

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA POR SPRAY E PRECIPITAÇÃO POR ANTISOLVENTE

OBTAINING AND CHARACTERIZATION OF LIGNIN NANOPARTICLES BY SPRAY AND PRECIPITATION BY ANTISOLVENT

Willams Apolo Santos Albuquerque¹
Rogério Fagundes Leite²

RESUMO

As pesquisas com temática verde estão aparecendo cada vez mais durante os últimos anos a fim de diminuir a poluição e obter produtos mais sustentáveis. A lignina é um material derivado da biomassa vegetal que possui diversas aplicações em materiais compósitos como aditivo anti-UV, para aumenta a taxa de cura da resina, auxiliando a adesão etc. Existem diversos métodos para obtenção de nanopartículas de lignina e o objetivo desse trabalho é combinar o método de antissolvente com os métodos utilizando spray, caracterizar o tamanho de partícula obtido que será utilizado como proteção UV para a Policaprolactona (PCL) que é um polímero biodegradável. Foi criado um aparato para a síntese das nanopartículas baseado nos dois métodos combinados e testados três formas de secar as partículas para que fosse possível definir o método mais eficiente de secagem. Os resultados do MEV mostraram que existia uma formação de partículas além de aglomerados e utilizando o software ImageJ foi possível medir o diâmetro das partículas e observar a sua distribuição comprovando a existência de partículas com diâmetros menores que 100nm. A secagem utilizando liofilização foi a que possuiu melhores resultados para obtenção das partículas para utilização em polímero biodegradável como aditivo anti-UV natural, precisando apenas de uma ultrasonicação para reduzir o número de aglomerantes.

Palavras-chave: cana-de-açúcar; nanopartículas de lignina; método antissolvente; método spray.

ABSTRACT

Green-themed research has been appearing more and more in recent years in order to reduce pollution and obtain more sustainable products. Lignin is a material derived from plant biomass that has several applications in composite materials as an anti-UV additive, to increase the curing rate of the resin, helping adhesion, etc. There are several methods for obtaining lignin nanoparticles and the objective of this work is to combine the antisolvent method with spray methods, characterizing the particle size obtained that will be used as UV protection for Polycaprolactone (PCL), which is a biodegradable polymer. An apparatus for the synthesis of nanoparticles was created based on the two combined methods and three ways of drying the particles were tested so that it was possible to define the most efficient drying method. The SEM results showed that there was a formation of particles in addition to agglomerates and using the ImageJ software it was possible to measure the diameter of the particles and observe their distribution, proving the existence of particles with diameters smaller than 100nm. Drying using freeze-drying was the one that had the best results in obtaining particles for use in biodegradable polymer as a natural anti-UV additive, requiring only ultrasonication to reduce the number of agglomerants.

Keywords: lignin nanoparticles; method antisolvent; method spray; sugarcane.

¹ Bacharelado em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal Rural de Pernambuco - Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, 2023.

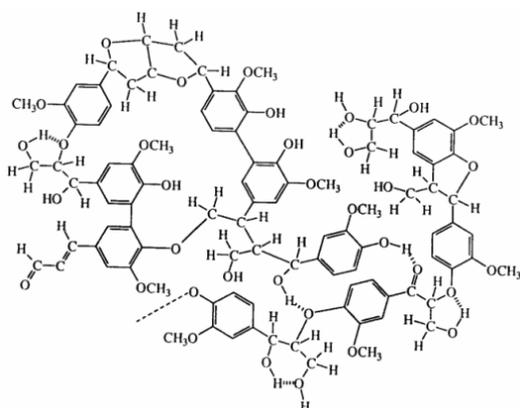
² Doutor em Ciência de Materiais - Universidade Federal de Pernambuco, Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, 2018.

