindústria Tropical. A determinação das unidades constituintes da lignina (Fig. 1) foi realizada por ressonância magnética nuclear. Os espectros de RMN foram obtidos em um equipamento Agilent DD2 de 600 MHz (para núcleo de ^1H) e equipado com uma sonda One Probe de 5 mm de diâmetro interno (H-F/15N-31P) de detecção inversa e gradiente de campo no eixo “z”. A amostra foi preparada dissolvendo-se 50 mg em uma solução de DMSO- d_6 e piridina- d_5 na proporção de 4:1 (v/v), com auxílio de um banho ultrassônico durante 24 h.

As proporções relativas dos monômeros da lignina foram calculadas utilizando o software VNNRJ 4.0 através da integração das áreas geradas pelas correlações do espectro HSQC.

5.2. Caracterização da Nanolignina

5.2.1. Potencial Zeta

As análises de potencial zeta foram realizadas no Laboratório de Tecnologia da Biomassa da Embrapa Agroindústria Tropical. As medições foram feitas em triplicata, usando o aparelho Malvern Zetasizer 3000 NanoZS, (Malvern Instruments, UK). Este equipamento utiliza o laser doppler micro-eletroforese para aplicar campo elétrico na dispersão das partículas que se movem com uma velocidade relacionada em seguida com o seu potencial Zeta.

5.2.2 Distribuição de Tamanho de Partícula (DLS)

As análises de DLS foram realizadas no Laboratório de Tecnologia da Biomassa da Embrapa Agroindústria Tropical. Utilizando o método de dispersão dinâmica de luz (DLS) foram medidas as propriedades dispersivas das amostras. Com a utilização de um equipamento Malvern Zetasizer 3000 NanoZS feito por Malvern

Instruments Ltd. (Reino Unido). Os experimentos foram realizados em triplicata e foi considerado o tamanho modal de partículas de cada análise.

5.3. Caracterização dos Filmes

5.3.1. Análise do Fator de Proteção Solar

Para o cálculo do fator de proteção solar (FPS) utilizou-se o método de Mansur (1986), em que foi determinado o valor da absorbância do filtrado nas regiões do UV nos comprimentos de onda a 290 a 400 nm, utilizando um Espectrômetro UV-Vis da Thermo Electron Corporation, modelo BioMate 3. A Equação 6 foi empregada para calcular o FPS:

$$FPS = FC \times \sum_{290}^{320} EE(\lambda) \times I(\lambda) \times Abs(\lambda) \quad (6)$$

Onde, FC corresponde ao fator de correção (=10), determinado de acordo com dois filtros solares de FPS conhecidos de tal forma que um creme contendo 8% de homossalato resultasse no FPS 4. $EE(\lambda)$ = efeito eritemogênico da radiação de comprimento de onda (λ). $I(\lambda)$ = intensidade da luz solar no comprimento de onda (λ). $Abs(\lambda)$ = absorbância da formulação contendo filtro solar no comprimento de onda (λ). (MANSUR, 1986).

5.5.3.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise foi realizada no Laboratório de Tecnologia da Biomassa da Embrapa Agroindústria Tropical. As amostras de filmes, de cerca de 2,3 mg de massa, foram aquecidas de -90°C a 400°C, a uma taxa de aquecimento 10°C.min⁻¹. Os experimentos foram realizados sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL.min⁻¹.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Lignina

6.1.1 Teores de umidade, de cinzas e de lignina solúvel e insolúvel

A composição da amostra de lignina foi organizada na Tabela 1. O teor de umidade na amostra foi de $4,70 \pm 0,45\%$, valores próximos aos encontrados por Hussin *et al.*, (2013) que obtiveram ligninas acetossolv de folhagens de dendê com teor de umidade de aproximadamente 4,9%.

Tabela 1 - Composição da amostra de lignina.

Replicata	Umidade (%)	Lignina insolúvel (%)	Lignina solúvel (%)
1	5,0	90,7	2,3
2	4,3	91,6	2,6
3	6,1	91,5	2,4
Resultado	$4,7 \pm 0,4$	$91,2 \pm 0,5$	$2,4 \pm 0,1$

Fonte: A autora.

Não foi possível determinar o teor de cinzas através de gravimetria, já que a massa do resíduo não foi detectada pela balança (LD = 0,001 g). Porém, por meio da análise de TGA, pode-se determinar a massa do resíduo da degradação térmica da amostra de 0,1 g, sendo este de 0,0002 g. O alto teor de lignina insolúvel encontrado sugere um elevado grau de pureza na amostra.

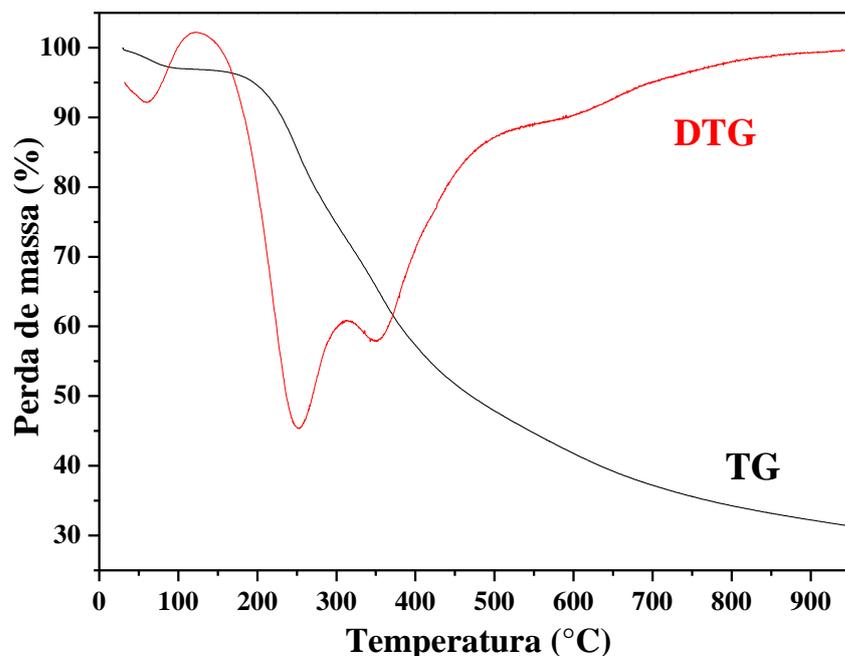
Tais resultados concordam com os encontrados na literatura para amostras de lignina obtidas a partir de outras fontes de biomassa e através de outros processos de extração, as quais apresentam um elevado TLI% e um baixo TLS%. Em média, 4,7% da amostra analisada são constituídos de água (umidade) e compostos não pertencentes à parede celular, como sais, açúcares, ácidos graxos, álcoois de cadeia longa e esteroides (TEJADO *et al.*, 2007).

6.1.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

No termograma da amostra de lignina (Figura 17) são observados três eventos principais de perda de massa, em torno de 66, 251 e 358 °C, respectivamente. O primeiro deles pode ser atribuído à perda de água adsorvida e à volatilização de produtos como monóxido de carbono, dióxido de carbono, água e outros componentes voláteis presentes na amostra (EL MANSOURI; YUAN; HUANG, 2011). O segundo, de perda de massa de aproximadamente 20%, refere-se à degradação da fração de

partículas menores de lignina, uma vez que a lignina (Lig. 1) possui elevada polivispersividade. A perda de massa em até 100°C, foi em torno de 3 %.

Figura 17 - Análise termogravimétrica da amostra de lignina (Lig. 1) em atmosfera de N₂.



Fonte: A autora.

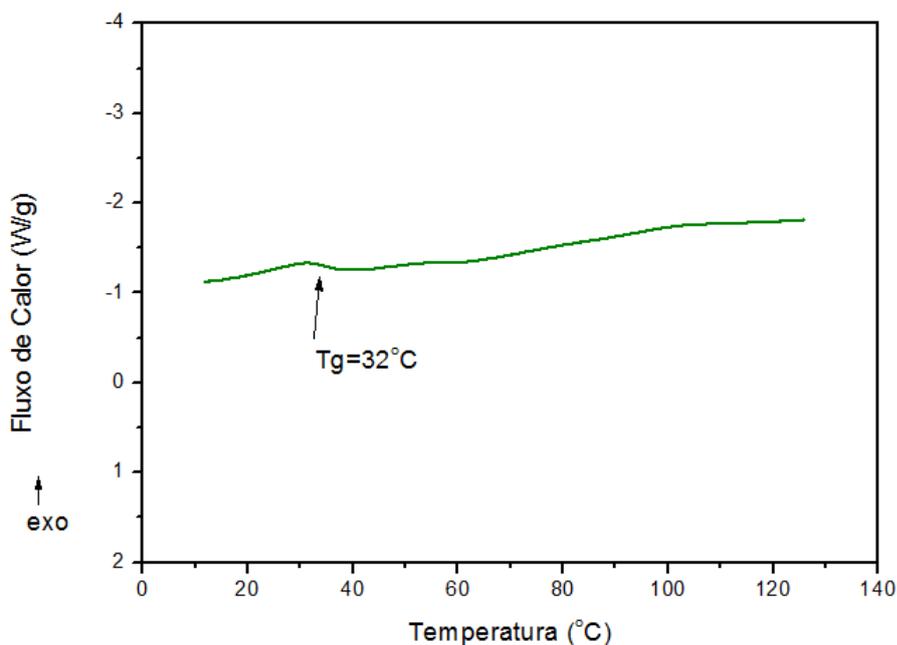
O terceiro evento que ocorre entre 300 e 400°C apresentou perda de massa de cerca de 15% e, segundo Hussin *et al* (2013), este evento refere-se à fragmentação da complexa estrutura da lignina, devido à clivagem das ligações entre as unidades do polímero, principalmente as ligações α -aril éter e β -aril éter, liberando seus monômeros fenólicos na fase vapor. A partir de 500 °C, aproximadamente, a lignina apresenta uma perda de massa gradual relacionada à degradação e/ou à condensação de anéis aromáticos (IBRAHIM *et al.*, 2011) e, nesta faixa, houve perda de massa de aproximadamente 82%. O

6.1.3. Calorimetria diferencial exploratória (DSC).

A partir do resultado de DSC (Figura 16), foi possível analisar a temperatura de transição vítrea (Tg), a qual indica o início da mobilidade das cadeias moleculares (CANEVAROLO, 2005), como sendo de 32°C. Tal dado corrobora com a literatura

onde a temperatura de transição vítrea (T_g) das ligninas acetosolv, costuma variar entre 30 e 60°C (GARCÍA *et al*, 2012; TEJADO *et al*, 2007).

Figura 16 - DSC da amostra de lignina.

