



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

**LUSIVANIA SILVA RODRIGUES**

**AVALIAÇÃO DO FRACIONAMENTO POR SOLVENTES NA OBTENÇÃO DE LIGNINAS  
COM DIFERENTES PROPRIEDADES ESTRUTURAIS**

**FORTALEZA**

**2018**

LUSIVANIA SILVA RODRIGUES

AVALIAÇÃO DO FRACIONAMENTO POR SOLVENTES NA OBTENÇÃO DE LIGNINAS  
COM DIFERENTES PROPRIEDADES ESTRUTURAIIS

Monografia submetida à Coordenação do Curso de Bacharelado em Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharelado em Química com habilitação em Química Industrial.

Orientador didático-pedagógico: Prof. Dra. Maria Mozarina Beserra Almeida.

Orientador profissional: Dr. Adriano Lincoln Albuquerque Mattos.

FORTALEZA

2018

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

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

---

- R614a Rodrigues, Lusivania Silva.  
Avaliação do fracionamento por solventes na obtenção de ligninas com diferentes propriedades estruturais / Lusivania Silva Rodrigues. – 2018.  
36 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2018.

Orientação: Profa. Dra. Maria Mozarina Beserra Almeida.  
Coorientação: Prof. Dr. Adriano Lincoln Albuquerque Mattos.

1. Agrossíduos. 2. Biomassa. 3. Lignina. 4. Fracionamento. I. Título.

CDD 540

---

LUSIVANIA SILVA RODRIGUES

AVALIAÇÃO DO FRACIONAMENTO POR SOLVENTES NA OBTENÇÃO DE LIGNINAS  
COM DIFERENTES PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

Monografia submetida à Coordenação do Curso de Bacharelado em Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharelado em Química com habilitação em Química Industrial.

Aprovada em \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dra. Maria Mozarina Beserra Almeida (Orientadora)  
Universidade Federal do Ceará - UFC

---

Dr. Adriano Lincoln Albuquerque Mattos (Orientador profissional)  
Embrapa Agroindústria Tropical – EMBRAPA

---

Me. Francisco de Assis Avelino de Figueredo Sobrinho (Examinador)  
Universidade Federal do Ceará - UFC

---

Me. Francisco Pereira Marques Neto (Examinador)  
Universidade Federal do Ceará - UFC

À memória de minha mãe Francisca Luzia.

## AGRADECIMENTOS

À minha irmã Daniele, por todo apoio e incentivo ao longo desses anos.

Ao prof. Dr. Men de Sá Moreira de Sousa Filho, pela atenção, incentivo, conselhos e principalmente pelo apoio.

À Prof. Dra. Maria Mozarina Beserra Almeida pela orientação e conselhos que me ajudaram nesse processo.

Ao Dr. Adriano Lincoln Albuquerque Mattos pela orientação e ajuda ao longo do estágio.

Ao Me. Francisco de Assis Avelino de Figueredo Sobrinho, por toda paciência, incentivo, ensinamentos e aprendizado compartilhado.

Ao Me. Francisco Pereira Marques Neto, por toda ajuda, paciência e ensinamentos repassados durante o estágio.

Ao Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (LTP) pela realização das análises de FTIR e GPC.

Ao CENAUREMN pela realização das análises de RMN HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ .

À Embrapa Agroindústria Tropical pela oportunidade de estágio e infraestrutura para que a pesquisa fosse realizada.

A todos do Laboratório de Tecnologia da Biomassa (LTB) que, de alguma forma, contribuíram para esse trabalho e meu aprendizado.

A todos os amigos e conhecidos que me apoiaram e torceram por mim ao longo desses anos.

## RESUMO

A lignina é um polímero tridimensional amorfo de estrutura complexa e heterogênea, encontrada nas paredes celulares das plantas. Nos métodos tradicionais de extração da lignina, é difícil o controle de sua massa molar, o que dificulta sua aplicação na química de polímeros e seu uso comercial. Uma alternativa para melhorar sua homogeneidade e reduzir sua complexidade é o uso do processo de fracionamento por solventes. Este trabalho teve como objetivo avaliar os efeitos da utilização do fracionamento por misturas de solventes com diferentes polaridades na obtenção de ligninas com diferentes propriedades estruturais. Foi realizada a extração da lignina, a partir do endocarpo do coco seco, empregando-se o método organosolv nas seguintes condições: concentração de etanol 65% v/v em água, razão massa de pó do endocarpo do coco seco/volume de solução de 1:10 (g/mL), temperatura de 130°C, tempo de reação de 6 minutos e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como catalisador na concentração de 1,0% m/m. O fracionamento por solventes foi realizado utilizando-se misturas de solventes com diferentes polaridades (metanol / diclorometano, etanol / clorofórmio e acetona / acetato de etila) e em diferentes proporções (25:75, 50:50 e 75:25). Das nove frações solúveis obtidas (F<sub>1</sub> a F<sub>9</sub>) foram escolhidas duas para caracterização estrutural, F<sub>4</sub> (metanol / diclorometano, proporção 50:50) e F<sub>5</sub> (etanol / clorofórmio, proporção 50:50), baseadas em suas massas molares e rendimentos. A distribuição de massas molares da lignina não fracionada e das frações solúveis F<sub>4</sub> e F<sub>5</sub> foi investigada por GPC e as características estruturais por FTIR e RMN HSQC <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C. Os resultados obtidos por tais técnicas mostraram que, a mistura metanol / diclorometano solubilizou fragmentos de lignina com as menores massas molares e a mistura etanol / clorofórmio os fragmentos com as maiores massas molares, que apresentaram diferentes composições monoméricas, com a fração F<sub>4</sub> apresentando as maiores quantidades de unidades siringila e para-hidroxibenzoato e a fração F<sub>5</sub>, a maior quantidade de unidades guaiacila.

**Palavras-chave:** Biomassa lignocelulósica. Endocarpo do coco seco. Lignina organosolv. Fracionamento por solventes.

## ABSTRACT

Lignin is an amorphous three-dimensional polymer of complex and heterogeneous structure present in the plant cell walls. In traditional methods of lignin extraction, it is difficult to control its molar mass, which makes it difficult to use in polymer chemistry. An alternative to improve its homogeneity and reduce its complexity is the use of the solvent fractionation process. The aim of this work was to evaluate the effects caused by the use of a solvent mixture fractionation process in the lignin soluble fractions yielded. Lignin extraction was performed from the dry coconut endocarp using the organosolv method under the following conditions: ethanol concentration 65% v / v in water, dry coconut endocarp powder mass ratio / volume of solution of 1:10 (g / mL), temperature of 130 ° C, reaction time of 6 minutes and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as catalyst at 1.0% w / w concentration. Solvent fractionation was performed using solvent mixtures with different polarities (methanol / dichloromethane, ethanol / chloroform and acetone / ethyl acetate) in different ratios (25:75, 50:50 and 75:25). Among the nine soluble fractions obtained (F<sub>1</sub> to F<sub>9</sub>), two were chosen for structural characterization, such as F<sub>4</sub> (methanol / dichloromethane, 50:50 ratio) and F<sub>5</sub> (ethanol / chloroform, 50:50 ratio) based on their molar masses and yields. The molar mass distribution of the non-fractionated lignin and soluble fractions F<sub>4</sub> and F<sub>5</sub> was investigated by GPC and structural features by FTIR and HSQC <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C NMR. The results obtained by these techniques showed that the methanol / dichloromethane mixture solubilized lignin fragments with the smallest molar masses and the ethanol / chloroform mixture the fragments with the largest molar masses, which presented different monomer compositions, with the F<sub>4</sub> fraction having the largest amounts of S and PB units, and fraction F<sub>5</sub>, the highest amount of G units.

Keywords: Lignocellulosic biomass. Dry coconut endocarp. Lignin organosolv. Solvent fractionation.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Principais componentes da biomassa lignocelulósica.....	13
Figura 2 - Ilustração do coqueiro e corte longitudinal do coco verde.....	14
Figura 3 - Resíduos sólidos do coco.....	15
Figura 4 - Estruturas das unidades constituintes da lignina .....	16
Figura 5 - Unidades fenilpropanoides constituintes da molécula de lignina.....	16
Figura 6 - Representação da estrutura da lignina .....	17
Figura 7 - Curvas de distribuição de massas molares da lignina não fracionada e das frações solúveis.....	24
Figura 8 - Curvas de distribuição de massas molares da lignina não fracionada e das frações F <sub>4</sub> e F <sub>5</sub> .....	24
Figura 9 - Espectro HSQC das regiões aromáticas da lignina não fracionada e das frações F <sub>4</sub> e F <sub>5</sub> .....	26
.....	
Figura 10 - Espectro HSQC das regiões aromáticas da lignina não fracionada e das frações F <sub>4</sub> e F <sub>5</sub> .....	27
.....	
Figura 11 - Estruturas das unidades monoméricas destacadas nos espectros de HSQC.....	28

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Frações solúveis de lignina obtidas nos fracionamentos.....	22
Tabela 2 – Valores de massa molar ponderada média ( $M_w$ ), massa molar numérica média ( $M_n$ ) e índice de polidispersividade ( $M_w/M_n$ ) das lignina não fracionada e ligninas fracionadas.....	23
Tabela 3 – Atribuições espectrais das principais bandas de absorção obtidas para a lignina não fracionada, fração F <sub>4</sub> e F <sub>5</sub> .....	25
Tabela 4 - Razão entre as áreas das bandas (em relação à área da banda em 1509 cm <sup>-1</sup> ) para a lignina não fracionada, fração F <sub>4</sub> e F <sub>5</sub> .....	26
Tabela 5 – Atribuição dos sinais dos espectros HSQC <sup>1</sup> H- <sup>13</sup> C da lignina não fracionada e das frações F <sub>4</sub> e F <sub>5</sub> .....	29
Tabela 6 – Proporções relativas dos monômeros S, G e PB e razões S/G e PB/G obtidas pela integração dos sinais de correlação <sup>1</sup> H- <sup>13</sup> C do espectro de HSQC da lignina não fracionada e das frações F <sub>4</sub> e F <sub>5</sub> .....	30

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>12</b>
2.1	Objetivo geral.....	12
2.2	Objetivos específicos .....	12
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>13</b>
3.1	Biomassa lignocelulósica .....	13
3.2	Coco seco ( <i>Cocos nucifera</i> ) .....	13
3.3	Lignina .....	15
3.4	Métodos de extração de lignina .....	17
3.5	Fracionamento .....	18
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>20</b>
4.1	Matéria-prima.....	20
4.2	Extração da lignina pelo método etanosolv.....	20
4.3	Fracionamento por solventes.....	20
4.4	Caracterização estrutural da lignina fracionada e das ligninas não fracionadas .....	21
4.4.1	<i>Espectroscopia de infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	21
4.4.2	<i>Cromatografia de permeação em gel (GPC)</i> .....	21
4.4.3	<i>Ressonância Magnética Nuclear HSQC <sup>1</sup>H- <sup>13</sup>C</i> .....	21
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>22</b>
5.1	Rendimento das frações solúveis obtidas nos fracionamentos.....	22
5.2	Distribuição de massas molares.....	23
5.3	Caracterização estrutural.....	25
5.3.1	<i>Espectroscopia de infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	25
5.3.2	<i>Ressonância Magnética Nuclear HSQC <sup>1</sup>H- <sup>13</sup>C</i> .....	27
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>31</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>32</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O coco (*Cocos nucifera*) é um fruto produzido em elevadas quantidades no Brasil. Na indústria, o processamento do coco gera uma grande quantidade de resíduos sólidos, constituídos pelo endocarpo e mesocarpo do coco. O endocarpo do coco seco é uma fonte barata de biomassa. Rico em lignina, celulose e hemicelulose (LIN et al., 2018), é muitas vezes subaproveitado como fonte de energia em fornos industriais ou descartado inapropriadamente no meio ambiente, tornando-se um problema ambiental (MARTINS et al., 2016).