INTRODUÇÃO

Devido à fotossíntese a produção de biomassa vegetal é bastante numerosa e com isso seus principais integrantes a lignina e a celulose são os polímeros naturais mais abundantes na Terra (Belgacem, Blayo, Gandini 2003). As pesquisas com temática verde vêm crescendo nos últimos anos com o objetivo de conseguir reduzir a poluição do meio ambiente e obter produtos mais sustentáveis. Dentre essas pesquisas entram as que buscam utilizar de produtos naturais para confecção de materiais. A lignina kraft é um exemplo, desde que pode ser utilizada como reforços de materiais compósitos para aumentar taxa de cura de resinas, como protetor UV, melhorar adesão etc. (Gouvêa, et al 2017; Sadeghifar, Ragauskas, 2020; Pereira, Et Al 2016).

A lignina é um componente não-carboidrato que faz parte da parede celular dos vegetais onde ela facilita o transporte de água, impede degradação de polissacarídeos, inibe a digestibilidade das plantas forrageiras, e é uma defesa contra patógenos e animais herbívoros (Embrapa ,2020). A figura 1 mostra um exemplo de estrutura de lignina extraída de madeira.

Figura 1: Estrutura da lignina



Fonte: Adaptado de Souza, 2006.

O Brasil se destaca na produção de polpa celulósica utilizando o processo kraft onde o licor negro gerado pelo

residual do processo pode ser utilizado para geração de energia elétrica através do vapor obtido pela queima ou ser usado para a extração da lignina por diferentes processos industriais (Pereira, et al 2016). O processo kraft consiste na deslignificação da madeira e liberação de suas fibras com o mínimo de degradação dos carboidratos onde os cavacos de madeira descascada são cozidos de forma contínua em uma solução de solução de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio (Alves, 2015).

Um método bastante comum de se obter nanopartículas de lignina é o método de antissolvente, que consiste em adicionar a solução de lignina em um antissolvente ou o contrário para a formação de esferas solidas (Zongo, Lange 2022). Li et al. (2016) sintetizaram nanocapsulas através do método de antissolvente onde foi adicionado água ultrapura em uma solução de Lignina Kraft dissolvida em etanol por gotejamento.

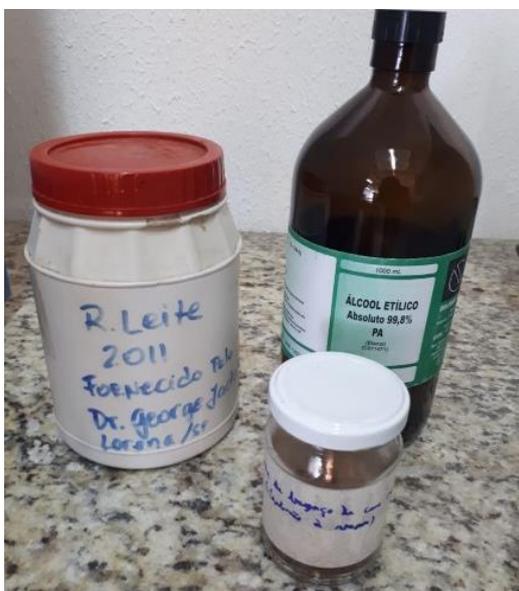
Alguns outros métodos de se obter as nanopartículas utilizam spray na separação das partículas e formas diferentes de isolar as partículas como o método spray-freezing e o método spray drying. Mishra e Ekielski (2019) sintetizaram nanopartículas pelo método de spray-freezing que consiste em depositar as partículas através de um spray em cima de uma placa de cobre resfriada por Nitrogênio líquido para que congelem ao impacto e possam isolar a lignina por liofilização. Chávez et al. (2020) utilizaram o método de spray drying, onde a solução de lignina utilizando um atomizador é separada em uma câmara de secagem para que evapore o líquido da solução sobrando apenas as partículas de lignina.

O objetivo desse trabalho é combinar os métodos de síntese utilizando spray no método antissolvente e caracterizar o tamanho de partícula obtido.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizados no trabalho Álcool etílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) com um grau de pureza de 99,8% e a Lignina de bagaço da cana-de-açúcar extraída pelo método de expansão a vapor deslignificada com NaOH doada pela Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol - CTBE mostrados na Figura 2.

Figura 2: Materiais utilizados para solução.



Fonte: O autor, 2023.

Preparação das amostras

Foram preparadas soluções de Álcool etílico com Lignina em diferentes condições como mostradas na tabela 1.