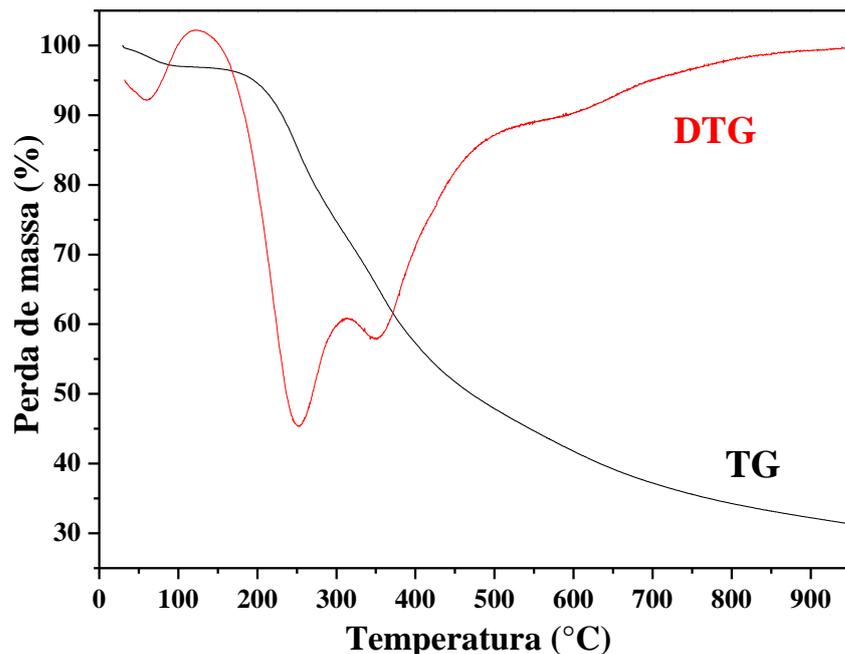


Fonte: A autora.

6.1.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

No termograma da amostra de lignina (Figura 17) são observados três eventos principais de perda de massa, em torno de 66, 251 e 358 °C, respectivamente. O primeiro deles pode ser atribuído à perda de água adsorvida e à volatilização de produtos como monóxido de carbono, dióxido de carbono, água e outros componentes voláteis presentes na amostra (EL MANSOURI; YUAN; HUANG, 2011). O segundo à degradação de hemicelulose residual presente na amostra (HU *et al*, 2013). A perda de massa em até 100°C, foi em torno de 3 %.

Figura 17 - Análise termogravimétrica da amostra de lignina.



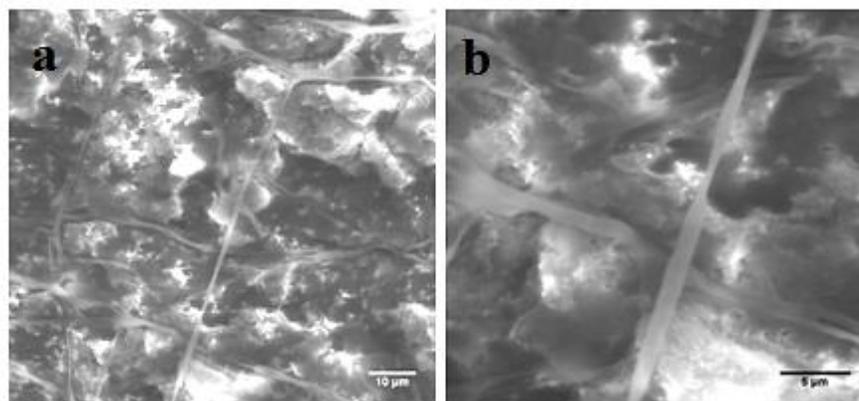
Fonte: A autora.

O terceiro evento que ocorre entre 300 e 400°C apresentou perda de massa de cerca de 15% e, segundo Hussin *et al* (2013), este evento refere-se à fragmentação da complexa estrutura da lignina, devido à clivagem das ligações entre as unidades do polímero, principalmente as ligações α -aril éter e β -aril éter, liberando seus monômeros fenólicos na fase vapor. A partir de 500 °C, aproximadamente, a lignina apresenta uma perda de massa gradual relacionada à degradação e/ou à condensação de anéis aromáticos (IBRAHIM *et al.*, 2011) e, nesta faixa, houve perda de massa de aproximadamente 82%.

6.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas micrografias obtidas para a amostra de lignina presentes na Figura 18, pode-se observar uma superfície amorfa, sem a presença de poros. Foram também observadas fibras, provavelmente relacionadas à contaminação por resíduos de hemicelulose, devido ao processo de obtenção da lignina através da polpação da biomassa do dendê.

Figura 18 - Micrografias da amostra de lignina (Lig. 1).

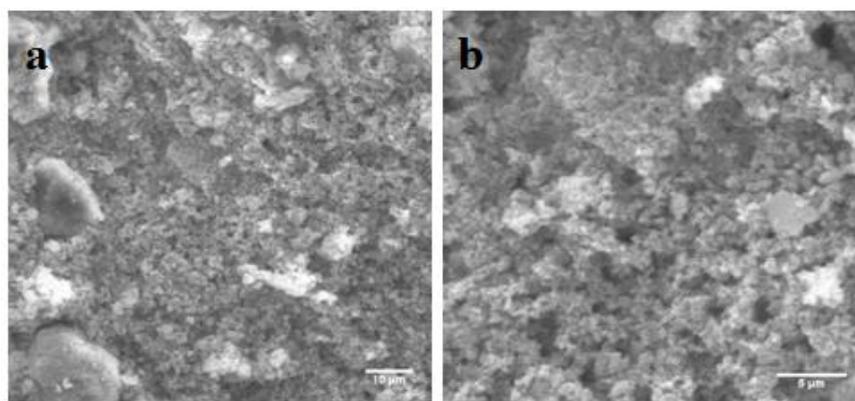


Zoom de 1000x (Figura 18a) e de 3000x (Figura 18b)

Fonte: A autora.

Nas micrografias da lignina insolúvel (Figura 19), observou-se uma superfície também irregular, formada por aglomerados, apresentando porosidade. A ausência das fibras observadas na amostra de lignina indica que o tratamento desta com ácido sulfúrico, para a determinação do teor de lignina Klason, funcionou de forma a conferir uma maior pureza ao material.

Figura 19 – Micrografias da amostra de lignina insolúvel.



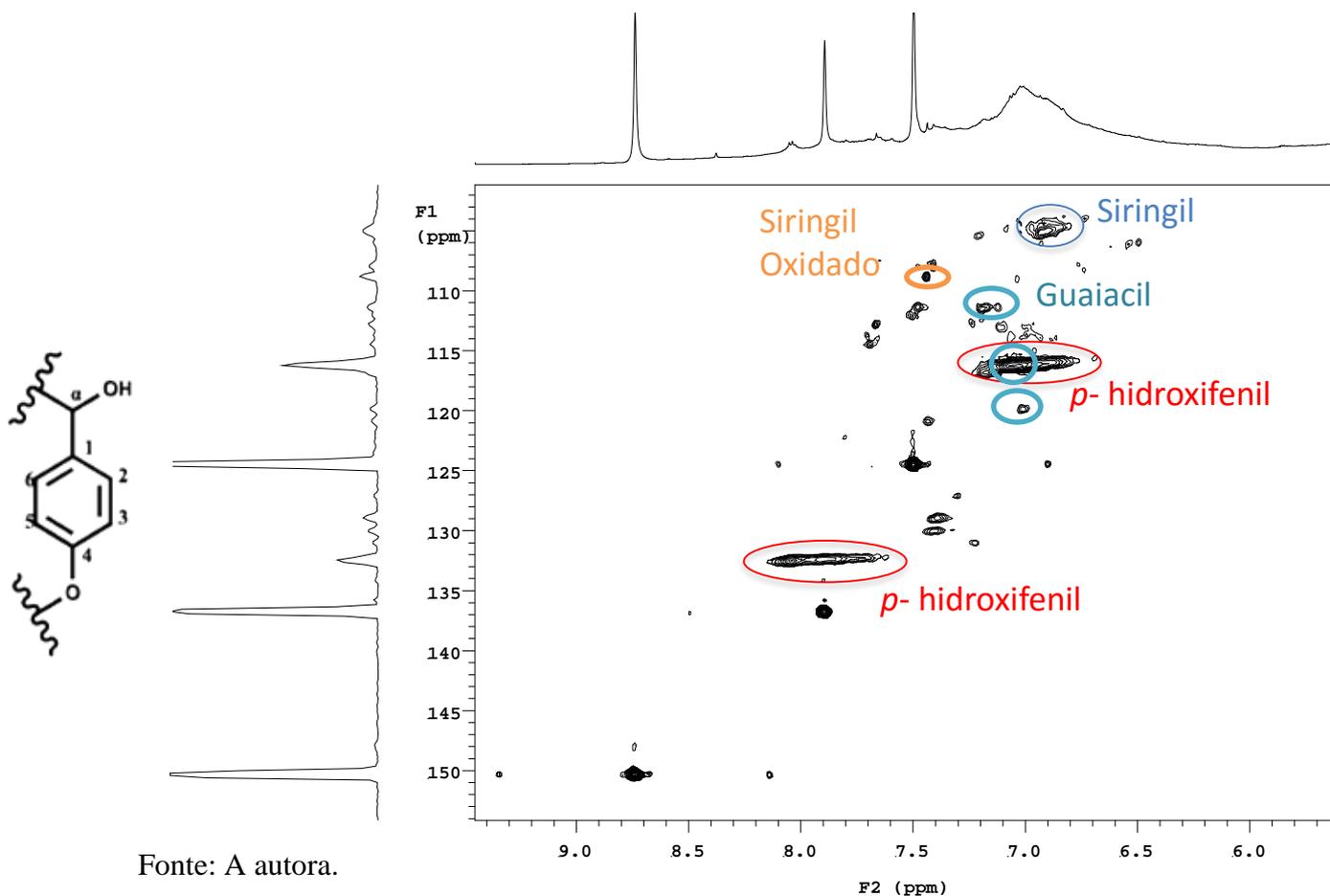
Zoom de 1000x (Figura 19a) e de 3000x (Figura 19b)

Fonte: A autora.

6.1.5. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Através do espectro HSQC da amostra de lignina (Figura 20), foram determinadas as presenças de metoxilas ligadas aos anéis aromáticos relativas às unidades guaiacil e siringil e de carboidratos residuais, característicos de espectros de lignina de dendê (YUAN *et al*, 2011) bem como de piridina utilizada no preparo da amostra de lignina (Tabela 3).

Figura 20 - Espectro de RMN 2D HSQC da amostra de lignina.



Fonte: A autora.

Tabela 3 - Sinais de referência (FERNÁNDEZ-COSTAS *et al*, 2014) e sinais experimentais da lignina.

	Sinais de referência ^{13}C - ^1H Teórico	Sinais experimentais
Siringil oxidado	106, 3/7,3	108,6/7,4
Siringila	104,3/6,7	104,1/6,9
<i>p</i>-hidroxifenila	116,1/6,95	116,2/7,1
	128,0/7,21	133/7,8
Guaiacila	115,8/6,69	115,7/7,1
	119,1/6,79	120,2/7,1
	111,1/6,97	113/7,2

Fonte: A autora

Além disso, o espectro HSQC da amostra de lignina foi capaz de fornecer importantes informações estruturais sobre a mesma, evidenciando a presença de *p*-hidroxifenil, representado na Figura 20, e elucidado na Tabela 4, como monômero majoritário, observado através da correlação $\delta C/\delta H - 132/7.0$. (FERNÁNDEZ-COSTAS *et al*, 2014; YUAN *et al*, 2011). As proporções relativas encontradas na literatura para ligninas acetosolv, geralmente relatam o monômero *p*-hidroxifenil como sendo unidade monomérica minoritária da lignina (RAGAUSKAS *et al* 2014).