A lignina é um dos três principais componentes da biomassa lignocelulósica sendo o polímero aromático mais abundante da natureza (AN et al., 2017). Geralmente derivada do licor negro obtido no processo de polpação ou na indústria de biorrefinaria, tem uma produção anual de cerca de 50 milhões de toneladas (KUN; PUKÁNSZKY, 2017). Por conter muitos grupos aromáticos / fenólicos e características específicas como termoplasticidade, muitas pesquisas têm sido realizadas para a valorização da lignina, com o intuito de modificar combustíveis derivados do petróleo, materiais e produtos químicos, utilizando-a como estabilizador de plásticos, na produção de resinas fenólicas, fibras de carbono, pastilhas de freio, dentre outros (PARK et al., 2018).

A matéria-prima de origem e o método empregado para a extração da lignina exercerão grande influência em sua composição e estrutura (SOBRINHO, 2017). Os processos Kraft e sulfito produzem mais de 90% da lignina industrial (ESPINOZA-ACOSTA et al., 2018), que são utilizadas principalmente como fonte de energia em fornos industriais (ZHANG et al., 2013a). Entretanto, esses processos produzem ligninas com maior teor de impurezas, com altos teores de cinzas e enxofre, tornando-as menos reativas.

O processo organosolv foi desenvolvido como um método alternativo aos processos de polpação convencionais, permitindo uma valorização mais eficiente da biomassa lignocelulósica (LIANG et al., 2016). As ligninas organosolv são obtidas a partir do licor negro da biomassa proveniente da extração com solventes orgânicos polares, como metanol, etanol, ácido fórmico e ácido acético, geralmente na presença de catalisador, tendo como consequência polaridade, estrutura e propriedades dependentes especificamente do solvente aplicado (KUN; PUKÁNSZKY, 2017). As ligninas obtidas no método organosolv possuem um menor teor de impurezas e são livres de enxofre, o que as torna mais reativas.

A estrutura química da lignina e o conteúdo de grupos funcionais variam com sua massa molecular (SUN; TOMKINSON; JONES, 2000). Consequentemente, a massa molar tem um papel importante no desempenho da lignina para aplicações posteriores. O fracionamento por solventes é um método promissor para a obtenção de frações específicas de lignina com diferentes massas moleculares e certas propriedades (LIU et al., 2018), permitindo uma utilização mais eficiente e abrangente da mesma.

O fracionamento permite a obtenção de ligninas relativamente homogêneas, facilitando a compreensão da sua composição, estrutura e uso como fonte de compostos fenólicos (CUI; SUN; ARGYROPOULOS, 2014). O processo baseia-se na solubilidade parcial de polímeros em solventes (JÄÄSKELÄINEN, 2017). Como há diferenças de solubilidade da lignina com diferentes massas molares, tem sido utilizada a dissolução da lignina em variados solventes para a obtenção de lignina com baixa polidispersividade (LIU et al., 2018), através do uso de diversas formas de fracionamento com diferentes solventes orgânicos como etanol, metanol, diclorometano, acetona, dentre outros (AN et al., 2017; WANG et al., 2018; JÄÄSKELÄINEN, 2017).

De acordo com o exposto, esse trabalho teve como objetivo extrair lignina a partir do endocarpo do coco seco, utilizando-se o método organosolv para a realização do fracionamento por misturas de solventes com diferentes polaridades e avaliação dos efeitos do mesmo nas propriedades estruturais das frações solúveis de lignina obtidas nos fracionamentos.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Avaliar os efeitos da utilização do fracionamento por misturas de solventes nas propriedades estruturais das ligninas solúveis obtidas.

### **2.2 Objetivos específicos**

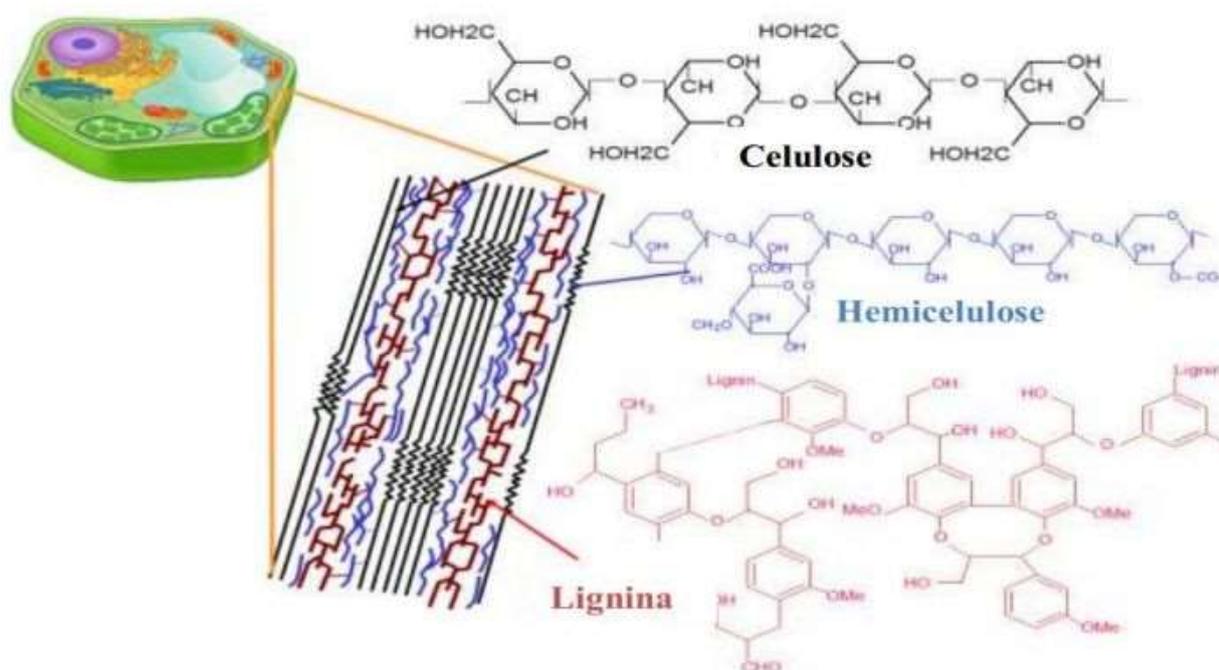
- Extrair lignina a partir do endocarpo do coco seco através do método organosolv;
- Realizar fracionamento da lignina obtida utilizando-se misturas de solventes orgânicos;
- Avaliar o efeito das misturas de solventes nas massas molares e nos rendimentos;
- Realizar a caracterização estrutural da lignina não fracionada e das frações de ligninas obtidas no fracionamento através das técnicas FTIR e HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ;
- Avaliar as diferenças estruturais causadas pelo uso de diferentes misturas de solventes.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Biomassa lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica é composta principalmente por celulose, hemicelulose e lignina (WEINWURM et al., 2016). Sua estrutura é formada por microfibrilas de celulose envoltas por uma matriz amorfa de hemicelulose e lignina, de tal modo que a lignina e os carboidratos mantêm-se associados por ligações de caráter covalente do tipo éster benzílico, éter benzílico e fenil glicosídicas (GHAFAR; FAN, 2013).

Figura 1 – Principais componentes da biomassa lignocelulósica.

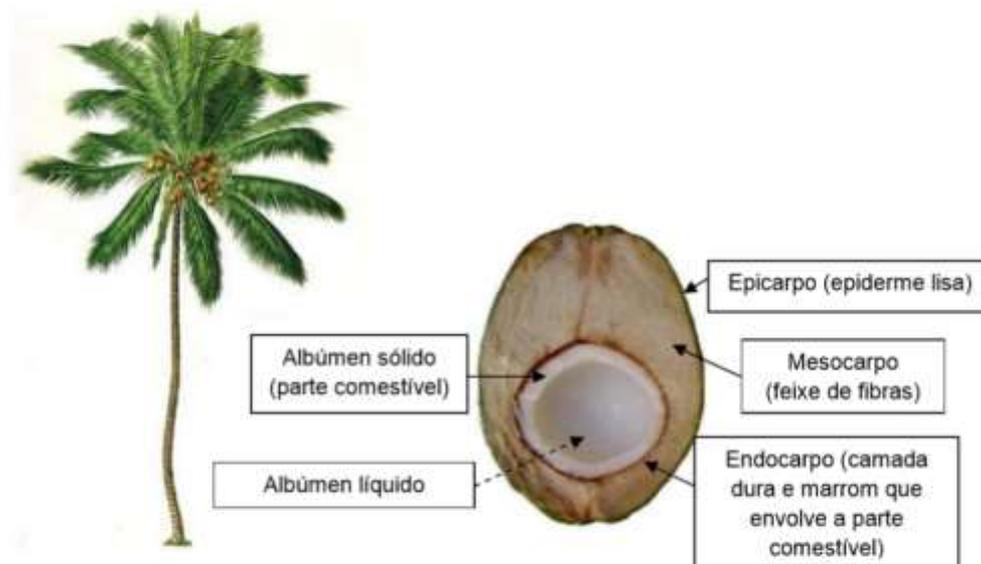


Fonte: <https://bioteclogiaindustrialufpb.blogspot.com.br/2016/06/o-que-e-biomassalignocelulosica.html>, acessado em 20/05/2018.