Tabela 1: Condições das soluções de Lignina.

Amostra	Álcool	Lignina	Benef.
A3E10	10mL	3g	Não
A3E40	40mL	3g	Não
B3E40	40mL	3g	Sim
1B3E40	40mL	3g	Sim

Fonte: O autor, 2023.

O beneficiamento foi feito utilizando grau e pistilo de ágata para reduzir a granulometria e acelerar a extração da lignina e a porcentagem de redução de granulometria não foi medida.

Para testar se o etanol estava saturado com a lignina era feito um teste utilizando um laser afim de observar se existia o efeito Tyndall, se o laser não passar pela solução a amostra está pronta para se utilizar como é mostrado na figura 3.

Figura 3: Teste da extração da lignina.



Fonte: O autor, 2023.

Após a extração da lignina as amostras eram centrifugadas por 10 minutos a 3000 rpm com 60 segundos de aceleração e frenagem, o sobrenadante era removido após a centrifugação e levado ao spray.

Obtenção de partículas

O spray foi posicionado em diferentes distancias do bico do jato e o nível do antissolvente, que estava inserido em uma placa de petri posicionada em um agitador magnético, que foram calculadas anteriormente medindo o espalhamento do spray para o melhor aproveitamento das gotículas.

Figura 4: Aparato do spray-antissolvente.



Fonte: O autor, 2023.

A altura do spray foi definida através da medição do raio do espalhamento do spray utilizando um ajuste linear onde as alturas definidas foram 4cm, 8 cm e 13cm. Os parâmetros utilizados aqui foram a altura, o uso ou não uso de agitação e o número de sprays.

Secagem das partículas

Foram utilizados três métodos para realizar a secagem das partículas. O primeiro método (M1) as amostras foram colocadas em portas amostras de vidro e secas em uma estufa a 60° por 24 horas como mostrado na figura 5, essa temperatura foi definida para evitar que a lignina se degradasse durante a secagem.

Figura 5: Amostras secas por M1.



Fonte: O autor, 2023.

O segundo método (M2) as amostras foram depositadas direto no porta amostras do MEV (stubs) com uma variação de quantidade de 2 a 5 gotas que foram secas utilizando uma estufa a 60°C por 2 horas como mostrado na figura 6.

Figura 6: Amostras secas por M2.



Fonte: O autor, 2023.

O terceiro método (M3) as amostras foram congeladas por 48 horas para serem liofilizadas a uma pressão de 700 mmHg e com uma temperatura de -40°C até que ocorresse a secagem completa, onde a verificação foi feita a cada 24 horas até o tempo total de 72 horas.

Figura 7: Amostras secas por M3.



Fonte: O autor, 2023.

Caracterização

As amostras foram caracterizadas utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) VEGA3 TESCAN modelo 51-ADD0007 sensor 51-1385-046 com resolução de 5.9 keV e sua voltagem de 129eV. As ampliações das imagens das amostras visaram mostrar as