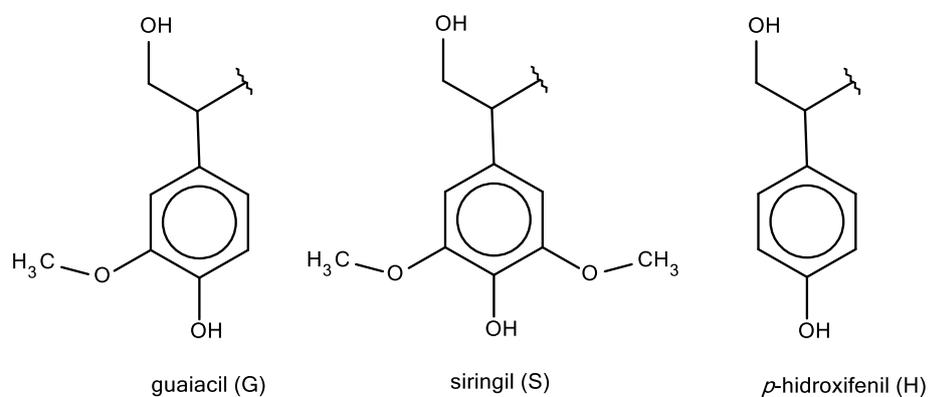
As unidades monoméricas encontradas na lignina (Figura 21) são: guaiacil, siringil e *p*-hidroxifenil e Yanez-S *et al* (2014) encontraram aproximadamente 70% de unidades siringil em lignina acetosolv de eucalipto e apenas 3% de unidades de *p*-hidroxifenil, resultados semelhantes aos obtidos por Pinheiro (2014) ao analisar lignina acetosolv de bagaço de cana de açúcar obtendo 3,3% do monômero.

Tabela 4 - Proporção relativa dos monômeros da lignina.

Monômeros	Proporção Relativa (% área)
Guaiacil	16,54
Siringil	2,22
<i>p</i> -hidroxifenil	81,24

Fonte: A autora.

Figura 21 - Representação estrutural das unidades monoméricas da lignina



Fonte: A autora.

Tal dado torna-se relevante, pois, devido ao seu atual potencial comercial, há um crescente esforço científico em despolimerizar as cadeias de lignina (DUTTA; WU; SAHA,2014), bem como selecioná-la geneticamente para melhor direcionar suas aplicações, entendê-la e funcionalizá-la (RAGAUSKAS *et al*,2014; BONAWITZ *et al*, 2014). A biomassa proveniente de uma espécie que possua, naturalmente, apenas uma unidade monomérica de lignina é de grande notabilidade, abrindo assim um amplo campo de estudo em suas mais diversas implicações.

6.1.6. Cromatografia de permeação em Gel (GPC)

O valor de \bar{M}_n foi muito menor em relação aos valores de \bar{M}_w (Tabela 2) mostrando que há polidispersividade elevada. Isto indica que a lignina acetosolv obtida possui uma larga distribuição de massa molar. Como pode ser visto na Tabela 2, a amostra de lignina apresentou peso molecular médio em massa (M_w) de 4408g.mol⁻¹, com peso molecular médio em número (M_n) de 500g.mol⁻¹ e um índice de polidispersividade de 8,82.

Tabela 2 - Propriedades de Peso molecular da lignina.

Propriedades de Peso Molecular	
M_w (g/mol)	4408
M_n (g/mol)	500
M_w/M_n (polidispersividade)	8.82

Fonte: A autora.

Resultados estes que não corroboram com resultados preexistentes na literatura para ligninas acetosolv, que a descrevem como tendo polidispersividade inferior. Tolberg *et al* (2015) produziram lignina acetosolv com índice de polidispersividade de 6,5 utilizando palha de trigo como matéria prima. Segundo Ragauskas *et al* (2014), Ibrahim *et al*, (2011) e Berlin *et al* (2006) as ligninas acetosolv em geral possuem polidispersividade em torno de 2,32 - 4,5, devido a utilização de

menos fases solventes para a sua obtenção, o que diminuiria o seu fracionamento e consequente a sua polidispersividade.

O alto índice de polidispersividade, neste caso, pode advir da polimerização da lignina durante o pré-tratamento ou mesmo durante a sua estocagem, dada a sua propriedade de colabar-se e sua elevada taxa de polimerização, nas mais diversas condições (WELLS *et al*, 2013).

Por outro lado, a característica de monômero majoritário de *p*-hidroxifenila deve ser levada em consideração no presente caso, já que a redução de metoxilas na estrutura favoreceria diversos tipos de ligações inter e intramoleculares como ligações de hidrogênio, bem como a polimerização desidrogenativa através das ligações glicosídicas α e β -aril-éter (LEHNINGER *et al*, 2014).

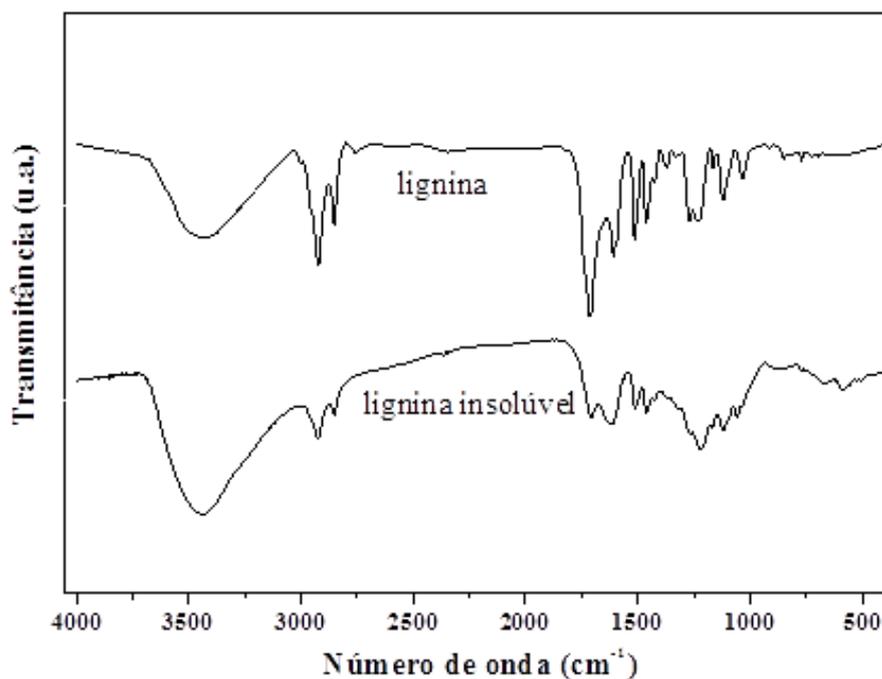
Segundo Ibrahim *et al*. (2011), a presença de hidroxilas fenólicas aumenta a reatividade da lignina em formaldeído devido à ativação do anel aromático na posição *orto*. Logo, ligninas que possuem como constituinte majoritário unidades *p*-hidroxifenila são mais reativas (EL MANSOURI; FARRIOL; SALVADÓ, 2006).

6.1.7. Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Como referência para a análise do espectro foram utilizados os dados contidos nos trabalhos elaborados por GILCA; POPA; CRESTINI, (2015), DUTTA; WU; SAHA, (2014), RAGAUSKAS *et al*, (2013); SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, (2007).

Os espectros de infravermelho da lignina e lignina insolúvel (Lignina Klason) encontram-se na Figura 22, enquanto que as regiões de absorções e as possíveis correlações para as amostras de lignina encontram-se na Tabela 5.

Figura 22 - Espectros de FTIR para lignina e lignina insolúvel.



Fonte: A autora.

Para ambas as amostras, entre 3600 e 3200 cm^{-1} , observou-se uma banda larga relacionada ao estiramento O-H das unidades alifáticas e fenólicas da lignina. Na região de $2930\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$, ocorrem estiramentos simétricos e assimétricos C-H correspondentes aos grupamentos metila e metileno e à metoxila ligada a anel aromático. Em torno de 1710 cm^{-1} , observa-se o estiramento C=O de carboxila conjugada.

Tabela 5 - Bandas de absorção para as amostras de lignina e de lignina insolúvel.

Região (cm^{-1})		Tipo de vibração
Lignina	Lignina insolúvel	
3600-3200	3600-3200	$\nu_{\text{O-H}}$ de unidades fenólicas e alifáticas
2929,2851	2923,2851	$\nu_{\text{C-H}}$ simétricos e assimétricos de metila, metileno e metoxila
1712	1708	$\nu_{\text{C=O}}$ de carboxila conjugada
1608-1425	1610 – 1460	Bandas esqueléticas de anel aromático sobrepostas ao $\delta_{\text{C-H}}$ assimétrico
1329	1320	Vibrações de anel siringil com $\nu_{\text{C-O}}$

1269,1230	1220	Vibrações de anel guaiacila com ν_{C-O}
1164	1166	ν_{C-O} em grupos éter conjugados / ν_{C-O-C} de hemicelulose contaminante
1119	1120	δ_{C-H} no plano em anel siringila
1033		δ_{C-H} no plano em anel guaiacila δ_{C-O} em álcool primário / ν_{C-O-C} de hemicelulose contaminante

Fonte: A autora.

Bandas esqueléticas de anel aromático são mostradas em 1607, 1513, 1462 e 1426 cm^{-1} para a lignina e em 1610, 1511, 1461 e 1420 cm^{-1} para a lignina insolúvel. Vibrações referentes à ligação C-S em 590 cm^{-1} indicam a sulfonatação da lignina Klason após o tratamento com ácido sulfúrico.

Em 1269 e em 1230 cm^{-1} , ocorrem vibrações de anel guaiacila (G) com estiramentos C-O para a amostra lignina, enquanto que na amostra de lignina insolúvel essas absorções ocorrem em 1219 cm^{-1} . As bandas em torno de 1165 cm^{-1} para a lignina Klason e em 1033 cm^{-1} , para a lignina, podem ser atribuídas à hemicelulose contaminante. Essas absorções, juntamente com o evento de degradação observado em 251 °C na análise termogravimétrica, confirmam a presença de carboidratos na lignina extraída.

Complexos lignina-carboidrato, formados entre a cadeia de lignina e a hemicelulose, são abundantes em certos materiais lignocelulósicos, podendo permanecer como contaminantes após processos de extração e purificação (HU; XIAO; SHEN; ZHANG, 2013). Xilana, glucana e arabinana são alguns exemplos desses carboidratos, os quais podem sofrer hidrólise durante o processo de isolamento e serem determinados sob a forma de xilose, glicose e arabinose (GARCÍA *et al*, 2012).

