



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

**DAVI RABELO DE OLIVEIRA**

**ESTUDO DA DESPOLIMERIZAÇÃO DA LIGNINA OBTIDA DA FIBRA  
PRENSADA DO MESOCARPO DO DENDÊ ATRAVÉS DA TÉCNICA DE  
IRRADIAÇÃO POR MICRO-ONDAS**

**FORTALEZA**

**2016**

DAVI RABELO DE OLIVEIRA

ESTUDO DA DESPOLIMERIZAÇÃO DA LIGNINA OBTIDA DA FIBRA PRENSADA  
DO MESOCARPO DO DENDÊ ATRAVÉS DA TÉCNICA DE IRRADIAÇÃO POR  
MICRO-ONDAS

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química com Habilitação Industrial.

Orientador Pedagógico: Prof<sup>o</sup>. Dr. Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira

Orientador Vocacional: Dr<sup>a</sup>. Morsyleide de Freitas Rosa

FORTALEZA

2016

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)

---

- O46e Oliveira, Davi Rabelo de.  
Estudo da despolimerização da lignina obtida da fibra prensada do mesocarpo do dendê através da técnica de irradiação por micro-ondas / Davi Rabelo de Oliveira. – 2016.  
56 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2016.  
Orientação: Prof. Dr. Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira.  
Coorientação: Profa. Dra. Morsyleide de Freitas Rosa.
1. Lignina. 2. Despolimerização. 3. Micro-ondas. 4. Dendê. 5. Monofenóis. I. Título.
- CDD 540
-

DAVI RABELO DE OLIVEIRA

ESTUDO DA DESPOLIMERIZAÇÃO DA LIGNINA OBTIDA DA FIBRA  
PRENSADA DO MESOCARPO DO DENDÊ ATRAVÉS DA TÉCNICA DE  
IRRADIAÇÃO POR MICRO-ONDAS

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química com Habilitação Industrial.  
Orientador Pedagógico: Prof. Dr.º Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira  
Orientador Vocacional: Dr.ª Morsyleide de Freitas Rosa

Aprovado em: 06 / 07 / 2016

BANCA EXAMINADORA

---

Dr.ª Morsyleide de Freitas Rosa  
Embrapa Agroindústria Tropical

---

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

---

Msc. Izabel de Menezes Nogueira  
Embrapa Agroindústria Tropical

## AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares, sobretudo minha mãe Rita e meu pai Iran que sempre me apoiaram nos estudos e não mediram esforços para me oferecerem tudo que fosse necessário.

À Embrapa Agroindústria Tropical e ao Laboratório de Produtos e tecnologias em processos (LPT) pela oportunidade e pela infraestrutura fornecida para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço à Dr<sup>a</sup> Morsyleide por aceitar o convite de me orientar na elaboração desse trabalho, se mostrando sempre solícita e atenciosa.

Agradeço imensamente ao Prof<sup>o</sup> Dr. Diego Lomonaco por sempre ter sido um orientador no sentido mais completo da palavra, sempre estando disposto a discutir, oferecendo conselhos valiosos e acompanhado todos os trabalhos de perto, além de ser um entusiasta nato da ciência que me serve de inspiração.

À doutoranda Izabel de Menezes Nogueira por ter aceitado o convite para compor a banca de avaliação desse trabalho e pela grande ajuda oferecida no desenvolvimento do projeto, se mostrando sempre simpática e solícita, me salvando nas dependências do LTB.

Á todos os membros do LPT e do LTB que de alguma forma me ofereceram apoio e contribuíram para o desenvolvimento desse projeto e, sobretudo para o meu crescimento profissional.

Á todos os meus amigos e colegas da faculdade que tornam a rigorosa rotina acadêmica um tanto mais prazerosa. Agradeço em especial aos meus amigos Amanda Lemos, Thiago Kelvin, Igor Alves, Lícia Luz e Luiza Sena por estarem sempre ao meu lado durante o todo o semestre e pela ajuda mutua, já que nesse semestre, somos todos monografistas.

*“Não sei onde eu tô indo, mas sei que tô no meu caminho”.*

*Raul Seixas*

## RESUMO

O dendê é atualmente a oleaginosa mais cultivada no mundo, apresentando a maior produtividade de óleo por hectare plantado (3-6 ton óleo/ha) e sendo responsável por aproximadamente 22% da produção mundial de óleos vegetais. No processo de extração dos óleos do dendê diversos coprodutos são gerados. Alguns desses já possuem mercado definido, enquanto outros ainda precisam de melhor avaliação para a agregação de valor. Um desses coprodutos é a fibra prensada do mesocarpo do dendê, prioritariamente utilizada como combustível para o aquecimento de caldeiras. Essa fibra, no entanto, constitui uma importante fonte de biomassa lignocelulósica, constituída por cerca de 30% de lignina. A lignina é o segundo polímero natural mais abundante do planeta e sua estrutura polifenólica lhe fornece potencial de ser utilizada como fonte promissora e economicamente viável de compostos aromáticos em substituição ao petróleo, principal fonte desses compostos na atualidade. A busca por fontes renováveis de matérias primas aromáticas tem sido uma das vertentes principais dentro da Química verde. Nesse sentido de agregar valor e aproveitar as potencialidades dessa biomassa, o presente trabalho obteve lignina a partir da fibra prensada do mesocarpo do dendê através do método de polpação acetosolv, melhorando a pureza do material obtido por meio da extração de ácidos graxos por lavagem com hexano e acetona. A lignina obtida foi devidamente caracterizada química e fisicamente apresentando elevada pureza (90,28%), temperatura de transição vítrea de 133,79°C, e temperatura de degradação inicial em torno de 350°C. As bandas de absorção no espectro de FTIR foram condizentes com a estrutura proposta para a lignina bem como os sinais obtidos no espectro de RMN. A lignina recuperada foi submetida a aquecimento por irradiação com micro-ondas sob diferentes condições de temperatura, solventes e catalisadores a fim de avaliar o potencial da técnica na sua despolimerização catalisada por ácido. Para tal utilizaram-se soluções de etilenoglicol com 10% m/v de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou HCl (T = 120°C) e soluções aquosas com 10% m/v de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou HCl (T = 100°C). Os produtos da despolimerização foram extraídos com acetato de etila e caracterizados através das técnicas de CG/EM e FTIR, apresentando rendimentos entre 3-15% e sendo formados predominantemente por monofenóis oriundos de clivagens C $\alpha$ -C $\beta$ . Dessa forma a técnica de irradiação por micro-ondas sob condições ácidas mostrou-se promissora na despolimerização de lignina e na obtenção de monofenóis através de quebras seletivas na cadeia propânica .

**Palavra-chave:** Dendê, lignina, despolimerização, micro-ondas, catálise ácida, monofenóis

## ABSTRACT

Palm oil is currently the most widely grown oilseed in the world, with the highest productivity of oil per planted hectare (3-6 ton oil / ha) and accounting for approximately 22% of world production of vegetable oils. In its extraction process several coproducts are produced. Some of them go directly to a specific market, while others still need to be submitted to evaluation processes to increase their market values . One of these coproducts is pressed fiber pith of palm oil, used primarily as fuel for heating boilers. However this fiber is an important source of lignocellulosic biomass, consisting of 30% lignin. Lignin is the second most abundant natural polymer in the planet and its polyphenolic structure gives it the potential to be used as a promising and economically viable source of aromatic compounds in the oil replacement, the main source of these compounds nowadays. The search for renewable sources of aromatic raw materials has been a major focus within the green chemistry. In this sense to add value and maximize the potential of that biomass, this paper obtained lignin from the fiber pith of palm oil through the pulping method acetosolv followed by extraction of fatty acids by washing with hexane. The obtained lignin was fully characterized physically and chemically and it showed high level of purity (90.28%), glass transition temperature of 133,79°C and initial degradation temperature around 350 ° C. The absorption bands in FTIR spectra were consistent with the proposed structure of lignin and the obtained signals in the NMR spectrum. The recovered lignin was heated by microwave irradiation under different temperature conditions, solvents and catalysts in order to evaluate the potential of the technique in acid-catalyzed depolymerization. For this we used ethylene glycol solution with 10% w/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or HCl (T = 120 ° C) and aqueous solutions with 10% w/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or HCl (T=100°C). The depolymerization products were extracted with ethyl acetate and characterized by the techniques of GC / MS and FTIR, showing yields between 3-15% and being formed predominantly of monophenols originating cleavages C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub>. Therefore the irradiation of microwave technique under acidic conditions has shown promise in the depolymerization of lignin and in the monophenols obtainment through selective breakages.

**Keywords:** Palm oil, lignina, depolymerization, microwave, acid catalysis, monophenols.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1:Componentes lignocelulósicos presentes nas fibras da prensagem do mesocarpo do dendê.....	14
Figura 2: Estrutura química da celulose .....	15
Figura 3: Representação da estrutura parcial da hemicelulose.....	16
Figura 4: Representação da estrutura da lignina, com destaque para as principais unidades fenilpropânicas.....	17
Figura 5:Os três principais monolignóis precursores da lignina e suas estruturas correspondentes no polímero de lignina.....	17
Figura 6: Principais tipos de ligações intersubunidades da estrutura da lignina .....	19
Figura 7: potenciais aplicações da lignina.....	23
Figura 8: Principais sítios reativos em um monômero da lignina .....	23
Figura 9: Principais processos de despolimerização da lignina .....	24
Figura 10: Mecanismo de quebra das ligações $\beta$ -aryl éter sob condições ácidas.....	25
Figura 11: Representação de uma clivagem $C\alpha$ - $C\beta$ , destacando apenas a formação dos monofenóis, .....	25
Figura 12: Fluxograma da extração e obtenção da lignina.....	31
Figura 13: (A) Lignina recuperada a partir do licor negro; (B) Lignina lavada com hexano. .	32
Figura 14: Curva de DSC da lignina lavada.....	39
Figura 15: Curvas TG e DTG para a lignina lavada.....	40
Figura 16: Espectro de RMN 2D HSQC da amostra de lignina.....	41
Figura 17: Espectro FTIR da lignina lavada.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Figura 18: Comparação entre os espectros FTIR da lignina lavada com a lignina obtida diretamente do licor negro.....	44
Figura 19: material lipídico retirado da lignina obtida do licor negro.....	45
Figura 20: Produtos da despolimerização da lignina.....	46
Figura 21: Principais produtos da despolimerização identificados e cromatogramas dos experimentos LD 1-4.....	48
Figura 22: Espectros FTIR dos experimentos LD 1-4.....	49

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Teor de umidade, cinzas, lignina solúvel e insolúvel .....	38
Tabela 2: Sinais de referência e sinais experimentais da lignina. ....	41
Tabela 3: Correlação estrutural das principais bandas de absorção no espectro FTIR da lignina lavada.....	43
Tabela 4: Rendimentos dos produtos de despolimerização.....	46
Tabela 5: Porcentagem dos produtos de despolimerização em cada experimento.....	47

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>14</b>
<b>2.1</b>	<b>Biorrefinaria e Biomassa .....</b>	<b>14</b>
<b>2.2</b>	<b>Biomassa Lignocelulósica .....</b>	<b>14</b>
<b>2.3</b>	<b>Celulose .....</b>	<b>15</b>
<b>2.4</b>	<b>Hemicelulose (polioses) .....</b>	<b>16</b>
<b>2.5</b>	<b>Lignina .....</b>	<b>16</b>
<b>2.5.1</b>	<i>Processos de extração da lignina.....</i>	<i>19</i>
<b>2.5.2</b>	<i>Métodos de caracterização da lignina .....</i>	<i>21</i>
<b>2.5.3</b>	<i>Aplicações da lignina .....</i>	<i>22</i>
<b>2.5.4</b>	<i>Reatividade da lignina.....</i>	<i>23</i>
<b>2.5.5</b>	<i>Despolimerização da lignina.....</i>	<i>24</i>
<b>2.5.6</b>	<i>Despolimerização química catalisada por ácido da lignina .....</i>	<i>25</i>
<b>2.6</b>	<b>Micro-ondas .....</b>	<b>26</b>
<b>2.7</b>	<b>Dendê.....</b>	<b>27</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>29</b>
<b>3.1</b>	<b>Objetivo geral .....</b>	<b>29</b>
<b>3.2</b>	<b>Objetivos específicos .....</b>	<b>29</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>30</b>
<b>4.1</b>	<b>Reagentes e soluções.....</b>	<b>30</b>
<b>4.2</b>	<b>Polpação acetosolv e obtenção da lignina .....</b>	<b>30</b>
<b>4.3</b>	<b>Remoção de ácidos graxos da lignina .....</b>	<b>31</b>
<b>4.4</b>	<b>Despolimerização da lignina .....</b>	<b>32</b>
<b>4.5</b>	<b>Caracterizações .....</b>	<b>33</b>
<b>4.5.1</b>	<i>Caracterização da lignina .....</i>	<i>33</i>
<b>4.5.2</b>	<i>Caracterização da lignina despolimerizada. ....</i>	<i>36</i>

<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>38</b>
<b>5.1</b>	<b>Lignina</b> .....	<b>38</b>
<b>5.1.1</b>	<i>Teores de umidade, cinzas e de lignina solúvel e insolúvel</i> .....	<b>38</b>
<b>5.1.2</b>	<i>Calorimetria diferencial exploratória (DSC)</i> .....	<b>38</b>
<b>5.1.3</b>	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i> .....	<b>39</b>
<b>5.1.4</b>	<i>Ressonância Magnética Nuclear</i> .....	<b>40</b>
<b>5.1.5</b>	<i>Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i> .	<b>42</b>
<b>5.1.6</b>	<i>Caracterização por CG/EM do material de lavagem da lignina</i> .....	<b>45</b>
<b>5.2</b>	<b>Despolimerização da lignina</b> .....	<b>46</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>51</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>52</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O aumento do consumo mundial de energia e recursos petrolíferos limitados combinados com preocupações econômicas, ambientais e sociais tem impulsionado a investigação sobre o desenvolvimento de novos processos para a produção de combustíveis renováveis e produtos químicos. (CHEN et al., 2015)

Esse crescente interesse sobre a química verde e sustentável tem também contribuído para chamar a atenção em relação ao aproveitamento da biomassa, com especial interesse sobre as matérias primas lignocelulósicas como um recurso promissor, renovável e vasto de produtos químicos, sem competição com as aplicações alimentícias, como é o caso para o amido e os óleos vegetais (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014). A utilização dessa biomassa na produção de bioetanol, biodiesel, biopolímeros dentre outras aplicações não alimentícias tem crescido significativamente nos últimos anos e contribuído para aumentar a sua gama de aplicações.