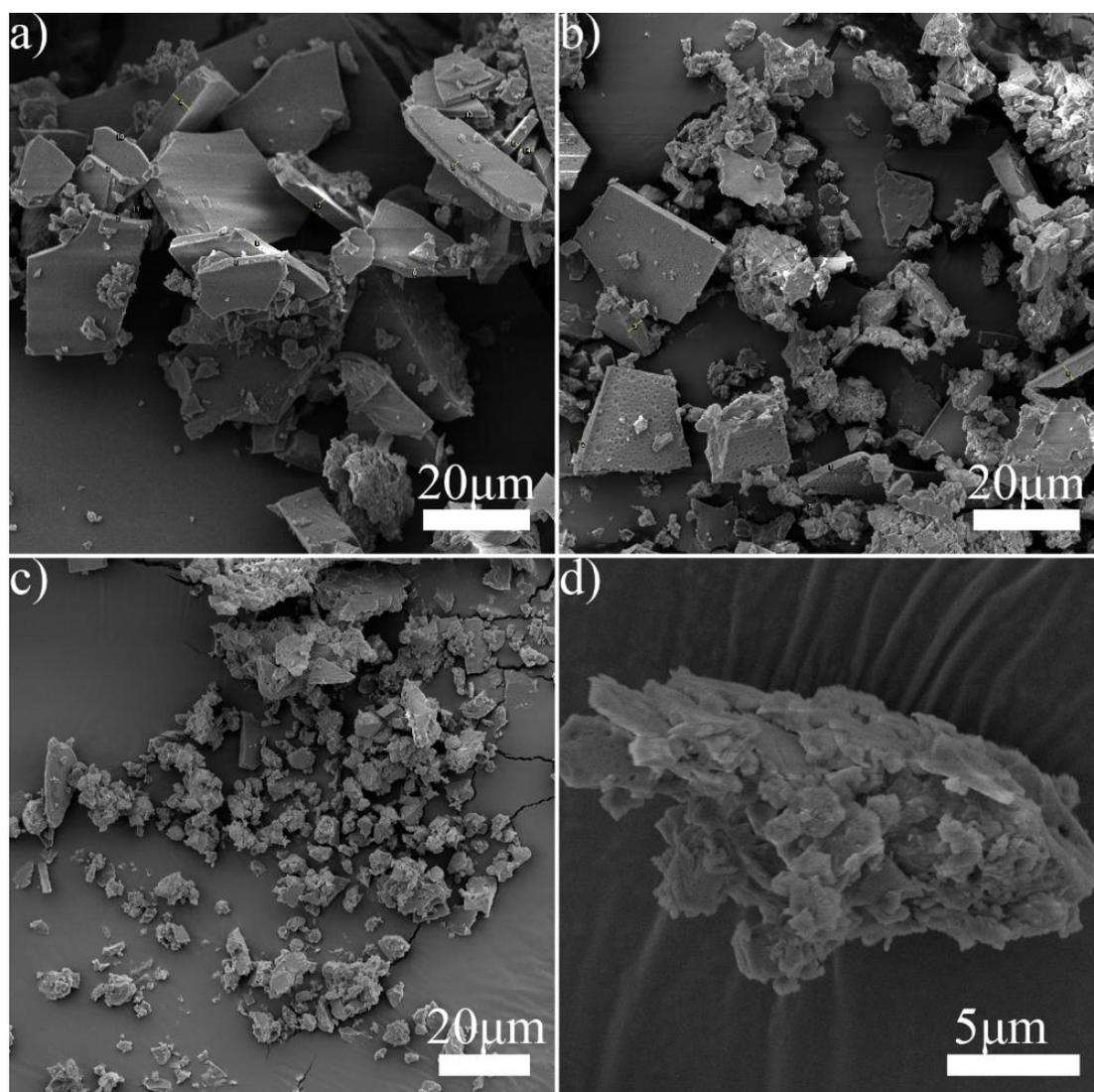
partículas como um todo e de partículas isoladas para avaliar a aglomeração e tamanho de partícula.

Tamanho de partícula

O tamanho de partícula foi feito utilizando o programa ImageJ para medir as partículas vistas no MEV onde foi feito um histograma do tamanho das partículas analisando a distribuição do tamanho da Lignina.

RESULTADOS E DISCURSÃO

Figura 8: MEV das amostras secas por M1. a) Amostra P1A3E40. B) Amostra P1AA3E40 c) Amostra PAA3E40 d) Amostra PAB3E40.



Fonte: O autor, 2023.

Na figura 8 é mostrado que as partículas estão aglomeradas e em forma

Para a preparação da solução de lignina foi observado que era necessária uma maior quantidade de solvente, que beneficiar a lignina antes da extração dobrava a eficiência e assim definindo as condições da amostra B3E40 para os experimentos.