6.2. Nanolignina

Visando estabelecer o tempo ótimo para realização dos experimentos de obtenção da nanolignina, diferentes tempos de exposição ao ultrassom foram empregados. Como pode ser observado na Tabela 6, aos 20 minutos, observa-se um percentual de 51,8 de nanoestruturas de até 500 nanômetros. Com base nisto, foi escolhido o tempo de vinte minutos totais de exposição ao ultrassom como tempo ótimo para a efetuação dos experimentos.

Logo, para os ensaios posteriores, as amostras foram expostas a 5 minutos objetivosde ultrassom, por 4 vezes, intercaladas por 5 minutos de repouso.

Tabela 6 - Percentual de Nanoestruturas e Potencial Zeta em relação ao tempo de ultrassonicação.

Tempo de ultrassom (min)	Percentual de nanoestruturas (%) ≅ 500 nm	Potencial Zeta (mV)
0	0,4	- 45,2
5	11,3	- 52,9
10	33,8	-53,3
15	47,8	-53,6
20	51,8	-54,1
25	37,4	- 52,8
30	41,9	-53,6
35	26,3	- 42,7

Fonte: A autora.

Após a obtenção da nanolignina foram efetuados 5 ciclos de centrifugações, coleta do sobrenadante e lavagens com o intuito de conseguir amostras em diferentes faixas de concentração e tamanho.

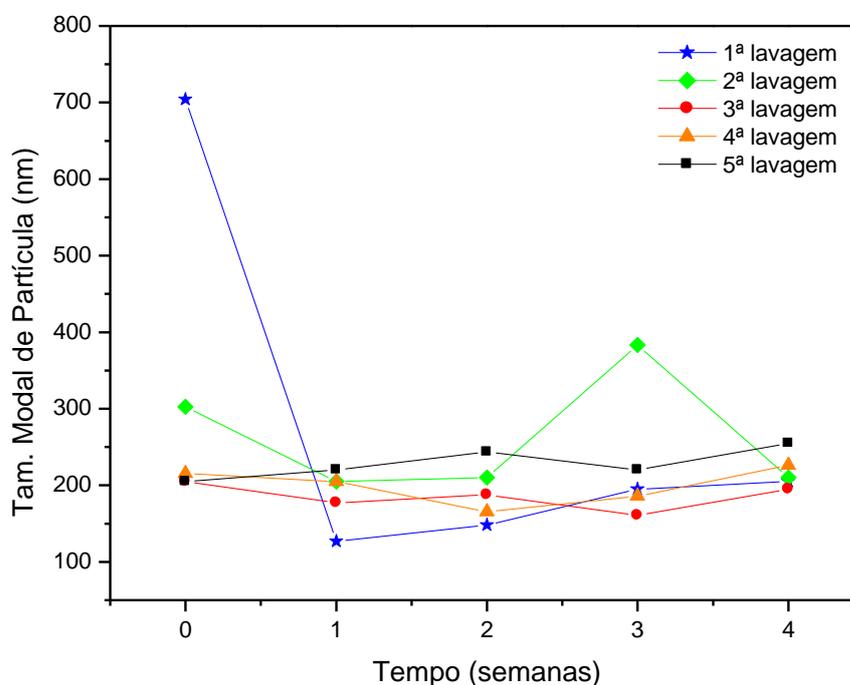
6.2.1 Distribuição de tamanho de partícula (DLS)

Após a obtenção da nanolignina, o conteúdo sobrenadante de cada lavagem foi recolhido, analisado e dividido em duas alíquotas. Uma delas permaneceu resfriada (~8°C) e a outra à temperatura ambiente (~25°C), visando o posterior acompanhamento da influência da temperatura na sua estabilidade, em relação ao tempo de estocagem.

Ao analisarmos o primeiro ponto de todas as amostras, caracterizado pelo tempo zero, relativo ao mesmo dia do procedimento de obtenção da nanolignina, pode-se perceber que o tamanho modal das partículas contidas em cada alíquota diminuiu com as lavagens realizadas.

Inferese-se que a primeira lavagem arrastou uma maior quantidade de partículas maiores e as lavagens posteriores, partículas cada vez menores. Dando assim, a cada alíquota uma faixa de tamanho de partícula a ser analisada.

Figura 23 - Gráfico de Análise Estabilidade por Tamanho Modal de Partícula a temperatura ambiente ($\cong 25^{\circ}\text{C}$).

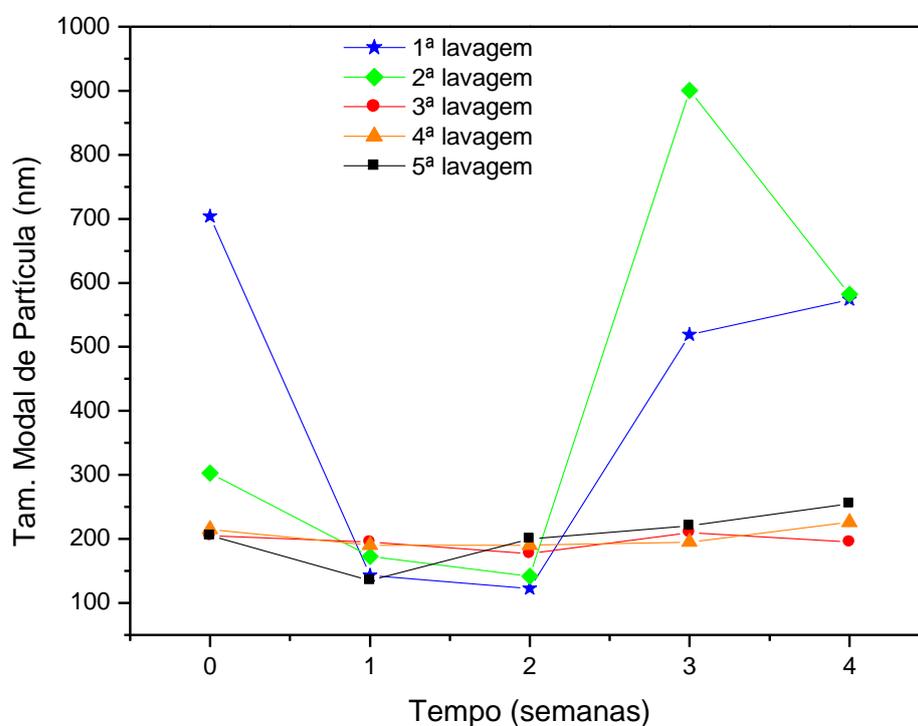


Fonte: A autora.

Ao relacionar-se o tamanho modal de partícula com o tempo de estocagem, pode-se perceber que a 1ª lavagem, que possui partículas de 700 nm, após uma semana diminuiu notavelmente o seu tamanho relativo, comportamento semelhante foi observado para a 2ª lavagem. Visto que as partículas maiores são insolúveis (FINCH *et al*, 2012) e sofreram um processo de decantação permanecendo aderidas ao fundo do tubo que as continha, mesmo após agitação manual. Enquanto que as outras alíquotas, mostraram pequeno aumento de tamanho, porém, revelaram-se ainda bastante estáveis com efetivas características de uma nanodispersão (KONG; PARK, 2011).

No entanto, as alíquotas que permaneceram resfriadas (Figura 24) apresentaram um comportamento diverso ao analisarmos a 1ª e 2ª lavagens. Estas, nas primeiras semanas mostraram o mesmo comportamento de decantação. Porém, na terceira semana, há um aumento do tamanho de partícula, fruto de provável aglomeração devido à baixa temperatura, já que a presença de partículas maiores desestabiliza a emulsão favorecendo a coalescência (KONG; PARK, 2011). Já as alíquotas com menores partículas, mantiveram-se relativamente estáveis.

Figura 24 - Gráfico de Análise de Estabilidade por Tamanho Modal de Partícula em geladeira $\cong 8^{\circ}\text{C}$.

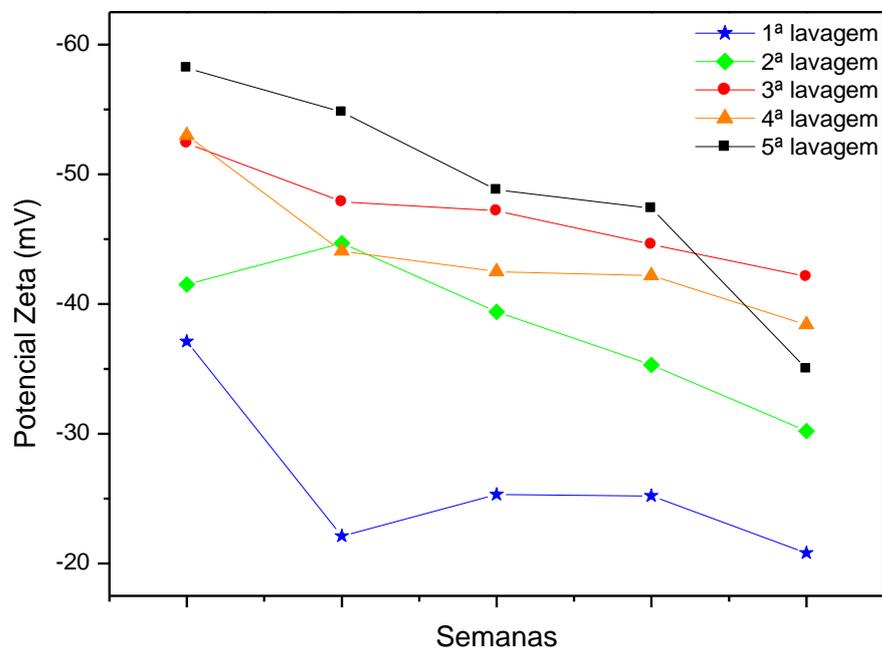


Fonte: A autora.

6.2.2. Análise de Potencial Zeta

A Figura 25 relaciona o Potencial Zeta das alíquotas que permaneceram à temperatura ambiente, partindo de um mesmo ponto, semana 0, observa-se dois comportamentos distintos. Corroborando com os resultados de DLS, nota-se que as 2 primeiras lavagens apresentam uma diminuição gradativa da sua estabilidade de maneira mais acentuada, enquanto que as 3 últimas, que contém partículas menores mostraram-se mais estáveis (SUGANTHI; RAJAN, 2012).