O dendê, mesmo sendo uma das plantas que apresenta melhor relação de produtividade de óleo por hectare, rende apenas 20% de óleo a partir do que é colhido. Dessa forma, há 80% de massa que deve ser melhor explorada, no sentido de agregar valor a resíduos subutilizados, ou mesmo descartados, no modelo atual de processamento. (MORAIS et al., 2013). As fibras do mesocarpo, que representam cerca de 12% do fruto, são um dos principais resíduos gerados no processamento do óleo de dendê e destacam-se por apresentarem uma elevada concentração de lignina (cerca de 30%) (SOUSA et al., 2010).

Depois da celulose, a lignina constitui a maior parte da biomassa, representando de 10-30% dos materiais lignocelulósicos em massa. É um dos principais componentes da parede celular secundária da maioria das plantas, estando presente também em algumas algas. (KAUR, 2014; WANG; TUCKER; JI, 2013). Estruturalmente, trata-se de um polímero extremamente complexo, construído principalmente a partir de três unidades de fenilpropanóides diferentes (guaiacil, siringil e p-hidroxifenil), sendo a principal fonte natural e renovável de aromáticos.

A despolimerização da lignina apresenta-se como um processo bastante promissor, cujo principal objetivo é converter o complexo composto em pequenas moléculas de combustíveis ou oligômeros para posterior aplicação, gerando dessa forma diversos produtos de valor agregado. A despolimerização oferece, por exemplo, rotas para a obtenção de cresóis, catecóis, resorcinois, quinonas, vanilina e guaiacol, cujas aplicações industriais ou

na produção de novos compostos são as mais variadas. (RAGAUSKUS, [s.d.]; WANG; TUCKER; JI, 2013)

Embora uma série de métodos que visam à conversão da lignina em moléculas menores tenham sido desenvolvidos e apresentados ao longo dos anos, estes processos continuam a serem inadequados para aplicações comerciais devido do seu elevado consumo de energia. Nesse contexto, reatores de micro-ondas têm sido investigados como um método alternativo para a conversão de biomassa. O aquecimento por micro-ondas reduz o tempo de aquecimento e aumenta a absorção de energia, melhorando significativamente a eficiência global do processo. (KIM; PARK, 2013)

No presente trabalho, lignina foi obtida a partir do licor negro advindo de polpação acetosolv de fibras do mesocarpo do dendê. Esta foi então posteriormente despolimerizada através de catálise ácida, utilizando-se a técnica de irradiação por micro-ondas. A lignina obtida, bem como os produtos da despolimerização foram adequadamente caracterizados estrutural e quimicamente.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Biorrefinaria e Biomassa

A biorrefinaria pode ser considerada um complexo que integra diferentes processos para produção de combustíveis, eletricidade, produtos químicos e outros produtos, fundamentados principalmente na utilização de matérias-primas renováveis (RABELO et al., 2011)

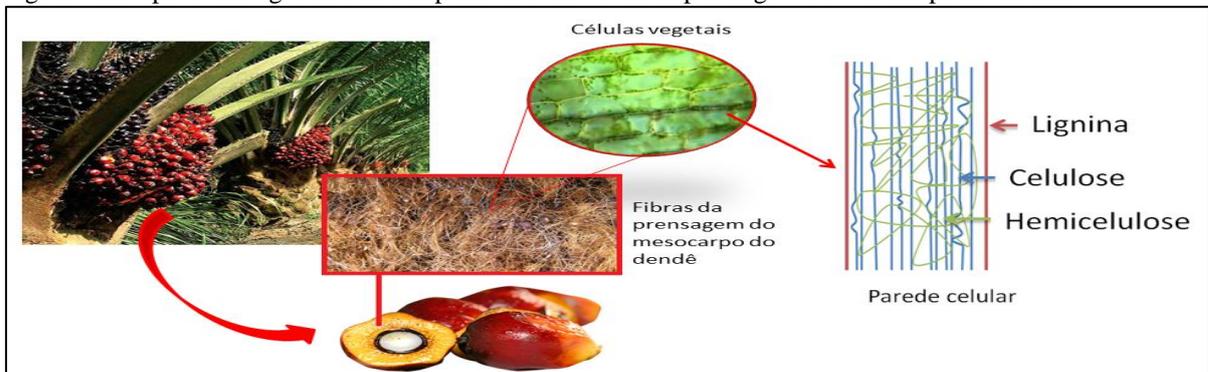
A biomassa constitui a matéria-prima da biorrefinaria, ou seja, recursos naturais que possuem uma forma de energia acumulada (bioenergia) que pode ser transformada em formas de energia mais convenientes, como por exemplo, os biocombustíveis, ou na obtenção de outros produtos de valor agregado. (BNDES, 2008)

Como exemplos de biomassas pode-se citar a cana-de-açúcar e a beterraba com elevadas quantidades de sacarose, o milho e o trigo com elevadas quantidades de amido e a fibra do mesocarpo do dendê, com grandes quantidades de material lignocelulósico em suas estruturas (DIAS et al., 2009).

### 2.2 Biomassa Lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica é essencialmente constituída por três componentes principais: celulose, hemicelulose e lignina. Esse material pode ser considerado como um composto constituído por microfibrilas celulósicas, as quais estão envoltas por uma matriz amorfa de hemicelulose e lignina, presentes na parede das células vegetais (Figura 1). (NOGUEIRA, 2016)

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



Fonte : adaptado de NOGUEIRA (2016)

As ligações que mantem coesos a lignina e os carboidratos são de natureza covalente, composta por ligações tipo éter benzílico, éster benzílico e fenil-glicosídicas (HARMSEN *et al.*, 2010).

A biomassa lignocelulósica pode ser originada de diversos setores da sociedade, como agrícola, industrial, domiciliar e florestal, que geralmente produzem alto teor de material lignocelulósico. (TOBERGTE; CURTIS, 2013)

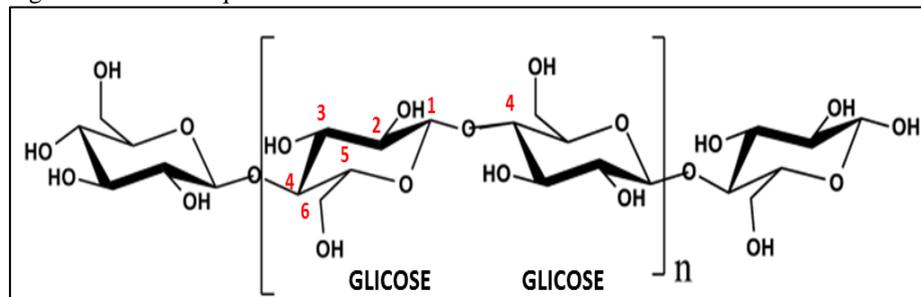
Novas oportunidades na produção de produtos químicos e materiais funcionalizados podem ser encontradas associadas ao uso dos carboidratos, proteínas e compostos fenólico constituintes da biomassa lignocelulósica. Em contraste com os recursos petroquímicos que precisam ser quebrados, decompostos e funcionalizados, a biomassa muitas vezes precisa ser apenas parcialmente desfuncionalizada. (GOSSELINK, 2011)

### 2.3 Celulose

A celulose é o composto orgânico mais abundante na natureza, representando de 40-50% da constituição química de quase todas as plantas, estando presente também em certas espécies de algas, animais marinhos (tunicatos) e fungos. Esse composto localiza-se principalmente na parede secundária das células vegetais e é o principal responsável pelas características estruturais das fibras vegetais. (KLOCK *et al.*, 2005).

Quimicamente, a celulose é caracterizada como um polímero linear de alto peso molecular, constituído exclusivamente por unidades de glicose,  $\beta$ -D-glicose, que se ligam entre si através dos carbonos 1-4 e contém três grupos hidroxila livres ligados aos carbonos 2, 3 e 6 (Figura 2), os quais são responsáveis pelas interações intermoleculares. (KLOCK *et al.*, 2005).

Figura 2: Estrutura química da celulose



Fonte : KLOCK (2005), adaptado pelo autor.

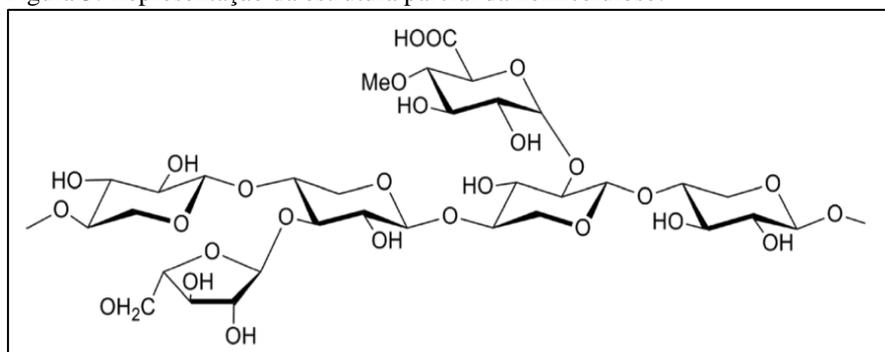
Os grupos hidroxila (OH) livres, ligados aos carbonos 2, 3 e 6, são responsáveis pelas características físicas e químicas da celulose. Em função do seu posicionamento no

monômero de glicose, esses grupos são capazes de formar dois tipos distintos de pontes de hidrogênio. Quando formadas entre grupos OH de unidades de glicose adjacentes pertencentes a mesma molécula de celulose, essas pontes de hidrogênio formam ligações intramoleculares, as quais são responsáveis pela rigidez das cadeias unitárias. Da mesma forma ocorrem ligações entre grupos OH de moléculas adjacentes de celulose, constituindo as chamadas ligações intermoleculares, responsáveis pela formação das estruturas supramoleculares, formando as microfibrilas celulósicas.

## 2.4 Hemicelulose (polioses)

Ao passo que a celulose, como substância química, contém exclusivamente a D-glucose como unidade fundamental, as polioses são polímeros, em cuja composição podem aparecer diversas unidades de açúcares diferentes (figura 3), tais como: xilose, arabinose, glucose, galactose, manose, e também, em menores quantidades, unidades de ácido D-glicurônico. (CHEN et al., 2014; KLOCK et al., 2005)

Figura 3: Representação da estrutura parcial da hemicelulose.



Fonte: KLOCK et al. (2005)

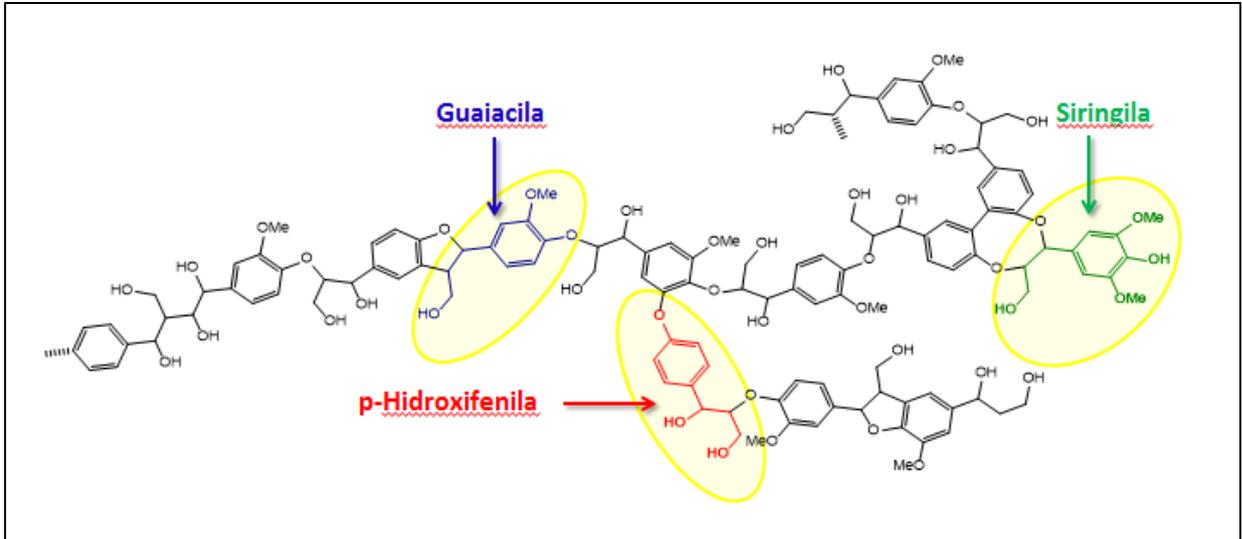
## 2.5 Lignina

A lignina constitui parte integrante da parede celular secundária da biomassa lignocelulósica, conferindo suporte estrutural, impermeabilização e resistência contra ataques microbiológicos e estresse oxidativo. Seu teor varia entre 15 e 40% em massa seca dependendo do tipo de biomassa. (BEHLING; VALANGE; CHATEL, 2016; PÉREZ et al., 2002).

Quimicamente a lignina pode ser classificada como um polifenol que exibe uma estrutura amorfa tridimensional complexa e ramificada, constituída por unidades

fenilpropânicas, que contêm grupos hidroxila e podem conter grupos metoxila como substituintes no grupo fenil (figura 4).