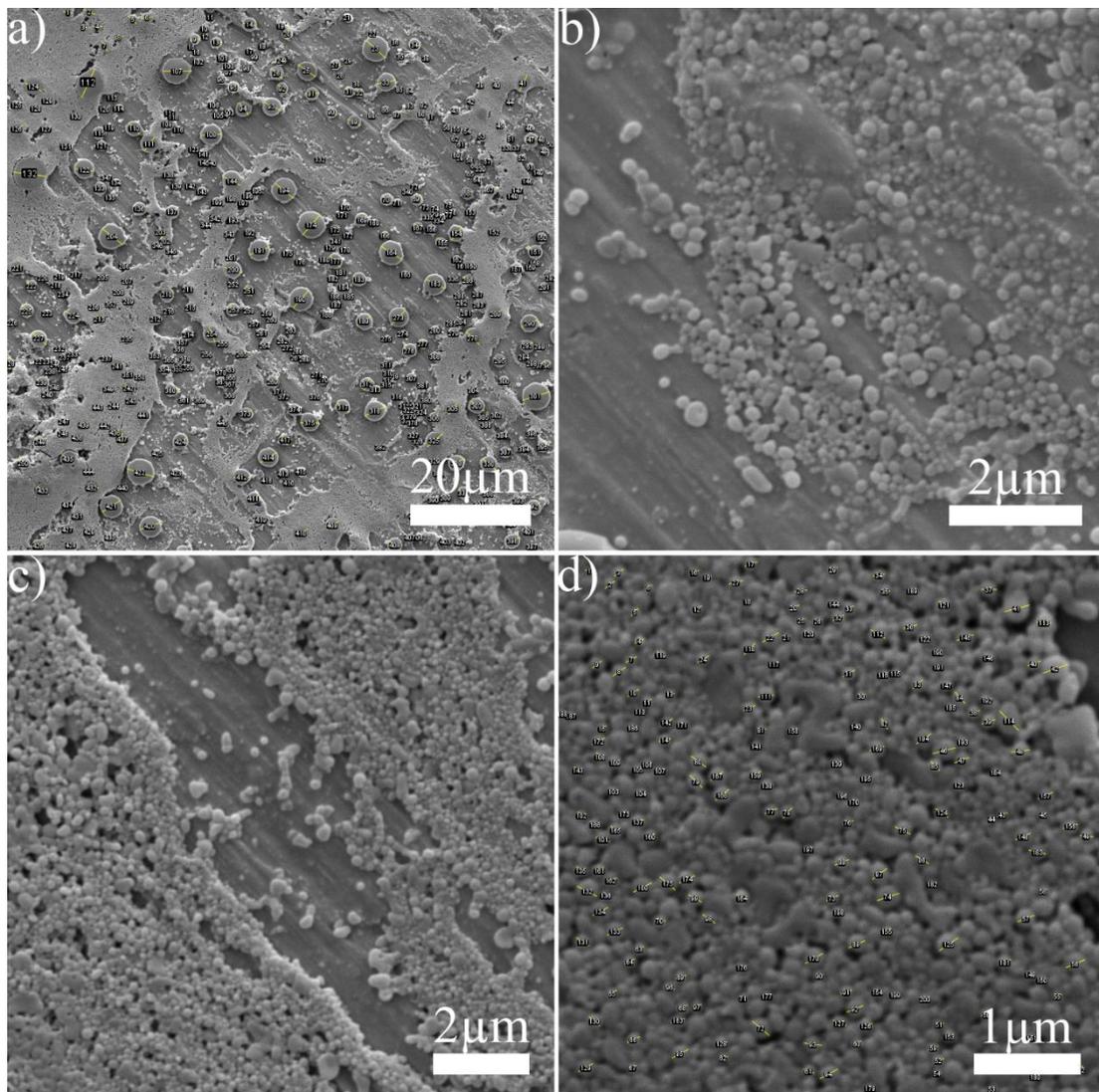
As amostras secas por M1 tiveram suas partículas muito aglomeradas a ponto de formar placas para todas as condições de altura e agitação como mostrado na figura 8.

de placas e isso acontece devido ao acúmulo de partículas sobrepostas umas

às outras assim formando placas sem um tamanho uniforme. Utilizando o software ImageJ é possível medir a espessura de algumas dessas placas em a) e b) onde os tamanhos variaram entre 0,49 μm até 4,30 μm e 0,63 μm até 3,38 μm respectivamente. As amostras c) e d) formaram placas menores, porém devido a aglomeração não é possível afirmar que essas condições são melhores que as de a) e b).