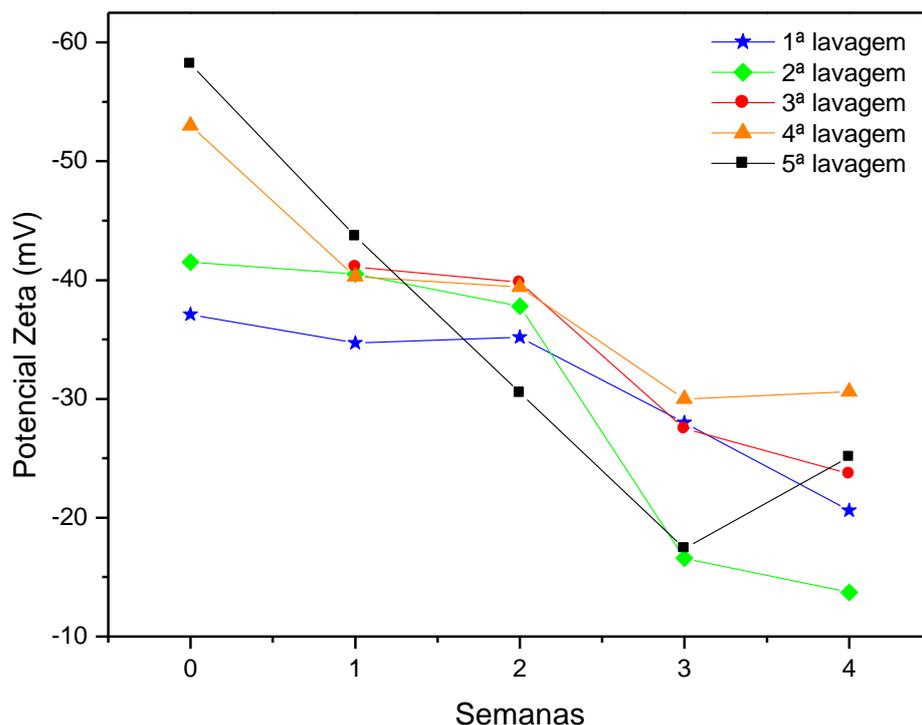
Figura 25 - Gráfico de Análise de Estabilidade por Potencial Zeta a temperatura ambiente ($\cong 25^{\circ}\text{C}$).



Fonte: A autora.

O comportamento coalescente das frações de nanodispersão, que estão resfriadas, é evidenciado novamente no gráfico da Figura 26, abaixo. Para a 1ª e 2ª lavagens, permanece o tempo de 3 semanas como início de uma maior aglomeração.

Figura 26 - Gráfico de Análise de Estabilidade por Potencial Zeta da amostra em geladeira ($\cong 8^{\circ}\text{C}$).



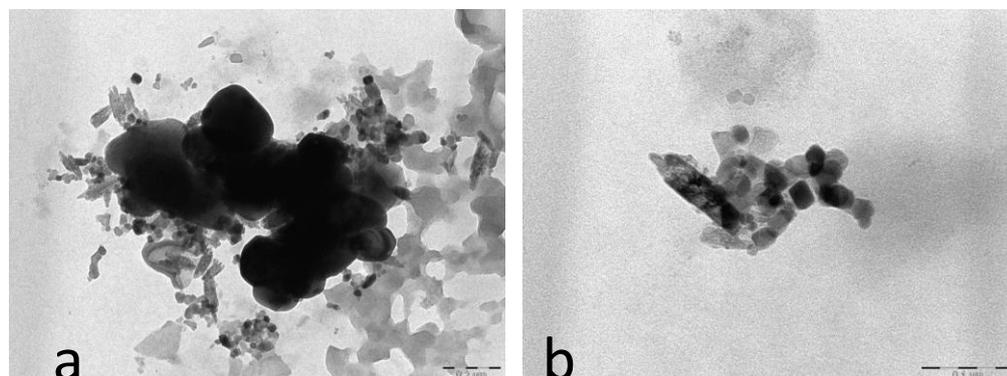
Fonte: A autora.

6.2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Ao se analisar morfologicamente as nanoligninas provenientes das cinco lavagens (Figuras 27 a 31) constata-se a existência tanto de partículas dispersas, quanto de partículas coalescidas em todas as amostras. Porém, as três primeiras lavagens apresentaram uma quantidade maior de aglomerados em relação às duas últimas lavagens, provavelmente por conterem partículas maiores que instabilizam a nanodispersão (KONG; PARK, 2011).

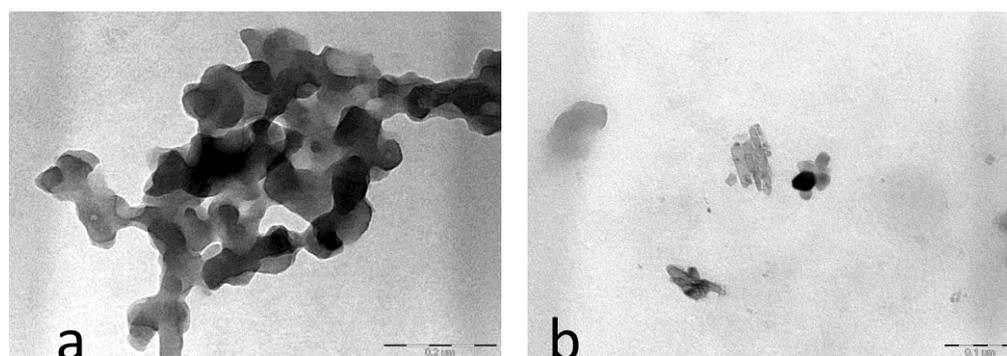
As micrografias corroboram com os resultados de DLS no que diz respeito ao tamanho estimado em torno de 100 nm para partículas isoladas e mostram semelhanças com estruturas de nanoligninas reportadas por BAHL; MIYOSHI; JANA (2014) e GILCA; POPA; CRESTINI (2015), bem como com os resultados de potencial Zeta, onde verifica-se um incremento do mesmo com o aumento das lavagens, evidenciando uma maior dissolução, menos aglomerados presentes nas amostras e consequentemente maior estabilidade emulsional (KONG; PARK, 2011).

Figura 27 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão da Nanolignina 1 (a 0,2 μm ; b 0,1 μm).



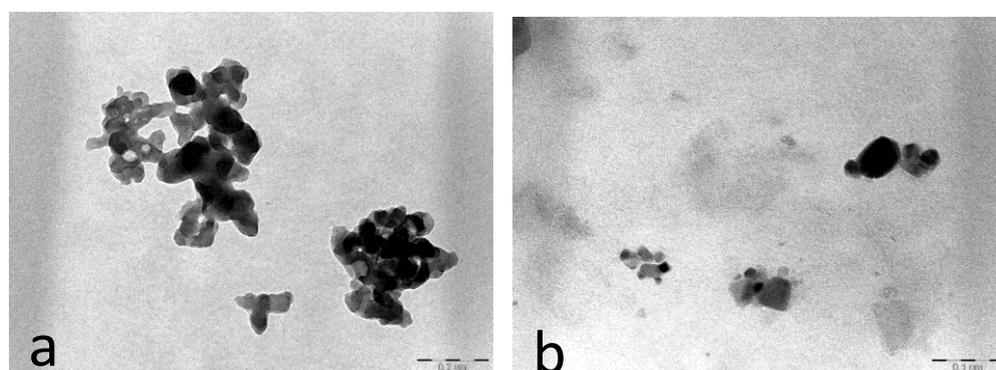
Fonte: A autora.

Figura 28 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão da Nanolignina 2 (a 0,2 μm ; b 0,1 μm).



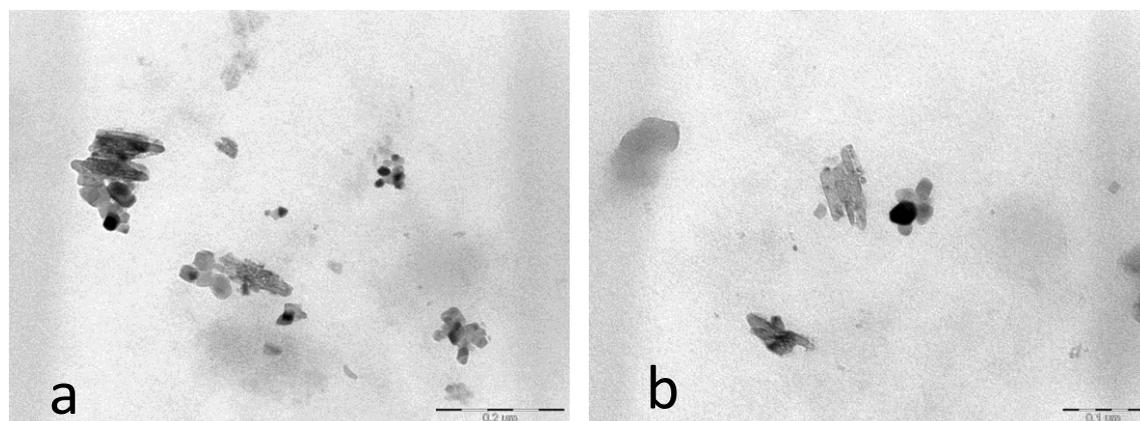
Fonte: A autora.

Figura 29 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão da Nanolignina 3 (a 0,2 μm ; b 0,1 μm).



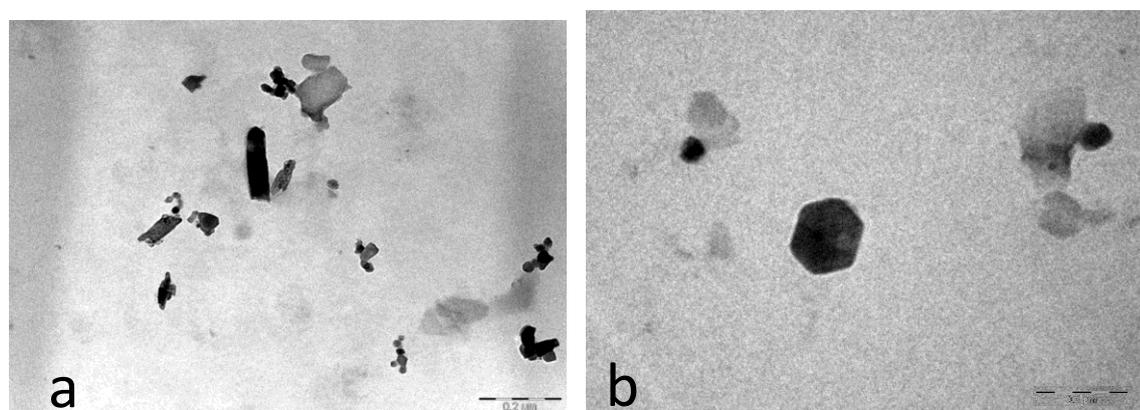
Fonte: A autora.

Figura 30 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão da Nanolignina 4. (a 0,2 μm ; b 0,1 μm)



Fonte: A autora.