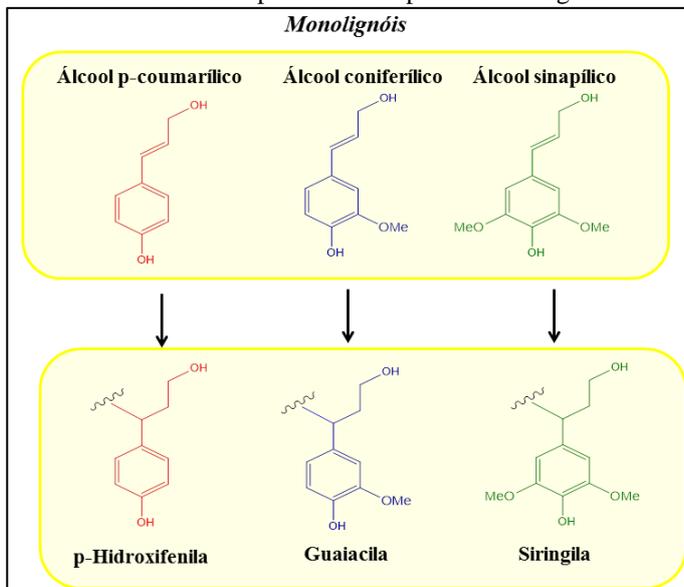
Figura 4: Representação da estrutura da lignina, com destaque para as principais unidades fenilpropânicas.



Fonte : O autor

A estrutura da lignina é resultante da polimerização enzimática desidrogenativa de três álcoois aromáticos (monolignóis): álcool sinapílico, álcool coniferílico e álcool p-cumarílico. As subestruturas fenólicas que se originam a partir desses monolignóis são chamadas p-hidroxifenila (H), guaiacila (G) e siringila (S) (Figura 5) (BEHLING; VALANGE; CHATEL, 2016; LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014).

Figura 5: Os três principais monolignóis precursores da lignina e suas estruturas correspondentes no polímero de lignina.



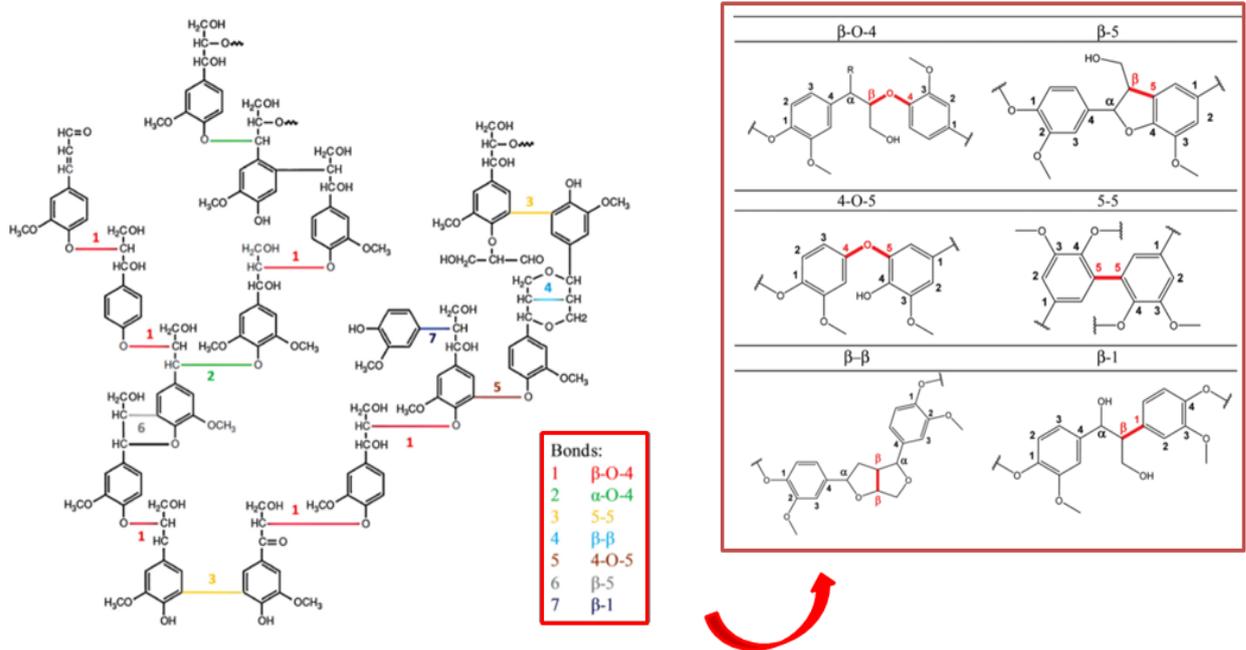
Fonte : LAURICHESSE; AVÉROUS (2014)

A relação entre essas unidades monoméricas na constituição da lignina varia de acordo com o tipo de planta e as espécies. As ligninas provenientes de madeiras moles (gimnospermas) são constituídas basicamente por unidades G, com traços de unidades H, ao passo que as ligninas advindas de madeiras duras (angiospermas) são constituídas por unidades G e S, com vestígios de unidades H. Ligninas provenientes de gramíneas (monocotiledôneas) possuem quantidades aproximadamente iguais de unidade G e S e quantidades maiores de unidades H do que as dicotiledôneas. Há, ainda, a presença de grupamentos funcionais na estrutura da lignina, como metoxila, hidroxila (fenólica e alifática) e carbonila que variam de acordo com o tipo de biomassa e a maneira como as unidades fenilpropânicas se encontram ligadas, o que altera a reatividade desse biopolímero em várias reações químicas (AZADI et al., 2013).

Cada tipo de lignina pode ser aplicada a um propósito industrial particular. Ligninas constituídas principalmente por unidades S e G, por exemplo, guardam certa similaridade estrutural com resinas do tipo fenol-formaldeído e têm sido investigadas no sentido da produção de novas matérias poliméricas (TEJADO et al., 2007). Ligninas com maiores quantidades de unidades H são potenciais fontes de compostos derivados do ácido p-hidroxibenzóico, os quais geralmente apresentam expressiva atividade antimicrobiana.

Os monômeros da lignina estão ligados entre si por um conjunto de ligações C-O e ligações C-C, que incluem ligações do tipo  $\beta$ -O-4, 5- $\beta$ ,  $\beta$ - $\beta$ , 4-S-5, 5-5 ou  $\beta$ -1 para formar uma complexa matriz (Figura 6). A ligação mais comum entre os monômeros é a ligação éter  $\beta$ -O-4, que representa, aproximadamente, 50% (para ligninas de madeiras macias) e 65% (para ligninas de madeiras duras) do total de todas as ligações inter-subunidades que formam a macromolécula. É essencial entender os detalhes das ligações presentes na estrutura macromolecular da lignina a fim de conceber estratégias para quebrar seletivamente essas ligações, obtendo-se dessa forma os produtos de interesse. (BEHLING; VALANGE; CHATEL, 2016; DUTTA; WU; SAHA, 2014).

Figura 6: Principais tipos de ligações intersubunidades da estrutura da lignina



Fonte : BEHLING; VALANGE; CHATEL, (2016) e LAURICHESSE; AVÉROUS, (2014), adaptado pelo autor

É notável o crescente número de estudos voltados aos processos de extração, modificações químicas e aplicações da lignina nos mais diversos setores. Tem sido relatado, por exemplo, o uso de lignina como ligante em sistemas de argamassas, sequestrante de metais em soluções e in vivo, aditivo biodegradável de plásticos, base para a formação de géis, copolímeros de poliuretano, dentro outras inúmeras aplicações (STEWART, 2008). Dessa forma, fica claro o papel da lignina como matéria-prima promissora e sustentável no desenvolvimento de novos produtos.

### 2.5.1 Processos de extração da lignina

As técnicas de extração da lignina podem ser denominadas de “polpação”, e, em geral, são realizadas de duas maneiras distintas. Em uma delas a lignina é solubilizada e posteriormente separada dos resíduos sólidos do material lignocelulósico. Na outra maneira, a lignina é obtida como resíduo sólido e os demais materiais são solubilizados. Os principais processos de polpação serão brevemente descritos a seguir.

O processo Kraft é o principal método de polpação utilizado atualmente e utiliza como agente deslignificante o chamado licor branco, uma mistura de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S) para deslignificar a biomassa em um reator. Nesse processo a lignina é parcialmente clivada e grupos tiol são introduzidos na posição  $\beta$  da cadeia lateral

propanóide, resultando em uma lignina solúvel. As fibras celulósicas são separadas em forma de polpa, branqueadas com  $\text{ClO}_2$ , prensadas e secas, sendo posteriormente utilizadas principalmente na indústria de papel (GOSSELINK, 2011).

A polpação sulfito utiliza dióxido de enxofre aquoso na presença de sódio, magnésio ou cálcio como contra-íon. A principal reação que ocorre nesse processo é a sulfonação da lignina por meio da introdução do ácido sulfônico na posição  $\alpha$  da cadeia lateral propanóide, que posteriormente conduz à hidrólise da lignina e sua solubilização. Esse método é extremamente flexível em termos de pH, podendo ser operado teoricamente em todas as faixas 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 na obtenção de lignina a partir de resíduos agrícolas, como o bagaço e a palha de algumas plantas. Devido ao baixo teor de lignina, apenas quantidades entre 10-15% de NaOH sobre a matéria prima original são necessários para promover a deslignificação. Tem sido demonstrado que para esse processo o uso de quantidades catalíticas de antraquinonas tem efeito marcante sobre a estabilização dos carboidratos e solubilização da lignina. A principal vantagem desse método é a obtenção de um material essencialmente livre de enxofre, embora a taxa de remoção de lignina seja significativamente menor que o processo Kraft (AZADI et al., 2013).

Os processos denominados organosolv se baseiam no uso de solventes orgânicos, em particular alcoóis (metanol e etanol), ácidos de baixo peso molecular (ácidos fórmico e acético) e misturas de solventes, como a água como agentes deslignificantes (AZADI et al., 2013). As principais vantagens associadas a esse método é que este permite a separação de celulose, hemicelulose e lignina em diferentes etapas, permitindo assim a valorização de todos os materiais lignocelulósicos além de gerar menos impacto ambiental, uma vez que não utiliza enxofre e nem as condições mais drásticas e energeticamente dispendiosas do processo Kraft (ZAKZESKI et al., 2010)

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).

Durante a polpação organosolv a lignina é dissolvida essencialmente pela clivagem catalisada por ácido das ligações  $\alpha$ -aryl éter e arilglicerol- $\beta$ -aryl éter na macromolécula de lignina, gerando fragmentos menores e de maior solubilidade. (XU et al., 2006)

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).

### 2.5.2 Métodos de caracterização da lignina

A caracterização da lignina apresenta-se como uma tarefa extremamente difícil devido à sua diversidade tanto em relação à fonte de onde é extraída quanto ao método de extração em si, que invariavelmente provoca modificações químicas na estrutura da lignina, tornando-a diferente da lignina *in situ*.

Conhecer os grupos funcionais presentes na lignina, tais como metoxilas, hidroxilas e carbonilas, bem como determinar os grupos siringila, guaiacila e p-hidroxifenila presentes na estrutura da macromolécula é fundamental para entender sua natureza e dessa forma conceber estratégias que visam sua utilização de forma direta ou através de modificações químicas.

O desenvolvimento de técnicas espectroscópicas, tais como a ressonância magnética nuclear (RMN) e a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), bem como análises térmicas, como a análise termogravimétrica (TGA) e a calorimetria diferencial exploratória (DSC), tem auxiliado significativamente na elucidação estrutural das ligninas (HEITNER, C.; DIMMEL, D. R.; SCHIMIDT, [s.d.]).

Já para se determinar o teor de lignina em um material lignocelulósico, o método Klason tem sido o mais utilizado. Nesse procedimento, os carboidratos presentes são solubilizados em uma solução de ácido sulfúrico 72% m/m e a solução resultante é posteriormente diluída para uma concentração de 3% m/m de ácido e mantida em refluxo para precipitar a lignina. Esta é então lavada, seca e pesada e o seu teor é obtido comparando-se a massa de lignina insolúvel obtida com a massa do material lignocelulósico de partida (SARAIVA MORAIS; DE FREITAS ROSA; MARCONCINI, 2010).

### 2.5.3 Aplicações da lignina

A lignina aparece no cenário atual como uma matéria-prima bastante versátil que encontra aplicações nos mais diversos campos (figura 7). As oportunidades e desafios da lignina na biorrefinaria foram amplamente descritos em um extenso trabalho de HOLLADAY et al., (2007). Esse trabalho demonstra de forma bastante completa a versatilidade da lignina para múltiplas aplicações. Potenciais usos da lignina podem ser classificados em diferentes grupos como listado abaixo:

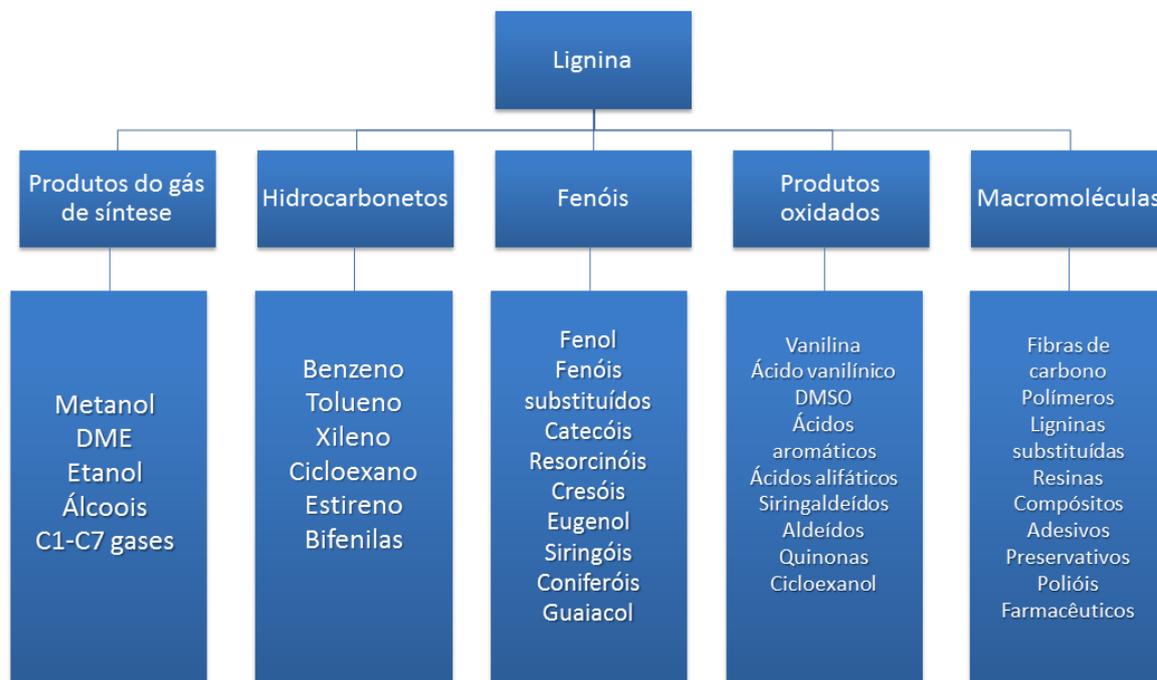
1. Biocombustíveis e gás de síntese
2. Macromoléculas
3. Compostos aromáticos e química fina

No primeiro grupo a lignina é usada como fonte de carbono para a produção de energia ou é convertida em carreadores de energia, como o gás de síntese. Essa aplicação gera especial interesse uma vez que fornece uma alternativa aos combustíveis de origem fóssil (GOSSELINK, 2011).