#### 3.2. Coco seco (*Cocos nucifera*)

O coqueiro (*Cocos nucifera*) é pertencente à família Arecaceae (palmeiras), sendo a única espécie classificada no gênero *Cocos*. O fruto do coqueiro é formado pela epiderme (casca) lisa ou epicarpo que envolve o mesocarpo espesso e fibroso, contendo em seu interior o endocarpo, uma camada muito dura. A semente encontra-se envolvida por esse endocarpo e é constituída pelo tegumento, camada fina marrom que fica entre o albúmen sólido e o endocarpo. O albúmen sólido (endosperma ou polpa) é uma camada carnosa e branca e o albúmen líquido (água-de-coco) encontra-se dentro da cavidade da semente (ARAGÃO, 2002) (Figura 2).

Figura 2 – Ilustração do coqueiro e corte longitudinal do coco verde.



Fonte: <https://ciclodococo.files.wordpress.com/2015/06/coco.png?w=1400>, acessado em 20/05/2018. Adaptada pela autora.

O Brasil possui uma enorme área destinada à agricultura, a maior biodiversidade do planeta e uma variedade climática que oferece às regiões tropicais condições propícias para o desenvolvimento do agronegócio (MARÍA; MILLÁN, 2017). A produção de coco (*Cocos nucifera*) no país possui uma significativa relevância econômica, com cerca de 2 bilhões de frutos produzidos anualmente nos 285.000 hectares destinados ao cultivo do coco no Brasil (FARIAS et al., 2017). O Ceará é o segundo estado que mais produz coco no Brasil, possuindo a segunda maior área plantada com coqueiros. 170 de seus 184 municípios são produtores do fruto, o que mostra a importância do cultivo do coco para o estado (CAVALCANTE, 2016).

No processamento do coco, a água e a polpa são utilizadas principalmente na indústria alimentícia, o mesocarpo na fabricação de mantas, tapetes e fibras para colchões; e o endocarpo na produção de carvão ativado e como combustível em fornos industriais (LECHTENBERG, 2012). Apesar do aproveitamento do endocarpo e do mesocarpo do coco para tais fins, a quantidade de resíduos sólidos gerados pela indústria é significativamente grande, o que origina pilhas de resíduos sólidos descartados inadequadamente no meio ambiente, constituindo uma fonte de poluição ambiental (Figura 3).

O endocarpo do coco seco constitui uma fonte de biomassa lignocelulósica, representando de 15 a 20% da massa total do coco (SARKI et al., 2011). Apesar do endocarpo do coco seco

possuir uma composição rica e elevado teor de lignina, ainda há poucos trabalhos científicos que o utilizam como fonte para extração de lignina (AVELINO et. al., 2018; AVELINO, 2018).

Figura 3 – Resíduos sólidos do coco.



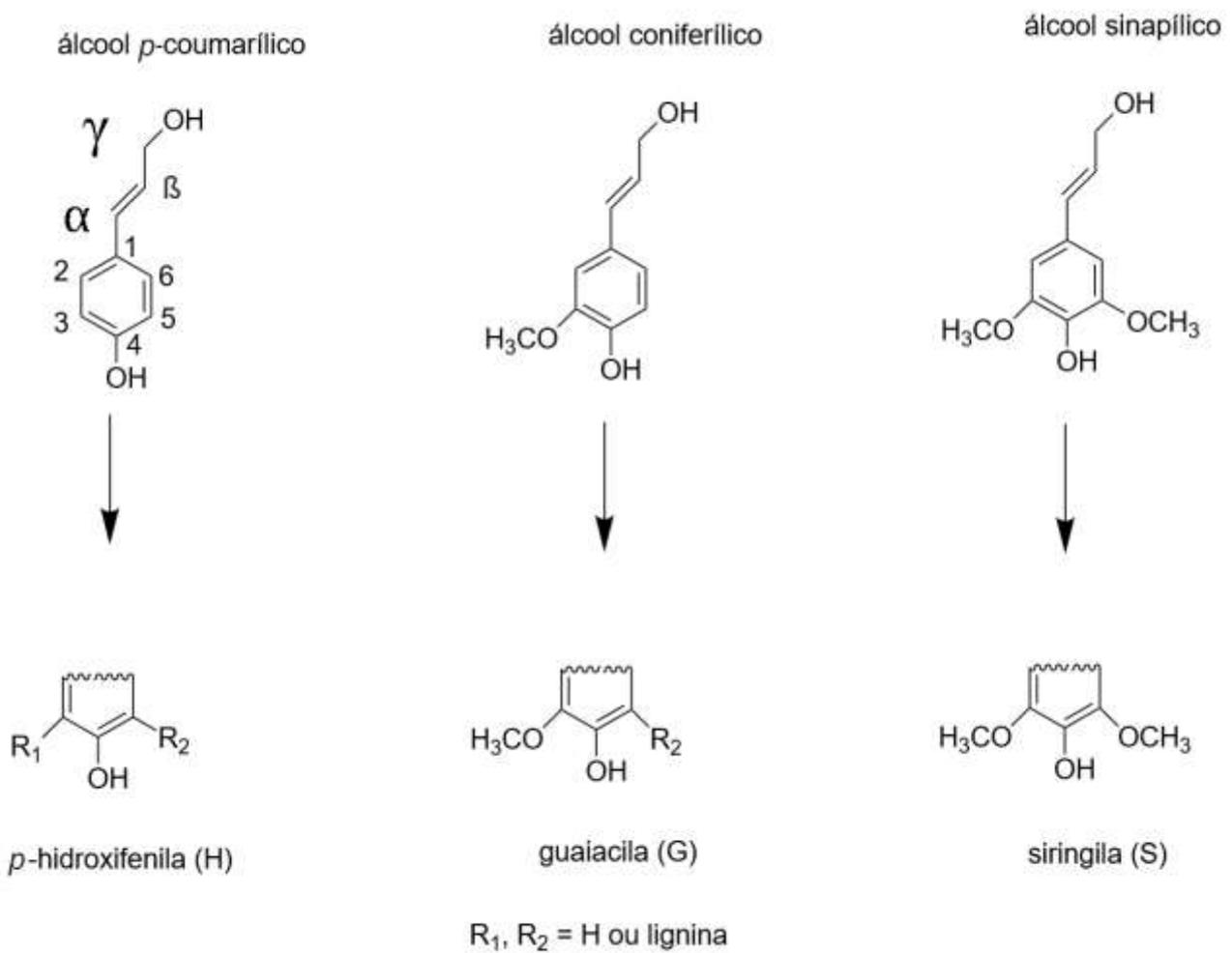
Fonte: <https://phys.org/news/2014-07-company-coconut-husk-fibers-materials.html>, acessado em 20/05/2018.

### 3.3. Lignina

A lignina é um polímero aromático natural encontrado nas paredes celulares das plantas, sendo o segundo polímero terrestre em maior abundância após a celulose e a maior fonte natural de compostos aromáticos do planeta (DUVAL; LAWOCO, 2014).

A lignina possui uma estrutura química complexa e heterogênea que varia com a espécie de planta. É sintetizada principalmente a partir de três álcoois aromáticos, unidades fenilpropanoides denominadas monolignóis que diferem nas suas estruturas no grau de metoxilação: álcool *p*-cumarílico, álcool sinapílico e álcool coniferílico (AN et al., 2017). As subestruturas fenólicas originadas a partir destes monolignóis são denominadas unidades guaiacila (G), *p*-hidroxifenila (H) e siringila (S) (Figura 4).

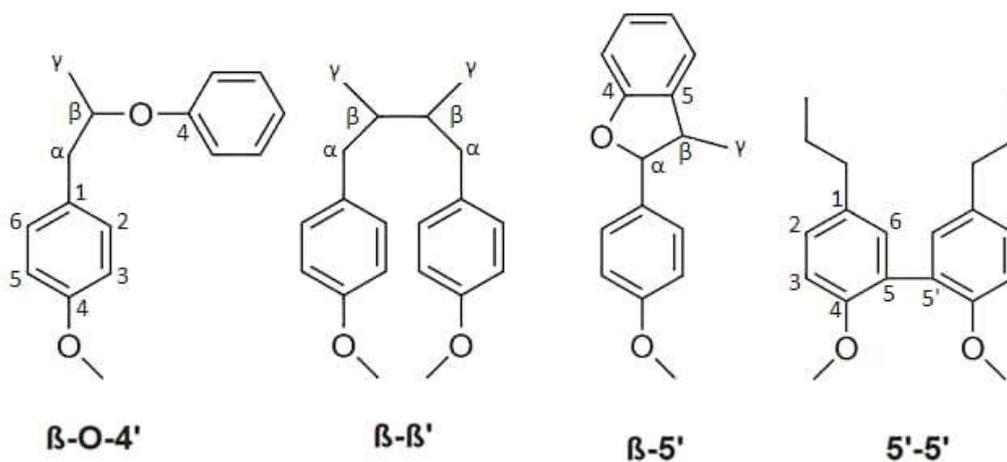
Figura 4 – Estruturas das unidades constituintes da lignina.



Fonte: A autora

Em torno de 50% das ligações entre os monômeros que compõem a lignina são do tipo éter  $\beta$ -O-4 e outros tipos de ligações incluem  $\beta$ -5,  $\beta$ - $\beta$  e 5-5, dentre outras (FIGUEIREDO, 2018) (Figura 5).