Para as amostras secas utilizando M2 foi possível ver a formação de partículas nas amostras com 2 e 3 gotas as com 4 e 5 gotas se aglomeraram formando uma única placa em todo o stub e foram descartadas. Na figura 9 mostra o MEV das partículas da amostra P1A3E40 utilizando 2 e 3 gotas com ampliações diferentes.

Figura 9: MEV das amostras secas por M2. a) 2 gotas com ampliação de 2250x b) 2 gotas com ampliação de 25000x c) 3 gotas com ampliação de 18000x d) 3 gotas com ampliação de 40000x.



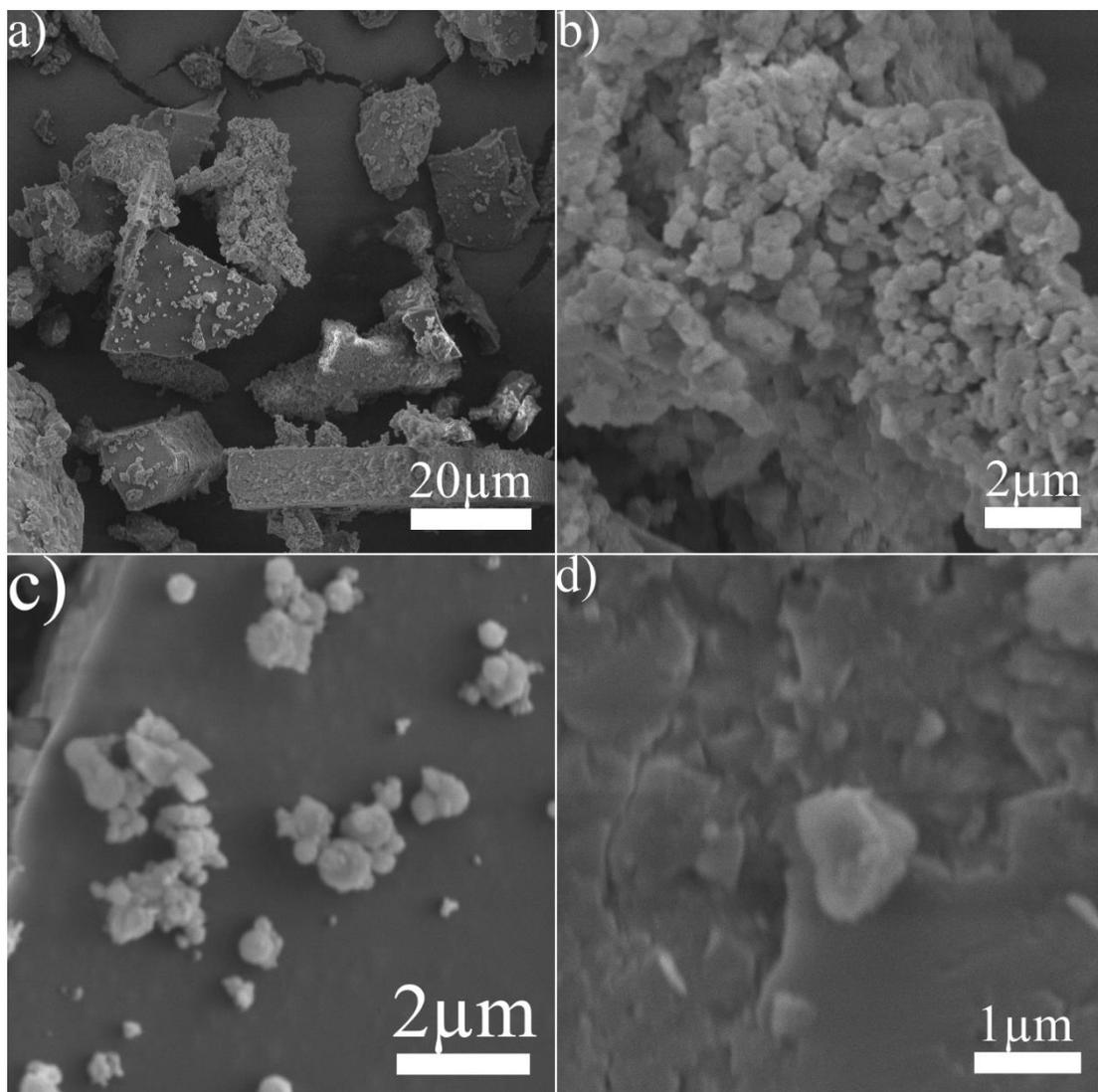
Fonte: O autor, 2023.