No segundo grupo a lignina ou macromoléculas advindas da lignina são utilizadas como adesivos para madeira, fibras de carbono e polímeros, como as espumas de poliuretano. 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 (GHAFAR; FAN, 2014; STEWART, 2008), por um produto menos prejudicial ao meio ambiente. Para esse propósito, ligninas organosolv, soda e sulfonatadas têm sido utilizadas (GHAFAR; FAN, 2014).

O terceiro grupo é composto pelos produtos da despolimerização da lignina, sem sacrificar os anéis aromáticos, para a produção de blocos construtores de polímeros, monômeros aromáticos como benzeno, tolueno e xileno (BTX), fenol, vanilina e diversos outros produtos de valor agregado que poderão ser utilizados na síntese de novos materiais (GOSSELINK, 2011)

Figura 7: potenciais aplicações da lignina

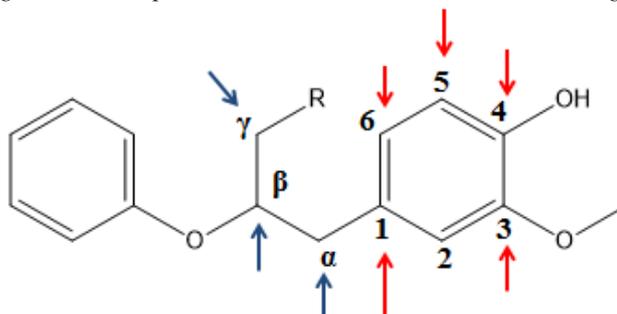


Fonte: HOLLADAY et al., (2007), adaptado pelo autor

### 2.5.4 Reatividade da lignina

As unidades monoméricas da lignina apresentam uma série de possíveis sítios reativos, tanto na cadeia lateral das unidades fenilpropânicas, quanto nos próprios anéis aromáticos (Figura 8). Estes sítios podem sofrer uma série de diferentes reações dependendo das condições experimentais nos processos de extração de lignina (deslignificação), despolimerização ou modificações químicas, abrindo oportunidades para sua utilização em síntese orgânica e química fina (NOGUEIRA, 2016).

Figura 8: Principais sítios reativos em um monômero da lignina



Fonte: DUTTA, WU, SAHA (2014), adaptado pelo autor

### 2.5.5 Despolimerização da lignina

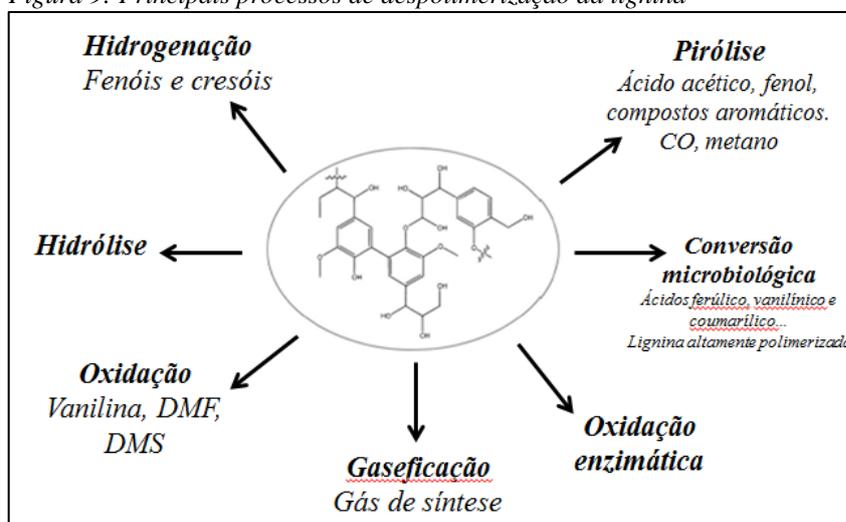
Diferentes métodos de despolimerização da lignina vêm sendo desenvolvidos e aperfeiçoados ao longo dos últimos anos com dois objetivos principais: (i) elucidação da composição e estrutura da lignina e (ii) a produção de uma ampla gama de produtos químicos de valor agregado, tais como vanilina, compostos aromáticos simples e hidroxilados, quininas, aldeídos e ácidos alifáticos, de forma verde e sustentável (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014).

A obtenção de compostos aromáticos por esse método desperta especial interesse, uma vez que a principal fonte natural desses compostos é o petróleo, um recurso poluente e cada vez mais escasso. Dessa forma, a despolimerização da lignina representa uma alternativa promissora à obtenção desses compostos.

As ligações mais facilmente hidrolisáveis da lignina são as do tipo éter e éster, podendo ser degradadas a partir de processos biológicos com microorganismos, por ação de luz ultra-violeta (UV) , por processos térmicos (altas temperaturas) e também por vias químicas em diferentes condições (GOSSELINK, 2011), gerando uma série de compostos diferentes (figura 9).

A despolimerização química da lignina, catalisada por ácidos, método utilizado nesse trabalho, é melhor discutida a seguir.

Figura 9: Principais processos de despolimerização da lignina



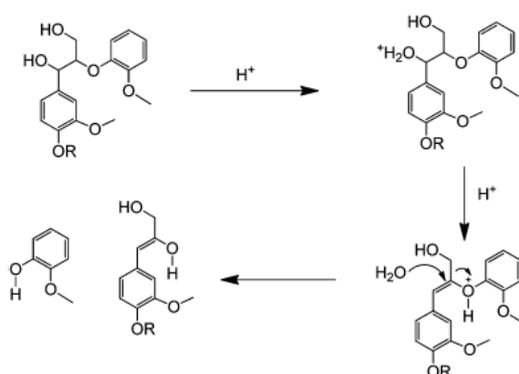
Fonte: LAURICHESSE; AVÉROUS, (2014), adaptado pelo autor

### 2.5.6 Despolimerização química da lignina

A despolimerização da lignina sob condições ácidas tem sido reportada utilizando-se diferentes ácidos em quantidades catalíticas, tais como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  e ácidos fracos como ácido acético e ácido fórmico.

A observação dos produtos formados por esse método de despolimerização sugere que as principais reações que ocorrem são clivagens de ligações  $\beta$ -aril éter. As ligações aril-éter, por apresentarem baixa energia de ligação, podem ser diretamente quebradas (Figura 10) ou formar carbocátions benzílicos estabilizados por ressonância, os quais sofrem em seguida reações de substituição nucleofílica com os grupos hidroxila de álcool para liberar compostos monofenólicos (GIERER, 1985; OUYANG et al., 2015)

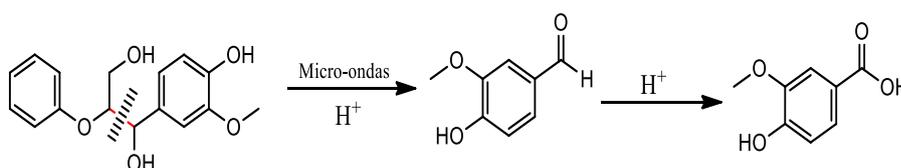
Figura 10: Mecanismo de quebra das ligações  $\beta$ -aril éter sob condições ácidas



Fonte :Adaptado de XU et al.(2014)

Estudos recentes de despolimerização catalisada por ácidos assistida por micro-ondas tem demonstrado porém que sob essas condições ocorrem preferencialmente clivagens de ligações C-C na cadeia propânica (OUYANG et al., 2015).

Figura 11: Representação de uma clivagem  $\text{C}\alpha\text{-C}\beta$ , destacando apenas a formação dos monofenóis,



Fonte: O autor

## 2.6 Micro-ondas

As microondas são radiação eletromagnética não ionizante, que possuem uma frequência que vai de 300 a 300.000 MHz e que corresponde a comprimentos de onda de 1 mm a 1 m. A região de microondas situa-se entre a região de infravermelho e ondas de rádio no espectro eletromagnético (SANSEVERINO, 2002)

O aquecimento promovido pela irradiação de micro-ondas pode ser obtido basicamente por dois mecanismos: polarização dipolar e condução iônica. Desta maneira, quando uma reação é irradiada com micro-ondas, os dipolos ou íons presentes na mistura reacional alinham-se ao campo elétrico aplicado. Como o campo elétrico oscila, os dipolos ou íons tendem a se realinhar ao campo elétrico oscilante e neste processo perdem energia sob a forma de calor, devido aos choques moleculares e perdas dielétricas (DE SOUZA; DE; MIRANDA, 2011).

No que diz respeito à energia associada a essa onda eletromagnética, as micro-ondas possuem energia associada muito baixa, diferentemente do observado para a radiação ultravioleta

A utilização da irradiação de micro-ondas em lugar do aquecimento convencional nas reações orgânicas leva, na maioria dos casos, a uma diminuição dos tempos de reação e redução de produtos indesejáveis. Estes efeitos podem ser racionalizados através de três diferentes propostas: efeitos térmicos; efeitos específicos de micro-ondas e efeitos não térmicos de micro-ondas.

Os efeitos térmicos podem ser entendidos como consequência direta das altas temperaturas reacionais, que podem ser obtidas quando reagentes e solventes polares são irradiados com micro-ondas. A diminuição dos tempos de reação em temperaturas elevadas pode ser evidenciada pela aplicação da Lei de Arrhenius [ $k=A \exp(-E_a /RT)$ ]. Os efeitos específicos de micro-ondas podem ser conceituados como todos aqueles efeitos térmicos que não podem ser reproduzidos pelo aquecimento convencional. Neste contexto se encontram o superaquecimento de solventes à pressão atmosférica, o aquecimento seletivo de reagentes e a formação de hot spots (pontos isolados de alta temperatura no meio reacional). É importante ressaltar que apesar destes efeitos serem produzidos exclusivamente na presença da irradiação de micro-ondas, seus resultados observados são função do aumento da temperatura reacional.

Os efeitos não térmicos de micro-ondas correspondem a todos aqueles efeitos que não podem ser explicados como térmicos ou específicos de micro-ondas. A racionalização destes efeitos não térmicos é feita basicamente através de duas abordagens: pelo aumento do fator pré-exponencial  $A$  da equação de Arrhenius e pela diminuição do  $\Delta G$  de ativação do estado de transição. O primeiro baseia-se no aumento da probabilidade de choques intermoleculares devido às sucessivas mudanças de orientação das moléculas polares, em função da oscilação do campo elétrico. O segundo sugere que mecanismos polares com formação de espécies carregadas no estado de transição deverão ser favorecidos pela irradiação de micro-ondas, devido à interação com o campo elétrico gerado.

Reatores de micro-ondas têm sido investigados como um método alternativo para a despolimerização da lignina, uma vez que aquecimento por micro-ondas reduz o tempo de aquecimento e aumenta a absorção de energia, melhorando significativamente a eficiência global do processo. (KIM; PARK, 2013)

## 2.7 Dendê

O dendê (*Elaeis guineensis*) é a principal oleaginosa cultivada atualmente no mundo. Estima-se que a área plantada em 2010, em 44 países, tenha sido de mais de 15 milhões de hectares, gerando uma produção de mais de 217 milhões de toneladas de frutos. A produção de óleos do dendê (óleo de palma e óleo de palmiste) correspondeu a 22,6% da produção mundial de óleo vegetal total (MORAIS et al., 2013).

O dendê (palma africana) se destaca pelo elevado valor comercial para o setor de alimentos, visto que o óleo obtido é livre de gorduras ‘trans’ e, portanto, ideal para a produção de biscoitos, margarinas, óleo de cozinha, cremes vegetais etc. O óleo de palma possui também grande valor para a indústria química (ex.: produção de detergentes) e de cosméticos, em virtude da existência de carotenóides (beta-caroteno) em sua composição e por possuir quantidades significativas de antioxidantes. A planta tem sido apontada também como principal alternativa para aumentar a participação da região Norte do país no Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel, bem como para diversificar as matérias-primas para esse biocombustível, constituindo uma alternativa ao uso do óleo de soja. A alta produtividade da espécie é outra vantagem comparativa. Após 7 a 8 anos de cultivo, a produtividade pode chegar a 25 toneladas de cachos de frutos frescos (cff) por hectare, o equivalente a 5 toneladas de óleo por hectare plantado. (SANTOS, 2008)

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 prensagem 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).

Nesse contexto, os produtos lignocelulósicos oriundos da cadeia produtiva do dendê apresentam-se como matérias primas promissoras para serem estudadas através de processos químicos e físicos a fim de aplica-los em novos produtos e tecnologias.