Figura 31 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão da Nanolignina 5. (a 0,2 μm ; b 0,1 μm)

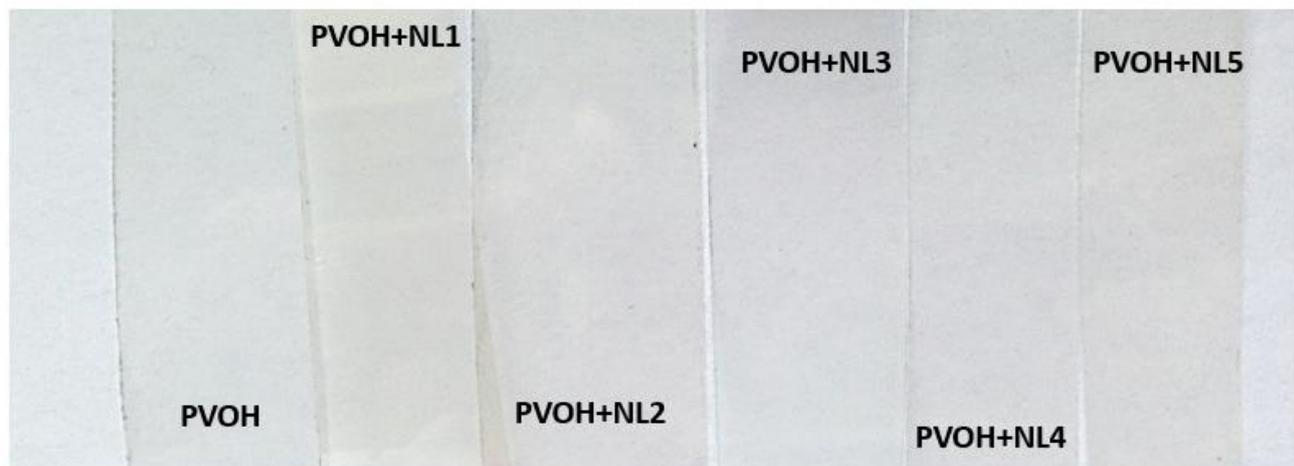


Fonte: A autora.

6.3. Filmes de PVOH e nanolignina.

Foi possível a elaboração os filmes de matriz de PVOH e nanolignina, bem como do filme de controle (Figura 32). A lignina (Lig. 1) não foi utilizada por não dispersar-se homogeneamente na matriz de PVOH inviabilizando, desta forma, a formação de filmes.

Figura 32 – Filmes obtidos.

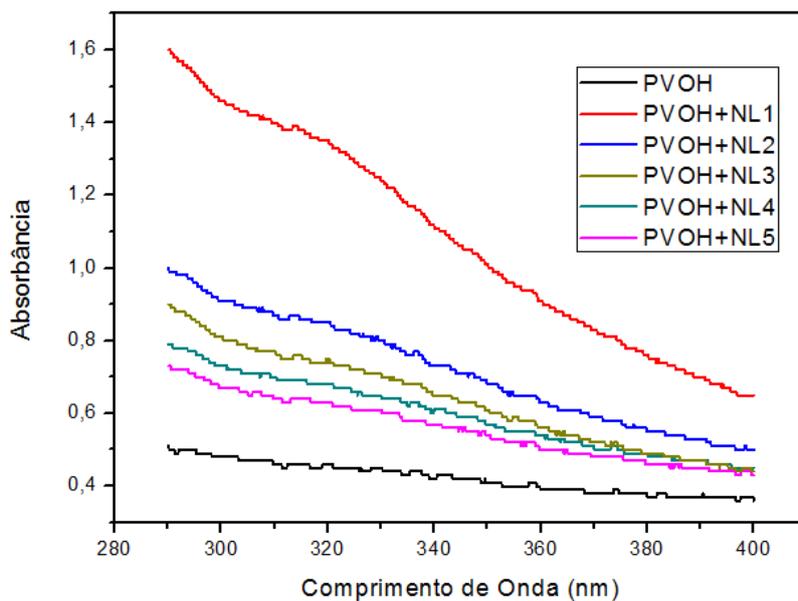


Fonte: A autora.

6.3.1 Espectroscopia na Região do UV visível.

Por meio da análise dos espectrogramas de UV-visível referentes a cada filme de PVOH contendo as nanoligninas, bem como o filme controle (Figura 32) pode-se observar que todos os filmes absorveram na região relativa às radiações UVA-UVB, comprimentos de onda de 290 a 400 nm (DUTRA *et al* 2004) e o filme PVOH+NL1 destacou-se entre eles, atingindo absorbância superior a unidade o que o torna pouco para fins de cálculo.

Figura 32 - Espectrograma de UV-vis dos filmes.



Fonte: A autora.

Desta forma pode-se dizer que todos os filmes confeccionados possuem potencial anti-UV e para melhor ilustrar tais potencialidades os valores de FPS foram calculados para cada um deles. Para isto foi aplicada a equação proposta por Dutra (2007) e os valores obtidos estão elucidados na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores de FPS atribuídos aos filmes.

	FPS
PVOH	4
PVOH+NL2	9
PVOH+NL3	7
PVOH+NL4	7
PVOH+NL5	6

Fonte: A autora.

Todos os filmes apresentaram atividade anti-UV, explicitada pelos seus fatores de proteção. Pode-se observar que a concentração e o tamanho das nanoligninas presente nos filmes tem relação direta com o fator de proteção. A nanolignina proveniente da primeira lavagem, NL1, conferiu um fator de proteção de 10 unidades de FPS acima em relação ao filme controle que contém apenas PVOH.

A característica de agente anti-UV de ligninas foi também observada por Qian; Qiu; Zhu (2015) que adicionaram frações de 2%, 6% e 10% de lignina Kraft a

protetores solares comerciais. Os cremes em que foram adicionados 10% de lignina demonstraram o dobro de eficácia *in vitro* em sua proteção solar, em relação aos cremes sem a adição de lignina. Confirmando assim a potencialidade efetiva da lignina como agente anti-UV.

Valores de FPS semelhantes aos do presente trabalho foram encontrados por Zimmiewska *et al.* (2012) que, utilizando métodos de impregnação de nanolignina em tecido têxtil, variando o número de ciclos de impregnação e utilizando agentes colantes como silicone e dispersão de poliuretano atribuíram sua ação anti-UV e obtiveram fatores de proteção que variaram entre 10 e 25.

6.3.2 Calorimetria diferencial exploratória (DSC).

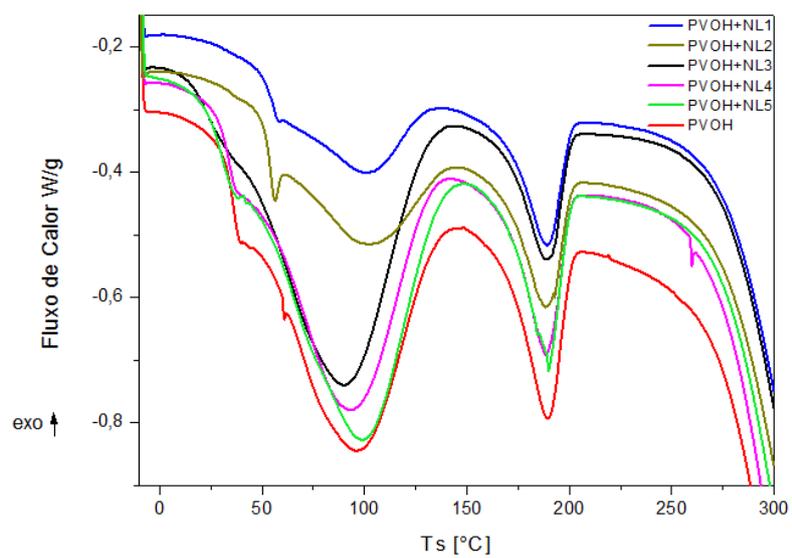
A partir dos resultados de DSC, foi possível analisar a temperatura de transição vítrea (T_g), a qual indica o início da mobilidade das cadeias moleculares. Segundo Ibrahim *et al.* (2011), estas cadeias começam a ganhar mobilidade quando energia suficiente na forma de calor for fornecida.

Os resultados mostram que os filmes contendo as nanoligninas apresentaram valores de T_g inferiores ao filme controle (Figura 33), demonstrando que houve interação entre as nanoligninas e a matriz de PVOH (Nair *et al.* 2014).

Os valores de T_g apresentaram-se em torno de 48°C – 55°C, com o aumento desses valores com o aumento de concentração da lignina presente nos filmes em relação ao filme de PVOH puro. De forma semelhante, as temperaturas de degradação também apresentaram decréscimo com a adição de nanolignina (Nair *et al.*, 2014), confeccionaram filmes utilizando lignina Kraft e PVOH como matriz e a mesma tendência de aumento da T_g .

Pode-se perceber também a presença de um evento endotérmico em torno de 100°C relativo à água presente nas amostras e, que com o acréscimo de lignina houve diminuição na presença de água nas amostras.

Figura 33 - DSC dos filmes.



Fonte: A autora

7. CONCLUSÃO

Foi possível obter lignina proveniente do licor negro advindo do processo de polpação acetosolv de resíduos fibrosos do dendê.

A lignina recuperada foi caracterizada química e fisicamente apresentando elevada pureza (91,2%), alta polidispersividade ($M_w/M_n = 8,82$), provavelmente relacionada à sua estrutura com característica de monômero majoritário de p-hidroxifenila (81,24%) evidenciado pela análise da ressonância magnética nuclear, e temperatura de transição vítrea de 32°C.

Foram determinadas as condições de 20 minutos de ultrassonicação e 5 lavagens como sendo as mais adequadas para obtenção de nanolignina utilizando ultrassom de alta potência, obtendo 51,87% de formação de nanoestruturas estáveis de potencial zeta -54 mV.

As nanoligninas obtidas foram aplicadas efetivamente em filmes de matriz de PVOH. Todos os filmes confeccionados apresentaram ação anti-UV .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A. GUERRA, A.R. GASPAR, S. CONTRERAS, L.A. LUCIA, C. CRESTINI, D.S. Argyropoulos, On the propensity of lignin to associate: a size exclusion chromatography study with lignin derivatives isolated from different plant species, **Phytochemistry** v. 68, p. 2570–2583, 2007.

ABDULLAH, H. M.; ABDUL LATIF, M. H.; ATTIYA, H. G. Characterization and determination of lignin in different types of Iraqi phoenix date palm pruning woods. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 61, n. 0, p. 340-346, 2013.

ADLER, E. Lignin chemistry - Past, Present and Future. **Wood Science and Technology**, v. 11, p. 168 - 218, 1977.

ALONSO D. M.; WETTSTEIN, S. G. DUMESIC, J. A. Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals. **Chemical Society Reviews**, v. 41, p. 8075–8098, 2012.

ATTARIA, Z; KALVAKUNTILAA, S; REDDYA, S, M; DESHPANDEB, M; RAOC, C, M; KOTESHWARAA K, B, Formulation and characterisation of nanosuspensions of BCS class II and IV drugs by combinative method, **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 11, P. 276-288, 2016.

AZADI, P; INDERWILDI, O. R; FARNOOD; RAMIN, O; , KING, D;. Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, n. 0, p. 506-523, 2013.

BAHL, K.; MIYOSHI, T.; JANA, S. C. Hybrid fillers of lignin and carbon black for lowering of viscoelastic loss in rubber compounds. **Polymer**, v. 55, n. 16,p. 3825–3835, 2014.

BERLIN, A.; BALAKSHIN, M., GILKES, N., KADLA, J., MAXIMENKO, V., KUBO, S.; SADDLER, J. Inhibition of cellulase, xylanase and beta-glucosidase activities by softwood lignin preparations. **Journal of Biotechnology**, v.125, n. 2, p. 198–209, 2006.

