



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

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

N712o Nogueira, Izabel de Menezes.
Obtenção de nanolignina de resíduos fibrosos do dendê (*Elaeis guineensis*): avaliação do potencial anti-UV / Izabel de Menezes Nogueira. – 2016.
84 f.: il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2016.
Área de Concentração: Química
Orientação: Profa. Dra. Morsyleide de Freitas Rosa

1. Lignina. 2. Ultrassonografia. 3. Dendê. I. Título.

CDD 541.3

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