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo geral**

O objetivo geral desse trabalho foi avaliar a técnica de irradiação por micro-ondas como método para promover a despolimerização da lignina obtida a partir da fibra prensada do mesocarpo do dendê.

#### **3.2 Objetivos específicos**

Obter lignina a partir da fibra prensada do mesocarpo do dendê através de polpação acetosolv.

Definir um método adequado para a remoção dos ácidos graxos da lignina acetosolv através da lavagem com mistura de hexano/acetona.

Caracterizar a lignina obtida através das técnicas de RMN, FTIR, TG e DSC além de determinar o teor de lignina Klason, teor de cinzas e teor de umidade.

Obter produtos solúveis em solventes orgânicos oriundos da despolimerização catalisada por ácido da lignina em reator de micro-ondas e determinar seus rendimentos.

Caracterizar os produtos resultantes da despolimerização através da técnica de GC/EM e FTIR.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Reagentes e soluções

Para o processo de polpação acetosolv a água usada em todas as soluções foi purificada a partir de um sistema de osmose reversa. Os reagentes utilizados foram da marca Vetec, de grau analítico. A solução acetosolv foi preparada pela mistura de 88,00 mL de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (99,7%) com 1,34 mL de uma solução de  $\text{HCl}$  (37%,  $d = 1,19 \text{ g mL}^{-1}$ ) e 6,22 mL de água destilada.

O processo de remoção dos ácidos graxos foi feito utilizando-se hexano-n P.A da marca Synth.

Para o processo de despolimerização utilizaram-se como solventes água purificada a partir de um sistema de osmose reversa e etileno glicol da marca Riedel-de Haën (99%). Os ácidos utilizados como catalisadores foram  $\text{H}_2\text{SO}_4$  da marca Qhemis (95,0 a 98,0%) e  $\text{HCl}$  da marca Dinâmica (36,5 – 38,9%,  $d = 1,181 \text{ g mL}^{-1}$ ).

### 4.2 Polpação acetosolv e obtenção da lignina

As fibras da prensagem do mesocarpo do dendê (FPMD) utilizadas na obtenção da lignina foram fornecidas por uma usina de extração de biodiesel em Tailândia, no Pará, contactada pela Embrapa Amazônia Oriental. As mesmas já haviam passado por um processo de extração do óleo.

Utilizou-se o método acetosolv para a extração da lignina, seguindo o procedimento geral descrito por NOGUEIRA (2016). Conforme descrito anteriormente, esse método de polpação 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 ( $< 500 \mu\text{m}$ ) 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)

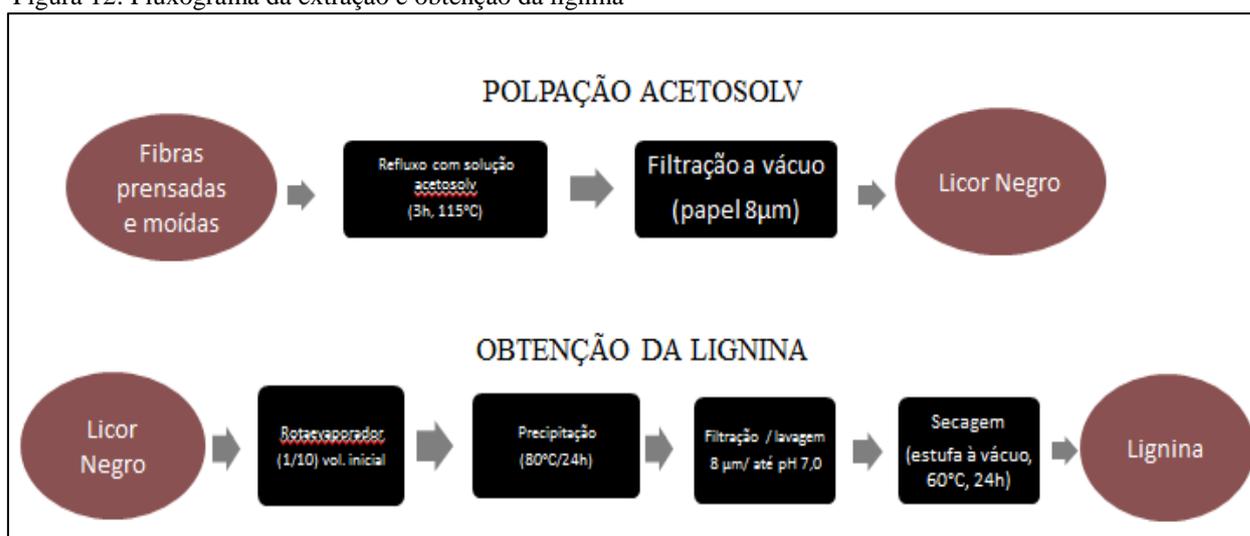
O sistema permaneceu em refluxo em balão de fundo chato, à pressão atmosférica e à temperatura de  $115^\circ\text{C}$ , por 3 h. A polpa resultante foi filtrada em papel de filtro (diâmetro de poros de  $28\mu\text{m}$ ), obtendo-se as fibras celulósicas e o licor negro ácido contendo a lignina.

O licor negro obtido do processo de deslignificação foi então concentrado, 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 concentrada 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 a lignina.

Todos os equipamentos utilizados no processo encontram-se situados nas dependências do Laboratório de Tecnologia da Biomassa (LTB) da Embrapa Agroindústria Tropical.

O procedimento geral para a extração e obtenção da lignina encontra-se descrito de forma resumida no fluxograma apresentado na figura 12:

Figura 12: Fluxograma da extração e obtenção da lignina



Fonte: O autor

### 4.3 Remoção de ácidos graxos da lignina

A caracterização por FTIR e RMN da lignina obtida através do processo descrito anteriormente demonstrou que a mesma continha ainda quantidade significativa de ácidos graxos do óleo de dendê, como será melhor demonstrado posteriormente na seção de “Resultados e discussão” desse trabalho. Dessa forma, houve necessidade de se lavar a lignina com hexano para a retirada desses ácidos graxos.

Para tal, 10,0g de lignina foram lavados com 700 mL de uma mistura 7:3 de hexano e acetona a 69°C, sob refluxo e agitação magnética vigorosa durante 3 horas. O material sólido resultante foi filtrado à vácuo e seco ao ar durante 24h, obtendo-se dessa forma a lignina lavada (figura 13). O sobrenadante foi guardado para posterior análise por CG/EM a fim de se confirmar que realmente se tratava de material originário do óleo de dendê.

Figura 13: (A) Lignina recuperada a partir do licor negro; (B) Lignina lavada com hexano.



Fonte: O autor

#### 4.4 Despolimerização da lignina (LD)

As condições escolhidas para a despolimerização da lignina (LD) tiveram por base o processo descrito por OUYANG et al. (2015). Para tal, 1g de lignina lavada foi misturada a 20 mL de solução de etileno glicol (10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou HCl,; m/v) ou solução aquosa (10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou HCl,; m/v) em um balão de fundo redondo de 100 mL, agitada magneticamente durante 5 min. e ultrassonicada durante 20 min. à 45°C para melhor dispersão do material no solvente.

O reator de micro-ondas utilizado nesse estudo era da marca MILESTONE (ITALIA), modelo STARTSYNTH. A reação de despolimerização se procedeu em temperatura de 100°C (soluções aquosas) ou 120°C (soluções de etileno glicol), durante 60 min sob radiação de micro-ondas com potência média em torno de 100W.

Terminada a reação, o balão de reação foi imerso em banho de gelo durante 10 min. O material sólido residual foi separado através de filtração comum e o filtrado recolhido. Os produtos resultantes da despolimerização foram extraídos em funil de decantação com 100 mL de mistura de água/etanol (4:1) e 300 mL de acetato de etila. A fase orgânica foi recolhida e o solvente foi retirado através de evaporação rotativa sob baixa pressão.

O material sólido residual da filtração também foi lavado 3 vezes com 100 mL de acetato de etila a fim de se obter o máximo de produtos de despolimerização.

O rendimento de produtos da despolimerização (RPD%) foi calculado através da seguinte equação:

$$\frac{\text{MPD}}{\text{ML}} \times 100\% = \text{RPD}\% \quad (1)$$

em que MPD é a massa dos produtos obtidos da despolimerização e ML é a massa inicial de lignina

## 4.5 Caracterizações

### 4.5.1 Caracterização da lignina

#### 4.5.1.1 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 triplicata e o teor de umidade (TU %) na amostra foi calculado através da Equação 1.

$$\frac{\text{MA}-\text{MAS}}{\text{MA}} \times 100\% = \text{TU}\% \quad (2)$$

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

#### 4.5.1.2 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. Os cadinhos foram então resfriados até temperatura ambiente, em dessecador a vácuo, e pesados. Adicionou-se 1,0 g da amostra de lignina (Lig. 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%).

$$\frac{MCC-MC}{MAS} \times 100\% = TC\% \quad (3)$$

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

#### 4.5.1.3 Determinação do teor de lignina Klason

Esta metodologia foi utilizada para determinação da pureza da lignina (Lig. 1), para tal utilizou-se a norma TAPPI T222 om<sup>-1</sup>, 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:

$$\left( \frac{MFL-MF}{MA} \times 100\% \right) - TC\% = TLI\% \quad (4)$$

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% :

$$\left(\frac{\text{MLS}}{\text{MA}}\right) \times 100\% = \text{TLS\%} \quad (5)$$

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

$$\text{CLS} = \frac{4,53 \times \text{Abs}_{215} - \text{Abs}_{280}}{300} \quad (6)$$

Para os cálculos de MLS, considerou-se a diluição inicial de 323 mL, utilizada na metodologia de extração, e uma segunda diluição de 1:5 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.

#### **4.5.1.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

Para a análise de DSC, realizou-se uma varredura de 30 a 400 °C, numa taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> e vazão de gás nitrogênio de 50,0 mL min<sup>-1</sup>, utilizando-se um equipamento da marca METTLER-TOLEDO, modelo DSC823, em um cadinho de platina, utilizando 5,0 mg de amostra.

#### **4.5.1.5 Análise termogravimétrica (TGA)**

Para a análise de TGA, realizou-se uma varredura de 30 a 900 °C, numa taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> e vazão de gás nitrogênio de 50,0 mL min<sup>-1</sup>, utilizando-se um equipamento da marca METTLER-TOLEDO, modelo TGA/SDTA 851. A massa de amostra utilizada nas análises de TGA foi de 5 mg.

#### ***4.5.1.6 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourrier (FTIR)***

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos a partir do espectrofotômetro da marca PERKIN ELMER, modelo FT-IR/NIR FRONTIER, com varredura na região de 550 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  no modo de ATR. A amostra em pó foi adicionada ao suporte do equipamento onde foi prensada e analisada em seguida.

#### ***4.5.1.7 Ressonância magnética Nuclear (RMN)***

A determinação das unidades constituintes da lignina foi realizada por ressonância magnética nuclear (RMN-1H). Os espectros de RMN foram obtidos em um equipamento BRUKER AVANCE DPX (300 MHz para  $^1\text{H}$  e 75 MHz para o  $^{13}\text{C}$ ) 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 20 min.

### ***4.5.2 Caracterização da lignina despolimerizada.***

#### ***4.5.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourrier. (FTIR)***

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos a partir do espectrofotômetro da marca PERKIN ELMER, modelo FT-IR/NIR FRONTIER, com varredura na região de 550 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  no modo de ATR. As amostras foram adicionadas ao suporte do equipamento onde foram prensadas e analisadas em seguida.

#### ***4.5.2.2 Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa. (CG/EM)***

A análise qualitativa dos produtos obtidos da despolimerização foi realizada utilizando-se um sistema CG-EM da marca Shimadzu, modelo CG/EM QP-2010 Ultra, e uma coluna DB-5. O sistema foi operado utilizando-se o modo de programação de temperatura. A temperatura inicial da coluna de 100°C foi mantida durante 5 min e em seguida foi aumentada linearmente até 300°C, a uma taxa de 20°C por minuto. O detector foi mantido a 260°C e a porta do injetor a 250°C. O modo de ionização utilizado no EM foi impacto de elétrons.

A identificação dos produtos foi realizada através dos seus espectros de massa utilizando-se a biblioteca NIST do equipamento.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Lignina

#### 5.1.1 Teores de umidade, cinzas e de lignina solúvel e insolúvel

Os valores para o teor de umidade, teor de cinzas, teor de lignina insolúvel e teor de lignina solúvel para a amostra de lignina encontram-se na tabela 1, listada a baixo:

Tabela 1: Teor de umidade, cinzas, lignina solúvel e insolúvel

Replicata	Umidade (%)	Cinzas (%)	Lignina insolúvel (%)	Lignina solúvel (%)
1	3,03	0,26	93,01	1,29
2	2,90	0,24	90,28	1,20
3	2,78	0,24	89,48	1,32
<b>Média e desvio padrão</b>	<b>2,9 ± 0,1</b>	<b>0,2 ± 0,01</b>	<b>90,2 ± 1,8</b>	<b>1,2 ± 0,06</b>

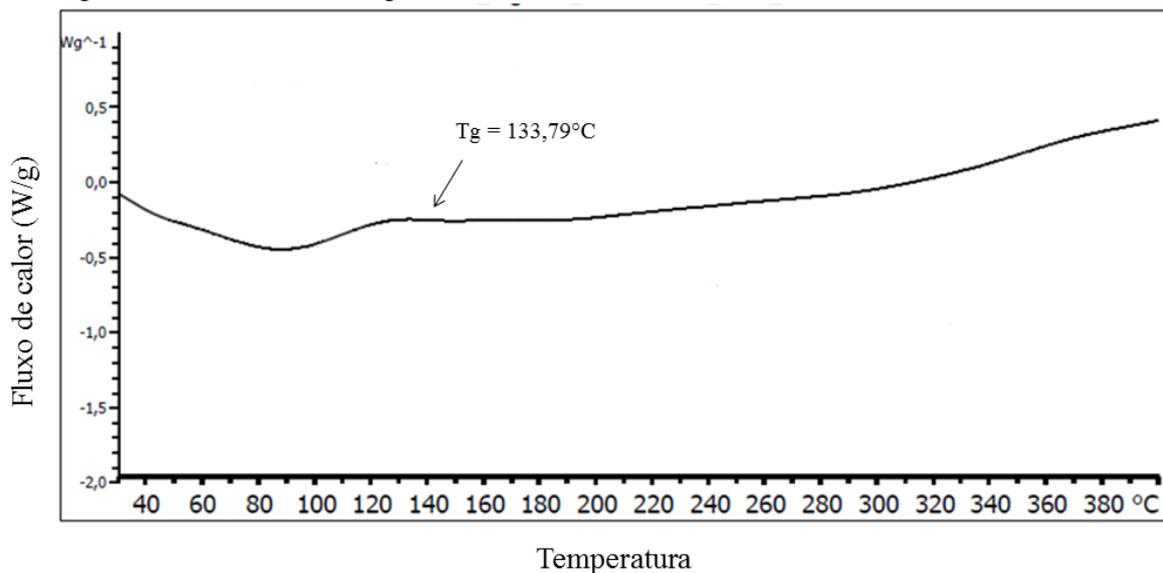
Fonte: O autor

Tais valores se aproximam dos valores encontrados na literatura para ligninas obtidas sob condições semelhantes de extração (GARCÍA et al., 2012) ou obtidas a partir do dendê (MOHTAR et al., 2015).