As partículas secas por M2 não aglomeraram ao ponto de fazer placas como as secas por M1. Utilizando o software ImageJ foi possível medir algumas partículas mostradas na figura 9 onde foi comprovado a obtenção de partículas com menos de 100nm (0,1 μ m) em b), c) e d) da Figura 9. corroborando com o que foi visto por Beisl, Miltner e Fried (2017) ao analisar os dados obtidos

na literatura de diferentes métodos de síntese em relação ao método de antissolvente e processos com spray.

Para as partículas secas por M3 foi utilizado as ampliações de 2250x, 18000x, 25000x e 40000x de forma que possibilitasse uma melhor análise entre M2 e M3 como é mostrado na figura 10.

Figura 10: MEV das amostras por M3. a) Ampliação de 2250x b) Ampliação de 18000x c) Ampliação de 25000x d) Ampliação de 40000x

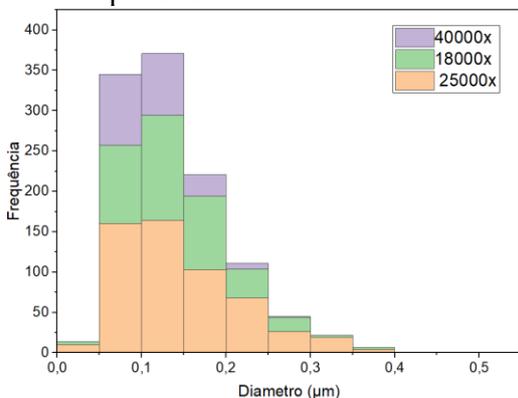


Fonte: O autor, 2023.

As partículas secas por M3 apresentaram aglomerações, formação de partículas com menos de 100nm de diâmetro e partículas sólidas arredondadas que podem ser separadas ao utilizar um ultrasonicador.

Secar as partículas por M3 aumenta a eficiência de obter partículas que possam ser utilizadas em experimentos laboratoriais. Nas amostras de M2 as partículas ficaram mais aparentes e com isso foi possível fazer um histograma dos tamanhos de partícula visto na Figura 11.

Figura 11: Histograma das partículas obtidas por M2.



Fonte: O autor, 2023.

Diversas partículas obtidas estavam em escala nanométrica e a maior concentração do tamanho das partículas foram próximas de 0,1µm. Em M3 foi visto que ocorre uma formação de

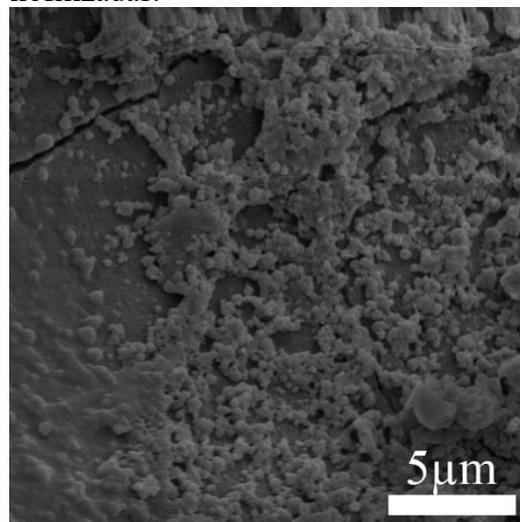
REFERÊNCIAS

BEISL, S.; MILTNER, A.; FRIEDL, A. Lignin from Micro- to Nanosize: Production Methods. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 18, n. 6, p. 1244, 10 jun. 2017. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1422-0067/18/6/1244> . Acesso em: 06 set. 2023.