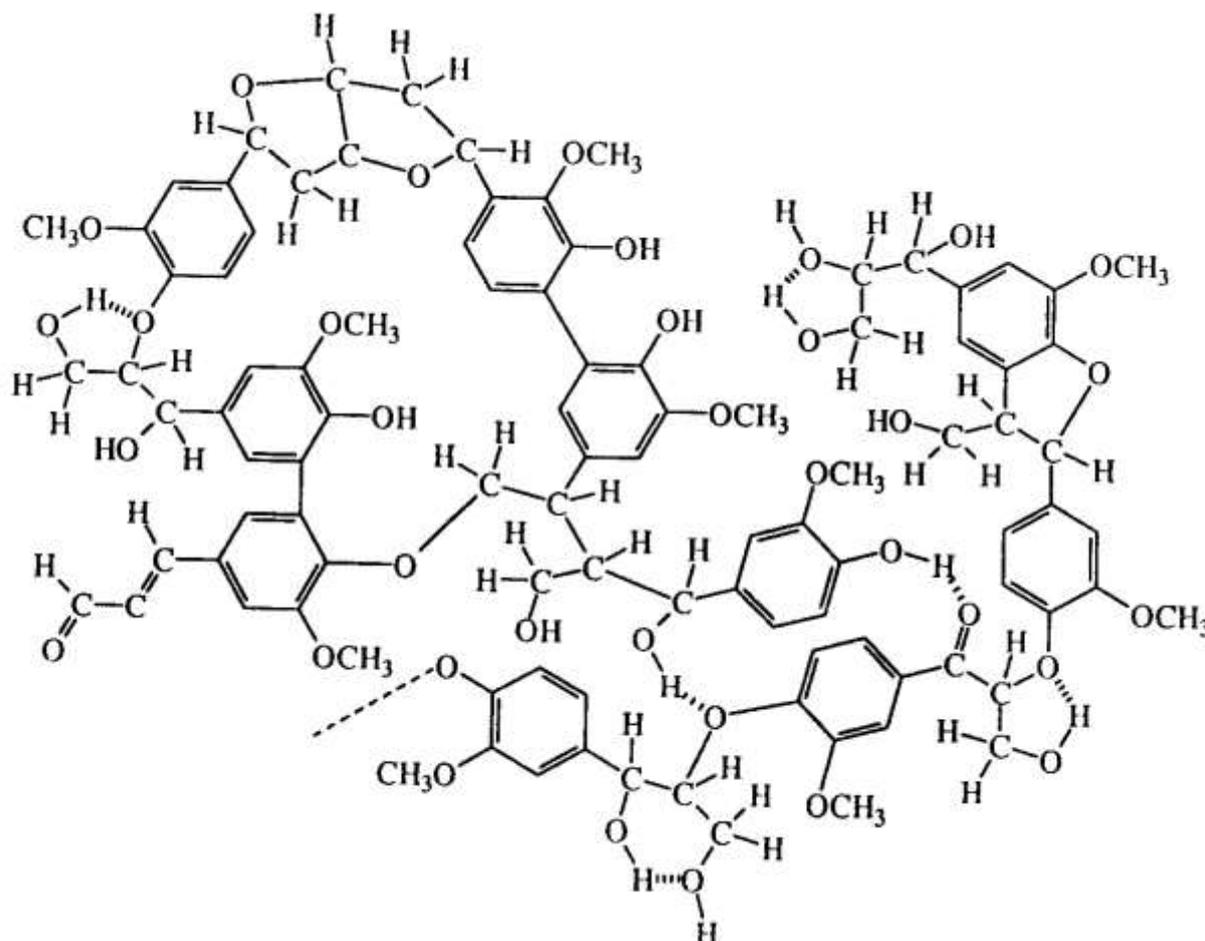
Figura 5 – Unidades fenilpropanoídes constituintes da molécula de lignina.



Fonte: A autora.

Durante o processo de lignificação biológica, essas unidades básicas são conectadas entre si através de reações de acoplamento radiculares, formando uma macromolécula tridimensional complexa (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014) (Figura 6).

Figura 6 – Representação da estrutura da lignina.



Fonte: <https://www.infoescola.com/compostos-quimicos/lignina/>, acessado em 20/05/2018.

### 3.4. Métodos de extração de lignina

Nos tecidos vegetais, a lignina se encontra covalentemente ligada à parede celular de polissacarídeos, como celulose e hemicelulose. É necessária a ruptura da lignina natural para a separação da mesma do restante dos componentes, utilizando-se vários métodos de separação (ESPINOZA-ACOSTA et al., 2018).

A lignina adquire nome e propriedades químicas dependentes de seu método de extração. A nível industrial, é obtida em grandes quantidades (até 50 milhões de toneladas por ano) como subproduto do processamento de celulose utilizada na produção de papel e de combustíveis celulósicos (bioetanol) (ESPINOZA-ACOSTA et al., 2018). Na indústria de papel são utilizados produtos químicos para degradar a estrutura da lignina e manter a celulose intacta, o que torna,

normalmente, a lignina solúvel no meio reacional. Em seguida, ocorre a separação entre as fibras de celulose e a lignina por filtração. Conseqüentemente, torna-se impossível a extração da lignina das plantas sem a modificação de sua estrutura química (KUN; PUKÁNSZKY, 2017).

Os processos Kraft e sulfito produzem mais de 90% da lignina industrial (ESPINOZA-ACOSTA et al., 2018). A lignina Kraft é obtida utilizando-se uma mistura de produtos químicos como hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S), enquanto os lignosulfonatos são obtidos a partir do cozimento de dióxido de enxofre aquoso (SO<sub>2</sub>) com uma base (cálcio, sódio, magnésio ou amônio). As ligninas obtidas nesses dois processos são recuperadas por acidificação dos licores negros e possuem um teor de enxofre de 1-2%. (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014).

Os processos organosolv, soda e com líquidos iônicos são realizados para isolar lignina em escala de laboratório e em plantas piloto através da polpação química de agroresíduos. Os processos organosolv e soda produzem as ligninas mais puras, livres de enxofre e contendo uma baixa quantidade de impurezas, sendo suas estruturas consideradas as mais próximas da lignina na forma natural (ESPINOZA-ACOSTA et al., 2018).

O processo organosolv consiste na obtenção de lignina a partir do licor negro de biomassa, utilizando-se na extração solventes orgânicos polares como o etanol, metanol, ácido acético e ácido fórmico, tendo como consequência ligninas com polaridade, estrutura e propriedades dependentes especificamente do solvente aplicado (KUN; PUKÁNSZKY, 2017). Os solventes utilizados nas extrações podem ser reutilizados posteriormente.

As ligninas organosolv são recuperadas por precipitação, ajustando-se condições como temperatura, pH e concentração. Normalmente, essas ligninas possuem baixa massa molecular, baixa polidispersividade, são solúveis em solventes orgânicos e insolúveis em água por serem hidrofóbicas (MATSUSHITA, 2015).

### **3.5. Fracionamento**

A lignina é um polímero heterogêneo com estrutura química complexa e alta polidispersividade de massa molar (LI; McDONALD, 2014). Com a descoberta de que, a estrutura química da lignina e seu conteúdo de grupos funcionais mudavam com a massa molecular (SUN; TOMKINSON; JONES, 2000) percebeu-se a importância do efeito da massa molecular na estrutura e grupo funcional da lignina, como também no desempenho da mesma em aplicações posteriores.

A estrutura química heterogênea e complexa da lignina pode causar propriedades indesejáveis que dificultam seu uso comercial. Sua estrutura amorfa, ampla distribuição de massas molares e baixa solubilidade em solventes, por exemplo, tornam seu uso limitado. Uma pequena porcentagem é usada em alguns campos de aplicação, enquanto o restante é queimado para gerar calor (PARK et al., 2018). Muitas pesquisas têm sido realizadas na tentativa de melhorar sua

homogeneidade e reduzir sua complexidade, usando-se métodos promissores como cromatografia de permeação em gel (KIRK et al., 1969), ultrafiltração (WALLBERG et al., 2003; TOLEDANO et al., 2010b; SEVASTYANOVA et al., 2014) e fracionamento da lignina (NI; HU, 1995; LI; McDONALD, 2014; SADEGHIFAR; ARGYROPOULOS, 2016; JÄÄSKELÄINEN, 2017; PARK et al., 2018).

Devido ao fato de a lignina ser um polímero muito grande, com diferentes grupos funcionais e diferentes tamanhos, esses fatores afetam a solubilidade da mesma em diferentes solventes. O fracionamento por solventes é um método rápido e simples que possibilita selecionar faixas específicas de massas molares de lignina, através da utilização de solventes com diferentes polaridades. A literatura relata diversos tipos de fracionamentos, utilizando-se misturas aquosas de solventes (JÄÄSKELÄINEN, 2017), sistemas sequenciais de solventes orgânicos (PARK et al., 2018), co-solventes (WANG, 2018), misturas de solventes (LIU et al., 2018), dentre outros.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1. Matéria-prima

Os endocarpos do coco seco foram disponibilizados pela Ducoco Produtos saudáveis, localizada na cidade de Itapipoca, Ceará. Esses foram moídos em um moinho de facas (Fritsch pulverisette 19) usando-se peneiras com poros de diâmetro de 0,5 mm. O pó do endocarpo do coco seco foi caracterizado de acordo com as normas TAPPI T203 cm-99, T204 cm-97, T211 om-02, T421 om-01 e TAPPI T222 om-2 para determinação de alfa-celulose, extrativos/ gordura, cinzas, umidade e lignina, respectivamente. Os conteúdos de holocelulose de hemicelulos foram determinados usando-se o procedimento descrito por Yohohama *et al* (YOKOHAMA et al., 2002).

### 4.2. Extração da lignina pelo método etanosolv

De acordo com estudos preliminares realizados por Sobrinho (2017), as condições de extração utilizadas foram as seguintes: concentração de etanol 65% v/v em água, razão massa de pó do endocarpo do coco seco / volume de solução de 1:10 (g/mL), temperatura de 130°C, tempo de reação de 6 minutos e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como catalisador na concentração de 1,0% m/m. O licor obtido após a hidrólise foi concentrado sob pressão reduzida em um rotaevaporador e em seguida misturado com água destilada acidificada com HCl (pH = 3) a 70°C sob agitação magnética (proporção licor-água 1:3 v/v), deixando-se a mistura em repouso por 24h. Após esse tempo, filtrou-se sob vácuo a mistura utilizando-se papel de filtro com poros de diâmetro médio de 8µm, com o objetivo de separar a lignina dos açúcares. Em seguida, o papel de filtro foi deixado por 24h em estufa a 50°C.

Para a remoção de impurezas residuais, misturou-se a lignina com água destilada e deixou-se sob agitação magnética durante 30 minutos (proporção lignina-água 1:10 m/v). Em seguida, filtrou-se sob vácuo a mistura utilizando-se papel de filtro com poros de diâmetro médio de 8µm. Após a filtração, deixou-se o papel de filtro em estufa a 50°C durante 24h.

### 4.3. Fracionamento por solventes

Nos fracionamentos, as seguintes misturas de solventes foram utilizadas: metanol/ diclorometano, etanol/ clorofórmio e acetona/ acetato de etila nas seguintes proporções: 25:75, 50:50 e 75:25. Em cada fracionamento realizado, adicionou-se 1g da lignina obtida na etapa anterior a 40 mL da mistura de solventes, deixando-se o sistema sob agitação magnética durante 30 minutos em temperatura ambiente. Decorrido esse tempo, filtrou-se a mistura sob vácuo utilizando-se papel de filtro com poros de diâmetro médio de 8 µm. Em seguida, as frações insolúveis foram secas em estufa a 50° C e as frações solúveis foram deixadas em repouso na capela até a total evaporação do solvente. Após secas, as frações solúveis e insolúveis foram pesadas e reservadas. As nove frações

solúveis obtidas foram denominadas F<sub>1</sub> a F<sub>9</sub>. O rendimento do fracionamento por solventes foi calculado usando-se a equação 1

$$\eta = \frac{m_{LigFrac}}{m_{LigPó}} \times 100 \quad (1)$$

Onde:  $\eta$  é o rendimento da fração (%),  $m_{LigFrac}$  é a massa da fração de lignina obtida no fracionamento e  $m_{LigPó}$  é a massa de lignina utilizada no fracionamento.