#### 5.1.2 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

A análise por DSC permitiu a determinação da temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) da lignina lavada com hexano como sendo de 133,79°C (figura 14). A transição vítrea é característica de materiais amorfos e é definida como a passagem do estado vítreo, onde as cadeias moleculares se encontram em um estado desordenado e rígido, para o estado elastomérico, onde as cadeias moleculares passam a ter maior mobilidade (SOUZA; SILVA; AMARAL, 2004).

Figura 14: Curva de DSC da lignina lavada



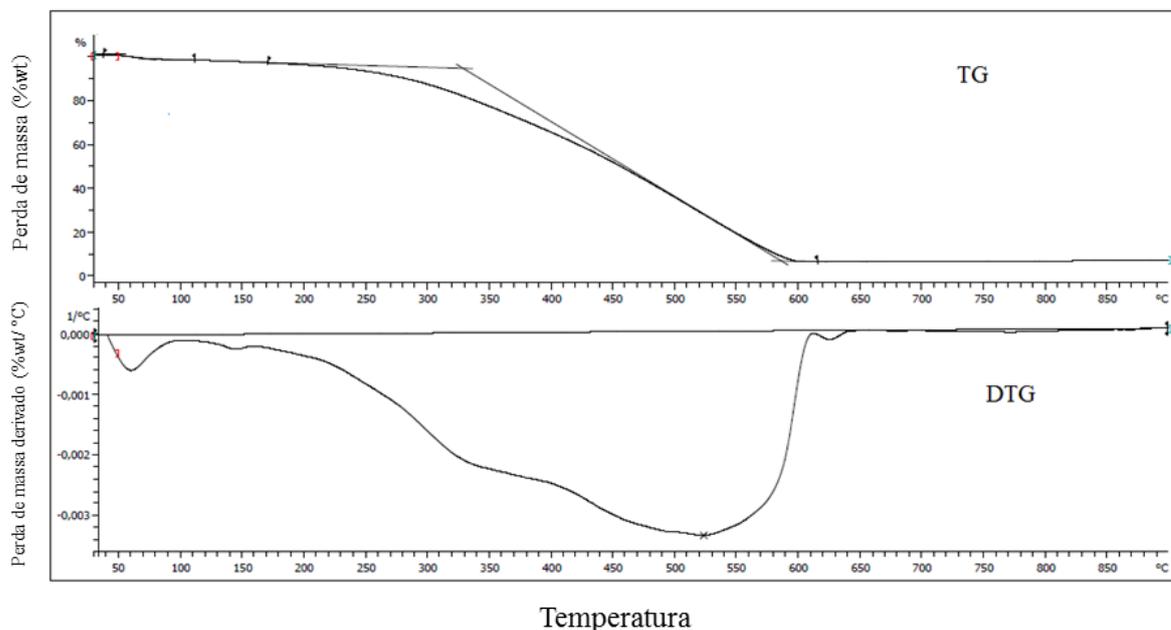
Fonte: O autor

A literatura reporta que a  $T_g$  de ligninas usualmente varia entre 80-180°C dependendo de uma série de fatores, como a origem e as condições ou metodologias aplicadas durante o processo de extração (GARCÍA et al., 2012; TEJADO et al., 2007). Dessa forma, tem-se que o valor de  $T_g$  encontrado para a lignina lavada com hexano corrobora com a literatura.

### 5.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

No termograma da amostra de lignina lavada (Figura 15) são observados 3 eventos principais de perda de massa: um primeiro que começa em torno de 45°C e termina por volta de 70°C (com aproximadamente uma perda de 1,87% em massa); um segundo evento muito pequeno por volta de 140-160°C (não quantificado) e um grande evento que tem início por volta de 220°C e termina por volta de 600°C (com uma perda de massa de aproximadamente 87,22%). Dentro desse segundo evento de perda de massa é possível se distinguir 2 “sub-eventos”: um primeiro que ocorre entre 218-370°C (aproximadamente 67,22% de perda de massa) e um segundo que ocorre até aproximadamente 600°C (20% de perda de massa).

Figura 15: Curvas TG e DTG para a lignina lavada



Fonte: O autor

Tais dados corroboram com a literatura, uma vez que para a lignina são descritos normalmente três eventos de perda de massa em análises TGA. O primeiro evento, que ocorre normalmente entre 30-120°C é atribuído à perda de umidade e compostos voláteis. O segundo evento, que ocorre normalmente entre 180-350°C é atribuído a degradação dos carboidratos associados as amostras de lignina, os quais são convertidos em gases voláteis como CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. O terceiro evento, geralmente observado entre 350-700°C é atribuído a degradação da própria lignina, com a liberação de compostos fenólicos, aldeídos, álcoois e ácidos carboxílicos. Os “subeventos” podem ser entendidos como duas etapas dessa degradação: no primeiro evento ocorre a quebra das ligações inter-subunidades liberando monômeros e derivados do fenol na fase vapor e no segundo evento ocorre a quebra dos anéis aromáticos (MOHTAR et al., 2015; WATKINS et al., 2015)

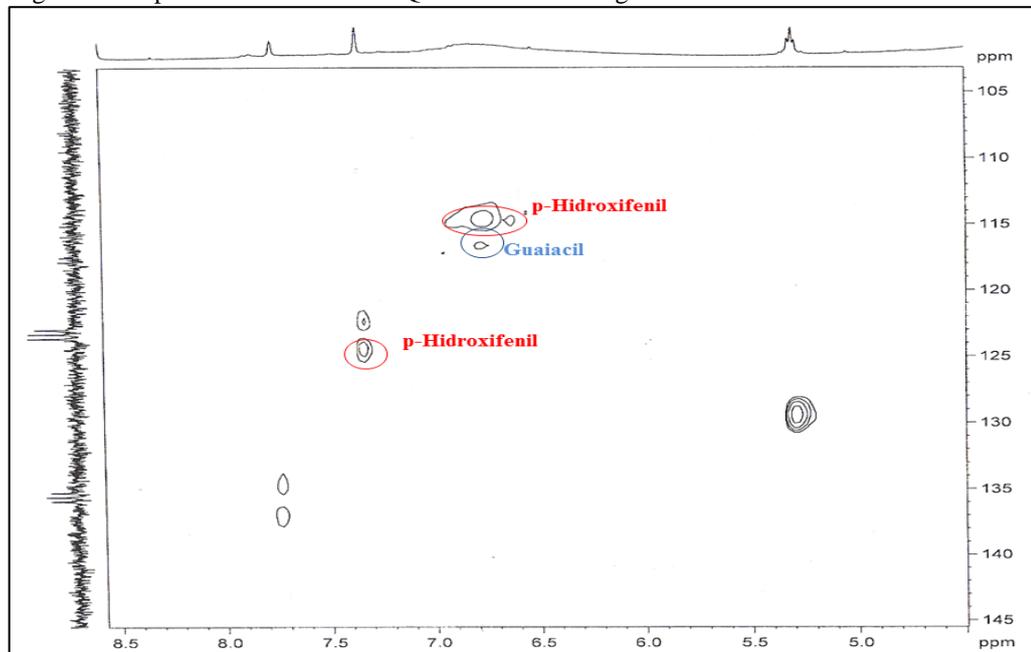
#### 5.1.4 Ressonância Magnética Nuclear

A ressonância magnética nuclear é uma ferramenta apropriada para a elucidação estrutural da lignina, refletindo alta precisão na determinação de estruturas químicas, funcionalidades, na natureza das ligações químicas e no ambiente da macro-molécula (OLIVEIRA, 2015).

Através do espectro HSQC da amostra de lignina (Figura 16), foram determinadas as presenças de grupos guaiacila e p-hidroxifenila, bem como de piridina utilizada no preparo da

amostra de lignina. Demais grupos talvez não tenham sido observados devido ao tempo de pulsação insuficiente empregado na obtenção do espectro.

Figura 16: Espectro de RMN 2D HSQC da amostra de lignina



Fonte: O autor

A correlação entre sinais de referência (FERNANDÉZ-COSTAS et al., 2014; OLIVEIRA, 2015) e os sinais encontrados no espectro da lignina está listada na tabela 2.

Tabela 2: Sinais de referência e sinais experimentais da lignina.

	Sinais de referência $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ Teórico	Sinais experimentais
<b><i>p</i>-hidroxifenila</b>	116,1/6,95	114,5/6,8
	128,7/7,22	124/7,7
<b>Guaiacila</b>	115,8/6,69	116,5/6,8

Fonte: O autor

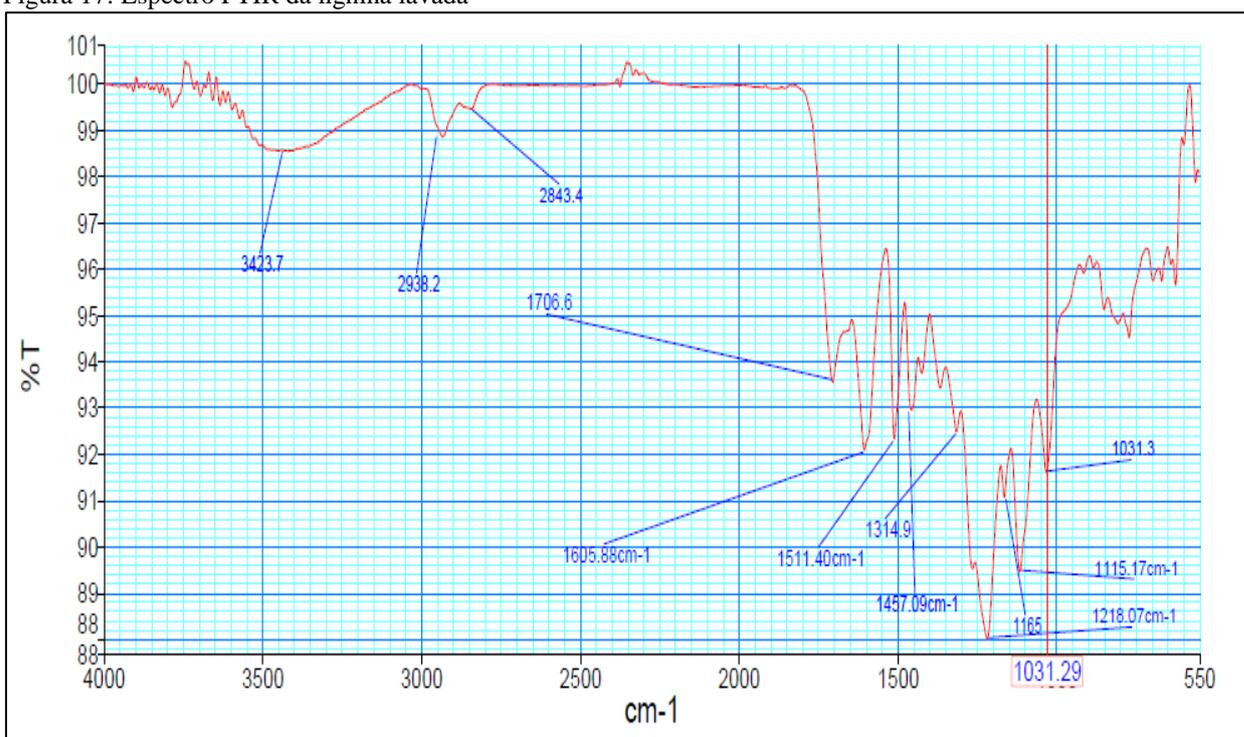
Embora não tenha sido possível determinar a relação percentual entre esses grupos, através da observação do espectro é possível notar a predominância de grupos *p*-hidroxifenila na composição da lignina extraída a partir da fibra prensada do mesocarpo do dendê, corroborando com os resultados obtidos por NOGUEIRA (2016).

Tal resultado mostra-se relevante uma vez que esse perfil estrutural, composto predominantemente por unidades de p-hidroxifenil, não é usual nas ligninas provenientes de outras fontes reportadas na literatura, representando uma peculiaridade da lignina obtida a partir da fibra do mesocarpo do dendê. Soma-se a isso o fato de que uma lignina composta predominantemente por apenas um tipo de unidade monomérica possibilita a obtenção mais seletiva de compostos advindos dela.

### 5.1.5 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Através da análise de FTIR foi possível se observar características estruturais da lignina. A figura 17 mostra o espectro FTIR da lignina lavada com hexano e a tabela 3 faz a correlação estrutural das principais bandas de absorção observadas.