BELGACEM, M. N.; BLAYO, A.; GANDINI, A. Organosolv lignin as a filler in inks, varnishes and paints. **Industrial Crops and Products**, v. 18, n. 2, p. 145–153, set. 2003. Disponível

partículas semelhante as formadas em M2 mostrado na figura 11.

Figura 11: MEV das partículas liofilizadas.



Fonte: O autor, 2023.

CONCLUSÃO

O método spray antissolvente consegue obter partículas sólidas e na escala nanométrica, secar por M1 deixa as partículas em formatos de placas, com M2 foi possível analisar os tamanhos de partícula e ao utilizar M3 foi observado que as partículas começam a se juntar novamente e com isso seria necessário uma ultrasonicação a seco antes de utilizar as partículas.

em:<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926669003000426?via%3Dihub> . Acesso em: 05 set. 2023.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Boletim de pesquisa e desenvolvimento 22**. Brasília, DF: EMBRAPA, 2020. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/1124600/1/Metodologia-de-Characterizac807a771o-Fi769sico-Qui769mica-de-Lignina->

Kraft-2020.pdf . Acesso em: 05 set. 2023.

GIL-CHÁVEZ, J. et al. Optimization of the spray-drying process for developing aquasolv lignin particles using response surface methodology. **Advanced Powder Technology**, v. 31, n. 6, p. 2348–2356, jun. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921883120301217?via%3Dihub> . Acesso em: 05 set. 2023.

GOUVEA, A. DE F. G. et al. Estudo da adição da lignina kraft nas propriedades mecânicas dos briquetes de resíduos da indústria moveleira. **Ciência Florestal**, v. 27, n. 3, p. 1029–1036, 31 ago. 2017. Disponível em: <https://periodicos.ufsm.br/cienciaflorestal/article/view/28678/pdf> . Acesso em: 05 set. 2023.

LI, H. et al. Preparation of Nanocapsules via the Self-Assembly of Kraft Lignin: A Totally Green Process with Renewable Resources. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 4, p. 1946–1953, 4 abr. 2016. Disponível em: Preparation of Nanocapsules via the Self-Assembly of Kraft Lignin: A Totally Green Process with Renewable Resources | ACS Sustainable Chemistry & Engineering . Acesso em: 05 set. 2023.

LIU, K. et al. Research Progress on the Preparation and High-Value Utilization of Lignin Nanoparticles. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, n. 13, p. 7254, 29 jun. 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1422-0067/23/13/7254> . Acesso em: 06 set. 2023.

MISHRA, P. K.; EKIELSKI, A. A Simple Method to Synthesize Lignin Nanoparticles. **Colloids and Interfaces**, v. 3, n. 2, p. 52, 10 jun. 2019. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2504-5377/3/2/52> . Acesso em: 06 set. 2023.

PEREIRA, B. L. C. et al. Influência da adição de lignina kraft nas propriedades de pellets de eucalipto. **Floresta**, v. 46, n. 2, p. 235, 30 jun. 2016. Disponível em: <https://revistas.ufpr.br/floresta/article/view/44936/28542> . Acesso em: 05 set. 2023.

PEREIRA, L. A. A. et al. Espalhamento de luz e o Efeito Tyndall: um laboratório instrucional a nível de graduação. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 44, 2022. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rbef/a/9dk8wLrvnZmzGSJrYRWLZPt/?lang=pt> . Acesso em: 05 set. 2023.

SADEGHIFAR, H.; RAGAUSKAS, A. Lignin as a UV Light Blocker—A Review. **Polymers**, v. 12, n. 5, p. 1134, 15 maio 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/12/5/1134/pdf?version=1589537383> . Acesso em: 06 set. 2023.

ZONGO, L.; LANGE, H. Lignins and their potential for use as biopolymers in pharmaceutical engineering - a review. **Journal Africain de Technologie Pharmaceutique et Biopharmacie (JATPB)**, v. 1, n. 1, p. 37–62, 21 out. 2022. Disponível em: <https://www.soapgi-jatpb.org/index.php/jatpb/article/view/10/5>. Acesso em: 05 set. 2023.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela oportunidade e sabedoria para concluir essa jornada e a todos aqueles que participaram da minha vida durante esses anos me dando suporte para continuar.