#### 4.4. Caracterização estrutural da lignina não fracionada e das ligninas fracionadas

##### 4.4.1. Espectroscopia de infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização dos grupos funcionais presentes nas ligninas obtidas na extração e no fracionamento, bem como qualquer modificação estrutural resultante das extrações e do fracionamento foi realizada a partir dos espectros de FTIR representados em forma de absorvância na faixa de 4000 a 550 cm<sup>-1</sup> em espectrômetro Perkin Elmer (FTIR/NIR FRONTIER) em modo *attenuated total reflectance* (ATR) em superfície de cristal de seleneto de zinco (ZnSe), com resolução de 4cm<sup>-1</sup> e a média aritmética de quatro varreduras.

##### 4.4.2. Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A distribuição das massas molares da lignina não fracionada e das ligninas obtidas após fracionamento foi realizada através da técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC). As análises foram realizadas em um cromatógrafo Shimadzu LC-20AD (Kyoto, Japão) a 40°C usando uma configuração de duas colunas analíticas de GPC em série (Phenogel 5µm 50Å / Phenogel 5µm 1000 Å, 4,6 mm x 300 mm, Phenomenex Torrance, CA, EUA), sob fluxo de 0,35 mL min<sup>-1</sup> e THF grau HPLC como eluente. Todas as amostras foram monitoradas por detector UV-Vis (Shimadzu SPD-M20A) a 280 nm. Foram dissolvidos 2 mg de lignina em 2 mL de THF grau HPLC e filtrados com filtro de PTFE de 0,22 µm. Posteriormente, foram injetados 20 µL desta solução no sistema GPC. Foi realizada a calibração com padrões de poliestireno PSS (PS KYTH, Allcrom, São Paulo, faixa M<sub>w</sub> 162-13000 g/mol).

##### 4.4.3. Ressonância Magnética Nuclear HSQC <sup>1</sup>H- <sup>13</sup>C

Os experimentos HSQC (*heteronuclear single quantum coherence spectroscopy*) foram realizados em um espectrômetro Bruker Avance DPX 300 operando a 300 e 75 MHz para os núcleos de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, respectivamente. 30 mg de lignina foram dissolvidos em 500 µL de DMSO-d<sub>6</sub> e o pico do solvente foi usado como referência interna (DMSO δ<sub>H</sub>/ δ<sub>C</sub> 2,49/ 39,5).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Rendimento das frações solúveis obtidas nos fracionamentos

O fracionamento por solventes separou a lignina em frações com base em sua solubilidade em misturas de solventes orgânicos. A Tabela 1 mostra as frações solúveis obtidas nos fracionamentos e seus respectivos rendimentos.

Tabela 1 – Frações solúveis de lignina obtidas nos fracionamentos.

FRAÇÃO	MISTURA DE SOLVENTES	PROPORÇÃO	RENDIMENTO
F <sub>1</sub>	Metanol / Diclorometano	25:75	91,3%
F <sub>2</sub>	Etanol / Clorofórmio	25:75	41,4%
F <sub>3</sub>	Acetona / Acetato de Etila	25:75	44,3%
F <sub>4</sub>	Metanol / Diclorometano	50:50	83,7%
F <sub>5</sub>	Etanol / Clorofórmio	50:50	94,1%
F <sub>6</sub>	Acetona / Acetato de Etila	50:50	52,7%
F <sub>7</sub>	Metanol / Diclorometano	75:25	96,3%
F <sub>8</sub>	Etanol / Clorofórmio	75:25	95,8%
F <sub>9</sub>	Acetona / Acetato de Etila	75:25	71,7%

Fonte: A autora.

As frações F<sub>3</sub>, F<sub>6</sub> e F<sub>9</sub>, obtidas a partir da mistura acetona/ acetato de etila, apresentaram os menores rendimentos. Nota-se que a lignina é menos solúvel nessa mistura, que é a menos polar das três, obtendo-se rendimentos menores que 72%. Nesses fracionamentos, ao aumentar-se a porcentagem do solvente polar (acetona), obteve-se rendimentos maiores. Nos fracionamentos realizados com a mistura etanol/ clorofórmio, observa-se um notável aumento no rendimento do processo, de 41,4% para 94,1%, ao aumentar-se a porcentagem do solvente polar (etanol) na mistura, de 25% para 50%.

A estrutura da lignina possui vários grupos hidroxilas fenólicas, hidroxilas alifáticas e metoxilas, o que tende a torná-la mais solúvel em solventes polares, favorecendo um melhor rendimento em misturas mais polares ou ao aumentar-se a proporção do solvente mais polar na mistura. Também é observado que a capacidade do solvente em dissolver a lignina aumenta conforme aumenta a sua habilidade em formar ligações de hidrogênio (SUN; TOMKINSON; JONES, 2000).

O mesmo é observado nas frações obtidas no fracionamento metanol/ diclorometano (F<sub>1</sub>, F<sub>4</sub> e F<sub>7</sub>), que apresentaram altos rendimentos. Nota-se que a lignina é mais solúvel nessa mistura, que é um pouco mais polar que as demais.

Nos fracionamentos realizados com proporções 25:75 observa-se que, ao usar nas misturas uma baixa proporção do solvente mais polar, obteve-se uma melhor solubilização da lignina apenas no fracionamento metanol/ diclorometano, com um rendimento de 91,27%. Pode-se concluir que, devido ao fato de o metanol ser o solvente mais polar dentre os utilizados nas misturas, a lignina se

torna mais solúvel mesmo utilizando-se uma pequena proporção de metanol. Pelo fato de a lignina apresentar grupos como hidroxilas fenólicas, hidroxilas alifáticas e metoxilas, é de se esperar que ela se torne mais solúvel em solventes polares, obtendo-se melhores rendimentos nas misturas mais polares, mesmo ao utilizar-se uma proporção menor de solvente polar.

Todas as frações solúveis obtidas nos fracionamentos 75:25 apresentaram razoáveis rendimentos, acima de 71%. Nota-se também que o aumento da proporção do solvente mais polar nas misturas resulta em uma melhor solubilização da lignina, tendo esses fracionamentos os melhores rendimentos obtidos.

## 5.2 Distribuição de massas molares

Os dados das massas molares médias numéricas ( $M_n$ ) e ponderadas ( $M_w$ ) da lignina não fracionada e das frações solúveis são dadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Valores de massa molar ponderada média ( $M_w$ ), massa molar numérica média ( $M_n$ ) e índice de polidispersividade ( $M_w/M_n$ ) da lignina não fracionada e das ligninas fracionadas.

FRAÇÃO	$M_w$	$M_n$	IPD
Lignina não fracionada	1591	862	1,85
F <sub>1</sub>	2055	1020	2,02
F <sub>2</sub>	2089	1214	1,72
F <sub>3</sub>	2081	1038	2,01
F <sub>4</sub>	933	461	2,02
F <sub>5</sub>	2255	1132	1,99
F <sub>6</sub>	1830	930	1,97
F <sub>7</sub>	2123	1123	1,74
F <sub>8</sub>	1637	882	1,86
F <sub>9</sub>	1837	1045	1,76

Fonte: A autora.

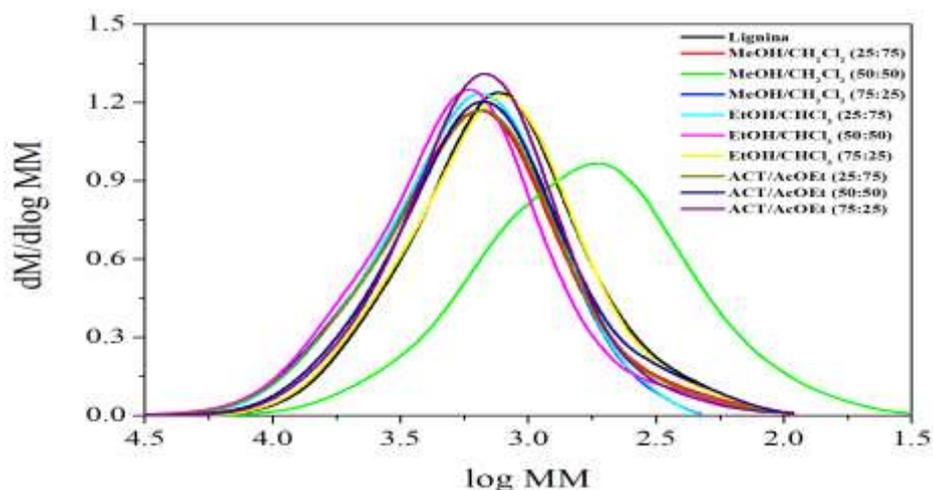
No geral, as ligninas obtidas nos fracionamentos apresentaram baixas massas moleculares e baixos índices de polidispersividade. Esses resultados corroboram com o fato de que ligninas organosolv geralmente possuem baixa massa molecular e baixo IPD em comparação com outros tipos de lignina (FREUDENBERG, 1959).

Para diferentes aplicações, é necessário o uso de ligninas com massas molares mais altas ou mais baixas. Baseado nos valores de  $M_w$  e  $M_n$ , escolheu-se para caracterização estrutural a fração com massas moleculares mais altas em relação à lignina não fracionada e a fração com as massas molares mais baixas, frações F<sub>5</sub> e F<sub>4</sub>, respectivamente. Essas duas frações também apresentaram elevados rendimentos.

A fração F<sub>4</sub> apresentou os menores valores de M<sub>w</sub> e M<sub>n</sub>, enquanto que a fração F<sub>5</sub> apresentou os maiores valores. Ambos os fracionamentos foram realizados utilizando-se a mesma proporção de solventes (50:50). Ao usar-se a mistura metanol/ diclorometano, obteve-se a solubilização de fragmentos de lignina com menores massas molares, enquanto que a mistura etanol/ clorofórmio solubilizou fragmentos de lignina com as maiores massas molares. Isso pode indicar que os fragmentos com menores massas molares possuem mais grupos hidroxilas fenólicas, alifáticas e metoxilas.