Figura 17: Espectro FTIR da lignina lavada



Fonte: O autor

Tabela 3: Correlação estrutural das principais bandas de absorção no espectro FTIR da lignina lavada

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Correlação estrutural
3423	$\nu_{\text{O-H}}$ de unidades fenólicas e alifáticas
2938,2843	$\nu_{\text{C-H}}$ simétricos e assimétricos de metila, metileno e metoxila
1706	$\nu_{\text{C=O}}$ de carboxila conjugada
1605 e 1511	Bandas esqueléticas de anel aromático sobrepostas ao $\delta_{\text{C-H}}$ assimétrico
1457	$\delta_{\text{C-H}}$ assimétrica de metila e metileno
1314	Vibrações de anel siringil com $\nu_{\text{C-O}}$
1218	$\nu_{\text{C-O}}$ fenólico/ Vibrações de anel guaiacil com $\nu_{\text{C-O}}$
1165	$\nu_{\text{C-O}}$ em grupos éter conjugados / $\nu_{\text{C-O-C}}$ de hemicelulose contaminante
1115	$\delta_{\text{C-H}}$ no plano em anel siringila
1033	$\delta_{\text{C-H}}$ no plano em anel guaiacila $\delta_{\text{C-O}}$ em álcool primário / $\nu_{\text{C-O-C}}$ de hemicelulose contaminante

Fonte : O autor

Entre 3600 e 3200 cm<sup>-1</sup>, é possível se observar uma banda larga característica do estiramento O-H das unidades alifáticas e fenólicas da lignina. Na região de 2938–2843 cm<sup>-1</sup>, ocorrem estiramentos simétricos e assimétricos C-H de carbonos alifáticos, correspondentes aos grupamentos metila e metileno e à metoxila ligada a anel aromático. Em torno de 1706 cm<sup>-1</sup>, observa-se o estiramento C=O de carboxila conjugada. Esse grupamento provavelmente é formado durante o processo de polpação acetosolv, no qual ocorre a acetilação de alguns grupamentos OH aromáticos e alifáticos. Bandas esqueléticas de anel aromático são mostradas em 1605 e 1511 cm<sup>-1</sup>.

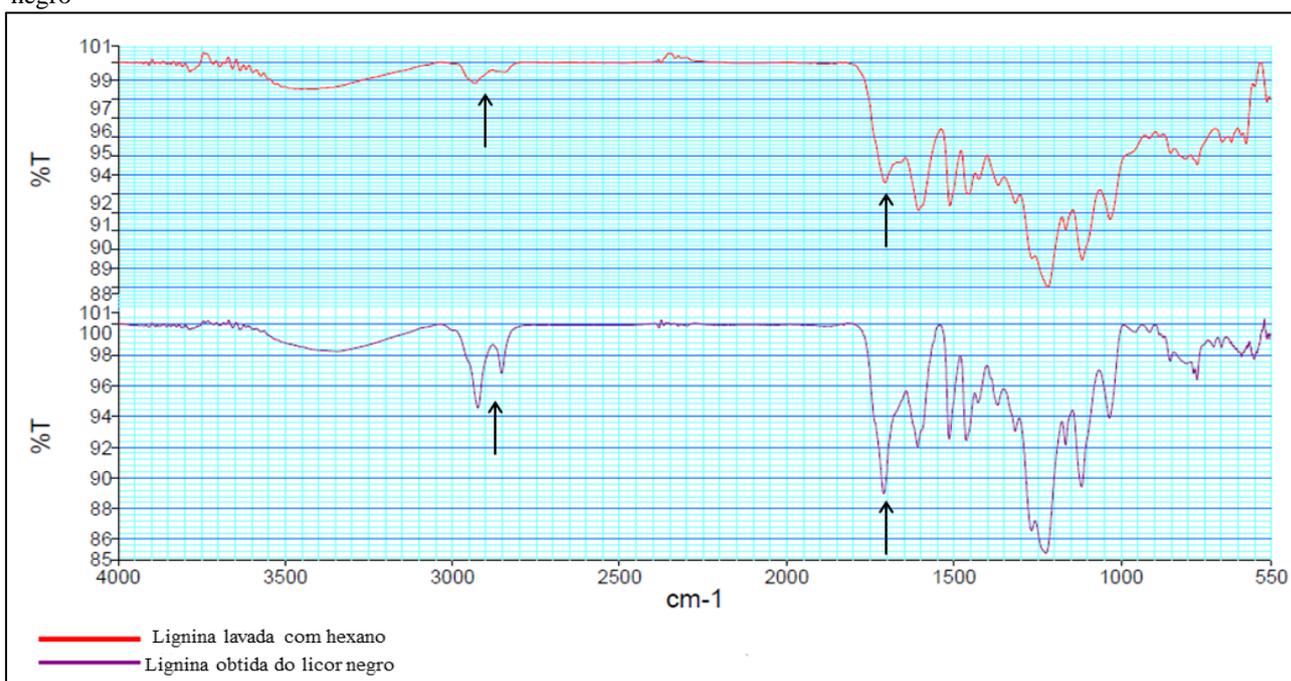
Em 1314 cm<sup>-1</sup>, ocorrem vibrações de anel siringila (G) com estiramentos C-O. A banda em 1218 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao estiramento C-O fenólico bem como vibrações de anel guaiacil com  $\nu_{\text{C-O}}$  (BYKOV, 2008)

A banda em torno de 1165 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuídas à hemicelulose contaminante (GARCÍA et al, 2012). Essas absorções, juntamente com o evento de degradação observado em 240-250 °C na análise termogravimétrica confirmam a presença de carboidratos na lignina extraída

A análise por FTIR também permitiu observar a presença de ácidos graxos contaminantes na lignina obtida a partir do licor negro, justificando a necessidade de uma etapa de retirada desses ácidos graxos no procedimento experimental através da lavagem com hexano.

A figura 18 compara os espectros da lignina obtida diretamente do licor negro com a lignina que passou pelo processo de lavagem.

Figura 18: Comparação entre os espectros FTIR da lignina lavada com a lignina obtida diretamente do licor negro



Fonte: O autor

Através da comparação dos espectros é possível observar uma significativa diminuição das bandas referentes ao estiramento C-H de metila e metileno, bem como da banda característica do estiramento C=O na lignina lavada com hexano. A intensidade mais elevada dessas bandas sugere a presença de significativa quantidade de carbonos alifáticos e carbonila, característica que não condiz com a estrutura da lignina, mas sim de ácidos graxos.

Somado a isso, observa-se um aumento da intensidade das bandas características do anel aromático no espectro da lignina lavada com hexano, característica que condiz com a estrutura da lignina, sugerindo dessa forma um aumento da proporção de lignina com relação aos contaminantes, ou seja, aumento da pureza do material.

Dessa forma foi possível observar que o processo de lavagem com hexano foi eficiente e necessário na retirada dos ácidos graxos contaminantes a fim de se obter uma lignina de maior pureza.

### 5.1.6 Caracterização por CG/EM do material de lavagem da lignina

A fim de se confirmar a natureza lipídica do material retirado através da lavagem com hexano e acetona da lignina obtida do licor negro (figura 19) foi realizada uma análise por CG/EM desse material.

Figura 19: material lipídico retirado da lignina obtida do licor negro



Fonte: O autor

Os compostos foram identificados através da comparação dos espectros de massa com a biblioteca NIST. As principais substâncias encontradas foram: ácido dodecanóico, ácido tetradecanóico, ácido hexadecanóico e ácido octadecanóico. Tais resultados corroboram com a literatura que apresenta como principais componentes do óleo de dendê os ácidos graxos dodecanóico, tetradecanóico e octadecanóico (MORAIS et al., 2013).

Após pesagem, constatou-se que esse material corresponde a aproximadamente 23% em massa da amostra de lignina do qual foi retirado.

Dessa forma se confirma a natureza lipídica do material retirado através da lavagem com hexano e acetona, justificando a necessidade dessa etapa no procedimento experimental a fim de se obter lignina com mais alta pureza.

Fica portanto definido um método simples e eficiente de extração de ácidos graxos da lignina obtida a partir das fibras do dendê.

## 5.2 Despolimerização da lignina

Os produtos obtidos através do procedimento de despolimerização descrito nesse trabalho mostraram-se sólidos a temperatura ambiente (figura 20) e solúveis em acetato de etila.

Figura 20: Produtos da despolimerização da lignina



Fonte: O autor

O fato de serem solúveis em solvente orgânico já aporta uma característica desejável a esses produtos, uma vez que um dos grandes problemas de se trabalhar com a lignina é a dificuldade de solubiliza-la em solventes orgânicos, o que a torna menos disponível para participar de reações ou interagir com outros materiais.

Os rendimentos dos produtos da despolimerização sob diferentes condições reacionais são mostrados na tabela 4.

Tabela 4: Rendimentos dos produtos de despolimerização

Experimento	Condições	Temperatura	RPD%
LD- 1	Etileno glicol (10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; m/v)	120°C	8,93%
LD- 2	Água (10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; m/v)	100°C	15,42%
LD- 3	Água ( 10% HCl; m/v)	100°C	3,41%
LD- 4	Etileno glicol (10% HCl; m/v)	120°C	6,30%

Fonte: O autor

Tais rendimentos se aproximam dos valores relatados na literatura para procedimentos semelhantes de despolimerização catalisada por ácido assistida por micro-ondas de ligninas advindas de outras fontes (OUYANG et al., 2015). Pode-se observar que os maiores rendimentos estão associados ao uso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como catalisador, fato associado provavelmente a sua maior força ácida se comparado ao HCl, o que ajuda a promover a

quebra das ligações inter-subunidades da lignina e conseqüentemente a despolimerização.

Os principais produtos da despolimerização, identificados através de análise por CG/EM e comparação dos espectros de massa com a biblioteca NIST, bem como os cromatogramas dos experimentos LD 1-4 são mostrados na figura 21.

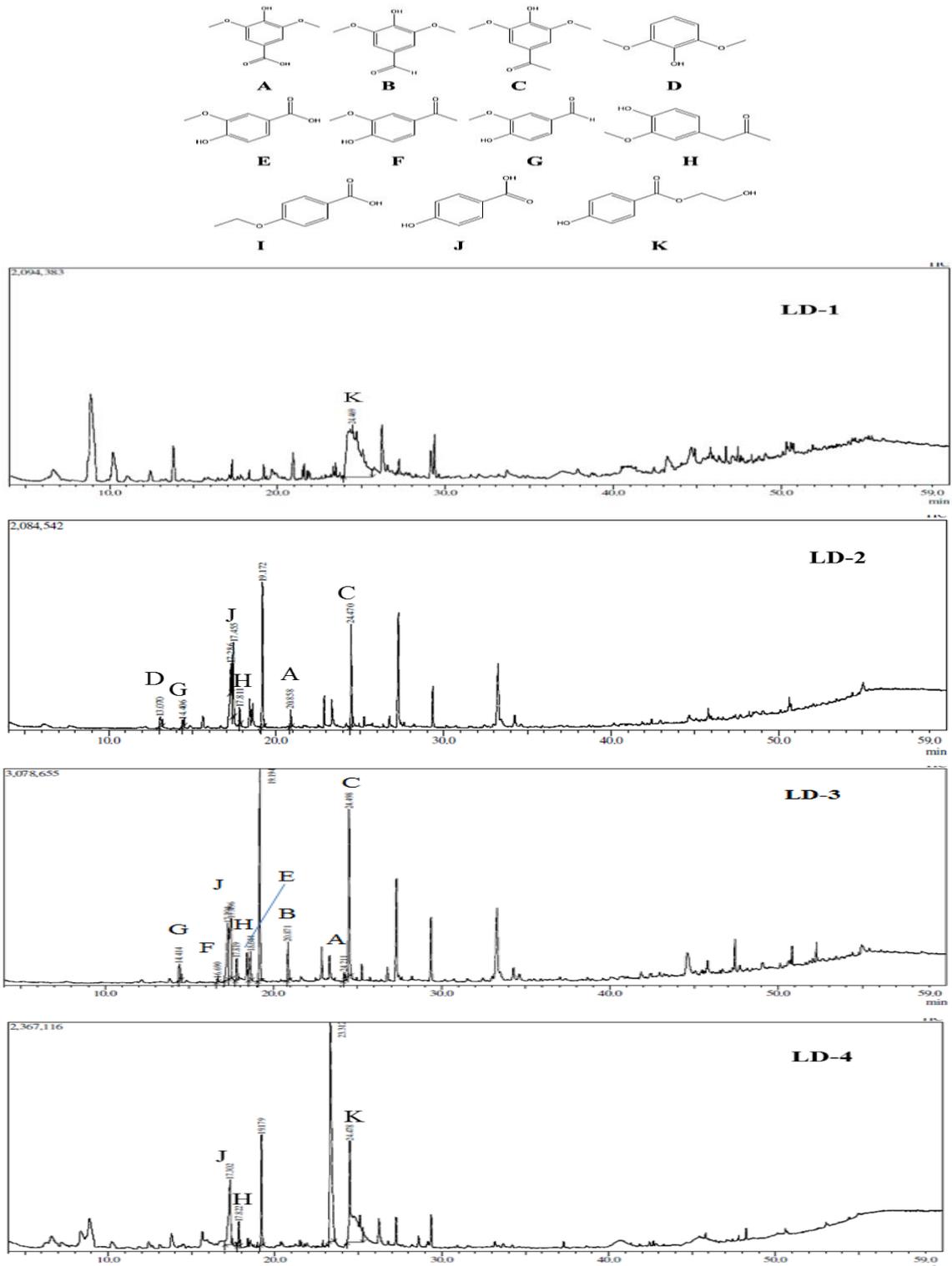
A porcentagem dos produtos de despolimerização em cada experimento foi obtida através da comparação das áreas dos picos nos cromatogramas entre os compostos identificados. O resultado é mostrado na tabela 5:

Tabela 5: Porcentagem dos produtos de despolimerização em cada experimento

<b>% Área do composto</b>	<b>LD-1</b>	<b>LD-2</b>	<b>LD-3</b>	<b>LD-4</b>
<b>A</b>	-	3,43	1,23	-
<b>B</b>	-	-	4,86	-
<b>C</b>	-	22,77	22,13	-
<b>D</b>	-	3,95	-	-
<b>E</b>	-	-	5,17	-
<b>F</b>	-	-	0,55	-
<b>G</b>	-	2,07	3,30	-
<b>H</b>	-	3,48	3,49	2,44
<b>I</b>	-	-	-	-
<b>J</b>	-	22,75	16,82	13,70
<b>K</b>	100	-	-	33,58