BONAWITZ, N. D., KIM, J. I., TOBIMATSU, Y., CIESIELSKI, P. N., ANDERSON, N. A, XIMENES, E. CHAPPLE, C. Disruption of Mediator rescues the stunted growth of a lignin-deficient Arabidopsis mutant. **Nature**, v. 509 n. 7500, p. 376–80, 2014.

CAMARERO, S.; BOCCHINI, P.; GALLETTI, G. C.; MARTÍNEZ, A. T. Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry analysis of phenolic and etherified units in natural and industrial lignins. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 13, p. 630-636, 1999.

CANEVAROLO, S, V. Técnicas de caracterização de polímeros. Editora Artliber. 2005.

CHENG, G.; KENT, M. S.; HE, L.; VARANASI, P.; DIBBLE, D.; ARORA, R., SINGH, S.; Effect of Ionic Liquid Treatment on the Structures of Lignins in Solutions: Molecular Subunits Released from Lignin. **Langmuir**, v. 28, n. 32, p. 11850–11857, 2012.

CYBULSKA, I.; BRUDECKI G.; ROSENTRATER, K.; JULSON, J. L.; LEI, H. Comparative study of organosolv lignin extracted from prairie cordgrass, switchgrass and corn stover. **Bioresource Technology**, v. 118, p. 30–36, 2012.

DURÃES, F. Requerimentos de PD&I na Agroindústria de Palma de Óleo no Brasil: O papel da Embrapa. **Agroenergia em Revista**, ano II, n. 2, 2011.

DUTRA, E.A; D.A.G.C. OLIVEIRA, E.R.M. KEDOR-HACKMANN, M.I.R.M. SANTORO Determination of sun protection factor (SPF) of sunscreens by

ultraviolet Spectrophotometry **Journal of Pharmaceutical Sciences.**, v. 40, pp. 381–385, 2004.

DUTTA, S.; WU, K. C.-W.; SAHA, B. Emerging strategies for breaking the 3D amorphous network of lignin. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, n.11, p. 3785–3799, 2014.

EL MANSOURI N., SALVADÓ, J. Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins. **Industrial Crops and Products**, v. 24, p 8–16, 2006.

EL MANSOURI, N.; YUAN, Q.; HUANG, F. Characterization of alkaline lignins for use in phenol-formaldehyde and epoxy resins. **BioResources**, v. 6, p. 2647-2662, 2011.

FAO, **Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura**. Disponível em: < <http://faostat3.fao.org/search/oil%20palm> > Acesso em: 23 jul. 2015.

FERNÁNDEZ-COSTAS, C.; GOUVEIA, S.; SANROMÁN, M. A.; MOLDES, D. Structural characterization of Kraft lignins from different spent cooking liquors by 1D and 2D Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy. **Biomass and Bioenergy**, v. 63, p. 156–166, 2014.

FINCH, K. B. H., RICHARDS, R. M., RICHEL, A., MEDVEDOVICI, A. V., GHEORGHE, N. G., VERZIU, M., ... PARVULESCU, V. I. Catalytic hydroprocessing of lignin under thermal and ultrasound conditions. **Catalysis Today**, v. 196, n. 1, p. 3–10, 2012.

GARCÍA, A; ALRIOLS, G, M; SPIGNO, G; LABIDI, J; Lignin as natural radical scavenger. Effect of the obtaining and purification processes on the antioxidant

behaviour of lignin. **Biochemical Engineering Journal**, v. 67, n. 0, p. 173-185, 2012.

GHAFFAR, S. H.; FAN, M. Lignin in straw and its applications as an adhesive. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 48, p. 92–101, 2014.

GILCA, I. A.; • GHITESCU, R. E; PUTTEL, A. C; POPA, V.I; Obtaining lignin nanoparticles by sonication ... aerogels and cryogels, **Microporous Mesoporous Materials**, v.168, p. 19–29, 2013.

GILCA, I. A.; POPA, V. I.; CRESTINI, C. Obtaining lignin nanoparticles by sonication. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 23, p.369–75, 2015.

GOSSELINK, R. J. A.; JONG, E.; GURAN, B.; ABÄCHERLI, A. Co-ordination network for lignin—standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN). **Industrial Crops and Products**, v. 20, p. 121–129, 2004.

GUIMARÃES, J. L.; FROLLINI, E.; SILVA, C.G.; WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K.G. **Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil**. *Industrial Crops and Products*, v.30, p. 407–415, 2009.

HARMSSEN, P.; HUIJGEN, W.; BERMUDEZ, L.; BAKKER, R. **Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass**. Wageningen UR, Food & Biobased Research, 2010.

HILBURG, S. L., ELDER, A. N., CHUNG, H., FEREBEE, R. L., BOCKSTALLER, M. R., WASHBURN, N. R., A universal route towards thermoplastic lignin composites with improved mechanical properties, **Polymer** v. 55, p. 995–1003, 2014.

HU, J.; XIAO, R.; SHEN, D.; ZHANG, H. Structural analysis of lignin residue from black liquor and its thermal performance in thermogravimetric-Fourier transform infrared spectroscopy. **Bioresource Technology**, v. 128,p. 633–639, 2013.

HUSSIN, M. H. *et al.* Physicochemical characterization of alkaline and ethanol organosolv lignins from oil palm (*Elaeis guineensis*) fronds as phenol substitutes for green material applications. **Industrial Crops and Products**, v. 49, n. 0, p. 23-32, 2013.

HUSSIN, M. H.; BROSSE, N.; RAHIM, A. A.; IBRAHIM, M. N. M.; Improved corrosion inhibition of mild steel by chemically modified lignin polymers from *Elaeis guineensis* agricultural waste. *Materials Chemistry and Physics* v. 163, p. 201-212, 2015.

IBRAHIM, M. N. M.; ZAKARIA, N.; SIPAUT, C. S.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R. Chemical and thermal properties of lignins from oil palm biomass as a substitute for phenol in a phenol formaldehyde resin production. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 112 – 119, 2011.

JIANG, C; HE, H; YAO, X; YU, P; ZHOU, L; JIA, D; *In situ* dispersion and compatibilization of lignin/epoxidized natural rubber composites: reactivity, morphology and property. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, Issue 23, 2015.

JOHAR, N.; AHMAD,I.; DUFRESNE, A. **Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk**. *Industrial Crops and Products*. v.37, p. 93– 99, 2012.

JOHN, M.; THOMAS, S Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, 71(3), p 343–364, 2008.

KHRISTOVA, P. *et al.* Environmentally friendly pulping and bleaching of bagasse. **Industrial Crops and Products**, v. 23, n. 2, p. 131-139, 2006.

KLAPISZEWSKI, Ł., NOWACKA, M., MILCZAREK, G.; JESIONOWSKI, T. Physicochemical and electrokinetic properties of silica/lignin biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, n. 1, p. 345–55, 2013.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. Química da madeira. Universidade Federal do Paraná. **Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal. Curitiba**. (3ª. Edição revisada), p.86, 2005.

KONG, M.; PARK, H. J. Stability investigation of hyaluronic acid based nanoemulsion and its potential as transdermal carrier. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 3, p. 1303–1310, 2011.

KREYLINGA, G, W; SEMMLER-BEHNKEA, M, CHAUDHRYB, QASIM; A complementary definition of nanomaterial **NanoToday**, v. 5, p. 161-242, 2010.

KURIAN, J.K.; NAIR, G.R.; HUSSAIN, A.; RAGHAVAN, G.S.V. **Feedstocks, logistics and pre-treatment processes for sustainable lignocellulosic biorefineries: A comprehensive review**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.25, p.205-219, 2013.

KUZNIATSOVA, T.; KIM, Y.; SHQAU, K.; DUTTA, P. K.; VERWEIJ, H. Zeta potential measurements of zeolite Y: Application in homogeneous deposition of particle coatings. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 103, p. 102–107. 2007.

LAMA, P, S; LAMA, P, Y; SOKHANSANJA, S; LIMA, J, C; BIA, X, T; STEPHENC, J, D; PRIBOWOD, A; MABEEC, W, E. Steam explosion of oil palm residues for the production of durable pellets. **Applied Energy**. v. 141, p. 160–166, 2015.

LANGE, H.; DECINA, S.; CRESTINI, C. Oxidative upgrade of lignin – Recent routes reviewed. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 6, p. 1151-1173, 2013.

LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, 2015.

LAVOINE, N.; DESLOGE, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, v.90, p.735-764, 2012.

LOPES, R.; CUNHA, R.N.V.; SOUZA, A.G.C.; **Alternativa para Contribuir al Desarrollo Económico y Social de la Amazonía**. Anais do Workshop Latino-Americano de Investigación em Dende (Palma aceitera). Manaus: Embrapa Amazônia Oriental, 2007. Disponível em :<<http://www.embrapa.br>>. Acesso em: 23 set 2014.

LORA, J. H.; GLASSER, W. G. Recent Industrial Applications of Lignin: A Sustainable Alternative to Nonrenewable Materials. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, p. 39 - 48, 2002.

LORIMER, J. P.; MASON, T. S.; In Sonochemistry: the uses of ultrasound in chemistry., Ed.; The Royal Society of Chemistry; Cambridge, cap. 2, p. 9, 1990.

MANSOURI, N.-E. E.; SALVADÓ, J. Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins. **Industrial Crops and Products**, v. 24, n. 1, p. 8-16, 2006.

MANSUR, J.S.; BREDER, M.N.R.; MANSUR, M.C.d'A.; AZULAY, R.D. Determinação do fator de proteção solar por espectrofotometria. **An. Bras. Dermatol.**, v. 61, n.3, p. 121-124, 1986.

MARABEZI, K. Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de Bagaço e Palha de Cana-de-açúcar. Dissertação – **Universidade de São Paulo**, 2009.

MARINELI, A. L.; MONTEIRO, M. R.; AMBRÓSIO, J. D.; KOBAYASHI, M.; BRANCIFORT, M. C.; NOBRE, D. A. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: Uma contribuição para a sustentabilidade Amazônica. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 18, p. 92-99, 2008.

MATEOS-ESPEJEL, E; SAVULESCU, L; MARECHAL, F; PARIS, J. Unified methodology for thermal energy efficiency improvement: Application to Kraft process. **Chemical Engineering Science**, v. 66, n. 2, p. 135-151, 2011.

MELO, A. M. D.; OLIVEIRA, A. B. R. E. **Dendeicultura da Bahia**: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - Superintendência da Bahia e Sergipe. 2006.

MELO, P. C. L.; SANTOS, M. M. GALVÃO, F. C. A.; ASSUNÇÃO, R. C. F.; CARIOCA, B. O. J.; ALMEIDA, L. F. M.; SEIDL, R. P.; FILHO, S. A. D.; MEDEIROS, F. E.; **Química Verde no Brasil 2010-2030**. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE). Brasília-DF, v.1, p.11, 2010.