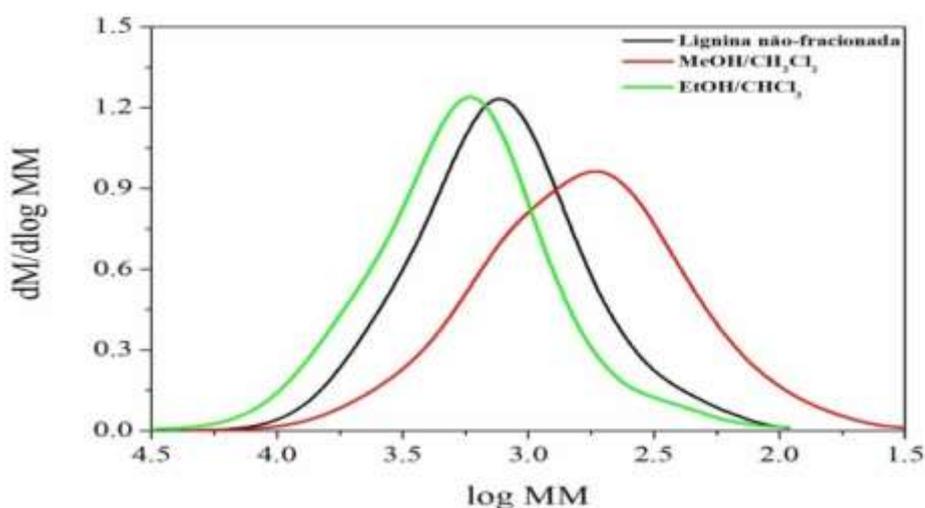
As curvas de distribuição de massas molares da lignina não fracionada e das frações obtidas nos fracionamentos são mostradas na Figura 7 e as curvas obtidas das frações solúveis escolhidas para caracterização estrutural na Figura 8.

Figura 7 – Curvas de distribuição de massas molares da lignina não fracionada e das frações solúveis.



Fonte: A autora.

Figura 8 – Curvas de distribuição de massas molares da lignina não fracionada e das frações F<sub>4</sub> e F<sub>5</sub>.



Fonte: A autora.

### 5.3 Caracterização estrutural

#### 5.3.1 Espectroscopia de infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR)

Através dos espectros de FTIR foram investigados os principais grupos funcionais da lignina não fracionada bem como as diferenças estruturais causadas pelo fracionamento nas frações escolhidas, F<sub>4</sub> e F<sub>5</sub> (Figura 9). As atribuições das bandas nos espectros são dadas na Tabela 3.

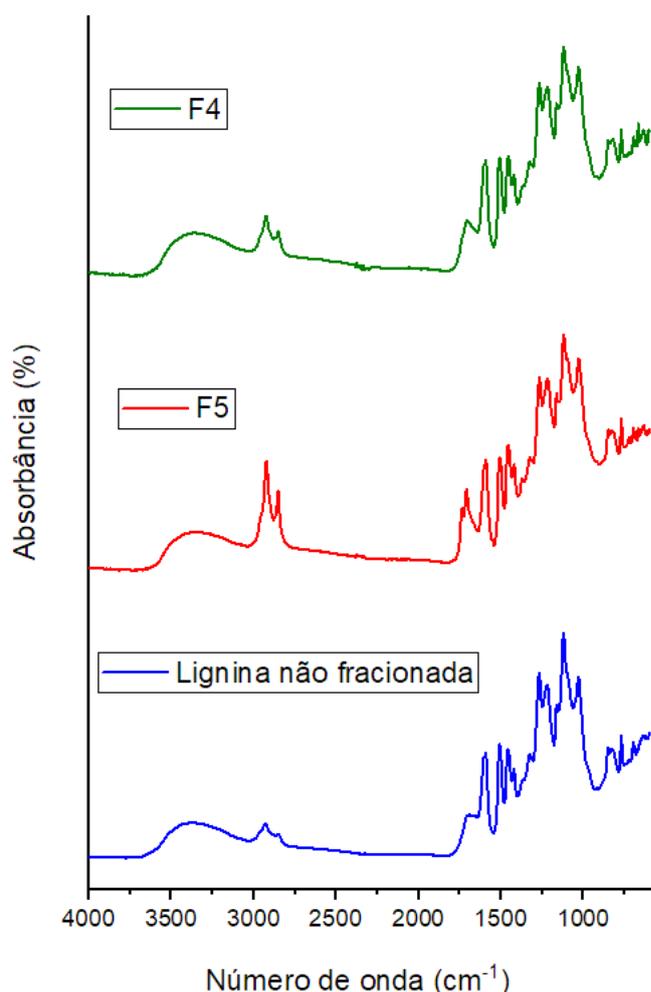
Tabela 3 – Atribuições espectrais das principais bandas de absorção obtidas para a lignina não fracionada, fração F<sub>4</sub> e F<sub>5</sub>.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) lignina não fracionada	Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) fração F4	Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) fração F5	Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) literatura	Atribuição Espectral	Referências
3411	3411	3413	3412-3460	v (O-H)	(FAIX, 1991)
2927	2925	2924	3000-2842	v (C-H) de CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub>	(FAIX, 1991)
1701	1708	1711	1738-1709	v (C=O) (cetonas e ésteres)	(FAIX, 1991)
1600	1594	1593	1593-1605	v (C-H) do anel aromático	(FAIX, 1991)
1509	1508	1507	1505-1515	v (C-H) do anel aromático	(FAIX, 1991)
1459	1457	1458	1460-1470	v (C-H) do anel aromático e vibração do esqueleto aromático	(FAIX, 1991)
1423	1423	1420	1422-1430	v (C – H) do anel aromático	(FAIX, 1991)
1221	1220	1218	1210-1235	v (C-O) aromático	(ZHAO; LIU, 2010)
1121	1121	1120	1140-1100	s (C-H) de G e S	(BYKOV, 2008)

Fonte: A autora.

Na região compreendida entre 3800 cm<sup>-1</sup> a 2700 cm<sup>-1</sup> algumas bandas merecem destaque. Todos os espectros apresentaram ampla absorção em torno de 3400 cm<sup>-1</sup>, banda atribuída a estiramento da ligação O-H de hidroxilas totais presentes na estrutura da lignina. A banda presente em 2927 cm<sup>-1</sup> no espectro da lignina não fracionada é referente ao estiramento da ligação C-H em grupos metileno (CH<sub>2</sub>) e metila (CH<sub>3</sub>). As metilas estão presentes em metoxilas aromáticas pertencentes às unidades monoméricas S e G que constituem a lignina. Observa-se que essa banda é mais intensa nos espectros das frações F<sub>4</sub> e F<sub>5</sub>, sendo a mais intensa a da fração F<sub>5</sub>, obtida a partir da mistura etanol/ clorofórmio. Isso pode sugerir que a mistura etanol/ clorofórmio favorece a solubilização de, provavelmente, moléculas de carboidratos que contêm grandes quantidades de grupos CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>, já que a cadeia do etanol possui uma parte apolar maior que a do metanol.

A região compreendida entre 1800 cm<sup>-1</sup> e 600 cm<sup>-1</sup> é denominada “*fingerprint*” da lignina e as principais bandas foram comparadas pela razão entre suas áreas e a da banda em 1509 cm<sup>-1</sup> e são dadas na Tabela 4.

Figura 9 – Espectros de FTIR das amostras de lignina não fracionada e das frações F<sub>4</sub> e F<sub>5</sub>.

Fonte: A autora.

Tabela 4 - Razão entre as áreas das bandas (em relação à área da banda em 1509 cm<sup>-1</sup>) para a lignina não fracionada, fração F<sub>4</sub> e F<sub>5</sub>.

Banda (cm <sup>-1</sup> )	1701	1600	1509	1459	1423	1327	1268	1221	1163	1121	1031	831
Lignina não fracionada	1.17	1.39	1.00	0.89	0.57	0.15	1.74	2.37	0.62	3.46	3.51	1.23
Fração F4	1.37	1.45	1.00	0.92	0.63	0.20	1.68	2.44	0.68	3.20	3.97	1.31
Fração F5	1.77	1.43	1.00	0.94	0.71	0.32	1.54	2.25	0.77	2.95	3.84	1.39

Fonte: A autora.

As bandas presentes em 1701 cm<sup>-1</sup>, 1269cm<sup>-1</sup>, 1162 cm<sup>-1</sup> e 1121 cm<sup>-1</sup> encontradas no espectro da lignina não fracionada são referentes ao estiramento C=O, que são geralmente atribuídas a complexos lignina-carboidrato. Na fração F<sub>5</sub> ocorre o aparecimento de um ombro na banda presente em 1711 cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento C=O em grupos cetona e éster não-conjugados, o que não é observado nos espectros da lignina não fracionada e no da fração F<sub>4</sub>.

Em 1600 cm<sup>-1</sup> e em 1509 cm<sup>-1</sup> tem-se as bandas atribuídas ao estiramento C=C referente ao esqueleto do anel aromático. As deformações C-H são encontradas em 1459 cm<sup>-1</sup> e as vibrações do

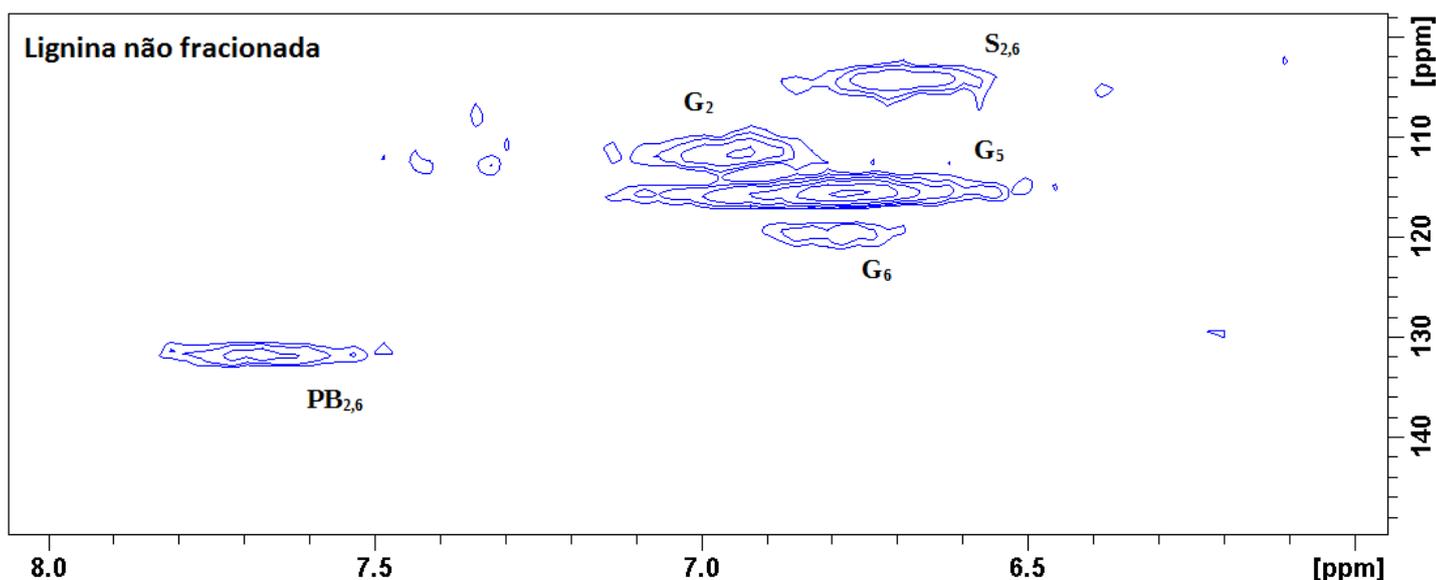
esqueleto aromático acopladas com deformação C-H no plano em  $1423\text{ cm}^{-1}$ . Essas bandas apresentam basicamente a mesma intensidade nos espectros das frações  $F_4$  e  $F_5$ .