Fonte:O autor

Figura 21: Principais produtos da despolimerização identificados e cromatogramas dos experimentos LD 1-4



Fonte: O autor

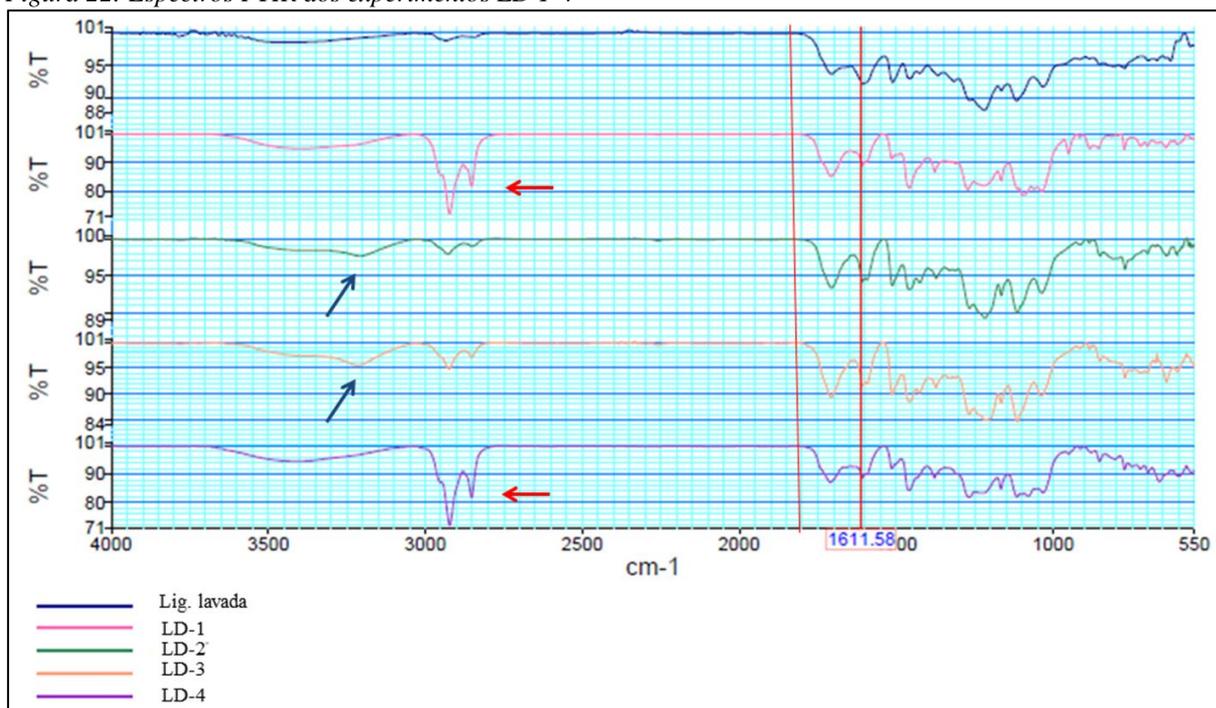
Considera-se geralmente que, na presença de ácidos, as ligações aril-éter dos monômeros da lignina podem ser diretamente quebradas devido a sua baixa energia de ligação, o que leva à formação de pequenas quantidades de monofenóis e maiores quantidades oligômeros (GIERER, 1985).

A observação dos produtos obtidos nesse estudo sugere porém que a despolimerização ocorreu preferencialmente através da quebra de ligações C-C, sobretudo ligações  $C_{\alpha}-C_{\beta}$  da cadeia propânica. Tais resultados se assemelham aos resultados descritos pela literatura sob condições semelhantes de despolimerização (OUYANG et al., 2015).

Dessa forma, a técnica de despolimerização assistida por micro-ondas pode ser vista como uma forma promissora de se obter quebras seletivas nas ligações C-C ao invés das ligações  $\beta$ -aril éter, fornecendo uma alternativa à obtenção de monofenóis alvos.

Os espectros FTIR dos produtos da despolimerização são mostrados na figura 22:

Figura 22: Espectros FTIR dos experimentos LD 1-4



Fonte: O autor

Nos produtos da despolimerização é possível se observar o aumento de intensidade da banda relativa ao estiramento C=O de carbonila ( $1711\text{ cm}^{-1}$ ). Isso indica que mais grupos carbonila foram formados durante a despolimerização. Esse resultado corrobora com os resultados encontrados através do CG/EM, uma vez que os principais compostos identificados foram compostos carbonilados (aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos e

ésteres).

Nos experimentos LD-1 e LD-4 nota-se um aumento significativo das bandas referentes ao estiramento C-H de metila e metileno (  $2938$  e  $2843\text{ cm}^{-1}$ , indicado pela seta vermelha). Isso se deve provavelmente aos produtos formados a partir de reações de esterificação com o etilenoglicol, os quais apresentam carbonos alifáticos na porção éster .

Nos experimentos LD-2 e LD-3 é possível se observar formação de uma banda característica de estiramento OH de ácidos carboxílicos ( aproximadamente  $3200\text{ cm}^{-1}$ , indicado pela seta azul). Esse resultado corrobora com os resultados encontrados através de CG/EM uma vez que para esses experimentos um dos principais compostos identificados é o composto J (ácido p-hidroxibenzoico).

Tais dados mostram-se relevantes uma vez que a despolimerização da lignina obtida do dendê pode representar uma possível fonte de compostos derivados do ácido p-hidroxibenzoico, os quais apresentam ampla aplicabilidade, sobretudo como conservantes, como é o caso dos ésteres derivados desse ácido (chamados de parabenos) que representam a classe de conservantes mais utilizados na atualidade em produtos cosméticos e farmacêuticos. Parabenos são também frequentemente usados em produtos alimentícios para inibir o crescimento de micro-organismos e prolongar a validade dos produtos (KARPUZOGLU, HOLLADAY, GOGAL.,2013).

## 6 CONCLUSÃO

Foi possível a obtenção de lignina a partir das fibras prensadas do mesocarpo do dendê utilizando-se o método de polpação acetolv.

Um método simples e eficiente para a remoção dos ácidos graxos da lignina acetosolv foi definido através da lavagem com mistura 7:3 de hexano/acetona, possibilitando a obtenção de lignina de mais elevada pureza.

A lignina obtida foi caracterizada química e fisicamente apresentando elevada pureza (90,28%), temperatura de transição vítrea de 133,79°C, e temperatura de degradação inicial em torno de 350°C. As bandas de absorção no espectro de FTIR são condizentes com a estrutura proposta para a lignina bem como os sinais obtidos no espectro de RMN.

Foi possível a obtenção de produtos de despolimerização solúveis em solventes orgânicos a partir do processo de despolimerização catalisada por ácido assistida por micro-ondas, com rendimentos entre 3-15%. Esse resultado é próximo dos descritos na literatura para processos semelhantes.

Os produtos de despolimerização foram caracterizados através das técnicas de CG/EM e FTIR, sendo possível a identificação de monofenóis originados principalmente a partir da quebra de ligações  $C_{\alpha}-C_{\beta}$ , ao invés da quebra das ligações  $\beta$ -aril éter relatadas na literatura como o principal tipo de quebra que ocorre nos processos de despolimerização da lignina

Dessa forma conclui-se que a técnica de despolimerização catalisada por ácido assistida por micro-ondas fornece uma alternativa promissora à obtenção de monofenóis formados a partir da quebra seletiva de ligações  $C_{\alpha}-C_{\beta}$  dos monômeros da lignina.

## 7 REFERÊNCIAS

AZADI, P. et al. Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 506–523, 2013.

BEHLING, R.; VALANGE, S.; CHATEL, G. Heterogeneous catalytic oxidation for lignin valorization into valuable chemicals: what results? What limitations? What trends? **Green Chem.**, v. 18, n. 7, p. 1839–1854, 2016.

BYKOV, I. **Characterization of Natural and Technical Lignins using FTIR Spectroscopy**. [s.l: s.n.].

CHEN, H. Z. et al. Depolymerization of renewable resources-lignin by sodium hydroxide as a catalyst and its applications to epoxy resin. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 26, p. 1–10, 2015.

CHEN, W. et al. Xylan-type hemicellulose supported palladium nanoparticles: a highly efficient and reusable catalyst for the carbon-carbon coupling reactions. **Catalysis Science & Technology**, p. 1426–1435, 2014.

DE SOUZA, R. O. M. A.; DE, L. S.; MIRANDA. Irradiação de micro-ondas aplicada à síntese orgânica: Uma história de sucesso no Brasil. **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 497–506, 2011.

DIAS, M. O. S. et al. Production of bioethanol and other bio-based materials from sugarcane bagasse: Integration to conventional bioethanol production process. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 87, n. 9, p. 1206–1216, 2009.

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

FERNANDÉZ-COSTAS, C. et al. 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.

GARCÍA, A. et al. Lignin as natural radical scavenger. Effect of the obtaining and purification processes on the antioxidant behaviour of lignin. **Biochemical Engineering Journal**, v. 67, p. 173–185, 2012.

GIERER, J. Chemistry of delignification - Part 1: General concept and reactions during pulping. **Wood Science and Technology**, v. 19, n. 4, p. 289–312, 1985.

GOSSELINK, R. J. A. **Lignin as a renewable aromatic resource for the chemical industry**. [s.l: s.n.].

HEITNER, C.; DIMMEL, D. R.; SCHIMIDT, J. A. ‘ • f Ž **Lignin and Lignans: advances in chemistry**. [s.l: s.n.].

HOLLADAY, J. E. et al. Top Value-Added Chemicals from Biomass - Volume II?Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin. **Evaluation**, v. II, n. October, p. 87, 2007.

KAUR, H. Microwave Assisted Degradation of Lignin to Monolignols. **Pharmaceutica Analytica Acta**, v. 05, n. 08, p. 1–5, 2014.

KIM, H. G.; PARK, Y. manageable conversion of lignin to phenolic chemicals using a microwave reactor in the presence of potassium hydroxide A manageable conversion of lignin to phenolic chemicals using a microwave reactor in the presence of potassium hydroxide. n. 108, p. 8–11, 2013.

KLOCK, U. et al. Química da madeira. **Ufpr**, v. 3, p. 86, 2005.

LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 7, p. 1266–1290, 2014.

MOHTAR, S. S. et al. Extraction and characterization of lignin from oil palm biomass via ionic liquid dissolution and non-toxic aluminium potassium sulfate dodecahydrate precipitation processes. **Bioresource Technology**, v. 192, p. 212–218, 2015.

MORAIS, J. P. S. et al. Valorização de Coprodutos da Cadeia do Dendê. **Documentos / Embrapa Agroindústria Tropical**, 2013.

NOGUEIRA, I. DE M. **LIGNINA E NANOLIGNINA DE RESÍDUOS FIBROSOS DO DENDÊ (Elaeisguineensis)**. [s.l: s.n.].

OLIVEIRA, F. DE C. Oxidação de lignina proveniente de resíduos lignocelulósicos agroindustriais para obtenção de compostos químicos aromáticos de maior valor agregado.

**Tese (doutorado) - Pós- Graduação em Biotecnologia Industrial , Universidade de São Paulo, 2015, 2015.**

OUYANG, X. et al. Microwave assisted liquefaction of wheat straw alkali lignin for the production of monophenolic compounds. **Journal of Energy Chemistry**, v. 24, n. 1, p. 72–76, 2015.

PÉREZ, J. et al. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: An overview. **International Microbiology**, v. 5, n. 2, p. 53–63, 2002.

RABELO, S. C. et al. Production of bioethanol, methane and heat from sugarcane bagasse in a biorefinery concept. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 17, p. 7887–7895, 2011.

RAGAUSKUS, A. **Lignin Applications Brief Overview**. Disponível em: <[http://www.ipst.gatech.edu/faculty/ragauskas\\_art/technical\\_reviews/LigninApplications2.pdf](http://www.ipst.gatech.edu/faculty/ragauskas_art/technical_reviews/LigninApplications2.pdf)>.

SANSEVERINO, A. M. Microondas em síntese orgânica. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 660–667, 2002.

SANTOS, A. M. Análise do potencial do biodiesel de dendê para a geração elétrica em sistemas isolados da amazônia. 2008. 238 p. p. 238, 2008.

SARAIVA MORAIS, J. P.; DE FREITAS ROSA, M.; MARCONCINI, J. M. Procedimentos para análise lignocelulósica. p. 54, 2010.

SOUSA, F. W. et al. Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 8, p. 1634–1640, 2010.

SOUZA, P. P. DE; SILVA, G. G.; AMARAL, L. O. F. Transição vítrea: Uma Abordagem para o Ensino Médio. **Química Nova na Escola**, v. 20, p. 21–25, 2004.

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.

TEJADO, A. et al. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 8, p. 1655–1663,

2007.

TOBERGTE, D. R.; CURTIS, S. Biomass as feedstock for a bioenergy and bioproducts industry the technical feasibility of a billion-ton annual supply. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 2013.

WANG, H.; TUCKER, M.; JI, Y. Recent Development in Chemical Depolymerization of Lignin: A Review. **Journal of Applied Chemistry**, v. 2013, p. 1–9, 2013.

WATKINS, D. et al. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 4, n. 1, p. 26–32, 2015.

XU, C. et al. Lignin depolymerisation strategies: towards valuable chemicals and fuels. **Chemical Society reviews**, v. 43, n. 22, p. 7485–500, 2014.

XU, F. et al. Comparative study of organosolv lignins from wheat straw. **Industrial Crops and Products**, v. 23, n. 2, p. 180–193, 2006.

ZAKZESKI, J. et al. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. **Chem. Rev.**, v. 110, p. 3552–3599, 2010.