MME Ministério das Minas e Energia - **Boletim Mensal Combustíveis Renováveis**, 2012. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/spg/menu/publicacoes.html>>. Acesso em: 10 out 2014.

MOHAMAD IBRAHIM, M. N.; ZAKARIA, N.; SIPAUT, C. S.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; Chemical and thermal properties of lignins from oil palm biomass as a substitute for phenol in a phenol formaldehyde resin production, **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 112-119, 2011.

MORAIS, J, P, S; MEDEIROS, E. P; SILVA, J, A;. ROSA, M, F; SOUZA FILHO, F, M, S; ALEXANDRE, L, C; CASSALES, A, R; SANTOS, M, A; Valorização de

coprodutos da cadeia do dendê. **Documentos / Embrapa Agroindústria Tropical**, 2013.

MORCILLO, F; CROS, D; BILLOTTE, N; NGANDO-EBONGUE, G.-F; DOMONHÉDO, H; PIZOT, M; CUÉLLAR, T; ESPÉOUT, S; DHOUIB, R; BOURGIS, F; CLAVEROL, S; TRANBARGER, T, J; NOUY, B; ARONDEL, V; Improving palm oil quality through identification and mapping of the lipase gene causing oil deterioration. **Nature Communications**, p. 1-8, 2013.

MOSIER, N; WYMAN, C; DALE, B; ELANDER, R; LEE, Y; LADISCH, M; Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v 96, n. 6, p 673–686, 2005.

MÜLLER, A. A. **A cultura do dendê**. Belém, PA: Embrapa - Centro de Pesquisa Agropecuária do Trópico Úmido. 1980.

MUTJÉ, P. *et al.* A comparative study of the effect of refining on organosolv pulp from olive trimmings and kraft pulp from eucalyptus wood. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 10, p. 1125-1129, 2005.

NAIR S, S; SHARMA S; PU, Y; SUN, Q; PAN, S; ZHU, J, Y; DENG, Y; RAGAUSKAS, A, J. High shear homogenization of lignin to nanolignin and thermal stability of nanolignin-polyvinyl alcohol blends. **ChemSusChem**. v.12, p. 3513-20, 2014.

NORGREN, M.; EDLUND, H. Lignin: Recent advances and emerging applications. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359029414000867>> Acesso em: 23 set. 2014.

NOVO L. P.; GURGEL, L. V. A.; MARABEZI, K.; CURVELO A. A. S. Delignification of sugarcane bagasse using glycerol–water mixtures to produce pulps for saccharification. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 10040–10046, 2011.

OBAMA, P.; RICOCHON, G.; MUNIGLIA, L.; BROSSE, N. Combination of enzymatic hydrolysis and ethanol organosolv pretreatments: Effect on lignin structures, delignification yields and cellulose-to-glucose conversion. **Bioresource Technology**, v. 112, p. 156-163, 2012.

PANA, Z; WUB, C; LIUC, J; WANG B, W; LIUB J; Study on mechanical properties of cost-effective polyvinyl alcohol engineered cementitious composites (PVA-ECC) v. 78, p. 397-404, 2015.

PILÓ-VELOSO, D.; NASCIMENTO, E. A; MORAIS, S. A. L. Isolamento e análise estrutural de ligninas. **Química Nova**, v.16, p. 435-448, 1993.

PINHEIRO, G, C. Produção de lignosulfonatos a partir da lignina extraída do bagaço da cana-de-açúcar. **Programa de pós graduação em Química - UFC, Dissertação de Mestrado**, 2014

QIAN, Y; QIU, X; ZHU, S; Lignin: a nature-inspired sun blocker for broad-spectrum sunscreens. **Green Chemistry**, v. 17, p. 320-324, 2015.

RAGAUSKAS, A. J.; BECKHAM, G. T.; BIDDY, M. J., CHANDRA, R., CHEN, F., DAVIS, M. F.; WYMAN, C. E. Lignin valorization: improving lignin processing in the biorefinery. **Science**, v. 344, p. 709-720, 2014.

RAMOS, L. P. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. **Química Nova**, v. 26, p. 863-871, 2003.

RODRIGUES, F. J. A.; CAMARÃO, A. P.; AZEVEDO, G. P. C.; BRAGA, E. **Efeito da substituição do farelo de trigo por torta de amêndoa de dendê no consumo voluntário e digestibilidade de misturas suplementares para ruminantes**. Belém, PA.

MISHRA, J. THIRRE, A.S. MANENT, B. CHABOT, C. DANEULT, Ultrasound-catalyzed mediated oxidation of native cellulose for the production of nanocellulose: effect of process variables, **BioResources** v. 6 , p. 121–143, 2011.

SAHOO, S. *et al.* Characterization of industrial lignins for their utilization in future value added applications. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 10, p. 4230-4237, 2011.

SALIBA, E. D. O. S; MÁRIO, N; SÉRGIO, R; LEMOS, A. Ligninas - métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, p. 917-928, 2001.

SAMIR, A S.A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. **Biomacromolecules**,v.6, p.612 626, 2005.

SARKANEN, K. V; LUDWIG, C. H; Dehydrogenative polymerization and structure of lignins precursors and their polymerization. Lignins: occurrence, formation, structure and reactions. **John Wiley & Sons**, p. 95-163,1971.

SCHILLING, P; **Submicron binders for water-based black ink formulation lignin based**, US, Número de patente: 5192361, 1993.

SHANKAR, S; REDDY, P,J; RHIM, J; Effect of lignin on water vapor barrier, mechanical, and structural properties of agar/lignin composite films, **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 81, p.267-273, 2015.

SHUKRY, N.; FADEL, S. M.; AGBLEVOR, F. A.; EL-KALYOUNI, S. F. Some Physical Properties of Acetosolv Lignins from Bagasse. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 109, p. 434–444, 2008.

SILVA, D. J.; D'ALMEIDA, M.L.O. **Nanocristais de celulose**. O PAPEL, v. 70, n. 07, p. 34 – 52, 2009.

SILVA, R; SHIRANI, K. H; EDVANI, C, M; ADLEY, F, R.. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SINGHANIA, R, R ; BINOD, P; PANDEY A; **Handbook of Plant-Based Biofuels**. New York: Ashok Pandey, 2008.

SOUSA, F. W.; OLIVEIRA, A. G.; RIBEIRO, J. P.; ROSA, M. F.; KEUKELEIRE, D.; NASCIMENTO, R. F. Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology. **Journal of Environmental Management**, v. 91, p. 1634-1640, 2010.

SOUZA, N, F; Processos de obtenção de nanocelulose a partir das fibras da prensagem do mesocarpo do dendê. Dissertação - **Universidade Federal do Ceará**, 2014.

STEWART, D. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. **Industrial Crops and Products**, v. 27, n. 2, p. 202-207, 2008.

SUGANTHI, K. S.; RAJAN, K. S. Temperature induced changes in ZnO–water nanofluid: Zeta potential, size distribution and viscosity profiles. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 55, n. 25-26, p. 7969–7980, 2012.

TAMANINI, C.; HAULY, M. C. O. Resíduos agroindustriais para produção biotecnológica de xilitol. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 25, p. 315-330, 2004.

TAPPI. **T 222 om-11. Acid-insoluble lignin in wood and pulp**: 5 p. 2011.

TEJADO, A; PEÑA, C; LABIDI, J; ECHEVERRIA, J,M; MONDRAGON, I; Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol–formaldehyde resin synthesis. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 1655 - 1663, 2007.

6.1.6

TOLBERT, A; AKINOSHO, H; KHUNSUPAT, H; NASKAR, A,K; RAGAUSKAS, J, K; Characterization and analysis of the molecular weight of lignin for biorefining studies. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. v. 8, p. 739–870, 2014.

TRINDADE, W.G., HOAREAU, W., MEGIATTO, J.D., RAZERA, I.A.T., CASTELLAN, A., FROLLINI, E. Thermoset phenolic matrices reinforced with unmodified and surface grafted furfuryl alcohol sugar cane bagasse and curaua fibers: properties of fibers and composites. *Biomacromolecules*, v.6, p.2485-2496, 2005.

USDA. United States Department of Agriculture - Oilseeds - World Markets and Trade, 2012

VALLEJOS, M. E. *et al.* Chemical and physico-chemical characterization of lignins obtained from ethanol-water fractionation of bagasse. *Bioresources*, v. 6, n. 2, p. 1158-1171, 2011.

VINARDELL, M. P.; UGARTONDO, V.; MITJANS, M. Potential applications of antioxidant lignins from different sources. *Industrial Crops and Products*, v. 27, p. 220–223, 2008.

WANG, H.; RUAN, H.; PEI, H.; WANG, H.; CHEN, X.; Biomass-derived lignin to jet fuel range hydrocarbons via aqueous phase hydrodeoxygenation *Green Chemistry*, v. 17, p. 5131-5135. 2015.

WELLS, T., KOSA, M.; RAGAUSKAS, A. J.; Polymerization of Kraft lignin via ultrasonication for high-molecular-weight applications. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 20, n.6, p. 1463–9, 2013.

XIE, J.; HSE, C. Y.; SHUPE, T. F.; HU, T.; Physicochemical characterization of lignin recovered from microwave-assisted delignified lignocellulosic biomass for use in biobased materials. *Journal of Applied Polymer Science*. v. 132, 2015.

XU, F.; SUN, J. X.; SUN, R.C.; FOWLER, P.; BAIRD, M. S Comparative study of organosolv lignins from wheat straw. **Industrial Crops and Products**, v. 23, n. 2, p. 180-193, 2006.

YANG, W; KENNY, M, J; PUGLIA, D; Structure and properties of biodegradable wheat gluten bionanocomposites containing lignin nanoparticles **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 348-356, 2015.

YEARLAA, R, S; PADMASREEB, K; Preparation and characterisation of lignin nanoparticles: evaluation of their potential as antioxidants and UV protectants. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 11, p. 289-302, 2016.

YUAN, T.; SUN, S.; XU, F.; SUN, R.. Characterization of Lignin Structures and Lignin À Carbohydrate Complex (LCC) Linkages by Quantitative ¹³ C and 2D HSQC NMR Spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 19, p. 10604–10614, 2011.

ZHANG, Y; YANG, D; WANG, D; FENG, M; HE, G; Fungus-Modified Lignin and Its Use in Wood Adhesive for Manufacturing Wood Composites. **Forest Products Journal**, v. 65, n. 1-2, p. 43-47, 2015.

ZHAO, X.; CHENG, K.; LIU, D. Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass from enzymatic hydrolysis. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 82, p. 815-827, 2009.

ZHOU, G.; TAYLOR, G.; POLLE, A. FTIR-ATR-based prediction and modelling of lignin and energy contents reveals independent intra-specific variation of these traits in bioenergy poplars. **Plant Methods**,v(x) , 1-10, 2011.

ZIMNIEWSKA, M., BATOG, J., BOGACZ, E., ROMANOWSKA, B.
Functionalization of Natural Fibres Textiles by Improvement of Nanoparticles
Fixation on Their Surface. **Journal of Fiber Bioengineering and Informatics**, v.5,
n.3, p. 321–339, 2012.