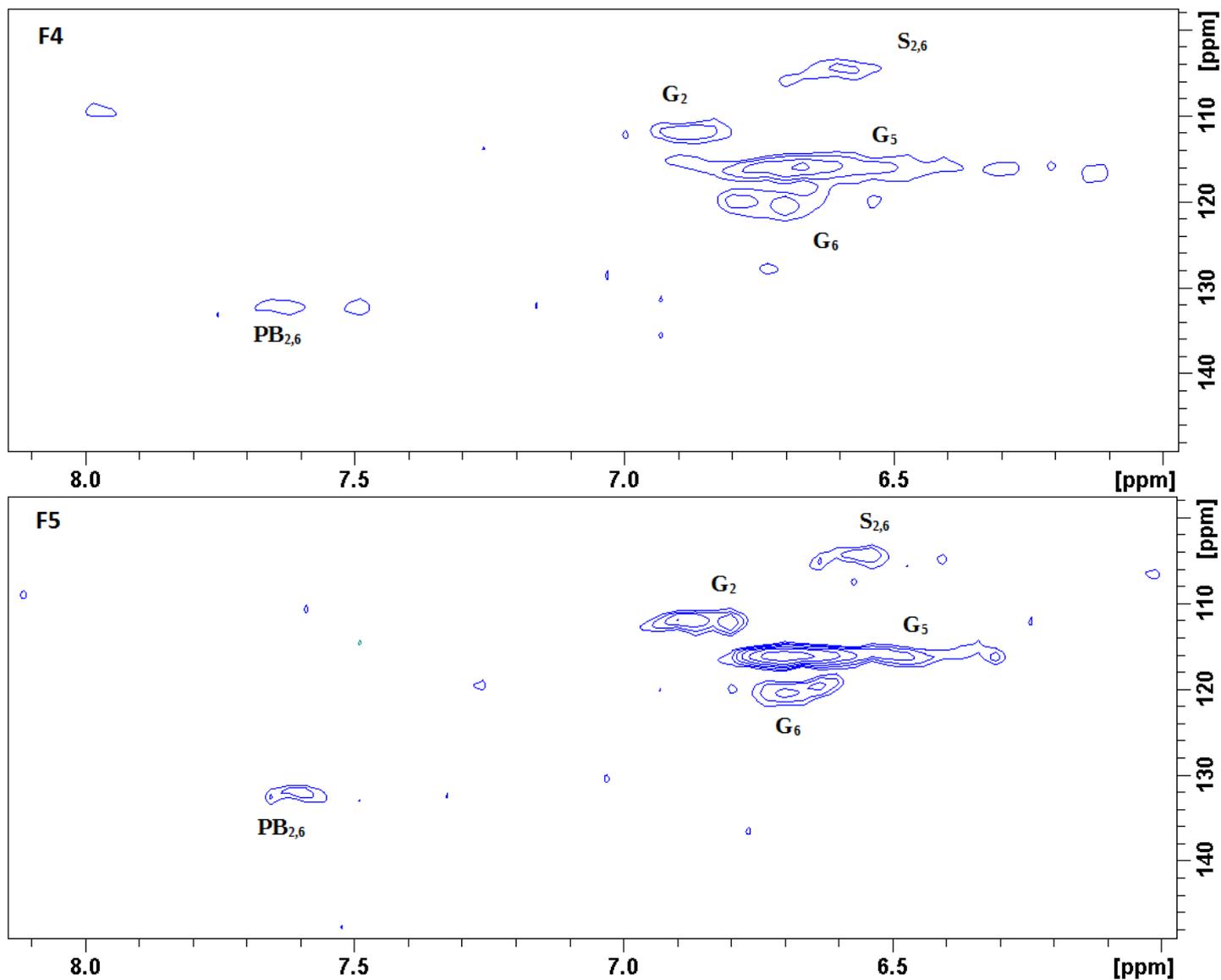
A banda presente em  $1221\text{ cm}^{-1}$  no espectro da lignina não fracionada é referente ao estiramento O-H de hidroxilas fenólicas, que são resultantes da clivagem das ligações éter existentes entre as unidades que constituem a lignina, bem como a banda presente em  $1121\text{ cm}^{-1}$  refere-se à deformação da ligação C-O presente em álcoois primários e também em carboidratos. Essas bandas estão presentes em menor intensidade nas frações obtidas, principalmente na  $F_4$ . Provavelmente, a mistura metanol / diclorometano favoreceu uma menor solubilização de carboidratos residuais presentes na lignina, devido a menor intensidade dessa banda em relação às outras.

### 5.3.2 Ressonância Magnética Nuclear HSQC $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$

A técnica RMN HSQC  $^1\text{H}$ -  $^{13}\text{C}$  permite um melhor detalhamento estrutural da lignina, fornecendo informações estruturais das unidades aromáticas e das diferentes ligações entre suas unidades monoméricas. A região aromática dos espectros HSQC, Figura 10, apresenta sinais característicos referentes aos anéis aromáticos das unidades monoméricas H, S e G e dos fragmentos de PB (*p*- hidroxibenzoato) ligados à lignina, que são representados na Figura 11.

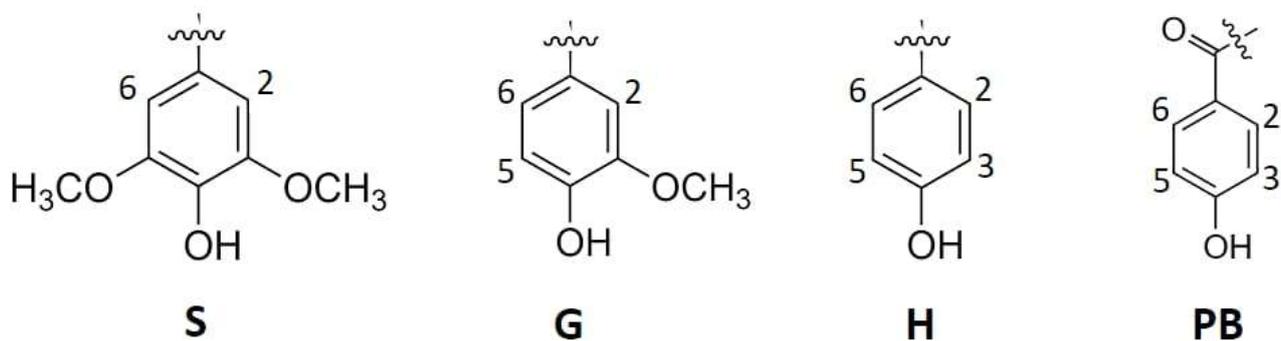
Figura 10 – Espectro HSQC das regiões aromáticas da lignina não fracionada e das frações  $F_4$  e  $F_5$ .





Fonte: A autora.

Figura 11 – Estruturas das unidades monoméricas destacadas nos espectros de HSQC.



Fonte: A autora.

A Tabela 5 mostra um resumo das principais correlações  $\delta_{\text{H}}/\delta_{\text{C}}$  (ppm) e atribuições dos sinais dos espectros de HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  na região aromática da lignina não fracionada e das frações F<sub>4</sub> e F<sub>5</sub>.

Tabela 5 – Atribuição dos sinais dos espectros HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  da lignina não fracionada e das frações F<sub>4</sub> e F<sub>5</sub>.

NOMENCLATURA	$\delta_{\text{H}}/\delta_{\text{C}}$ (ppm)	ATRIBUIÇÃO	REFERÊNCIA
S <sub>2,6</sub>	6,7/ 103,4	C <sub>2,6</sub> -H <sub>2,6</sub> nas unidades siringila (S)	(RENCORET et al., 2013)
G <sub>2</sub>	6,95/ 116,6	C <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> nas unidades de guaiacila (G)	(RENCORET et al., 2013)
G <sub>5</sub>	6,77/ 115,5	C <sub>5</sub> -H <sub>5</sub> nas unidades de guaiacila (G)	(RENCORET et al., 2013)
G <sub>6</sub>	6,84/ 119,6	C <sub>6</sub> -H <sub>6</sub> nas unidades de guaiacila (G)	(RENCORET et al., 2013)
PB <sub>2,6</sub>	7,77/ 131,6	C <sub>2,6</sub> -H <sub>2,6</sub> nas unidades <i>p</i> -hidroxibenzoato (PB)	(RENCORET et al., 2013)

Fonte: A autora.

Para as unidades de S ligadas à lignina ocorreu o aparecimento de um sinal referente à correlação C<sub>2,6</sub> – H<sub>2,6</sub> em  $\delta_{\text{H}} / \delta_{\text{C}}$  6,7/103,4 ppm, enquanto que para as unidades G houve o aparecimento de diferentes correlações para C<sub>2</sub>– H<sub>2</sub> em  $\delta_{\text{H}} / \delta_{\text{C}}$  6,95/116,6 ppm, C<sub>5</sub>– H<sub>5</sub> em  $\delta_{\text{H}} / \delta_{\text{C}}$  6,77/115,5 e C<sub>6</sub>– H<sub>6</sub> em  $\delta_{\text{H}} / \delta_{\text{C}}$  6,84/119,6. Há também a ocorrência de um sinal referente à correlação C<sub>2,6</sub>– H<sub>2,6</sub> em  $\delta_{\text{H}} / \delta_{\text{C}}$  7,77/131,6 relativo às unidades PB, que são unidades oxidadas originadas de H (SOBRINHO, 2017).

A Tabela mostra as proporções relativas dos monômeros na lignina não fracionada e nas frações F<sub>4</sub> e F<sub>5</sub>. A integração de cada pico pode ser considerada como sendo proporcional às quantidades relativas de monômeros presentes na estrutura da lignina. Desta forma, observa-se que as frações F<sub>4</sub> e F<sub>5</sub> apresentaram quantidades significativamente maiores de unidades G, em relação à lignina não fracionada, sendo a fração F<sub>5</sub> a que apresentou a maior quantidade. Em relação à unidade S, observa-se que a lignina não fracionada apresentou a menor quantidade de tal monômero, enquanto que as frações F<sub>4</sub> e F<sub>5</sub> apresentaram quantidades próximas, com um valor um pouco maior na fração F<sub>5</sub>.

Tabela 6 – Proporções relativas dos monômeros S, G e PB e razões S/G e PB/G obtidas pela integração dos sinais de correlação  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  do espectro de HSQC da lignina não fracionada e das frações F<sub>4</sub> e F<sub>5</sub>.

MONÔMEROS	P.R. LIGNINA NÃO FRACIONADA	P.R. FRAÇÃO F <sub>4</sub>	P.R. FRAÇÃO F <sub>5</sub>
S	15,7	8,3	8,0
G	73,2	83,8	85,9
PB	11,1	7,9	6,1
RAZÃO S/G	0,21	0,10	0,09
RAZÃO PB/G	0,15	0,09	0,07

\* P.R. = Proporções Relativas (%).

Fonte: A autora.

O monômero majoritário na lignina não fracionada e nas frações é a guaiacila. Ocorreu um aumento na proporção relativa desse monômero nas frações F<sub>4</sub> e F<sub>5</sub>, sendo a F<sub>5</sub> a que apresentou a maior quantidade. Em relação ao monômero siringila, ocorreu uma diminuição nas proporções relativas desse monômero nas frações, sendo a fração F<sub>5</sub> a que apresentou a menor quantidade.

O unidade G apresenta em sua estrutura apenas uma metoxila enquanto que a unidade S apresenta duas. Com a diminuição da polaridade das misturas de solventes da fração F<sub>4</sub> para F<sub>5</sub>, ocorreu uma redução da quantidade relativa de monômeros S. Isso sugere que, provavelmente, houve uma diminuição das interações dos solventes com as metoxilas e, conseqüentemente, uma redução da quantidade de unidades S nas frações. O mesmo ocorre com as proporções do monômero PB nas frações, que apresentou uma diminuição da quantidade relativa de F<sub>4</sub> para F<sub>5</sub>. O inverso ocorre com a proporção relativa do monômero G, que apresentou um aumento da fração F<sub>4</sub> para a fração F<sub>5</sub>.

## 6 CONCLUSÕES

Foi possível a extração da lignina a partir do endocarpo do coco seco utilizando-se o método organosolv, obtendo-se lignina com baixa massa molar e baixo índice de polidispersividade em comparação com outros tipos de lignina, assim como é esperado em ligninas organosolv.

A partir do fracionamento por solventes - um método simples, relativamente barato e rápido - foi possível a obtenção de ligninas com massas moleculares variáveis. A mistura metanol / diclorometano com proporção 50:50 solubilizou fragmentos de lignina com as menores massas molares e a mistura etanol / clorofórmio com proporção 50:50 solubilizou os fragmentos com as maiores massas molares.

O uso de misturas de solventes com diferentes polaridades no fracionamento da lignina resultou em frações de lignina com diferentes composições monoméricas. Para um melhor entendimento das características estruturais dessas ligninas é necessário que estudos mais profundos sejam realizados para aplicá-las de forma mais adequada.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AN, L. et al. Fractionation of enzymatic hydrolysis lignin by sequential extraction for enhancing antioxidant performance. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 99, p. 674-681, 2017.

ARAGÃO, W. M. **Coco: Pós-colheita**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2002.

AVELINO, F. et al. Thermal and mechanical properties of coconut-shell lignin-based polyurethanes synthesized by solvent-free polymerization. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 2, p. 1470-1486, 2018.

AVELINO, F. et al. Microwave-assisted organosolv extraction of coconut shell lignin by Brønsted and Lewis acids catalysts. **Journal of Cleaner Production**, v. 189, p. 785-796, 2018.

BYKOV, I. Characterization of Natural and Technical Lignins using FTIR Spectroscopy. **Construction**, p. 43, 2008.

CAVALCANTE, L. V. Os circuitos espaciais da produção do coco no litoral oeste do Ceará. **Caminhos de Geografia**, v. 17, n.57, p.41-58, 2016.

CUI, C.; SUN, R.; ARGYROPOULOS, D. S. Fractionation precipitation of softwood kraft lignin: isolation of narrow fractions common to a variety of lignins. **ACS Sustainable Chem. Eng.**, v. 2, p. 959-968, 2014.

DUVAL, A.; LAWOCO, M. A review on lignin-based polymeric, micro- and nano-structured materials. **Reactive and Functional Polymers**, v. 85, p. 78-96, 2014.

ESPINOZA-ACOSTA, J. L. et al. Lignin in storage and renewable energy applications: A review. **Journal of Energy Chemistry**, v.0, p. 1-17, 2018.

FAIX, O. Classification of lignin from different botanical origins by FT-IR Spectroscopy. **Holzforschung**, v. 45, n. sl, p.21-28, 1991.

FARIAS, J. G. G. de. et al. Surface Lignin Removal on Coir Fibers by Plasma Treatment for Improved Adhesion in Thermoplastic Starch Composites. **Carbohydrate Polymers**. v. 165, p. 429-436, 2017.

FREUDENBERG, K. Biosynthesis and constitution of lignin. **Nature**, v. 183, p. 1152-1155, 1959.

GHAFFAR, S. H.; FAN, M. Structural analysis for lignin characteristics in biomass straw. **Biomass and Bioenergy**, v. 57, p. 264–279, out. 2013.

- JÄÄSKELÄINEN, A.-S.; LIITIÄ, T.; MIKKELSON, A.; TAMMINEN, T. Aqueous organic solvent fractionation as means to improve lignin homogeneity and purity. **Industrial Crops and Products**, v. 103, p. 51-58, 2017.
- KIRK, T. et al. Preparative fractionation of lignin by gel-permeation chromatography. **Biopolymers**, v. 7, p. 135-153, 1969.
- KUN, D.; PUKÁNSZKY, B. Polymer/lignin blends: Interactions, properties, applications. **European Polymer Journal**, p. 618-641.
- LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 39, p. 1266-1290, 2014.
- LECHTENBERG, D. Coconut shells as an alternative fuel. **Global Cement Magazine**, n. October, p. 12–13, 2012.
- LI, H.; McDONALD A. G. Fractionation and characterization of industrial lignins. **Industrial crops and products**, v. 62, p. 67-76, 2014.
- LIANG et al. Influence of anti-solvents on lignin fractionation of eucalyptus globulus via green solvent system pretreatment. **Separation and Purification Technology**, v. 163, p. 258-266, 2016.
- LIU, C. et al. A novel and efficient process for lignin fractionation in biomass-derived glycerol-ethanol solvent system. **Industrial Crops & Products**, v. 111, p. 201-211, 2018.
- MARÍA, L.; MILLÁN, R. Kinetic analysis of tropical lignocellulosic agrowaste pyrolysis. **Bioenergy Res.** v. 1, p. 1-14, 2017.
- MARTINS, A. P. et al. O problema do pós-consumo do coco no Brasil: Alternativas e sustentabilidade. **Sustentabilidade em Debate**, v. 7, n. 1, p. 44-57, 2016.
- MATSUSHITA, Y. Conversion of technical lignins to functional materials with retained polymeric properties. **J Wood Sci**, v.61, p. 230-250, 2015.
- NI, Y.; HU, Q. Lignin solubility in ethanol-water mixtures. **Journal Applied Polymer Science**, v. 57, p. 1441-1446, 1995.
- PARK, S. Y. et al. Fractionation of lignin macromolecules by sequential organic solvents systems and their characterization for further valuable applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 793-802, 2018.
- RENCORET, J. et al. Structural characterization of lignin isolated from coconut (*Cocos nucifera*) coir fibers. **Journal Agriculture Food Chemistry**, v. 61, p. 2434- 2445, 2013.

- SADEGHIFAR, H.; ARGYROPOULOS, D. S. Macroscopic behavior of kraft lignin fractions: melt stability considerations for lignin-polyethylene blends. **ACS Sustainable Crem. Eng.**, v. 5, p. 580-587, 2017.
- SARKI, J. et al. Potential of using coconut shell particle fillers in eco-composite materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 5, p. 2381–2385, 2011.
- SEVASTYANOVA, O. et al. Tailoring the molecular and thermo-mechanical properties of kraft lignin by ultrafiltration. **Journal Applied Polymer Science**, v. 131, p. 9505-9515, 2014.
- SOBRINHO, F. A. A. F. **Poliuretanos à base de lignina do endocarpo do coco seco como potencial sistema de liberação controlada de fertilizantes**. Dissertação (Dissertação em química) – Universidade Federal do Ceará, p. 34, 2017.
- SUN, R.; TOMKINSON, J.; JONES, G. L. Fractional characterization of ash-AQ lignin by successive extraction with organic solvents from oil palm EFB fibre. **Polymer Degradation and Stability**, v. 68, p. 111-119, 2000.
- TOLEDANO, A. et al. Lignin separation and fractionation by ultrafiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 71, p. 38-43, 2010b.
- WALLBERG, O. et al. Fractionation and concentration of kraft black liquor lignin with ultrafiltration. **Desalination**, v. 54, p. 187-199, 2003.
- WANG, Y. et al. Fast fractionation of technical lignins by organic cosolvents. **ACS Sustainable Chem. Eng.** v. 5, n. 6, p. 6064-6072, 2018.
- WEINWURM, F. et al. Lignin concentration and fractionation from ethanol organosolv liquors by ultra- and nanofiltration. **Journal of Cleaner Production**, v. 136, p. 62-71, 2016.
- ZHANG, A. P. et al. Extraction, purification, and characterization of lignin fractions from sugarcane bagasse. **BioResources**, v. 8, n. 2, p. 1604-1614, 2013a.
- ZHAO, X.; LIU, D. Chemical and thermal characteristics of lignins isolated from Siam weed stem by acetic acid and formic acid delignification. **Industrial Crops and Products**, v. 32, n. 3, p. 284–291, 2010.